

# ОРИЕНТАЦИЯ ПОЛИЕНОВЫХ СЕГМЕНТОВ В ДЕГИДРАТИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

*Л. В. Смирнов, К. Р. Попов, В. И. Грачев*

В предыдущих работах [1–3] было сделано отнесение полос в электронных спектрах поглощения (ЭСП) частично дегидратированного поливинилового спирта (ПВС) к определенному числу сопряженных связей  $n$  в полиеновых участках цепи макромолекулы. Для двух наи-

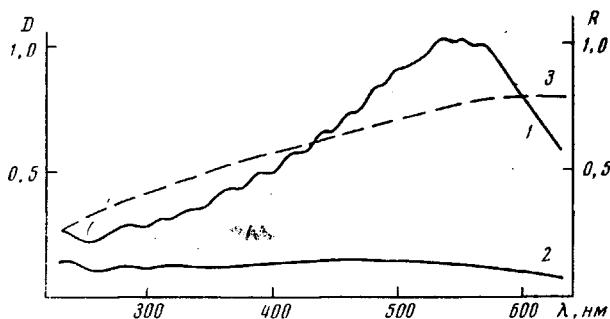


Рис. 1. ЭСП пленки ПВС в поляризованном свете и кривая дихроизма: 1 –  $D_{\parallel}$ ; 2 –  $D_{\perp}$ ; 3 –  $R$

более интенсивных колебательных максимумов этих полос, соответствующих колебательным переходам  $0 \rightarrow 0$  и  $0 \rightarrow 1$ , приведены их положения  $\lambda_0$  и  $\lambda_1$ .

| $n$                     | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |     |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\lambda_0, \text{ нм}$ | 234 | 286 | 325 | 358 | 388 | 412 | 437 | —   | —   | 463 | 484 | 503 |
| $\lambda_1, \text{ нм}$ | 234 | 274 | 310 | 342 | 368 | 390 | 416 | 440 | 463 | 484 | 503 | —   |

ЭСП в поляризованном свете (метод дихроизма) позволяет найти величину дихроизма  $R$  – слоя молекул, подвергнутых одноосной ориентации, по двум значениям оптической плотности для компонент поляризованного света параллельной оси ориентации  $D_{\parallel}$  и перпендикулярной к ней  $D_{\perp}$

$$R = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + D_{\perp}} \quad (1)$$

Величина дихроизма слоя зависит от степени ориентации, которая обычно характеризуется значением  $\cos^2 \theta$ , где  $\theta$  – средний угол, образуемый осью осциллятора с осью ориентации. Как было показано ранее [4], эта зависимость выражается формулой

$$R = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{\cos^2 \theta + 1} \quad (2)$$

$\pi$ -Электронные переходы, ответственные за полосы поглощения в ЭСП дегидратированного ПВС, поляризованы вдоль оси полиенового участка

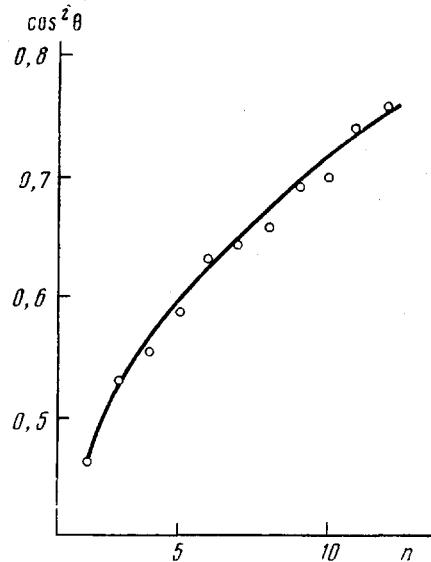


Рис. 2. Зависимость степени ориентации от числа сопряженных связей

(сегмента) цепи. В силу известных квантово-механических требований линейная система сопряженных связей является жесткой (палочкообразной) и, следовательно, в данном случае угол  $\theta$  есть средний угол, образуемый полиеновым сегментом с осью ориентации. Из уравнений (2) и (1) следует, что

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1+R}{3-R} = \frac{D_{\parallel}}{D_{\parallel} + D_{\perp}} \quad (3)$$

На рис. 1 приведены ЭСП в поляризованном свете для пленки ПВС, растяжение которой  $\gamma = l/l_0 = 4$ . Как видно из рис. 2, ориентация полиеновых сегментов в одном и том же образце, т. е., находящихся в тождественных условиях ориентационной вытяжки, растет с увеличением числа сопряженных связей в полиеновых сегментах цепи макромолекулы и может количественно оцениваться по значениям  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  (формула (3)), найденным экспериментально для максимумов полос ЭСП.

Институт текстильной и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
17 I 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Р. Попов, Л. В. Смирнов, Оптика и спектроскопия, 14, 787, 1963.
2. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, К. Р. Попов, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 94, 1967.
3. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, Н. П. Куликова, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 308, 1968.
4. Л. В. Смирнов, Оптика и спектроскопия, 3, 123, 1957.

---

УДК 541.64:547.553.1

#### СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАРИМИДОВ НА ОСНОВЕ 2,8-ДИАМИНОФЕНОКСАТИИНА

Т. И. Жукова, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон,  
М. И. Бессонов, Л. А. Лайус

В последнее время для синтеза термостойких полиаримидов начинают использовать гетероциклические диамины [1, 2]. Особенно широко они применяются для получения термостойких полiamидов. Так, недавно [3] описаны политерафтал- и изофталамиды, содержащие феноксатииновые звенья; на основе этих полимеров получены волокна, которые после 500 час. выдержки при 250° сохраняют 90% начальной прочности. В патентной литературе [4, 5] имеются указания на возможность применения для синтеза полиаримидов диаминов, содержащих феноксатииновый цикл. Поэтому получение полиаримидов, содержащих гетероциклическое звено феноксатиина, представляло несомненный интерес, так как следовало ожидать у таких полиаримидов повышенной термостабильности.

В данной работе описаны новые полиаримиды, полученные на основе 2,8-диаминофеноксатиина и восьми различных диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот. На их основе были получены пленки и изучены их некоторые физико-механические свойства и термическая стабильность.