

иленки поглощения ПИ-компонентов (спектр 4); указанный спектр, характеризующий исключительно межцепные комплексы с переносом заряда, по форме и положению хорошо вписывается в правое плечо спектра пленки полипиромеллитимида из 4,4'-диаминотрифениламина (рисунок, б, спектр 1). Приведенный результат и аналогичные данные, полученные для других смешанных пленок ПИ, могут рассматриваться как доказательство преимущественного вклада поглощения межцепных комплексов с переносом заряда в видимую окраску ароматических ПИ, при этом, однако, нельзя исключать возможность вклада поглощения примесных изоимидных структур. Количественная оценка различных вкладов, по-видимому, может быть сделана на основе данных о различной устойчивости имидных и изоимидных циклов к кислотному гидролизу, а также на ориентированных образцах ПИ с использованием поляризованного света.

Авторы выражают благодарность И. Е. Кардашу и Д. Ю. Лихачеву за полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zurakowska-Orszagh J., Orzeszko A., Chreptowicz T.* // *Europ. Polymer J.* 1980. V. 16. № 3. P. 289.
2. *Котон М. М., Кудрявцев В. В., Зубков В. А., Якиманский А. В., Мелешко Т. К., Богорад Н. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2534.
3. *Sauers C. K., Gould C. L., Joannou E. S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. № 23. P. 8156.
4. *Котов Б. В., Гордина Т. А., Воищев В. С., Колнинов О. В., Праведников А. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
5. *Пебалк Д. В., Котов Б. В., Нейланд О. Я., Мазерер И. В., Тилика В. Ж., Праведников А. Н.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1379.
6. *Сайдов Г. В., Свердлова О. В., Бахшиев Н. Г.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. № 3. С. 638.
7. *Гордина Т. А., Котов Б. В., Колнинов О. В., Праведников А. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 375.
8. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М., 1974.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18.I.1988

УДК 541.64:546.41

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ИЗОПРЕН-СТИРОЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА НА СУЛЬФАТЕ КАЛЬЦИЯ

Туторский И. А., Ингерова Т. В.

Адсорбция блок-сополимеров на минеральных веществах — сравнительно мало изученный процесс. Между тем исследование этого явления представляет определенный интерес, поскольку взаимодействие блок-сополимера с твердой поверхностью сульфата или карбоната кальция, широко применяющихся в резиновой промышленности в качестве наполнителей, существенно при получении наполненных смесей.

В настоящей работе исследовали адсорбцию изопрен-стирольного блок-сополимера (ИСТ-30) на сульфате кальция из разбавленных растворов в толуоле при 0° и комнатной температурах. Изотермы адсорбции были получены методом рефрактометрии (рис. 1). Как видно, для изотерм адсорбции ИСТ-30 характерно наличие пороговой концентрации адсорбции: в области концентраций ниже пороговой макромолекуле блок-сополимера термодинамически выгоднее находиться в объеме, нежели на

поверхности [1]. Для изотермы адсорбции при 293 К (рис. 1, кривая 1) свойственно наличие максимума, по достижении которого наблюдается некоторое уменьшение адсорбции. Этот факт можно объяснить тем, что в области концентраций, соответствующей снижению адсорбции, происходит агрегация макромолекул и образование доменов блок-сополимера [2], которые играют роль частиц твердой фазы; на них также могут

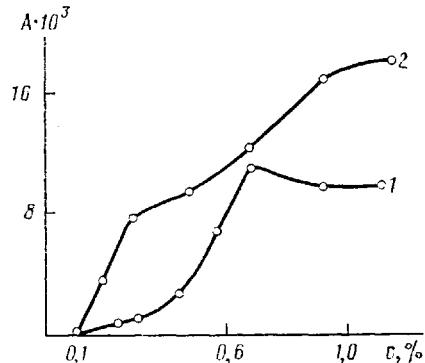


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы адсорбции A (в г на 1 г адсорбента) ИСТ-30 на сульфате кальция из растворов в толуоле при 293 К (1) и 273 К (2)

Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции ИСТ-30 на сульфате кальция из растворов в толуоле при 293 К. Концентрация раствора 0,23 (1); 0,30 (2); 0,46 (3); 0,69 (4); 0,92 (5) и 1,14% (6)

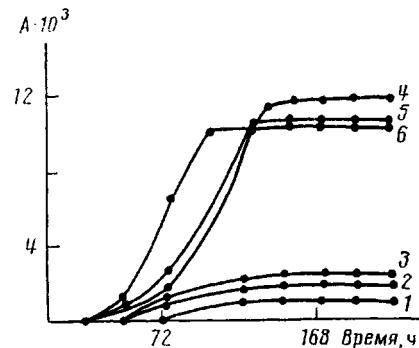


Рис. 2

адсорбироваться макромолекулы. Таким образом, происходит конкуренция адсорбции ИСТ-30 на сульфате кальция и на доменах, что приводит к некоторому уменьшению адсорбции.

