

Выводы

1. Метод ИК-спектроскопии позволяет проследить за образованием различных полиеновых систем при дегидрохлорировании поливинилхлорида (ПВХ).
2. При дегидрохлорировании ПВХ-пленок в инертной среде образуются преимущественно полиеновые системы с транс-конфигурацией.
3. Дегидрохлорирование в инертной среде ПВХ-пленок, полученных из растворов в диметилформамиде, не сопровождается алкиламинацией полимера.

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

Поступила в редакцию
29 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Gentilhomme, A. Pignet, J. Rosset, Ch. Eyrand, Bull. Soc. chim. France, 1960, 901.
2. J. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 540, 1962.
3. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Г. К. Садовская, Н. А. Словохотова, Л. А. Васильев, В. А. Каргин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966.
6. N. H. E. Ahers, R. A. Brett, N. C. Mc. Taggart, J. Appl. Chem., 3, 433, 1953.
7. Е. И. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева, Высокомолек. соед., 8, 256, 1966.

УДК 541.64:539.107

РОЛЬ МИКРОСТРУКТУР ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ЕГО ЗАСТУДНЕВАНИИ

**Н. А. Лашек, Г. Ф. Микульский, Е. П. Корчагина,
Л. И. Хомутов**

Известно, что растворы поливинилхлорида (ПВХ) даже в хороших растворителях частично структурированы [1]. Понижение растворимости и агрегация растворов ПВХ объясняется наличием в макромолекулах полимера синдиотактических участков и способностью их к кристаллизации [2]. При некоторых условиях агрегация может приводить к образованию студневых сетчатых структур: так, при возрастании степени кристалличности от 10 до 20% резко возрастает способность к застудневанию циклогексановых растворов ПВХ [3]. Однако вопрос о природе связей в студнях и роли стереонеоднородности ПВХ в процессе застудневания остается еще невыясненным.

Полезную информацию о природе межмолекулярного взаимодействия в процессе застудневания может дать метод ИК-спектроскопии, который при наличии в спектре полимера конформационных полос позволяет дать представления о конформационных изменениях, происходящих при застудневании и плавлении.

Объектом исследования служил промышленный ПВХ марки С-4. Для получения студней ПВХ в качестве растворителей применяли нитробензол, метилэтилкетон и хлорбензол. Растворение ПВХ проводили при перемешивании в течение 3—4 час.

при $80-100^\circ$ до получения однородного раствора. Спектры снимали на ИК-спектрометре UR-10 в области валентных колебаний $C-Cl$ $400-700 \text{ см}^{-1}$. Спектры студней снимали в разборных кюветах, прилагаемых к прибору, с температурной приставкой. Кювету заполняли расплавленным студнем через отверстия в окошке с помощью шприца, или же каплю горячего студня помещали между окошками с прокладкой необходимой толщины ($0,02-0,16 \text{ мм}$). Вид спектра не зависел от способа заполнения кюветы студнем. Спектры студней снимали дифференциально относительно растворителя. Условия записи спектров: щелевая программа 4, скорость сканирования $50 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, скорость отработки цара 32 сек.

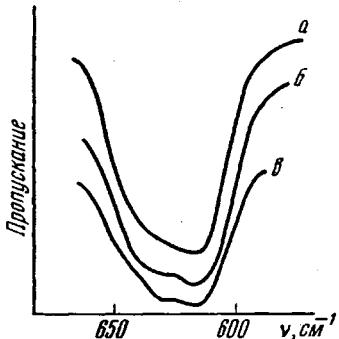


Рис. 1. ИК-спектры систем ПВХ — нитробензол:

а — свежеприготовленный 10%-ный раствор, *б* — созревание 10%-ного студня в течение 1 суток при 7° , *в* — созревание 5%-ного студня в течение 20 суток при 20°

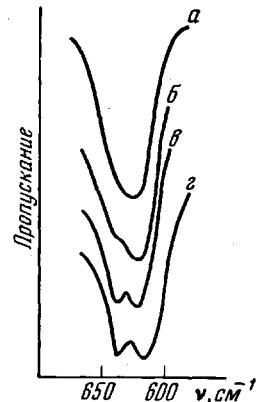


Рис. 2. ИК-спектры 10%-ных растворов и студней ПВХ в нитробензоле (а), метилэтилкетоне (б), хлорбензоле (в), пленки ПВХ (г)

