

2. Установлено, что при термической деструкции происходит деполимеризация полидиметилсилоксана по концевым гидроксильным группам. Блокировка концевых гидроксильных групп существенно повышает термостойкость полидиметилсилоксана.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Patnode, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
2. C. W. Lewis, J. Polymer Sci., 33, 158, 1958.
3. C. W. Lewis, J. Polymer Sci., 37, 425, 1959.
4. M. Kučera, J. Lániková, M. Jelinek, J. Polymer Sci., 53, 301, 1961.
5. M. Kučera, M. Jelinek, J. Lániková, K. Vesely, J. Polymer Sci., 53, 311, 1961.
6. M. Kučera, J. Lániková, J. Polymer Sci., 54, 375, 1961.
7. Н. Гасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 28.
8. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, С. Р. Рафиков, В. В. Родз, Высокомолек. соед., 8, 1226, 1966.
9. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 4, 869, 1962.
10. M. J. Hunter, E. L. Warrick, J. E. Hyde, C. C. Curgie, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2284, 1946.
11. И. К. Ставицкий, Б. Е. Неймарк, З. М. Крюковская, В. А. Кириченко, В. Н. Чурмазова, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2, 1958, стр. 65.
12. R. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.
13. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 269.
14. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 39, 1401, 1947.

УДК 678.01.53

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ф. Ф. Сухов, З. Ф. Ильинцева, Н. А. Словожатова

При исследовании ИК-спектров полиэтилена было обнаружено, что понижение температуры ведет к уменьшению общего фона в спектре и к увеличению интенсивности почти всех полос поглощения [1, 2]. Для установления общих закономерностей зависимости ИК-спектров полимеров от температуры в данной работе были исследованы спектры при низких температурах изотактического и аморфного полистиролов (ИПС и АПС), различных фракций изотактического полипропилена (ПП), поливинилхлорида (ПВХ), натурального каучука (НК), цис-полибутадиенового каучука (цис-ПБ), гуттаперчи, полизобутилена (ПИБ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Спектры измеряли на спектрофотометре UR-10. Конструкция кюветы для получения спектров при низких температурах была такая же, что и в работе [1]. При охлаждении кюветы жидким азотом температура образца достигала 120—100° К в зависимости от совершенства контакта пленки с оправой кюветы. В спектрах всех исследованных полимеров с понижением температуры наблюдается уменьшение фона в области ниже 1600 см^{-1} , уменьшение полуширины полос поглощения, а также увеличение интенсивности большинства полос. Например,

для кристаллического изотактического ПП и ПТФЭ уменьшение фона в области $1500-700 \text{ см}^{-1}$ при понижении температуры от 300 до 100° К составляет 9–15%, в тех же областях, где уменьшение фона связано с уменьшением полуширины полос поглощения, оно достигает 25–45%. В высокочастотной области (выше 3000 см^{-1}) обнаруживается даже небольшое увеличение неселективного поглощения при замораживании образца, хотя и в этой области уменьшается полуширина полос поглощения, вследствие чего улучшается их разрешение.

Влияние температуры на спектры аморфных полимеров меньше, чем на спектры кристаллических. Так, в спектре изотактического кристаллического ПП (фракция, нерастворимая в холодном гептане) отношение оптических плотностей при 100° К (D_{100}) и при 310° К (D_{310}) для полосы 976 см^{-1} ($D_{100}/D_{310})_{976} = 1,4$, а для полосы 998 см^{-1} ($D_{100}/D_{310})_{998} = 1,8$, в спектре же аморфного ПП (фракция, растворимая в холодном гептане) ($D_{100}/D_{310})_{976} = 1,3$, а ($D_{100}/D_{310})_{998} = 1,6$.

Из приведенного примера также видно, что температурная зависимость интенсивности различных полос в спектре одного и того же полимера, как и в спектрах низкомолекулярных веществ, не одинакова. Отношение роста оптических плотностей полос 998 и 976 см^{-1} с понижением температуры одинаково в спектрах как кристаллических, так и аморфных образцов ПП. Полоса 976 см^{-1} свидетельствует о наличии регулярных участков в цепи аморфного при комнатной температуре ПП. Понижение температуры ведет к упорядочению этих участков в кристаллическую решетку, о чем свидетельствует значительное повышение интенсивности полосы 998 см^{-1} (рис. 1), характеризующей кристаллическое состояние ПП [3]. Это подтверждает справедливость высказанного в работе [4] предположения о том, что неспособность аморфного ПП к кристаллизации при комнатной температуре объясняется разветвленностью его цепи.

