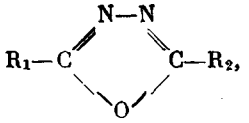
УДК 678.01:53:678.67

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПОЛОСЫ В ИК-СПЕКТРАХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ С ОКСАДИАЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ

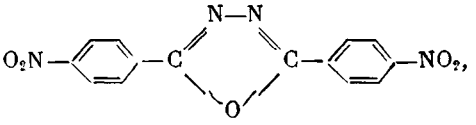
Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов

В настоящее время проводятся обширные исследования по получению новых термостойких полимеров. Среди них широко распространены полимеры, которые содержат в своих звеньях оксадиазольные циклы:

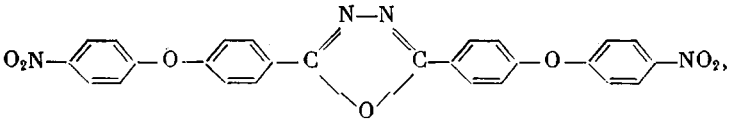


где R_1 и R_2 — фенильные кольца или другие радикалы [1—5]. Обычно для идентификации синтезированных мономеров и полимеров применяют ИК-спектры, однако систематических данных о спектрах оксадиазолов нет.

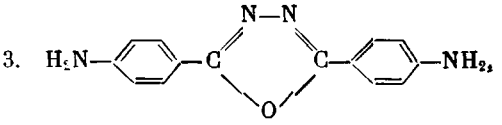
С целью установления общих закономерностей нами получены ИК-спектры в области 400—3600 *см*$^{-1}$ ряда мономеров и полимеров, содержащих в своей структуре оксадиазольные циклы. Спектры записаны на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-10. Щелевая программа — 4, скорость записи — 50 *см*$^{-1}$/*мин*. Для получения спектров мономеров их прессовали в таблетки с KBr в весовом отношении 1 : 50. Пленки полимеров для записи спектров имели толщину 20—25 *мк*. Структурные формулы веществ * и основные частоты, наблюдаемые в спектрах, приведены ниже, а ИК-спектры указанных соединений даны на рисунке.

1. 

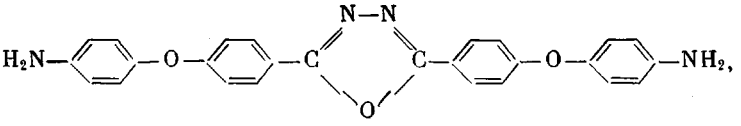
2,5-ди-(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазол; полосы 475, 500, 530, 682, 720, 858, 870, 970, 1012, 1075, 1115, 1250, 1280, 1315, 1360, 1395, 1410, 1430, 1490, 1545, 1560, 1570, 1620, 3000—3100 *см*$^{-1}$.

2. 

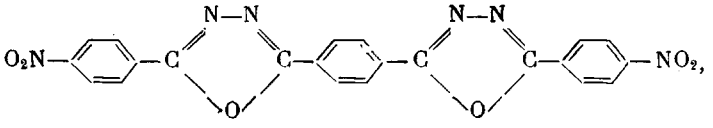
2,5-ди-(4-нитродифениловый эфир)-1,3,4-оксадиазол; полосы 505, 538, 575, 650, 675, 687, 712, 750, 845, 862, 882, 955, 970, 1020, 1070, 1118, 1172, 1205, 1260, 1315, 1350, 1420, 1430, 1490, 1525, 1600, 1620, 2800—3200 *см*$^{-1}$.

3. 

2,5-ди-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол; полосы 508, 535, 605, 650, 708, 748, 830, 970, 1015, 1082, 1110, 1180, 1280, 1315, 1348, 1500, 1570, 1595, 1620, 3210, 3330, 3420, 3480 *см*$^{-1}$.

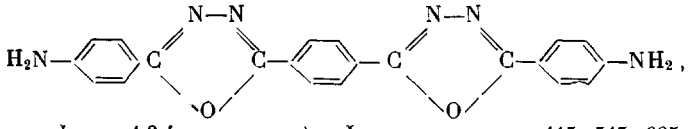
4. 