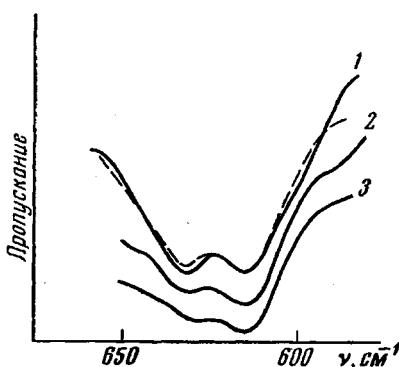


Рис. 3. Термообработка студня ПВХ в хлорбензоле при 25 (1), 60 (2) и 90° (3); штриховая линия — восстановление спектра после нагревания и охлаждения студня

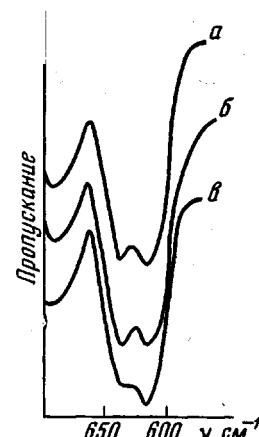


Рис. 4. ИК-спектры пленок ПВХ:
а — исходная, б — закристаллизованная,
в — аморфизованная

Спектр свежеприготовленного 10%-ного раствора ПВХ в нитробензоле характеризуется одной асимметричной полосой с максимумом поглощения при 618 см^{-1} . Старение этого раствора приводит к образованию слабого студня ($E_1 \sim 10^3 \text{ дин}/\text{см}^2$) и появлению в спектре плеча в области 637 см^{-1} (рис. 1).

Полоса поглощения 618 см^{-1} независимо от вида растворителя не претерпевает заметных изменений в процессе застудневания и плавления студней (рис. 2, 3). Смещение максимума полосы поглощения в спектре пленки

615 cm^{-1} , которая относится к валентным колебаниям C—Cl-связей коротких синдиотактических участков в аморфных областях [4], до 618 cm^{-1} в спектрах раствора и студня можно, как нам кажется, объяснить сольватацией макромолекул в аморфных областях полимера растворителем или перераспределением интенсивностей полос 610 и 620 cm^{-1} за счет конформационных изменений, происходящих при растворении полимера [4].

Полоса 637 cm^{-1} относится в литературе к валентным колебаниям C—Cl длинных синдиотактических последовательностей макромолекул в кристаллической фазе полимера [4, 5]. В наших экспериментах интенсивность полосы 637 cm^{-1} уменьшалась при аморфизации пленки и возрастала при кристаллизации, вызванной термообработкой (рис. 4). В противоположность поведению аморфной полосы 635 cm^{-1} [6] полоса 637 cm^{-1} значительно меньше в спектре пленок, быстро охлажденных (до -80°), чем в спектре пленок, медленно охлажденных. Мера кристалличности D_{637}/D_{615} равна $0,90$ и $1,02$ соответственно. Прогревание аморфизированной пленки при температурах выше температуры стеклования приводит к восстановлению интенсивности полосы 637 cm^{-1} . Все это подтверждает отнесение полосы 637 cm^{-1} к колебаниям связей C—Cl в кристаллической части полимера. Следовательно, использованный нами образец можно считать кристаллизующимся.

Появление полосы поглощения в области 637 cm^{-1} с увеличением прочности студня наблюдалось не только при старении системы, но и при смене растворителя. При концентрации в 10% ПВХ образует в нитробензоле вязкий раствор, который дает слабый студень лишь при длительном хранении или при низкой температуре. При той же концентрации в метилэтилкетоне студень образуется непосредственно после охлаждения раствора до комнатной температуры ($E_1 \sim 10^4$ дин/ см^2). В хлорбензоле ПВХ образует при концентрации в 10% очень прочный студень ($E_1 \sim 10^6$ — 10^8 дин/ см^2). Как видно из рис. 2, в спектре $10\%-ного$ свежеприготовленного раствора ПВХ в нитробензоле полоса 637 cm^{-1} отсутствует, а в спектре $10\%-ных$ студней в метилэтилкетоне и хлорбензоле она наблюдается аналогично пленке, и интенсивность ее возрастает с увеличением прочности студня.

