

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том XIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 5

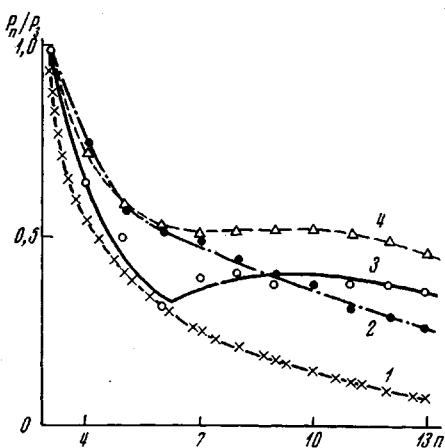
УДК 541.64 : 678.74

### ДИСКУССИЯ

#### К ВОПРОСУ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЕНОВЫХ УЧАСТКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ЦЕПЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Л. В. Смирнов, К. Р. Попов*

В недавно опубликованной работе [1] приводится интересный материал исследования влияния условий и действия различных стабилизаторов на процесс термодеструкции поливинилхлорида (ПВХ). Мы не касаемся соображений, высказанных в этой статье о механизме химического действия стабилизаторов, но по поводу интерпретации спектроскопических данных считаем необходимым сообщить следующее.



Статистическое распределение полиеновых участков по их длинам после термообработки образцов:

1 — раствор ПВХ в диметилформамиде (ДМФА), 30 мин. при 140°, 2 — пленка ПВС (с катализатором), 24 мин. при 120°, 3 — пленка ПВХ из ДМФА, 7 час. при 120°, 4 — пленка ПВХ из ДМФА, 30 мин. при 160°

енов, было опубликовано нами еще в 1963 г. [4]. В этой же работе был дан метод приближенного расчета статистического распределения полиеновых образований в макромолекулах карбоцепных полимеров. Позже [5, 6] нами были сделаны дальнейшие уточнения и продолжено рассмотрение этой задачи для коротких полиенов ( $n < 5$ ).

Приводится отнесение полос в ЭСП ПВС с учетом двух колебательных максимумов. В ЭСП растворов ПВХ эти полосы сохраняются, но немножко смещены в сторону длинных волн (на 3—5 мкм) в зависимости от растворителя.

Число сопряженных связей, $n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\lambda_0 (0 \rightarrow 0)$	234	286	325	358	388	412	437	—	—	—	—
$\lambda_1 (0 \rightarrow 1)$	234	274	310	342	368	390	416	440	463	484	503

Относительное содержание полиеновых участков с  $n$  сопряженными связями  $P_n = c_n / c$  легко находится по оптической плотности и мольному коэффициенту поглощения  $P_n = D_n / \varepsilon_n \cdot 1 / cd$  (см. [5]). Так как для одного и того же спектра множитель  $cd$  постоянный, то, приняв некоторое  $P_n$  за единицу (рекомендуется  $P_3$ ), легко может быть построен график зависимости  $P_n$  от  $n$ . При этом исчезает и погрешность в нахождении  $\varepsilon_n$ . Такой график представлен на рисунке для пленок ПВХ.

### Выводы

В работах, опубликованных за последнее время, приводятся неправильные данные об отнесении полос максимумов в электронных спектрах поглощения (ЭСП) поливинилхлорида к соответствующим значениям числа сопряженных связей.

Детальное рассмотрение этой задачи (с учетом колебательной структуры длинноволновой полосы ЭСП полиенов) было опубликовано нами ранее. В статье приводится таблица положения первых двух колебательных максимумов в ЭСП полиеновых участков. Предлагается приближенный метод расчета относительного содержания полиеновых участков в цепях макромолекул поливинилового спирта для различных значений числа сопряженных связей.

Ленинградский институт текстильной  
и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
13 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Э. О. Крац, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., A12, 483, 1970.
2. D. Braun, M. Thallmaier, Makromolek. Chem., 99, 59, 1966.
3. W. C. Geddes, Europe Polymer J., 3, 747, 1967.
4. К. Р. Попов, Л. В. Смирнов, Оптика и спектроскопия, 14, 787, 1963.
5. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, К. Р. Попов, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 94, 1967.
6. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, Н. П. Куликова, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 308, 1968.

### THE DISTRIBUTION OF POLYEN SEQUENCES FORMED IN POLYVINYLALCOHOL AND POLYVINYLCHLORIDE MACROMOLECULES

L. V. Smirnov, K. R. Popov  
Smirnov, L. V.

The problems of UV-spectra interpretation in the case of polymers with systems of conjugated double bonds are discussed.

УДК 678.743 : 543.42

### ОБ ОТНЕСЕНИИ ОТДЕЛЬНЫХ МАКСИМУМОВ В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И РАСЧЕТЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЕНОВЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ

K. С. Минскер, Э. О. Крац

В настоящее время теорию сопряжения для полиенов нельзя считать разработанной [1—4]. Нет удовлетворительного метода точного расчета спектров поглощения длинноцепенных полиенов. Колебательная структура длинноволновой полосы электронных спектров поглощения (ЭСП) удовлетворительно разрешена для полиенов с числом двойных связей в сопряжении  $n$  до 10. Для этих полиенов определены длины волн  $\lambda_{\max}$  четырех-пяти максимумов тонкой колебательной структуры и мольные коэффициенты поглощения.

При интерпретации ЭСП частично дегидрохлорированного поливинилхлорида (ПВХ) используют спектроскопические характеристики, полученные для диметил- и дикарбонилполиенов [5, 6], а также для полиенов типа  $H(CH=CH)_nH$  [7]. Однако,