

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (B) XV

1973

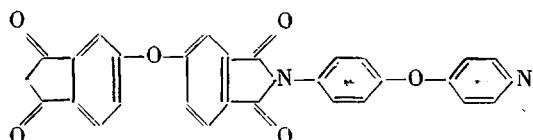
№ 6

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 535

ИНВЕРСИЯ ДИХРОИЗМА В ПОЛИИМИДЕ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3,3', 4,4'-ТЕТРАКАРБОКСИДИФЕНИЛОКСИДА И 4,4'-ДИАМИНДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

Анализ ИК-спектров в поляризованном свете позволяет получить существенную информацию о молекулярном строении ориентированных полимеров. В данном сообщении проведено изучение этим методом структуры полииамида на основе диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоксигидрофенилоксида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДФО) со следующим строением мономерного звена:



Известно из рентгенографических данных [1], что при растяжении этого полимера происходит ориентационная кристаллизация, причем степень совершенства структуры оказывается в прямой зависимости от деформационных условий: при деформации ниже температуры стеклования T_c возникает аморфная аксиальная текстура; в области T_c образуется аксиальная текстура кристаллитов с малой степенью упорядоченности; выше T_c — аксиально-плоскостная текстура кристаллитов с совершенным

Величины дихроичных отношений в полииамиде ДФО

Структура	Дихроичное отношение для полос поглощения, cm^{-1}				
	780	820	885	1012	1780
Аморфная аксиальная	0,76	1,04	1,35	1,87	1,1
Кристаллическая аксиальная	0,68	0,92	1,78	2,38	1,26
Аксиально-плоскостная	1,4	1,28	0,78	0,76	0,79

порядком. Были сняты ИК-спектры в поляризованном свете на разных стадиях деформирования, отвечающих возникновению каждой из трех вышеуказанных структур. Образование аморфной текстуры вследствие ориентации молекулярных цепей приводит к появлению дихроизма для многих полос поглощения (таблица). Направление поляризации совпадает с описанным ранее для полипиромеллитамида [2]. При переходе к аксиальной малоупорядоченной структуре кристаллитов дихроичное отношение возрастает. При этом характер спектра остается неизменным. В случае же образования аксиально-плоскостной текстуры обнаруживается явление инверсии дихроизма, т. е. направление поляризации для большинства полос меняется на противоположное (таблица).

Случаи инверсии дихроизма в ориентированных полимерах наблюдали и ранее, в частности для полиэтилена [3] и поливинилхлорида [4]. Этот эффект был объяснен и экспериментально подтвержден поворотом оси цепи в процессе ориентации. Особенностью исследованного полимера является то, что инверсия дихроизма в нем не связана с поворотом цепи: согласно рентгенографическим данным ось цепи на всех стадиях структурных превращений остается направленной вдоль оси растяжения [1].

Мы полагаем, что инверсия дихроизма может быть связана с образованием аксиально-плоскостной текстуры. При наличии в полимере аксиальной текстуры зафиксирован только полярный угол между моментом перехода и осью текстуры, а азимутальный угол меняется от 0 до 2π . Поэтому перпендикулярная проекция распределена изотропно и составляющие момента M_x и M_y равны. При переходе к аксиально-плоскостной текстуре фиксируется и азимутальный угол, что может привести к резкому изменению перпендикулярной проекции момента перехода по сравнению с той же проекцией для аксиальной текстуры. Это в свою очередь должно привести к резкому изменению дихроизма вплоть до полной инверсии, что мы и наблюдали в случае полииимида ДФО.

В. П. Пшеницына, Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье

Поступило в редакцию
12 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Э. Л. Участкина, М. Д. Френкель, М. П. Тануцина, Л. Н. Емельянова, М. Л. Доброхотова, Высокомолек. соед., А14, 1087, 1972.
- В. П. Пшеницына, Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, М. Л. Лебединская, В. В. Коврига, Высокомолек. соед., А14, 628, 1972.
- S. L. Aggarwal, G. R. Tilley, O. J. Sweeting, J. Appl. Polymer Sci., 1, 91, 1959.
- M. Tasumi, T. Shimanouchi, Spectrochim. acta, 17, 1961, 731.

УДК 541.64 : 546.47

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА НА ТЕРМОРАСПАД ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА И ПОЛИБУТИЛАКРИЛАТА

При изучении термического распада полиакрилатов в присутствии $ZnCl_2$ мы обнаружили высокую активность малых добавок последнего в реакциях выделения спирта.

В отсутствие $ZnCl_2$ при 300° в вакууме полиметилакрилат (ПМА) и полибутилакрилат (ПБА) распадаются с образованием спирта, CO_2 , олигомерной фракции бутилена (для ПБА). В присутствии $ZnCl_2$ скорость распада полиакрилатов увеличивается, причем для ПМА значительно. В обоих случаях возрастает выход спирта и появляется водород (рисунок).

По современным представлениям [1, 2] полимеры акриловых эфиров распадаются по цепному радикальному механизму, включающему две стадии: 1) отрыв α -водородного атома акрилового звена радикалом; 2) реакция образовавшегося акрилового макрорадикала с соседним звеном с образованием алcoxильного радикала.

Мы полагаем, что высокая активность малых добавок $ZnCl_2$ объясняется последовательным участием одной молекулы $ZnCl_2$ в обеих стадиях: в первой роль $ZnCl_2$ сводится к увеличению подвижности α -водорода при образовании комплекса $ZnCl_2$ с акриловым звеном (об этом свидетельст-