2,5-ди-(4-аминодифениловый эфир)-1,3,4-оксадиазол; полосы 492, 510, 702, 745, 840, 860, 873, 965, 1015, 1070, 1100, 1170, 1205, 1245, 1425, 1495, 1520, 1620, 3230, 3360, 3430 *см*$^{-1}$.

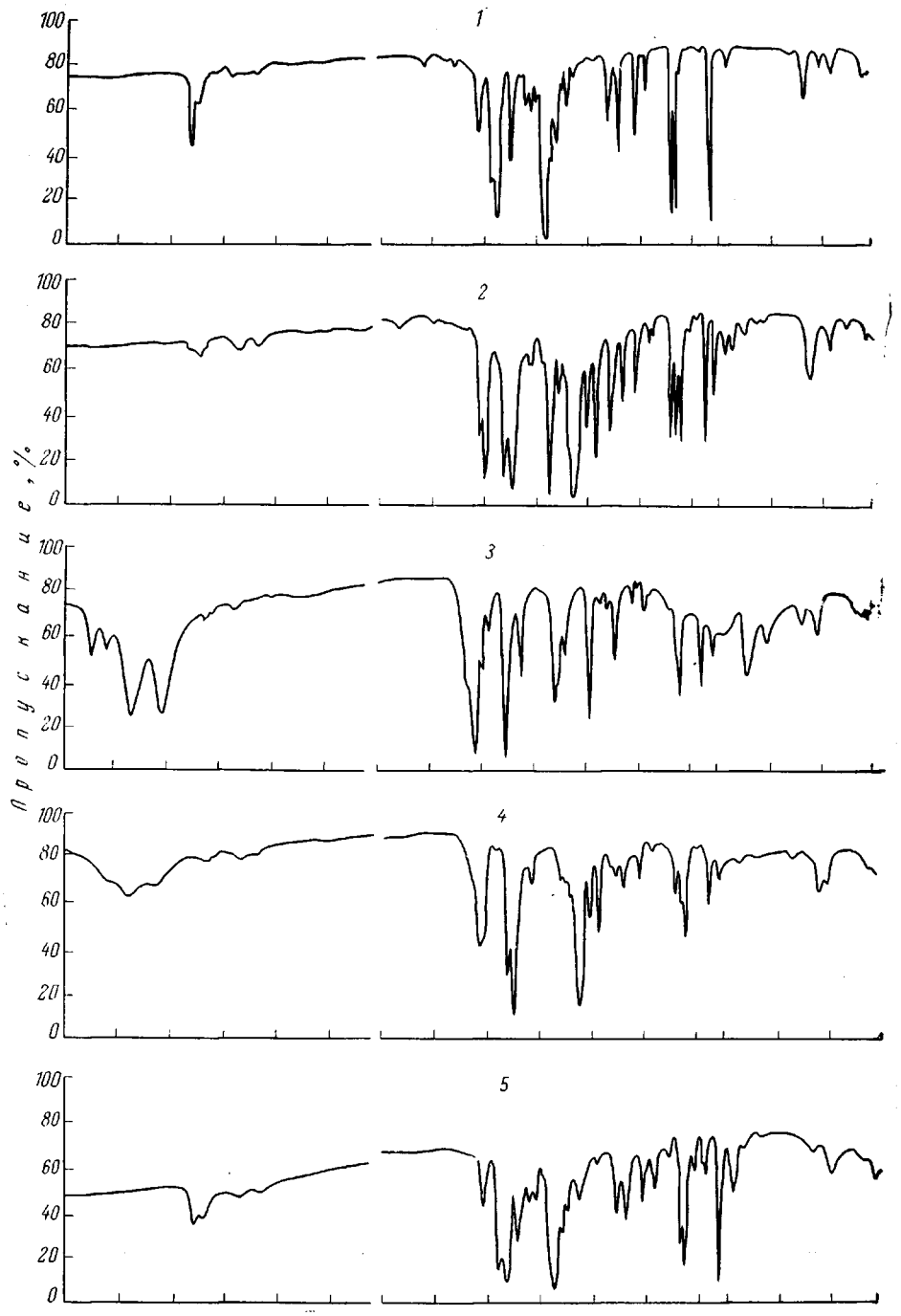
5. 