Тот факт, что падения адсорбции до нуля не наблюдается, объясняется следующим. Хотя в указанном диапазоне концентраций и имеет место агрегация макромолекул, но она сильно затруднена вследствие спирализации полизопреновых блоков. Изотерма адсорбции ИСТ-30 при 273 К (рис. 1, кривая 2) расположена выше изотермы при 293 К. Это объясняется тем, что понижение температуры способствует адсорбции, являющейся экзотермическим процессом; тем же, по-видимому, объясняется и рост адсорбции в данном случае во всем исследуемом диапазоне концентраций: при понижении температуры макромолекулам ИСТ-30 термодинамически более выгоден выход на поверхность адсорбента, нежели агрегация в объеме.

Для кинетических кривых адсорбции ИСТ-30 (рис. 2) характерно наличие плато, соответствующего достижению адсорбционного равновесия. Для достижения равновесия при адсорбции ИСТ-30 требуется довольно продолжительное время (от 4 до 6 сут); оно на ~2 порядка превышает время установления равновесия при адсорбции гомополимеров — полибутидиена и ПС.

Наблюдаемое различие во времени достижения равновесия можно объяснить конкуренцией адсорбции и ассоциации в растворах блок-сополимеров. Процессы агрегирования (образования доменов) в растворе и адсорбции на поверхности сульфата кальция протекают с различной скоростью. Оба явления обратимы и характеризуются определенными значениями констант скорости прямых (адсорбция, ассоциация) и обратных (десорбция, выход макромолекулы из домена) процессов. Преимущественная адсорбция ПС-блоков приводит к образованию на поверхности доменных структур, находящихся ниже температуры стеклования. Поэтому время достижения равновесия при адсорбции велико.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копытин В. С., Комаров В. М., Вайнштейн Э. Ф. Черкассы, 1986. 10 с.-Деп. в ОНИИТЭХим 15.03.85, № 594 ХП. // РЖХим. 1986. № 13. С. 50.
2. Буказова Е. Ф. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1977. 20 с.

Московский институт
тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.I.1988

УДК 541.64:542.943

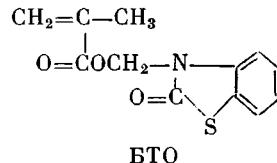
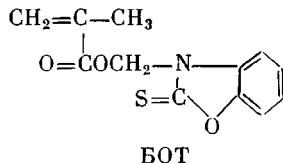
ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА ПРИ ТЕРМООКИСЛЕНИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИСТИРОЛА, СОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРНЫЕ ЗВЕНЬЯ БЕНЗОКСАЗОЛТИОНМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И БЕНЗТИАЗОЛОНМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Бешимов Б. М., Мавланов Б. А., Кирюшин С. Г.,
Яриев О. М., Марьин А. П.

Окисление полимера сопровождается процессами деструкции, в результате чего уменьшается ММ полимера и ухудшаются его физико-механические характеристики [1, 2]. Для количественного описания окислительных процессов, протекающих в большинстве полимеров, используют кинетические кривые одного из трех типов [3]. В случае окисления ПММА, ПС и сополимеров на их основе выше 220° отсутствуют кинетические данные, которые могли бы быть полезны для прогнозирования изменения свойств полимера и оценки эффективности стабилизирующих добавок.

Известно [4–6], что процесс деструкции замедляется при введении в полимерную цепь инородных звеньев, содержащих серу, способных реагировать со свободными радикалами и гидропероксидными группами. Цель настоящей работы — определение кинетических параметров окисления ПММА, ПС и сополимеров на их основе с повышенными стабилизирующими свойствами.

Сополимеры ММА и стирола с бензоксазолтионметилметакрилатом (БОТ) и бензтиазолонметилметакрилатом (БТО)



были синтезированы в вакуумированных ампулах в среде бензола с использованием инициатора ДАК (0,5 вес.% от веса мономера). Полимеры ПС, ПММА, полибензоксазолтионметилметакрилат (ПБОТ) и полибензтиазолонметилметакрилат (ПБТО) синтезировали полимеризацией стирола, ММА, БОТ и БТО в растворе дioxана в вакууме при 60°. M_n синтезированных полимеров ~6,5·10³.

Изменение характеристической вязкости бензольных растворов полимеров после термоокислительной деструкции проводили в капилярном вискозиметре при 25° [8]. ММ рассчитывали по формуле $M = 4,25 \cdot 10^5 [\eta]^{1,3}$, а количество разрывов макроцепи на 1 кг полимера оценивали из уравнения $s = 6,02 \cdot 10^{26} (M^{-1} - M_0^{-1})$, где M_0 и M — молекулярная масса исходного и окисленного образца.

Изменение массы полимера определяли на приборе «Perkin – Elmer TGS-2» на воздухе в непротермическом режиме при скорости нагревания 10 мин. Темпера-