

Оказалось, что в условиях, в которых *транс*-ПК легко образует ДПК, *цикло*-ПК инертен. Увеличение концентрации катализатора в 5 раз по сравнению с указанной в табл. 1 за несколько часов приводит к образованию из *цикло*-ПК лишь следовых количеств ДПК, регистрируемых хроматографически. Результаты сополимеризации *цикло*- и *транс*-ПК (M_1) с бутилвиниловым эфиром (табл. 3) также указывают на существенно меньшую активность *цикло*-ПК. Это является результатом уменьшения эффекта p - π -сопряжения p -электронов азота с π -электронами связи $C=C$ из-за некoplanарности карбазольного ядра и плоскости связи $C=C$ [11].

Наконец, предварительно установлено, что фоточувствительность пленок олигомерного ППК несколько выше (на 15–40%), чем также олигомерного ПВК, полученного по методу [14]. Причем более высокая фоточувствительность проявляется и в несенсибилизированных и сенсибилизованных 2,4,7-триниитрофлуоренонон пленках.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
5 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Klöpffer, Kunststoffe, 61, 533, 1971.
2. В. Д. Филимонов, В. А. Анфиногенов, С. Г. Горбачев, Е. Е. Сироткина, II Всесоюзный симпозиум по органическому синтезу, Москва, 1976, стр. 25.
3. В. Д. Филимонов, С. Г. Горбачев, Е. Е. Сироткина, Высокомолек. соед., A20, 2726, 1978.
4. C. E. H. Wain, A. Ledwith, Yang Shin-lin, Chem. Ind. (London), 1965, 769.
5. A. Ф. Пожарский, Химия гетероциклич. соед., 1977, 723.
6. J. Pielichowski, J. Kyziol, Monatsh. Chem., 105, 1306, 1974.
7. F. Balkan, M. L. Heffernan, Austr. J. Chem., 26, 1501, 1973.
8. D. J. Williams, Macromolecules, 3, 602, 1970.
9. G. Heublein, E. Schütz, Z. Polymerforsch., 27, 122, 1976.
10. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966.
11. В. Д. Филимонов, В. А. Анфиногенов, Е. Е. Сироткина, Ж. органич. химии, 14, 2607, 1978.
12. T. Higashimura, K. Kawamura, T. Masuda, J. Polymer Sci., 10, A-1, 85, 1972.
13. T. Masuda, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2713, 1973.
14. Е. Е. Сироткина, В. Д. Филимонов, Н. А. Цехановская, Л. С. Сизова, Авт. свид 514853, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 19; пат. США 3987011, 1976.

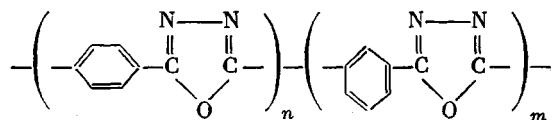
УДК 541.64:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ СОПОЛИМЕРА ПОЛИФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

Литовченко Г. Д., Комогорова Т. Н., Окромчедлидзе Н. П.
Раскина А. Б., Семенова А. С., Волохина А. В.,
Шаблыгин М. В.

Синтез, структуру и свойства различных полифенилен-1,3,4-оксадиазолов изучали в работах [1–7]. Проведенными исследованиями установлена зависимость структуры и свойств полимеров от их химического строения.

В этой связи представляют интерес исследования структурных изменений волокнообразующего сополимера, элементарное звено которого содержит остатки терефталевой (ТФК) и изофталевой (ИФК) кислот



где $n+m=100$ вес. %.

При соотношении *пара*- и *мета*-звеньев 70:30 имеет место увеличение сегментальной подвижности по сравнению с гомополимером на основе ТФК, что следует из данных по изменению величины сегмента Кона при

переходе от гомополимера (570 \AA) к сополимеру (290 \AA) [4]. Определенные из рентгенограмм под большими углами размер кристаллитов, диаметр фибрилл и соотношение плотностей аморфных и кристаллических участков у образцов волокон, полученных на основе сополимера, составляют 100, 46 и $\sim 0,7 \text{ \AA}$ соответственно и близки к этим параметрам ориентированных гибкоцепных полимеров [6].

Обычно предполагается, что в сополимере *пара*- и *мета*-звенья имеют статистическое чередование [6, 7]. Однако доказательства такого допущения отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось изучение характера распределения звеньев и нахождение способа определения состава сополимера методом ИК-спектроскопии.

Взятые для исследования сополимеры синтезировали одностадийной полигетерополиклизацией в растворе олеума; $[\eta] = 2,8-3,0 \text{ дL/g}$. В сополимерах соотношение *пара*- и *мета*-звеньев изменялось в пределах 100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70, 20 : 80, 0 : 100. Волокна получали осаждением растворов сополимера в водный раствор H_2SO_4 [7]. Ориентированные при пластификационном вытягивании волокна имели аморфную структуру [6]. Образцы волокон для получения ИК-спектров готовили путем измельчения, перетирания с бромистым калием и прессования в таблетки. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-10 в области $400-1800 \text{ cm}^{-1}$.

Известно, что ИК-спектры блок- и привитых сополимеров в первом приближении интерпретируются как суммарные спектры гомополимеров. Наблюдаемые отклонения от аддитивности в ИК-спектрах сополимеров объясняют изменением характера взаимодействия сопрягающихся разнородных группировок. В этом случае распределение повторяющихся звеньев должно носить статистический характер [8].