В спектрах таких аморфных полимеров, как атактический ПС или ПИБ, понижение температуры не ведет к значительному уменьшению фона и росту интенсивности полос. Наибольшее значение отношения D_{100}/D_{310} для некоторых полос в спектрах этих полимеров составляет 1,4. В каучуках, где при температурах ниже комнатной происходит кристаллизация, наблюдается особенно сильное влияние температуры на интенсивность полос в спектре. В спектре *цис*-ПБ наиболее резкое изменение интенсивности так называемых «кристаллических» полос 1235 и 1015 см^{-1} (увеличение) и аморфной полосы 1305 см^{-1} (уменьшение) происходит при понижении температуры от 273 до 240° К (рис. 2), т. е. при температурах, соответствующих наибольшей скорости кристаллизации каучука [5]. Величины отношений оптических плотностей указанных полос зависят от скорости охлаждения, особенно для полосы 1015 см^{-1} . Эти величины, полученные при быстром охлаждении, близки к данным работы [6]. При медленном охлаждении абсолютные величины указанных отношений заметно выше, чем в работе [6]. Причина этого расхождения, по-видимому, заключается в том, что медленное охлаждение ведет к более полной кристаллизации каучука. Кроме того, в условиях опыта кристаллизация может происходить при одновременной ориентации образующихся кристаллитов по направлению перепада температуры от образца к охлаждаемому теплопередающему стержню кюветы. Поскольку в спектрофотометре происходит частичная поляризация света, то возможно, что быстрый рост «кристаллических» полос (особенно полосы 1015 см^{-1}) при медленном охлаждении до некоторой степени обусловлен также эффектом поляризации.

Уменьшение фона в области ниже 1600 см^{-1} , увеличение интенсивности и сужение контура полос поглощения в спектрах полимеров при понижении температуры расширяет возможности структурного анализа полимеров по ИК-спектрам, ибо в спектре начинают проявляться полосы, не заметные при более высоких температурах. Так, в спектре растворимой

в холодном гептане фракции ПП при 100°К (рис. 1) наблюдаются новые полосы 1190, 1130, 740 и 726 см^{-1} , которых нет в спектре при комнатной температуре. Кроме этих полос, в спектре фракции ПП, растворимой в эфире, появляется еще полоса в области 867 см^{-1} .

По данным Окамото и сотрудников [7] полосы 1230, 1199, 1130 и 867 см^{-1} характерны для синдиотактического ПП. В нашем случае полоса 1230 см^{-1} наблюдается в спектре аморфного ПП уже при комнатной температуре, а при 100°К интенсивность ее увеличивается вдвое. Полосы 1199 и 1130 см^{-1} в спектре при комнатной температуре почти совсем не заметны, в спектре же при низкой температуре сомнений в их наличии быть не может. Все эти три полосы проявляются более четко в спектре растворимой в эфире фракции ПП (рис. 1, в). Эти данные позволяют сделать вывод о наличии синдиотактической части в аморфном ПП.

О наличии синдиотактической части во фракции ПП, растворимой в *n*-гептане и эфире, свидетельствуют также последние работы по спектрам ЯМР этого полимера [8, 9].

Как указывалось выше, при понижении температуры в спектре растворимой в *n*-гептане фракции ПП появляются полосы в области 740 и 726 см^{-1} . В спектре фракции, растворимой в эфире, эти полосы проявляются еще четче. В этой области лежат полосы поглощения, свидетельствующие о наличии углеводородных

