

этой полосы было получено для образцов ПЭ, модифицированных в среде $\text{NOCl} + \text{HCl}$, что, очевидно, связано с подавлением реакции (4) хлористым водородом [10].

Таким образом, характерное окрашивание пленки, данные анализов на содержание N и Cl, а также появление соответствующих полос в ИК спектре подтверждают справедливость приведенной выше схемы для фотопререкции NOCl в матрице ПЭ.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
15 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Японск. пат. 17054, 1962.
2. Японск. пат. 19708, 1962.
3. Японск. пат. 27518, 1968.
4. Пат. ФРГ 1112296, 1968.
5. J. R. Morton, H. W. Wilcox, Inorgan. Synt., 4, 48, 1953.
6. Сб. Каталитические, фотохимические и электролитические реакции, под ред. Я. М. Варшавского, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 242.
7. M. A. Naylor, A. W. Anderson, J. Organ. Chem., 18, 115, 1953.
8. H. Miyama, K. Furuzawa, N. Harymiya, J. Ito, S. Wakamatsu, J. Phys. Chem., 73, 4345, 1969.
9. P. M. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., 6, 1763, 1964.
10. А. А. Артемьев, А. А. Стрельцова, Е. В. Генкина, К. С. Вульфсон, Химич. наука и пром-сть, 3, 629, 1958.
11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 349.
12. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971, стр. 115.

УДК 535.3 : 541.64

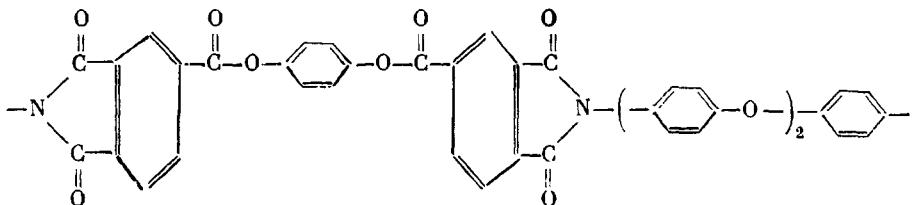
АНОМАЛЬНЫЙ ХОД ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОПУСКАНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА НЕКОТОРЫМИ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

А. В. Кенаров, А. В. Сидорович

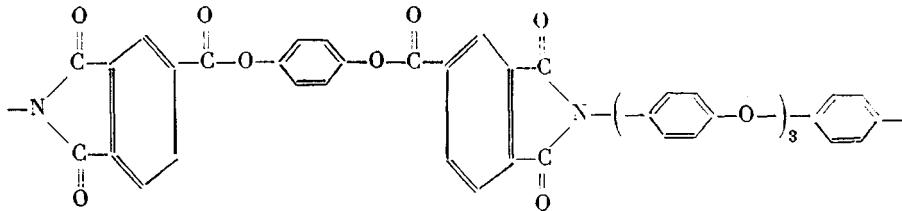
В последние годы для изучения надмолекулярной структуры полимеров находит широкое применение метод малоуглового рассеяния поляризованного света (МРПС) [1]. Большие информативные возможности МРПС были продемонстрированы работами школы Френкеля [2].

Нами изучено МРПС и светопропускание (при скрещенных поляроиздонах) ряда полимеров в интервале температур 20—300°.

Исследования проводили как на гибкоцепных полимерах (изотактический ПП со степенью изотактичности 97%, изотактический ПС с $M = 900\ 000$), так и на полимерах с ограниченной гибкостью: ПЭТФ с $M = 17\ 000$, полифенилоксид с $M = 40\ 000$ (ПФО), полиэфиримид ПЭИ-III (исходный)



и полиэфиримид ПЭИ-IV (исходный)



У этих двух групп полимеров были обнаружены различные температурные зависимости светопропускания. Полимеры первой группы имеют четко выраженные П-образные зависимости, одна из которых (для ПС)

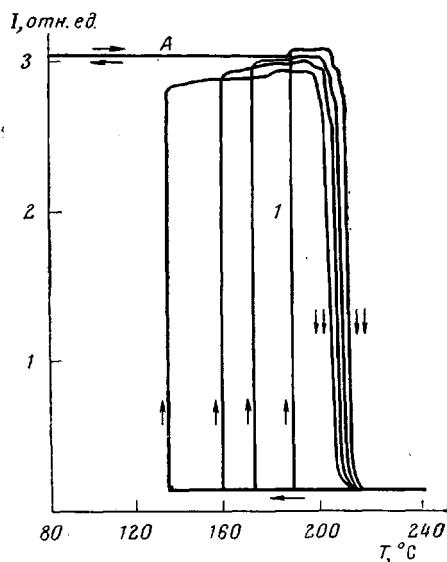


Рис. 1. Температурная зависимость ИИПС для изотактического ПС, кристаллизуемого из расплава (поляроиды скрещены)

