

В продуктах с ацетоном кроме полос, характерных для полимерных озонидов полибутадиена и циклододекатриена, появляются новые полосы поглощения при  $1180$ ,  $960$  и  $850\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $1042\text{ см}^{-1}$  смещена до  $1035\text{ см}^{-1}$ , а полосы при  $1115$ ,  $1065$ ,  $980$ ,  $960\text{ см}^{-1}$  имеют одинаковую интенсивность.

### Выводы

1. Исследовано строение полимерных озонидов из полибутадиена и циклододекатриена. В ИК-спектре полимерных озонидов наблюдаемые полосы поглощения при  $980$ ,  $1065$ ,  $1115$ ,  $1360$  и  $1380\text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями озонидного цикла. В ИК-спектре продуктов озонолиза полибутадиена и циклододекатриена в растворителе, содержащем метанол, указанные выше полосы поглощения отсутствуют.

2. В спектре озонированного полибутадиена, содержащего  $30\%$  транс-звеньев, имеются полосы поглощения при  $1180$  и  $1620\text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектре озонированного цис-полибутадиена.

3. Соотношение интенсивностей полос поглощения, соответствующих озонидам, зависит от типа растворителя, температуры и способа приготовления образца.

4. Введение метильных групп при углеродном атоме озонидного цикла приводит к смещению полос поглощения при  $980$ ,  $1042\text{ см}^{-1}$  в область  $960$  и  $1035\text{ см}^{-1}$  соответственно и к появлению новых полос при  $1180$ ,  $1155$ ,  $960$  и  $850\text{ см}^{-1}$ .

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

Поступила в редакцию  
8 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Якубчик, А. И. Спасскова, А. Г. Зак, И. Д. Шостацкая, Ж. общ. химии, 28, 3090, 1958.
2. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Ж. общ. химии, 27, 1487, 1952.
3. R. Sieghee, A. Kegelkow, H. Zinke, Chem. Ber., 88, 1879, 1955.
4. G. Riesebois, Recueil. Trav. Chim. 82, 1234, 1963.
5. L. Loan, R. Muggau, P. Stogu, J. Amer. Chem. Soc., 87, 737, 1965.
6. Губен-Вейль, Методы органической химии, изд-во «Химия», 1967.
7. С. Д. Разумовский, Г. А. Ниагашвили, И. А. Тугорский, Ю. Н. Юрьев, Высокомолек. соед. А13, 195, 1971.
8. С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Нефтехимия, 6, 737, 1966.
9. R. Muggau, Accounts. Chem. Res., 1, 313, 1968.
10. С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 335.

УДК 541.64:678.743:620.183

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ СТРУКТУР ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ОРИЕНТИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ

*Н. Х. Файзи, А. И. Куриленко*

Основной проблемой при разработке способов модифицирования свойств полимерных ориентированных материалов (волокон и пленок) методами привитой сополимеризации является выяснение изменений структуры материала на молекулярном уровне, происходящих в результате синтеза привитых цепей.

Структура исходного материала может претерпеть существенные изменения в процессе сорбции мономера и синтеза полимера. В свою очередь структура синтезируемого полимера формируется в поле действия молекулярных сил полимера-подложки [1, 2].

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии в поляризованном свете исследовано влияние различных факторов на структуру полипропиленовых (ПП) и полиэтилентерефталатных ориентированных волокон и пленок, на которых синтезировали поливинилиденхлорид (ПВДХ).

### Методика эксперимента

Использовали высокоориентированные промышленные ПП-волокна диаметром 30—35  $\mu\text{m}$  и ПП-пленки толщиной 35—37 и 70  $\mu\text{m}$ , а также полиэтилентерефталатные волокна (лавсан) диаметром 25—28  $\mu\text{m}$ . Термомеханические и физико-химические свойства материалов приведены в [3]. Привитую полимеризацию инициировали облучением образцов материалов  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  в парах винилиденхлорида. Мощность дозы облучения  $\sim 100 \text{ r/сек}$ , температура комнатная, упругость пара 500  $\text{мм}$ . Количество синтезированного ПВДХ в полученном комбинированном материале  $\Delta P$  выражено в процентах от исходного веса ПП.

Поляризационные ИК-спектры волокнистых материалов были получены на ИК-спектрофотометре UR-10. Детали методики приведены в работе [2].

