

3. Исследовано изменение структуры интенсивности спектра флуоресценции полиалюмодиметилсилоксана в зависимости от степени превращения сетчатых образований.

4. Получена характерная зависимость увеличения интенсивности флуоресценции олигоалюмодиметилсилоксанов с увеличением глубины превращения, отражающая реакцию олигомера с бутилатом алюминия.

5. Получена зависимость изменения интенсивности спектра флуоресценции полиалюмодиметилсилоксана от размеров ячейки циклосетчатой структуры.

Институт химической физики

АН СССР

Поступила в редакцию

28 IX 1967

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гачковский, Высокомолек, соед., 7, 2009, 1965.
2. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 8, 69, 1967.
3. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 8, 362, 1967.
4. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 9, № 6, 1968.
5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 138, 361, 1961.
6. К. А. Андрианов, В. Е. Северный, Докл. АН СССР, 134, 1347, 1960.

УДК 66.095.26:678.743

О ВЛИЯНИИ МЕТОДА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ФОРМУ МОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

С. Г. Малкевич, Л. И. Тарутина

В последние годы появился ряд работ, посвященных исследованию структуры поливинилиденфторида (ПВФ).

Методами ИК-спектроскопии и рентгенографии установлено существование двух форм молекул [1—6]. Одна форма (или α -форма) молекул имеет плоский углеродный скелет с углами между $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ связями, близкими к 120° , подобно той структуре, которую предложил Рейнхардт для молекулы поливинилиденхлорида [7]. Другая форма (или β -форма) представляет собой плоскую зигзагообразную цепь. Была показана возможность перехода молекул из одной формы в другую. Так, при нагревании до температуры плавления ПВФ α -формы и последующего охлаждения в ИК-спектре появляются новые полосы поглощения β -формы [2, 3]. Обратный переход наблюдался в результате предельной ориентации пленки ПВФ β -формы [3].

В настоящей работе при помощи ИК-спектров поглощения производилось исследование структуры (ПВФ) в зависимости от метода полимеризации *.

Были исследованы образцы ПВФ, полученные полимеризацией в масле, суспензионной среде, с применением свободнорадикальных инициаторов и образцы, полученные методом радиационной полимеризации.

Исследовали полимеры в виде порошка и срезов с блока. Для получения спектра порошок полимера таблетировали с бромистым калием. Съемка спектра непосредственно заполимеризованного продукта исключала какое бы то ни было наложение посторонних причин, изменяющих структуру полимера (растворение, нагревание).

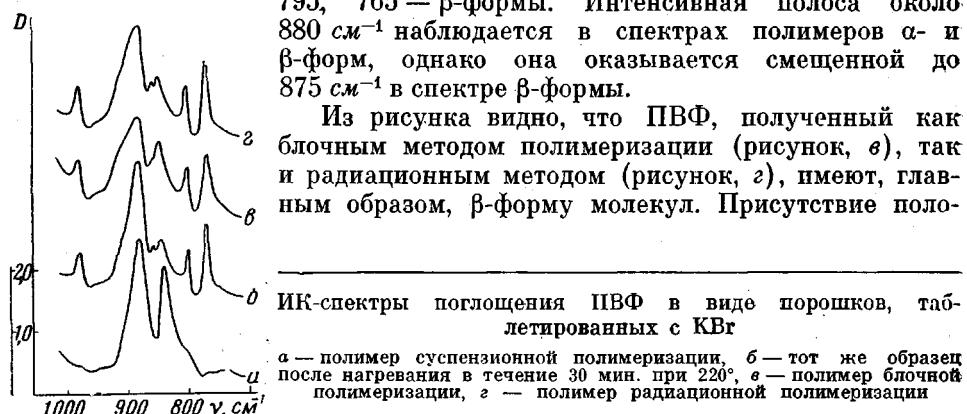
Обнаружено, что метод полимеризации влияет на форму молекул полученного ПВФ.

* Спектры были получены на спектрометре Н-800 фирмы Хильгер.

На рисунке приведены спектры поглощения образцов ПВФ разных методов полимеризации в области от 1000 до 700 см^{-1} , где хорошо проявляются различия между спектрами α - и β -форм молекул. Полосы 880 и 840 см^{-1} относятся к поглощению полимера α -формы, полосы 975, 855,

795, 765 — β -формы. Интенсивная полоса около 880 см^{-1} наблюдается в спектрах полимеров α - и β -форм, однако она оказывается смещенной до 875 см^{-1} в спектре β -формы.

Из рисунка видно, что ПВФ, полученный как блочным методом полимеризации (рисунок, *в*), так и радиационным методом (рисунок, *г*), имеют, главным образом, β -форму молекул. Присутствие поло-



сы поглощения 840 см^{-1} в их спектре указывает на содержание некоторого количества α -формы.

Супензионная полимеризация приводит к образованию ПВФ преимущественно α -формы (рисунок, *а*). Для сравнения приведен также спектр супензионного полимера (рисунок, *б*) после прогрева при 200°, который свидетельствует о переходе α -формы молекул в β -форму. Растворение в диметилформамиде образцов ПВФ, полученных разными методами, и имеющих разную исходную форму молекул, приводит их к одной α -форме. Спектры поглощения как растворов, так и пленок, полученных из растворов, оказываются подобными спектру, приведенному на рисунок, *а*, т. е. при растворении, так же как и при предельной ориентации пленки, осуществляется обратный переход из β -формы молекул в α -форму.

Выводы

Показано влияние метода полимеризации на форму молекул поливинилиденфторида. Блочный и радиационный методы полимеризации приводят к образованию молекул с зигзагообразным углеродным скелетом. При супензионной полимеризации образуются молекулы поливинилиденфторида с плоским скелетом и углами около 120° между $—\text{C}—\text{C}—\text{C}$ связями.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластических масс

Поступила в редакцию
18 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Кондрашов, Тр. Государственного института прикладной химии, Госхимиздат, вып. 46, 1960.
2. Н. И. Макаревич, Ж. прикл. спектроскопии, 2, 341, 1965.
3. Л. И. Тарутина, Материалы XVI Всесоюзного совещания по спектроскопии, Москва, 1965.
4. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. Н. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
5. G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Torgi, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965.
6. G. Cortilli, G. Zerbini, Spectrochim. Acta, 23a, 285, 1967.
7. R. C. Reinhardt, Industr. and Engng Chem., 35, 422, 1943.