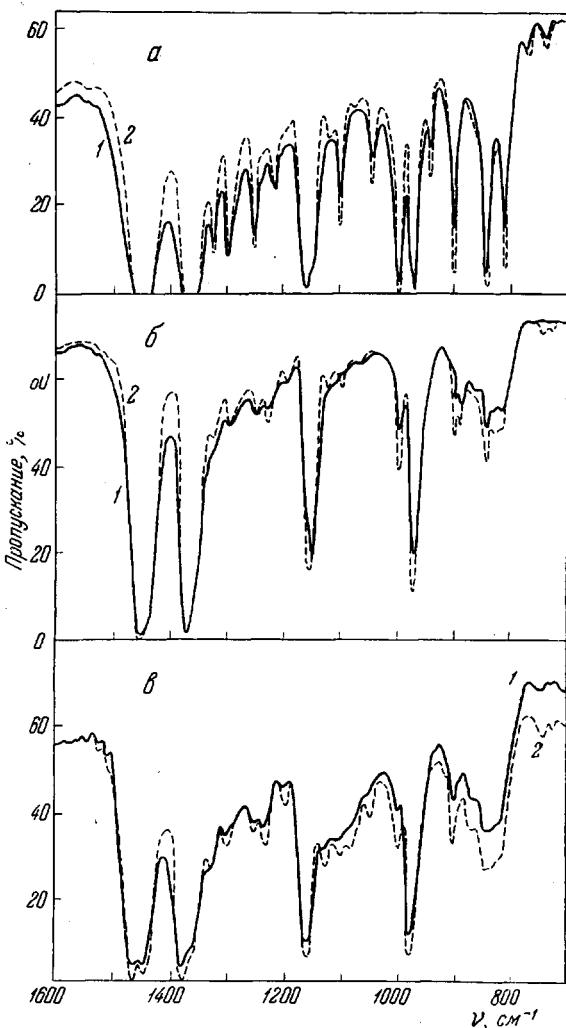


Рис. 1. ИК-спектры различных фракций изотактического ПП при 310 (1) и 100°К (2):
а — исходный не фракционированный ПП (толщина пленки $d = 0,2 \text{ мкм}$), б — фракция ПП, растворимая в холодном гептане ($d = 0,06 \text{ мкм}$), в — фракция ПП, растворимая в диэтиловом эфире ($d = 0,1 \text{ мкм}$)

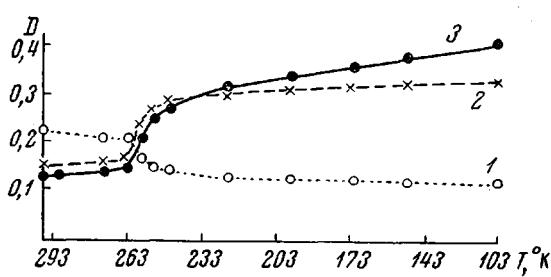
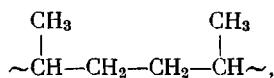
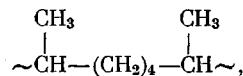


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (D) полос поглощения 1305 (1), 1235 (2) и 1015 (3) см^{-1} от температуры в спектре цис-ПБ

звеньев, состоящих из двух групп CH_2 (полоса 740 см^{-1}), и четырех групп CH_2 (полоса 726 см^{-1}), между двумя разветвлениями [10]. На основании этого можно сделать заключение о существовании в полимере групп



получающихся в результате присоединения «хвост к хвосту», и групп



образующихся в результате 1,3-присоединения. Последняя структура найдена также и по спектрам ЯМР ПП [9]. В ИК-спектре НК при комнатной температуре в области 970 см^{-1} имеется небольшой перегиб на криевой пропускания, при 100° K здесь появляется совершенно четкая полоса поглощения, которая свидетельствует о наличии в НК небольшого количества транс-виниловых двойных связей. При измерении спектра ПГФЭ при 120° K в области 1725 см^{-1} появляется полоса поглощения, которая не заметна при комнатной температуре и которую следует отнести к валентным колебаниям внутренних двойных связей $\sim \text{CF} = \text{CF} \sim$ в молекуле полимера [11].

Выводы

На основании измерения ИК-спектров ряда полимеров при $100-120^\circ \text{ K}$ показано, что при понижении температуры растет интенсивность большинства полос поглощения, сужается их контур и уменьшается общий фон в области ниже 1600 см^{-1} . Это дает возможность выявить слабые полосы поглощения в спектре и получить более полную информацию о структурных особенностях полимера.

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

Поступила в редакцию
18 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Д. М. Марголин, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 338, 1967.
2. G. W. King, R. M. Heiner, H. O. McMahon, J. Appl. Phys., 20, 559, 1949.
3. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 152, 1162, 1963.
4. М. А. Мурзупов, Диссертация, 1964.
5. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров. Изд-во «Химия», 1966.
6. К. Б. Нельсон, Н. Н. Новикова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 5.
7. M. Okamoto, K. Miyamichi, O. Ishizuka, Makromolek. Chem., 78, 237, 1964.
8. J. C. Woodbridge, J. Polymer Sci., B2, 315, 1964.
9. W. C. Tincher, Makromolek. Chem., 85, 34, 1965.
10. H. L. McMurry, V. Thorgnton, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
11. J. Burdon, D. H. Whiffen, Spectrochim. acta, 12, 139, 1958.