При повышении температуры степень структурирования системы поливинилхлорид — растворитель уменьшается [1]. В спектре это проявляется в уменьшении интенсивности полосы 637 cm^{-1} , что видно из рис. 3. Изменение соотношения интенсивностей полос 637 и 618 cm^{-1} , которое можно считать мерой кристалличности D_{637}/D_{618} , с повышением температуры было вычислено по методу базовой линии.

Изменение соотношения D_{637}/D_{618} при термообработке $10\%-ного$ студня ПВХ в хлорбензоле приведено ниже

$T, ^\circ\text{C}$	25	60	70	90	25
D_{637}/D_{618}	0,92	0,77	0,65	0,60	0,89

В области плавления студня ($\sim 65^\circ$) наблюдается резкое изменение соотношения D_{637}/D_{618} . При охлаждении системы вместе с восстановлением структуры студня происходит почти полное восстановление первоначального спектра (рис. 3).

Учитывая отнесение полос поглощения в области валентных колебаний связей C—Cl [4, 5], можно предположить, что одной из основных причин застудневания ПВХ являются стереонеоднородность полимера и процессы взаимной ориентации и кристаллизации синдиотактических участков макромолекул значительной протяженности, сопровождающиеся сольватацией коротких синдиотактических участков полимера в аморфных областях. Формирование контактов полимер — полимер осуществляется, по нашему мнению, за счет водородных связей —C—Cl...H—.

Выводы

С помощью метода ИК-спектроскопии показано, что образование каркаса стуцня поливинилхлорида в метилэтилкетоне, нитробензоле и хлорбензоле идет за счет ориентации синдиотактических участков макромолекул с их последующей кристаллизацией.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
29 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kratochvil, V. Petrus, P. Munk, M. Bohdanelky, K. Salec, J. Polymer Sci., C16, 1257, 1967.
2. Pham - Quang Tho, J. Polymer Sci., B7, 103, 1969.
3. G. Pezzin, N. Gligo, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1, 1966.
4. S. Krimm, J. Polymer Sci., C7, 3, 1964; S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman, A. R. Bergens, J. Polymer Sci., B2, 1009, 1964.
5. H. U. Pohl, D. O. Hummel, Makromolek. Chem., 113, 190, 1968.
6. S. Krimm, J. J. Shipman, V. L. Folt, A. R. Bergens, J. Polymer Sci., B3, 275, 1965.

УДК 541.64:542.952/.954

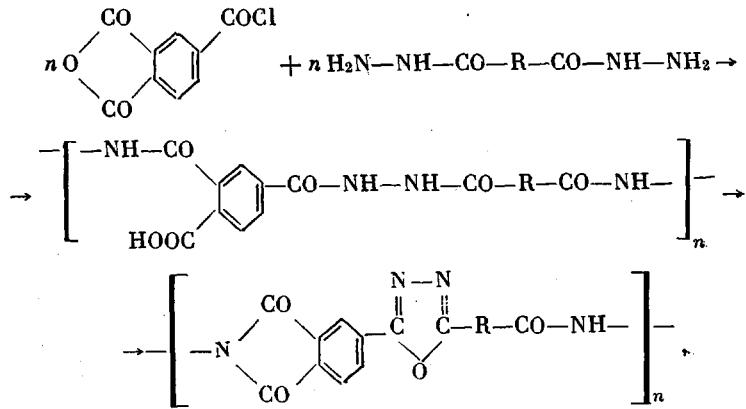
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИОКСАДИАЗОЛАМИДОИМИДОВ

Н. А. Адррова, М. М. Котон, Т. А. Маричева

В последнее время для получения термостойких полимеров вводят в основную цепь полимеров в упорядоченной последовательности различные гетероциклические звенья [1—3]. В то же время в ряде работ показано, что полиамиды, сочетающие в основной цепи ароматические и различные гетероциклические звенья, обладают высокой термической стабильностью [4—6].

Цель настоящей работы — синтез полиоксадиазоламидоимидов — полимеров, содержащих в основной цепи регулярно чередующиеся оксадиазольные и фталимидные циклы.

Полимеры получали взаимодействием хлорангидрида trimellитового ангидрида с дигидразидами ароматических дикарбоновых кислот — изофталевой и 4,4'-дифенилоксидикарбоновой по следующей схеме:



где R = *m*-C₆H₄ (I) и R = (II)