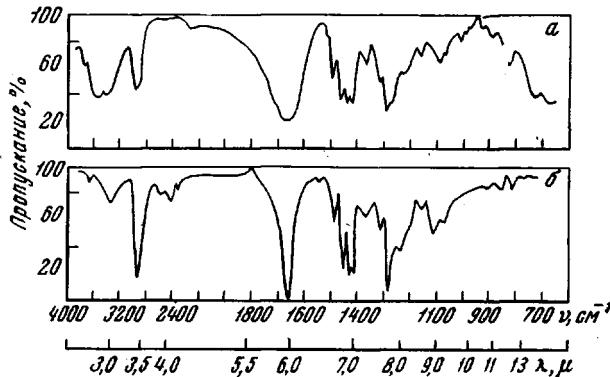


кислоты (0,2 вес.% от суммы мономеров). Полученные сополимеры переосаждали дважды из бензольного раствора диэтиловым эфиром и сушили до постоянного веса. Для определения эпоксидных групп в 40 мл ацетона вносили 1 мл соляной кислоты и выдерживали 0,5 часа. Навески сополимера по 0,2–0,3 г помещали в приготовленный раствор ацетона. После 2 час. стояния титровали 0,1 н. едким натром (см. таблицу).

Взаимодействие сополимера ВП и АГЭ с диэтиламином и монобензоилпиперазином. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 0,5 г сополимера, 3–4 мл сухого бензола, 6 мл свежеперегнанного



ИК-спектры поглощения:

*a* — сополимер (мольное соотношение 50 : 50); *b* — продукты реакции сополимера (мольное соотношение 50 : 50) с диэтиламином

диэтиламина и нагревали при 90–95° в течение 3,5 часа. Полученный продукт осаждали диэтиловым эфиром и высушивали. В продукте взаимодействия диэтиламина с сополимером (75 : 25) найдено 11,58% N (вычислено 11,09%). В продукте реакции диэтиламина с сополимером (50 : 50) найдено 10,7% N (вычислено 10,44%). Аналогичным образом была проведена реакция сополимера (75 : 25) с монобензоилпиперазином (0,5 г сополимера, 8 мл бензола, 0,5 г монобензоилпиперазина); найдено, %: N 11,22; вычислено, %: N 11,11. Определены характеристическая вязкость, молекулярный вес и растворимость сополимеров.

#### Выходы

Проведена совместная полимеризация N-винилпирролидона с аллиглицидиловым эфиром. Исследована возможность полимераналогичных превращений синтезированного сополимера на примере реакции с диэтиламином и монобензоилпиперазином. Получены сополимеры, содержащие третичную аминогруппу и пиперазиновый цикл в боковой цепи.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии хлопковой  
целлюлозы

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию  
18 II 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, Изд. иностр. лит., 1965, стр. 31.
2. Ф. Г. Пономарев, Докл. АН СССР, 103, 648, 1958.

УДК 678.742 : 678.01 : 53

### ИЗУЧЕНИЕ ПОВОРОТНОЙ ИЗОМЕРИИ ПРИ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

*И. И. Новак, В. И. Веттергенъ, С. П. Петрова*

В результате исследования влияния температуры на интенсивности инфракрасных полос поглощения полиэтилена было установлено [1] существование поворотной изомерии. Определенная из эксперимен-

тальных данных разность энергий поворотных изомеров удовлетворительно согласовалась с вычислениями этой величины другими авторами [2].

Для дальнейшего развития исследований поворотной изомерии представляет интерес изучение ее проявления при ориентационной вытяжке полимера. С этой целью исследовали при помощи инфракрасных спектров поглощения влияние деформации на изменение конформаций макромолекул полиэтилена.

Изучение спектров пленок полиэтилена высокого давления различной степени ориентации, задававшейся вытяжкой со скоростью 20% в минуту при 80°, производили на инфракрасном спектрометре UR-10. В работе использовали два одинаковых селеновых поляризатора, которые устанавливали в измерительный и сравнительный каналы спектрометра.