приведена на рис. 1. По оси ординат отложена в относительных единицах интегральная интенсивность поляризованного света (ИИПС), прошедшего через образец при скрещенных поляроидах, по оси абсцисс — температура кристаллизации. При охлаждении расплава от температуры плавления до различных температур кристаллизации ($190, 175, 160, 138^\circ$) и выдержки при этих температурах в течение 1 часа наблюдается резкое возрастание до стационарной величины ИИПС. При нагревании закристаллизованного образца ИИПС меняется слабо, а в области плавления (наблюдаемые температуры плавления зависят от скорости нагревания кристаллического полимера) наблюдается резкое падение величины ИИПС до исходных значений. При сканировании по температуре в прямом и обратном направлениях от температуры кристаллизации (участок А кривой 1) интенсивность света практически не меняется.

Совершенно иная картина наблюдается у полимеров второй группы, содержащих в основной цепи фенильные ядра. На рис. 2 приведена температурная зависимость ИИПС для ПЭТФ. При охлаждении расплава ПЭТФ до 210° — температура изотермической кристаллизации (кривая 1) величина ИИПС, так же как и для ПП и ПС, резко увеличивается. Однако в отличие от ПП и ПС изменение температуры кристаллического ПЭТФ существенно меняет величину ИИПС. При температурах ниже температуры изотермической кристаллизации величина ИИПС значительно уменьшается вплоть до 35—25% от исходного (при температуре изотермической кристаллизации) значения. Такое уменьшение величины ИИПС не может быть вызвано только уменьшением прозрачности полимера, поскольку изотермическая кристаллизация считается законченной лишь по достижении величиной ИИПС стационарных значений. При последующем прогревании величина ИИПС вновь нарастает, достигая прежних значений (при температуре изотермической кристаллизации) и значительно превышая их (участок А кривой 1) при более высоких температурах. Примечательно, что увеличение ИИПС происходит вплоть до температур плавления. Аналогичный, но меньший по абсолютной величине эффект (кривая 2) наблюдается при изменении температуры кристаллического ПЭТФ,

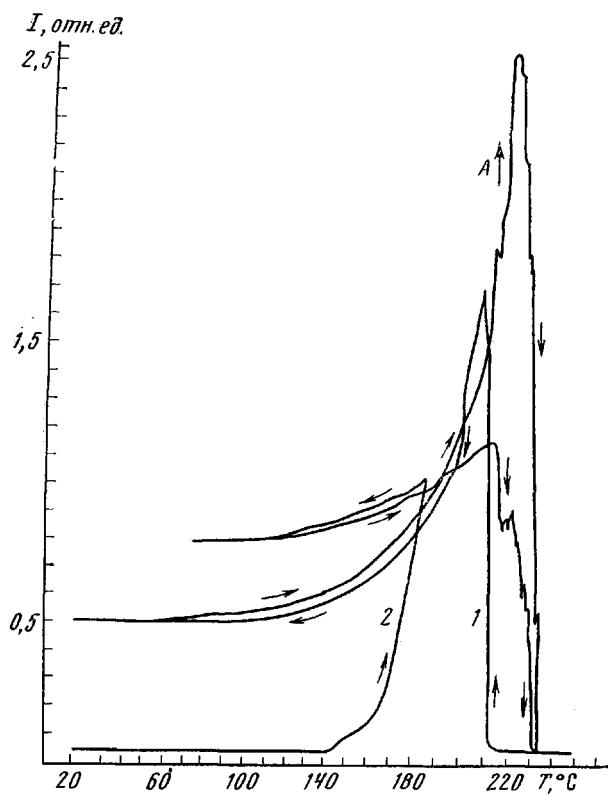


Рис. 2. Температурная зависимость ИИПС для ПЭТФ, кристаллизованного из расплава (1) и стеклообразного (2) (поляроиды скрещены)