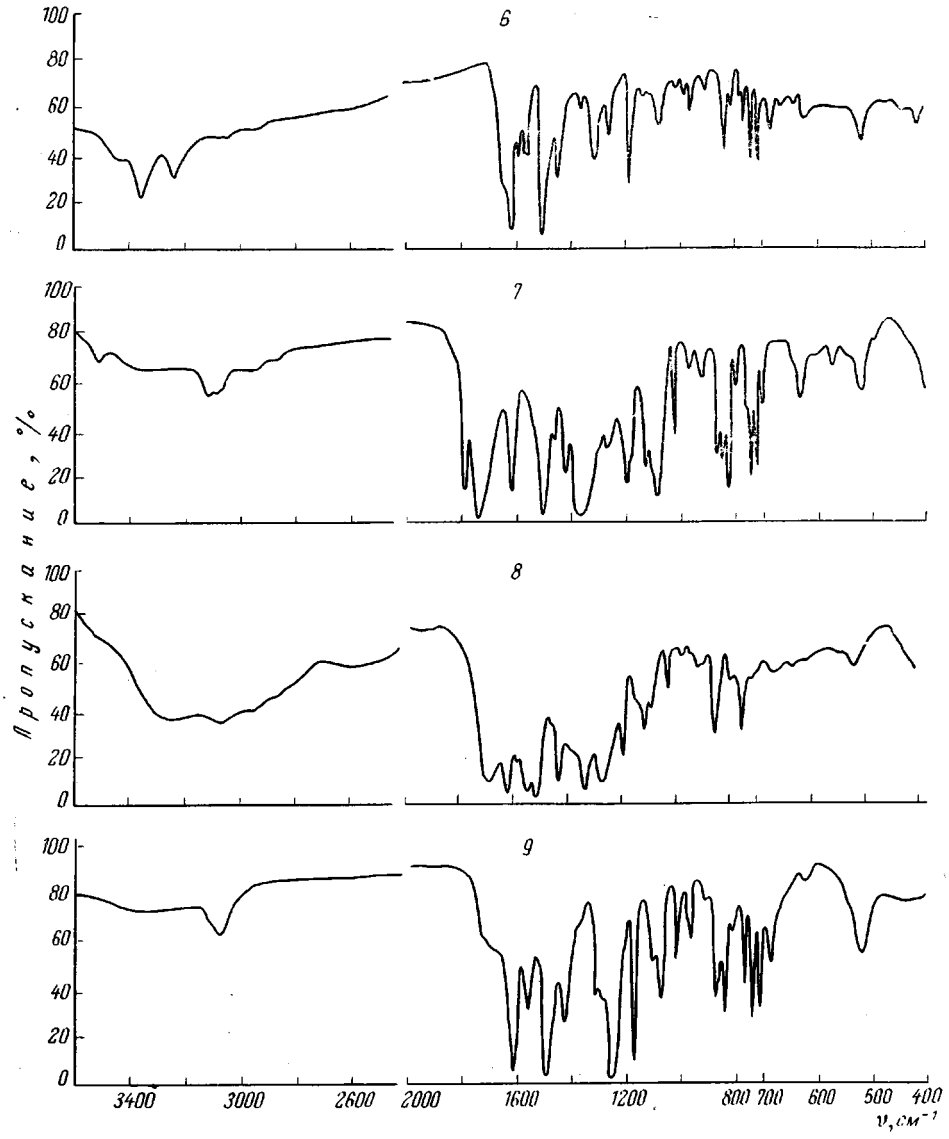
* Авторы выражают благодарность Ф. М. Мандросовой, Н. П. Окромчедлидзе и Ю. Л. Панкратову за любезное предоставление изученных веществ.

1,4-*бис*-(*п*-нитрофенил-1,3,4-оксадиазол)-*п*-фенилен; полосы 415, 495, 530, 685, 720, 772, 810, 858, 880, 910, 980, 1015, 1075, 1110, 1180, 1255, 1305, 1320, 1350, 1420, 1440, 1490, 1530, 1562, 1620, 2800—3200 *см*$^{-1}$.