На рис. 1 представлен участок спектра неориентированного образца полиэтилена с полосами поглощения 1305, 1355, 1370 и 1379  $\text{cm}^{-1}$ . Первые три частоты, как показано исследованиями спектров нормальных парафинов [1, 3] в кристаллическом и жидкоком состоянии, относятся к свернутым поворотным изомерам в аморфной фазе полиэтилена и характеризуются веерными колебаниями метиленовых групп [3]. Согласно работе [3] полоса 1379  $\text{cm}^{-1}$  не связана с поворотными изомерами и принадлежит к деформационным колебаниям метильных групп [4].

Рис. 2 иллюстрирует зависимость экстинкции указанных выше полос от удлинения ( $\lambda$ ), равного отношению длины вытянутого образца к длине неориентированного. Величины экстинкций, пропорциональные концентрации поглощающих осцилляторов, вычисляли из формулы  $\epsilon = (D_{\parallel} + 2D_{\perp}) / 3d$ , где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  соответственно оптические плотности полос

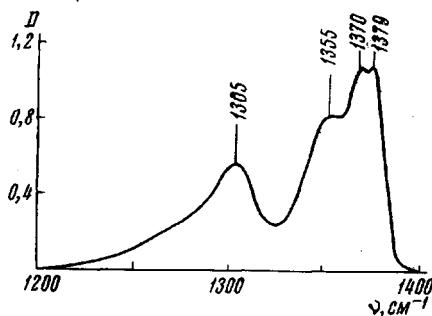


Рис. 1. Инфракрасный спектр полиэтилена в области 1200—1400  $\text{cm}^{-1}$

поглощения, измеренные при параллельном и перпендикулярном направлениях электрического вектора излучения относительно оси ориентации образца;  $d$  — толщина пленки. Величины оптических плотностей  $D$  измеряли по методу базовой линии. Из рис. 2 видно, что по мере увеличения деформации образца экстинкции полос 1305, 1355 и 1370  $\text{cm}^{-1}$  уменьшаются. Это свидетельствует об уменьшении концентрации свернутых изомеров при ориентационной вытяжке полиэтилена. Интенсивность полосы 1379  $\text{cm}^{-1}$  при деформировании полиэтилена не изменяется. Это подтверждает сделанное выше заключение о том, что частота 1379  $\text{cm}^{-1}$  не относится к поворотным изомерам.

Влияние ориентационной вытяжки на конформацию молекулярной цепи исследовали также при помощи полосы 1080  $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к скелетным колебаниям макромолекулы в аморфных областях полимера и характеризует свернутый поворотный изомер [5]. Из представленной на рис. 3 зависимости экстинкции этой частоты от удлинения  $\lambda$  видно, что она линейно уменьшается с деформацией. Таким образом, количество свернутых изомеров молекул полиэтилена, определенных при помощи полос 1080, 1305, 1355 и 1370  $\text{cm}^{-1}$ , при ориентационной вытяжке полимера уменьшается. Поскольку эти полосы характерны для аморфной фазы, то это обозначает, что его вытяжка приводит к уменьшению концентрации молекул в неупорядоченной части полиэтилена. Уменьшение количества свернутых конформаций при деформации образца полимера должно сопровождаться возрастанием числа более вытянутых изомеров. Для проверки этого положения использовали полосу 1894  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность которой

измерялась, измеренные при параллельном и перпендикулярном направлениях электрического вектора излучения относительно оси ориентации образца;  $d$  — толщина пленки. Величины оптических плотностей  $D$  измерялись по методу базовой линии. Из рис. 2 видно, что по мере увеличения деформации образца экстинкции полос 1305, 1355 и 1370  $\text{cm}^{-1}$  уменьшаются. Это свидетельствует об уменьшении концентрации свернутых изомеров при ориентационной вытяжке полиэтилена. Интенсивность полосы 1379  $\text{cm}^{-1}$  при деформировании полиэтилена не изменяется. Это подтверждает сделанное выше заключение о том, что частота 1379  $\text{cm}^{-1}$  не относится к поворотным изомерам.