Основные требования к выбору системы для исследования методом поляризационной ИК-спектроскопии можно сформулировать следующим образом: полосы ИК-поглощения, характерные для полимера-подложки и прививаемого полимера, не перекрываются; полосы, выбранные в качестве аналитической полосы поглощения, проявляют достаточно четко выраженный ИК-дихроизм. Аналитическими полосами ПВДХ выбраны 531, 603 и 669  $\text{cm}^{-1}$ . В этой области отсутствует поглощение, характерное для ПП (998, 850, 1175 и др.).

Двулучепреломление ( $\gamma$ ) систем было исследовано с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 с кварцевым клином. Измерения проводились при скрещенных николях в эмульсии, показатель преломления которой близок к показателю преломления исследуемого волокна. Для каждого значения  $\gamma$  проведено 40—50 измерений. Максимальная ошибка величины двулучепреломления составляет 5—6%.

### Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1, а приведен поляризационный ИК-спектр ориентированного полипропилена, содержащего 57,5% ПВДХ. Полосы поглощения ПВДХ при 531, 603, 606  $\text{cm}^{-1}$  проявляют  $\sigma$ -дихроизм, характерный для ориентированного волокна «Саран» — сополимера винилхлорида с большим содержанием винилиденхлорида [3]. Проявление ИК-дихроизма указывает на образование в процессе синтеза структур ПВДХ, ориентированных в направлении оси ориентации подложки.

Таблица 1

Зависимость дихроичного отношения ПВДХ от количества ПВДХ, синтезированного на ориентированных волокнах ПП

Аналитическая полоса, $\text{cm}^{-1}$	Волокно		
	полипропилен с ПВДХ		
	«Саран»	$\Delta P = 37,5\%$	$\Delta P = 52,9\%$
531	0,074	0,17	0,20
603	0,191	0,20	0,226
	—	0,84	0,80

Таблица 2

Зависимость дихроичного отношения ПВДХ, синтезированного на полиэтилентерефталатных волокнах ( $\Delta P = 127\%$ ), от термообработки

Условия термообработки	$R, \text{cm}^{-1}$	
	531	603
До нагрева	0,45	0,65
160°, 2 часа на воздухе	0,71	0,87
230°, 4 часа на воздухе	—	—

Степень ориентации привитых цепей полностью определяется степенью ориентации полимера в подложке. В качестве подложки для синтеза ПВДХ использовали пленки и волокна ПП. Степень ориентации подложки, определенная по  $\pi$ -дихроизму полосы поглощения ПП при 1175  $\text{cm}^{-1}$ ,

растет в ряду: пленка 70 мк < пленка 35 мк < волокно. Зависимость ориентации синтезированного полимера от ориентации подложки проявляется в усилении полос поглощения ПВДХ в этом же ряду. При этом ориентация полипропилена не изменяется. На рис. 2 приведен график зависимости дихроичного отношения  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$  ( $D$  — оптическая плотность) для полос ПВДХ в зависимости от  $R$  полипропилена, из которого