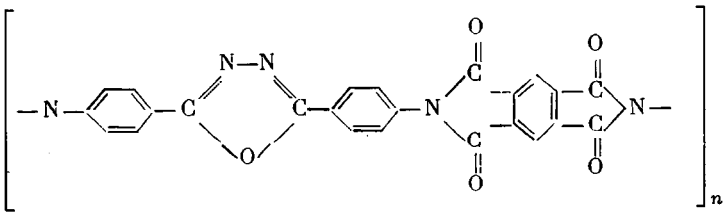
6. 

1,4-*бис*-(*п*-аминофенил-1,3,4-оксадиазол)-*п*-фенилен; полосы 415, 515, 625, 685, 710, 742, 770, 810, 835, 910, 965, 980, 1020, 1072, 1180, 1260, 1315, 1450, 1507, 1560, 1570, 1590, 1620, 3240, 3350 *см*$^{-1}$.

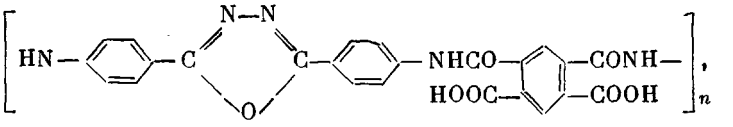




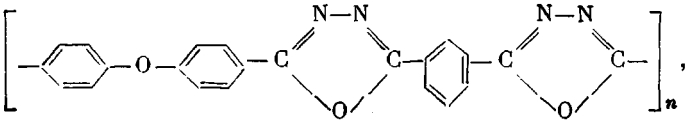
ИК спектры оксадиазолов (номера спектров соответствуют номерам соединений в тексте)

7. 

полиоксадиазол — полипиромеллитимид; полосы 520, 570, 630, 700, 720, 745, 760, 800, 830, 850, 870, 920, 965, 1020, 1080, 1130, 1200, 1272, 1370, 1430, 1465, 1510, 1625, 1740, 1790, 3000—3100 $см^{-1}$.

8. 

полиоксадиазол — полиамидокислота; полосы 520, 665, 705, 750, 790, 845, 900, 970, 1020, 1080, 1110, 1190, 1265, 1325, 1425, 1510, 1540, 1580, 1618, 2800—3600 $см^{-1}$.

9. 

полиоксадиазол; полосы 520, 675, 715, 742, 770, 845, 875, 965, 1020, 1075, 1105, 1175, 1250, 1312, 1425, 1500, 1560, 1617, 3000—3100 $см^{-1}$.

Отметим особенности проявления некоторых полос в спектрах оксадиазолов. У всех изученных соединений наблюдается полоса с частотой 970 $см^{-1}$. Эта полоса имеет невысокую интенсивность, но она весьма характеристична по частоте. Интервал изменения частоты в нашем ряду соединений всего 15 $см^{-1}$ (965—980 $см^{-1}$). Полосу с частотой 970 $см^{-1}$ относят к колебаниям оксадиазольного цикла [3]. Фрезер и др. [4] отмечают в спектрах полимеров с оксадиазольными циклами поглощение в области 1000—1025 $см^{-1}$, относимое ими к валентным колебаниям =C—O—C-группы. Действительно, у изученных нами соединений всегда наблюдается ряд полос в указанной области спектра. Исследуя спектры оксадиазолов, мы обратили внимание на поглощение с частотой 1620 $см^{-1}$. Ранее Кубота и Наканиси [5] в спектрах ароматических полибензоксазолов нашли поглощение с частотой 1620 $см^{-1}$. Авторы [5] указали, что эта полоса является характеристической для бензоксазольного кольца. Из наших данных следует, что и у оксадиазолов также наблюдается поглощение с частотой 1620 $см^{-1}$ (соединения 1—9). Несмотря на то, что вопрос об отнесении этой полосы является открытым, можно утверждать о характеристичности ее по частоте. Таким образом, если в структуре молекулы имеются оксадиазольные циклы, то в спектрах обязательно появление трех полос с частотами 970, 1020, 1620 $см^{-1}$. Указанные полосы могут быть применены для структурно-группового анализа оксадиазолов по их ИК-спектрам.

