

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  $2\pi$ . 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

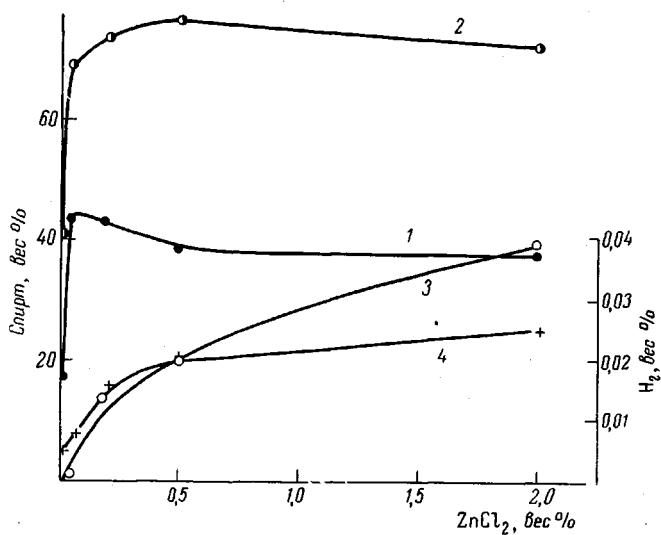
#### ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА НА ТЕРМОРАСПАД ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА И ПОЛИБУТИЛАКРИЛАТА

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  $300^\circ$  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).

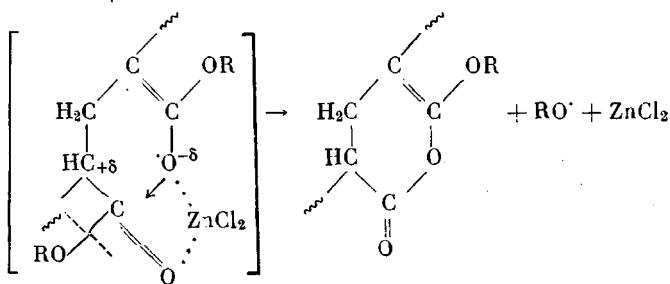
По современным представлениям [1, 2] полимеры акриловых эфиров распадаются по цепному радикальному механизму, включающему две стадии: 1) отрыв  $\alpha$ -водородного атома акрилового звена радикалом; 2) реакция образовавшегося акрилового макрорадикала с соседним звеном с образованием алcoxильного радикала.

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  $\alpha$ -водорода при образовании комплекса  $ZnCl_2$  с акриловым звеном (об этом свидетельст-



Зависимость количества спирта и водорода в летучих продуктах термораспада ПМА (1, 3) и ПВА (2, 4) от содержания хлористого цинка при  $300^\circ$ , 2 часа,  $10^{-4}$  мк:  
1 — метиловый спирт; 2 — н-бутиловый спирт; 3, 4 — водород

вует наличие молекулярного водорода в продуктах); во второй —  $ZnCl_2$  является компонентом переходного комплекса Камерона [1], способствующим его стабилизации



Л. С. Кочнева, Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Г. А. Разуваев

Поступило в редакцию  
19 I 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. G. Camerona, D. R. Kane, Makromolek. Chem., 113, 75, 1968.
2. N. Grassie, T. G. Speakman, T. J. Davis, J. Polymer Sci., 9, A-1, 931, 1971.

УДК 541.64 : 542.952

#### О ПЕРЕДАЧЕ АКТИВНОЙ ГРУППЫ КАРБАМОИЛЛАКТАМНЫМ АКТИВАТОРОМ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ ЛИНЕЙНОГО АМИДА

По факту выделения свободного анилина с выходом 37% в реакции полимеризации капролактама при  $170^\circ$  в присутствии равных количеств натрийкарбамоиллактама, фенилкарбамоиллактама и  $N,N'$ -диацетилгекс-