ответственна за содержание кристаллической фазы в полиэтилене [6] и является комбинационной частотой, равной сумме частот 1168 и  $725 \text{ см}^{-1}$  [7]. Кроме того, согласно рентгенографическим данным [8] известно, что в кристалле молекулы имеют форму плоской зигзагообразной *транс*-конформации. Таким образом полоса  $1894 \text{ см}^{-1}$  наряду с кристалличностью характеризует полностью вытянутый изомер.

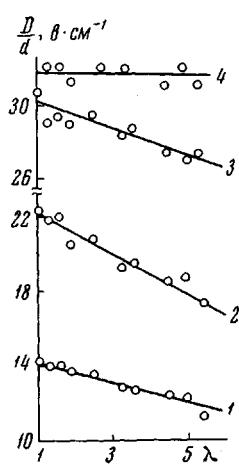


Рис. 2. Изменение экстинкции полос поглощения  $1305$ ,  $1355$ ,  $1370$  и  $1379 \text{ см}^{-1}$  при деформации:  
 1 —  $1305$ ; 2 —  $1355$ ; 3 —  $1370$ ; 4 —  $1379 \text{ см}^{-1}$

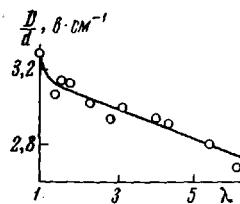


Рис. 3. Влияние вытяжки на экстинкцию частоты  $1080 \text{ см}^{-1}$

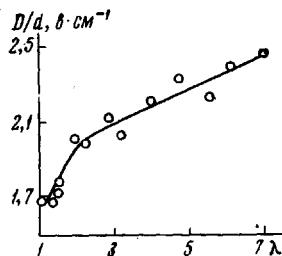


Рис. 4. Зависимость экстинкции полосы  $1894 \text{ см}^{-1}$  от удлинения

Из рис. 4 видно, что экстинкция частоты  $1894 \text{ см}^{-1}$  увеличивается вместе с удлинением образца полиэтилена. Это свидетельствует об увеличении количества молекул в *транс*-конформации при ориентировании полимера, которые образуют кристаллическую решетку. Таким образом при ориентации полиэтилена имеет место падение концентрации свернутых изомеров, находящихся в аморфной области и возрастание числа *транс*-конформаций, входящих в кристаллиты полимера.

Полученные результаты о влиянии растяжения на изменение конформации макромолекулы полиэтилена согласуются с поворотноизомерной теорией строения линейных полимеров, разработанной Волькенштейном [9]. Они находятся в соответствии с работой Никитина и др. [10], которые сделали вывод об увеличении числа *транс*-изомеров при ориентации полиэтилена.

### Выводы

При ориентационной вытяжке полиэтилена происходит уменьшение числа более свернутых поворотных изомеров и увеличение концентрации полностью вытянутых *транс*-конформаций макромолекул полимера.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
6 III 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Новак, Ж. техн. физ., 24, 18, 1954; 25, 1854, 1955.
2. Р. I. Flory, C. A. J. Hoeve, A. Ciferri, J. Polymer Sci., 34, 337, 1959.
3. I. K. Brown, N. Sheppard, D. M. Simpson, Disc. Faraday Soc., 1950, № 9, 261.

4. L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis, Disc. Faraday Soc., 1950, № 9, 235.
5. S. Krim, S. Y. Liang, G. B. B. Sutherland, J. Chem. Phys., 24, 549, 1956; Шеппартд, Сб. Успехи спектроскопии, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 354.
6. E. Cernia, C. Mancini, G. Montouido, J. Polymer Sci., B1, 371, 1963.
7. I. R. Nielsen, R. E. Holland, J. Molec. Spektr., 6, 394, 1961.
8. C. W. Bunn, T. C. Alcock, Trans. Faraday Soc., 41, 317, 1945.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
10. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физ., 25, 2486, 1955.