Авторы [6] в спектрах поли-1,3,4-оксадиазолов с простыми эфирными связями в основных цепях указывают частоту 1560 $см^{-1}$, которую относят к валентным колебаниям связи C=N в цикле. Однако известно, что колебание связи C=N нехарактеристично ни по частоте, ни по интенсивности [7, 8]. Например, нам не всегда удавалось обнаружить в спектрах оксадиазолов полосы с частотой 1560 $см^{-1}$, а можно лишь указать интервал 1510—1595 $см^{-1}$, внутри которого наблюдаются полосы, относящиеся, по-видимому, к валентным колебаниям связи C=N. Здесь же отметим, что в спектрах веществ 1—9 обнаруживается полоса с частотой 1070 $см^{-1}$. Частота полосы изменяется мало для различных соединений (1070—1080 $см^{-1}$), а интенсивность ее выше интенсивности полосы 970 $см^{-1}$. Тем не менее, ввиду неоднозначности отнесения полосы *, ее невозможно использовать для структурной идентификации оксадиазолов.

В литературе нам не удалось найти расчетов, позволяющих надежно отнести частоты, наблюдаемые в спектрах оксадиазолов. Широкое применение соединений с оксадиазольными циклами [9] делает такой расчет особенно актуальным.

* В указанной области спектра возможно появление полос, относящихся к внеплоскостным деформационным колебаниям связей C—H замещенных фенильных колец [7, 8].

Выводы

1. Изучены ИК-спектры в области 400—3600 $см^{-1}$ ряда мономеров и полимеров, содержащих в своей структуре оксадиазольные циклы.

2. Показано, что в спектрах оксадиазолов являются характеристическими полосы с частотами 970, 1020, 1620 $см^{-1}$.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию 27 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Разводовский, Химия и технология полимеров, 1964, № 12, 62; 1965, № 3, 63.
2. В. В. Коршак, М. М. Котон, Новое в химии полимеров, изд-во «Знание» 1967.
3. M. Hasegawa, T. Unishi, J. Polymer Sci., B2, 237, 1964.
4. A. H. Fraser, W. Sweeny, F. P. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1964.
5. T. Kubota, R. Nakanishi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964.
6. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A9, 87, 1967.
7. А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
9. Advances in heterocyclic chemistry, ed. by A. R. Katritzky and A. J. Boulton, vol. 7, pp. 183—224. Acad. Rress, New York — London, 1966.

УДК 678.01:54:678.742

О РОЛИ ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИИ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л. Л. Ясина, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников

Промышленный полипропилен (ПП) обычно загрязнен солями железа, образующимися вследствие разрушения стальных частей аппаратуры и трубопроводов под действием хлористого водорода, всегда присутствующего среди продуктов разложения катализатора Циглера. Зола, образующаяся при сжигании ПП, содержит до 30% окислов железа.

В литературе имеется много данных о влиянии солей железа на окисление органических веществ, разложение гидроперекисей и перекиси водорода. Есть указания, что железо «катализирует» разветвление цепей [1, 2].

В настоящей работе исследована роль железа (вносимого в виде хлорида двухвалентного железа) при ингибированном окислении ПП.

Очистку ПП, измерение периодов индукции и анализ антиоксиданта проводили по методикам, описанным ранее [3, 4]. Ингибитор 2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-трет. бутилфенол) (22-46) очищали возгонкой в вакууме (т. пл. 126°). В работе использовали безводное хлористое железо ($FeCl_2$), полученное сжиганием железных опилок в токе хлористого водорода. Хлористое железо вносили в полимер в виде раствора в абсолютном метиловом спирте. В атмосфере кислорода двухвалентное железо, очевидно, превращалось в трехвалентное.

Опыты по ингибированному окислению проводили при 200° и давлении кислорода 300 *мм* рт. ст., а опыты по разложению гидроперекиси ПП — при 130 и 150°.

Как показано на рис. 1, в присутствии $FeCl_2$ заметно сокращается период индукции окисления ПП, содержащего ингибитор, главным образом за счет увеличения его критической концентрации, ниже которой ингибитор почти не влияет на величину периода индукции. Поскольку критическая концентрация ингибитора выражается формулой [5]:

$$[IH]_{кр} = \frac{\delta k_2 [RH]}{(1-\delta) k_3}, \quad (1)$$