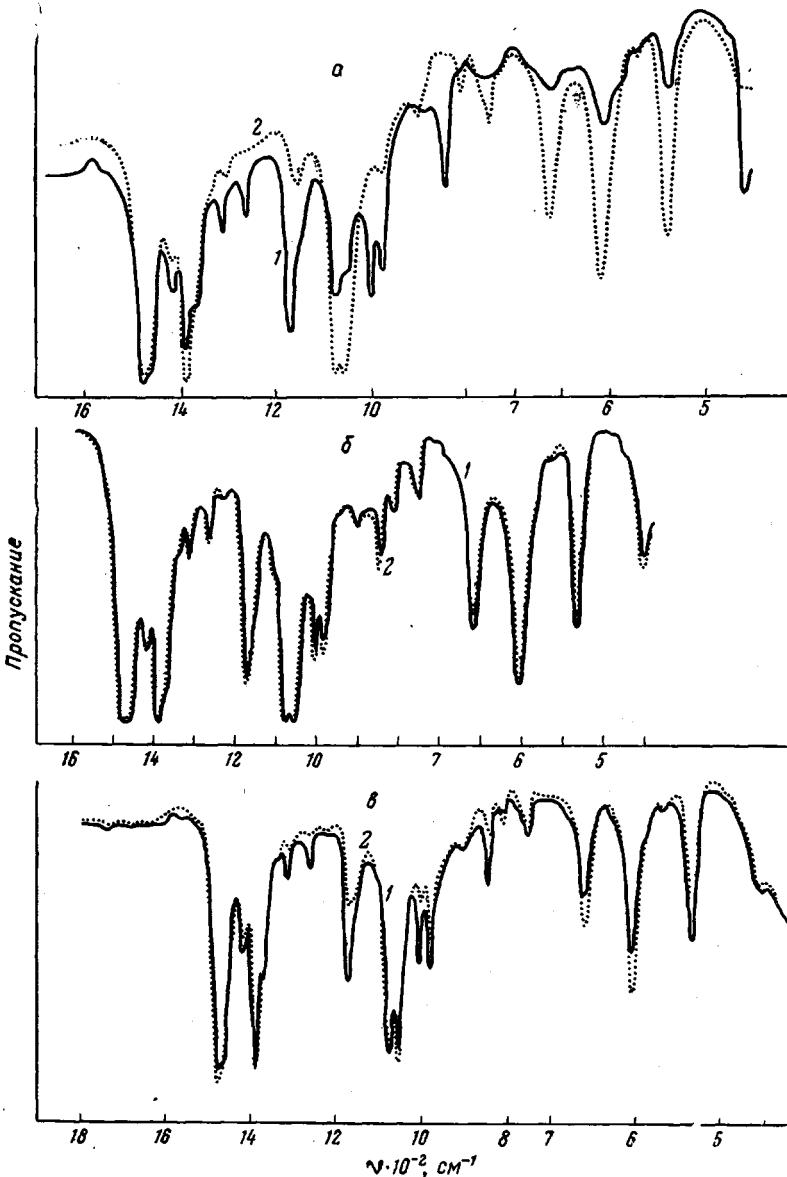


Рис. 1. ИК-спектр ориентированных полипропиленовых волокон, содержащих поливинилиденхлорид:

**а** — волокна,  $\Delta R = 57.5\%$ ; **б** — пленка, толщиной 35 мк; **в** — пленка, толщиной 70 мк;  
1 — электрический вектор параллелен; 2 — перпендикулярен направлению вытягивания

видно, что ориентация цепей синтезированного ПВДХ увеличивается с повышением ориентирующего действия матрицы (увеличение численного значения  $R$  для  $\sigma$ -полос соответствует уменьшению ориентации системы для  $\pi$ -полос, и наоборот).

Была изучена зависимость структуры комбинированных материалов в зависимости от количества синтезированного ПВДХ. В табл. 1 приведены

значения дихроичных отношений для аналитических полос ПВДХ.  $R$  для волокна «саран» рассчитаны из литературных данных [3]. Заметно небольшое увеличение численного значения  $R$  с ростом  $\Delta P$ . Как уже отмечалось выше, это свидетельствует об уменьшении ориентации ПВДХ. Следовательно, ориентирующее действие подложки ослабляется с увеличением количества синтезированного полимера. Методом ИК-спектроскопии

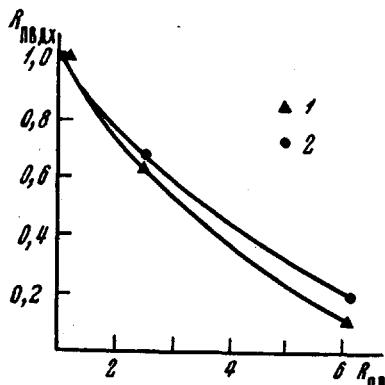


Рис. 2

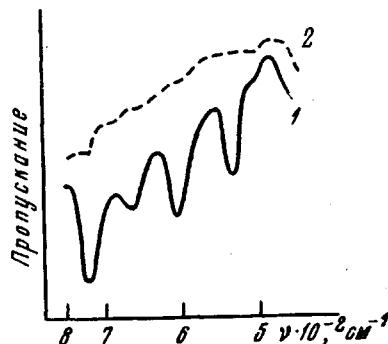


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени ориентации синтезированного поливинилиденхлорида от степени ориентации полипропилена: 1 —  $R_{600}$ , 2 —  $R_{603}$

Рис. 3. Участок ИК-спектра полизилентерефталатного волокна, содержащего 127% поливинилиденхлорида (в естественном свете):

1 — образец без обработки, 2 — после выдержки на воздухе при  $230^\circ$  в течение 4 час.