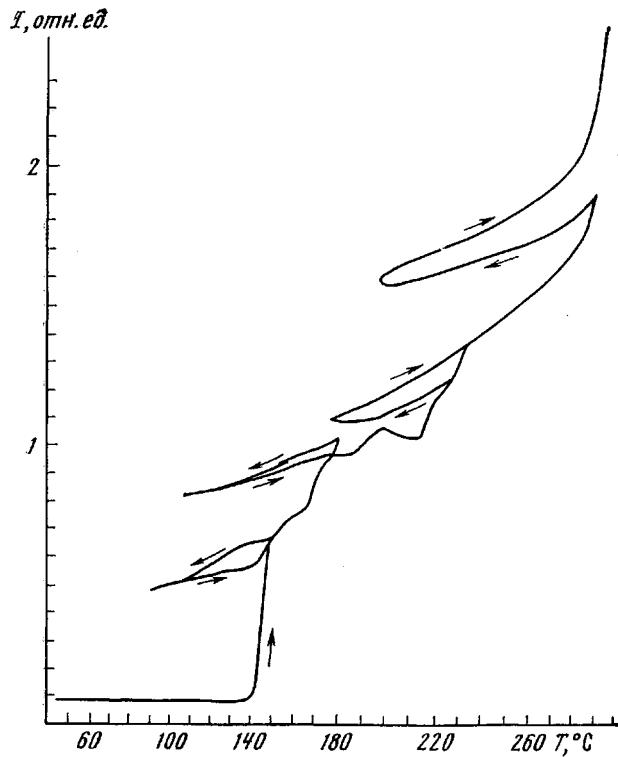


Рис. 3. Температурная зависимость ИИПС для полимера ПЗИ-III (поляроиды скрещены)

закристаллизованного из стеклообразного состояния (методика приготовления образцов приведена в работе [3]). Обнаруженная у ПЭТФ температурная зависимость ИИПС (при скрещенных поляроидах) носит обратимый и неоднократно воспроизводимый характер.

На рис. 3 приведена температурная зависимость ИИПС для полимера ПЭИ-III, также характерная для второй группы полимеров.

Очевидно, что резкое падение ИИПС в области температур плавления для ПП, ПС и ПЭТФ связано с плавлением кристаллитов, образующих сферолиты. Уменьшение ИИПС при охлаждении кристаллических ПЭТФ, ПФО, ПЭИ-III и ПЭИ-IV не может быть связано с плавлением сформировавшейся кристаллической структуры и указывает на существенные различия физических свойств этого класса полимеров по сравнению с гибкоценными полимерами, такими, как ПП и ПС. Можно предположить, что обнаруженный эффект обратимого изменения величины ИИПС связан с зависимостью двойного лучепреломления от температуры. Естественно, что окончательная интерпретация природы наблюдаемого эффекта станет возможной после проведения специальных дополнительных экспериментов.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Стейн, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1968, гл. 6.
2. Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 7.
3. А. В. Кенаров, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 1725, 1969.

УДК 539.3 : 541.64 : 535

ЭФФЕКТ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЛУЧЕННЫХ УФ-РАДИАЦИЕЙ

Н. Н. Ермоленко, Г. Н. Савастенко

Для целлюлозных материалов, подвергнутых действию УФ-излучения, наблюдается эффект последействия [1, 2], заключающийся в том, что при хранении в темноте облученной целлюлозы имеет место ее дальнейшая деградация, сопровождаемая некоторым уменьшением степени полимеризации. Конкретная интерпретация этого важного эффекта в настоящее время не может быть выполнена из-за отсутствия достаточных экспериментальных данных о нем и полноты сведений по фотохимии производных целлюлозы. Цель данной работы — получить некоторые новые данные о процессах последействия.

Был исследован фотохимический эффект последействия, наблюдающийся при хранении облученных УФ-радиацией производных целлюлозы, а также влияние на этот эффект структуры полимера и ряда введенных добавок. Изучали карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ — 1,6% COOH-групп), монокарбоксилцеллюлозу (МКЦ — 1,2% COOH-групп), их соли с металлами, дикарбоксилцеллюлозу (ДКЦ — 1,4—2,4% COOH-групп), содержащую карбонильные группы (0,8—0,7%), диальдегидцеллюлозу (ДАЦ). Образцы хранили на воздухе и в кислороде.

Облучение вели полным спектром ртутно-кварцевых ламп (интенсивность $I_1 = 2,1 \cdot 10^{17} \text{ нв}/\text{см}^2\text{сек}$, $I_2 = 0,4 \cdot 10^{16} \text{ нв}/\text{см}^2\text{сек}$, где $\text{нв}/\text{см}^2\text{сек}$ — количество квантов, падающих на 1 см^2 поверхности образца в 1 сек.).

Эффект последействия исследовали по изменению степени полимеризации (СП) облученных образцов при их хранении, а также методом молекулярной спектроскопии. Степень полимеризации определяли вискозиметрически при использовании растворителя целлюлозы — железовиннонатриевого комплекса [3, 4].