

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].

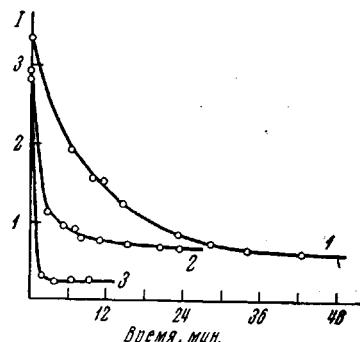
Согласно полученным нами результатам, диффузия молекулярного кислорода в объем цолимерной матрицы приводит к зависимости времени релаксации T_1 от концентрации кислорода над ПФО во время записи спектра.

Полимер был синтезирован по методике, описанной в работе [4]. Структура полимера, соответствующая поли-2-6-диметил-4,4-фениленовому эфиру, подтверждена химическим анализом и ИК-спектрами, совпадающими со спектрами ПФО, приведенными в [5]. Значения молекулярных весов находились в пределах 30 000—50 000.

В использованных нами образцах ПФО до их термообработки не наблюдался сигнал ЭПР. Предварительный прогрев образца ПФО при температуре 290° в атмосфере воздуха в течении 30 мин. приводит к появлению

Падение интенсивности сигнала ЭПР (в усл. ед.) после быстрого удаления воздуха из ампулы с образцом ПФО, прогретым предварительно в атмосфере воздуха (290°, 30 мин.) при $H_1 = 0,2 \text{ э}$:

1 — образец приготовлен в виде пленки при 20°; 2 — этот же образец при 80°; 3 — образец получен в виде рыхлого порошка при 20°



сигнала ЭПР с шириной линии 5,5 э при амплитуде H_1 микроволновой радиации, равной $\sim 0,01$ э (спектрометр РЭ 1301). При удалении кислорода воздуха из ампулы с этим образцом интенсивность сигнала ЭПР уменьшается в 1,5 раза. Однако при двадцатикратном увеличении амплитуды H_1 интенсивность сигнала после вакуумирования образца уменьшается в 10—12 раз.

Процесс обратим: впуск кислорода приводит к возрастанию интенсивности сигнала в соответствующее число раз. Таким образом, для вакуумированных образцов термообработанного ПФО насыщение наступает при значительно меньших уровнях СВЧ-мощности, чем для образцов, находящихся в атмосфере кислорода. В работе [6] наблюдалось аналогичное влияние молекулярного кислорода на регистрируемые при различных уровнях СВЧ-мощности спектры ЭПР катион-радикалов перилена, адсорбированного на алюмосиликате. Полученные нами результаты указывают на то, что имеет место диффузия молекул кислорода в объем образца, сопровождающаяся взаимодействием их магнитных моментов и параметрических центров полимерной матрицы, что может привести к уменьшению времени спин-решеточной релаксации T_1 [6, 7].

Действительно, если образец приготовлен в виде плотной пленки (выпариванием раствора полимера), то при комнатной температуре падение интенсивности сигнала ЭПР после вакуумирования образца длится в течение получаса (рисунок, кривая 1). Это время определяется условиями диффузии кислорода из объема образца, так как при вакуумировании более пористого порошка ПФО время падения интенсивного сигнала (до ее постоянного значения в вакууме) не превышает одной минуты (рисунок, кривая 3).

Следует отметить, что удаление кислорода из ампулы с пленкой ПФО (толщиной 0,2 мм) приводит к падению интенсивности сигнала в меньшее число раз (рисунок, кривые 1—3), чем в случае порошка ПФО, т. е. спектр ЭПР в данном случае чувствителен к различию релаксационных свойств решетки порошка и пленки полимера.

Выводы

Показано, что интенсивность сигнала ЭПР термообработанного полифениленоксида уменьшается при удалении кислорода воздуха из ампулы с образцом (в 10—12 раз при высоком уровне СВЧ-мощности в резонаторе и в 1,5 раза — при малом уровне СВЧ). Этот эффект обусловлен увеличиванием времени релаксации T_1 при диффузии молекулярного кислорода из объема полимера.

Научно-исследовательский институт
пластмасс

Поступила в редакцию
16 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Жидков, В. И. Муромцев, И. Г. Ахведиани, С. Н. Саронов, В. В. Копылов. Физика твердого тела, 2, 1403, 1967.
2. R. G. Kelleher, L. B. Jassie, B. D. Gesner, J. Appl. Polymer Sci., 11, 137, 1967.
3. В. В. Копылов, А. П. Праведников, Высокомолек. соед., Б10, 254, 1968.
4. A. S. Hay, H. S. Blanchard, A. F. Endres, I. W. Enstace, J. Amer. Chem. Soc., 81, 6335, 1959.
5. A. S. Hay, J. Polymer Sci., 58, 581, 1962.
6. Y. Kodratoff, C. Naccache, B. Imelik, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 65, 562, 1968.
7. В. Б. Казанский, Г. П. Парицкий, А. И. Бурштейн. Оптика и спектроскопия, 13, 83, 1962.

УДК 541.64:678.74:678-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СМЕСИ 1-АЦЕТОКСИБУТАДИЕНА-1,3 И 2-АЦЕТОКСИБУТАДИЕНА-1,3 СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, Г. М. Томашевская,
А. Ф. Николаев, А. А. Петров*

Полимеризация ацетоксибутадиенов ранее почти не исследовалась, имеются лишь качественные данные по полимеризации 2-ацетоксибутадиена-1,3 [1]. Широкое изучение полимеризационных свойств ацетоксибутадиенов стало возможным лишь с разработкой метода парофазного синтеза смеси 1 и 2 ацетоксибутадиенов-1,3 [2], позволяющего оформить получение мономеров в виде непрерывного процесса. В настоящей статье приводятся данные по сополимеризации мономеров этого типа со стирилом и метилметакрилатом.

Экспериментальная часть

Синтез мономеров. Смесь 2-ацетоксибутадиена-1,3 и 1-ацетоксибутадиена-1,3 в мольном соотношении 2,3 : 1 была получена в результате парофазного присоединения уксусной кислоты к винилацетилену при 250° на катализаторе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Выход 70% на прореагированную уксусную кислоту. Т. кип. 52—53°/40 мм, n_{D}^{20} 1,4540. Образующиеся два изомерных диеновых эфира 2-ацетоксибутадиен и 1-ацетоксибутадиен находятся в постоянном соотношении 2,3 : 1 независимо от условий проведения реакции и мольного соотношения исходных компонентов и не разделяются при разгонке и на колонке хроматографа. Ввиду постоянства состава смеси этих изомеров именуется далее псевдоацетоксибутадиеном (ПАБ) и рассматривается как мономер.