изучали также термическую устойчивость синтезированных структур ПВДХ, для чего волокна зафиксировали по длине и прогреши на воздухе, периодически записывая ИК-спектры натянутого на специальной рамке образца. Прогрев комбинированных волокон ПП с ПВДХ до  $150^\circ$  не влиял на характер ИК-спектра ПВДХ (выше  $150^\circ$  волокна плавились). В более жестких условиях термическую устойчивость ПВДХ изучали, используя в качестве подложки волокна полизилентерефталата. Существенных изменений в спектре волокон полизилентерефталата с ПВДХ, выдержанного при  $160^\circ$  в течение 2 час., не наблюдалось вплоть до  $170^\circ$ , когда начинает уменьшаться интенсивность полос колебаний C—Cl. Ориентация ПВДХ после нагрева несколько уменьшается (табл. 2). При  $230$ — $240^\circ$  полностью исчезают полосы, характерные для колебаний C—Cl-связей (рис. 3). Образец приобретает красновато-коричневый цвет — происходит дегидрохлорирование сложной системы, что подтверждают данные, полученные методом дифференциально-термического анализа. Кривая ДТА образцов комбинированных материалов на основе ПП имеет два минимума: первый при  $160^\circ$  (плавление ПП) и второй при  $250^\circ$ , характерный для чистого ПВДХ и совпадающий с температурой исчезновения в ИК-спектре полос поглощения связей C—Cl.

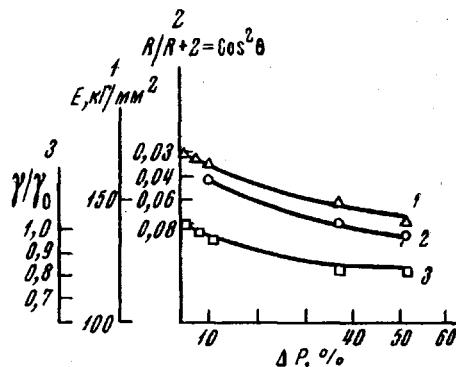


Рис. 4. Зависимость структуры и свойств волокон полипропилена от количества синтезированного на них поливинилиденхлорида:

1 — модуль упругости при растяжении волокон, 2 —  $\cos^2 \theta = R/(R+2)$ , 3 — относительная величина двулучепреломления

Полученные в этой работе данные о зависимости степени ориентации ПВДХ в комбинированных материалах от различных факторов свидетельствуют об устойчивости ориентированных неравновесных структур, возникающих в процессе синтеза. Следует отметить, что в случае синтеза (в сходных условиях) полиакрилонитрила на ориентированных волокнах ПП также происходит ориентация его, но не наблюдается [2] уменьшения степени ориентации полиакрилонитрила с увеличением содержания его в комбинированных волокнах вплоть до 170 % в отличие от системы ПП — ПВДХ. Однако со временем структуры релаксируют, и после выдержки комбинированных волокон в течение 1 года при комнатной температуре полиакрилонитрил уже не проявляет дихроизма.

В ряде работ для полимерных материалов установлена прямая связь прочностных показателей с таким фактором, как величина двулучепреломления. Как видно из рис. 4, с увеличением количества ПВДХ, синтезированного на волокнах ПП, происходит симбатное уменьшение величины двулучепреломления,  $\cos^2 \theta = R/(R + 2)$  и модуля упругости волокон при растяжении.

### Выводы

Методами ИК-спектроскопии в поляризованном свете изучена структура ориентированных пленок и волокон полипропилена и полиэтилентерефталата, на которых синтезировали поливинилиденхлорид.

Степень ориентации поливинилиденхлорида пропорциональна степени ориентации полипропилена, причем последняя в процессе синтеза не изменяется. С увеличением количества синтезированного поливинилиденхлорида степень ориентации его уменьшается. При нагреве волокон степень ориентации поливинилиденхлорида практически не изменяется до температур его термической деструкции.

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина  
Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
15 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, С. Л. Добренцов, Механика полимеров, 1967, 963.
2. Н. Х. Файзи, Н. И. Словохотова, Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, В. Л. Карпов. Высокомолек. соед., Б9, 877, 1967.
3. Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, И. Г. Никулина, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А11, 1747, 1969.

УДК 53:541.24:678.64

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА

*В. И. Диндоин, Ю. Г. Гладкий, И. С. Филатов*

При изучении спектров ЭПР полифениленоксида (ПФО) в работе [1] были найдены значения времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$ , причем появление сигнала ЭПР обычно объяснялось образованием (главным образом в процессе термодеструкции полимера) феноксильных радикалов, стабилизованных матрицей полимера [1—3].