ИК-спектры исследуемого сополимера и гомополимеров на основе ТФК и ИФК приведены на рис. 1 (кривые 1, 2, 4, 6, 8). В спектрах обоих

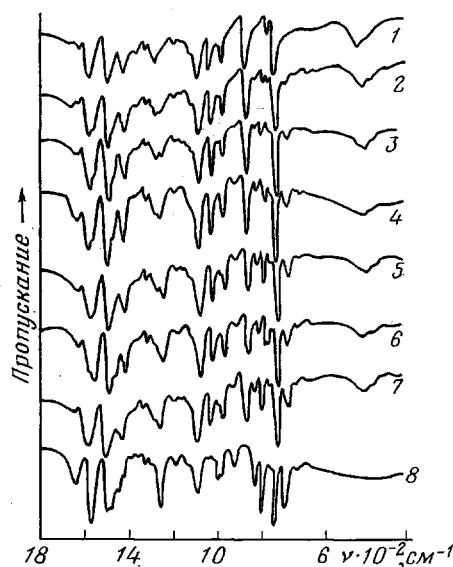


Рис. 1. ИК-спектры гомополимеров на основе ТФК (1), ИФК (8) и сополимеров при соотношениях *пара*- и *мета*-звеньев 90 : 10 (2), 70 : 30 (4), 50 : 50 (6), а также механических смесей гомополимеров ТФК и ИФК при соотношениях 90 : 10 (3), 70 : 30 (5), 50 : 50 (7)

гомополимеров, а также сополимера наблюдаются полосы поглощения $720, 1480, 1620 \text{ cm}^{-1}$, относящиеся к колебаниям фенильных колец; полосы 1545 и 1575 cm^{-1} отвечают колебаниям групп $-\text{C}=\text{N}-$ в цикле; полоса 1065 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям связей $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ в цикле; полоса 960 cm^{-1} обусловлена колебаниями оксациклического цикла [9].

Однако показанные на рис. 1 спектры сополимера (кривые 2, 4, 6) отличаются от спектров гомополимеров (кривые 1, 8) и механических смесей гомополимеров того же состава (кривые 3, 5, 7) по поглощению в области $400-1300 \text{ cm}^{-1}$, в которой находятся полосы деформационных колебаний полимерного скелета. Отклонение от аддитивности особенно отчетливо наблюдается из сравнения спектров сополимера состава 50 : 50 (кривая 6) и механической смеси гомополимеров ТФК и ИФК такого же состава (кривая 7). В спектре сополимера появляются полоса 665 cm^{-1} и дублет полос 770 и 780 cm^{-1} , отсутствующие как в спектрах механических смесей, так и в спектрах гомополимеров. Кроме того, в спектре сополимера нет полос 745 и 1270 cm^{-1} , имеющиеся в спектрах гомополимера ТФК и в механической смеси гомополимеров. Обнаружены

раках механических смесей, так и в спектрах гомополимеров. Кроме того, в спектре сополимера нет полос 745 и 1270 cm^{-1} , имеющиеся в спектрах гомополимера ТФК и в механической смеси гомополимеров. Обнаружены

ное отклонение от аддитивности в спектрах сополимера, очевидно, можно объяснить статистическим распределением звеньев в макромолекулах. Максимальное отклонение от аддитивности при соотношении звеньев 50 : 50 обусловлено регулярным чередованием звеньев *пара*- и *мета*-структур. По мере увеличения содержания *пара*-звеньев до 10% (и наоборот) спектры сополимеров приближаются к аддитивному спектру гомополимеров (кривые 2, 3), что связано с появлением в цепях фрагментов блочного строения.

Отмеченный факт статистического чередования *пара*- и *мета*-звеньев представляет большой интерес, поскольку в процессе синтеза сополимера одностадийной полигетероциклизацией в олеуме реакционные способности *пара*- и *мета*-мономеров (ТФК и ИФК) существенно отличаются [10]. По-видимому, статистическое распределение *пара*- и *мета*-фениленовых звеньев в макромолекулах полифенилен-1,3,4-оксадиазолов обусловлено реакциями перераспределения цепей (типа реакций переамидирования в случае полiamидов или переэтерификации для полиэфиров).

Изучение изменения оптических плотностей полос D от состава сополимера показало линейную зависимость величины D полосы 855 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям *пара*-замещенного фенильного кольца, и постоянство величины D полосы 720 см^{-1} , наблюдаемой в спектрах гомополимеров на основе ТФК и ИФК, от состава сополимера. На этом основании по механическим смесям гомополимеров на основе ТФК и ИФК известного состава была построена градуировочная кривая, устанавливающая связь отношения D_{855}/D_{720} от содержания в смеси гомополимера ТФК (рис. 2). Здесь полоса 855 см^{-1} взята в качестве аналитической, а полоса 720 см^{-1} использована в качестве внутреннего стандарта.

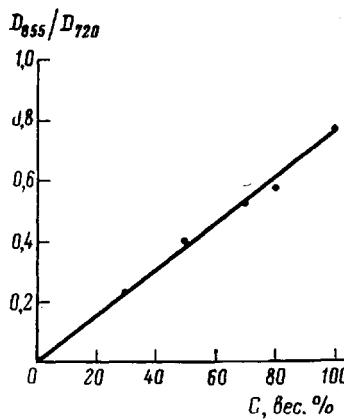


Рис. 2

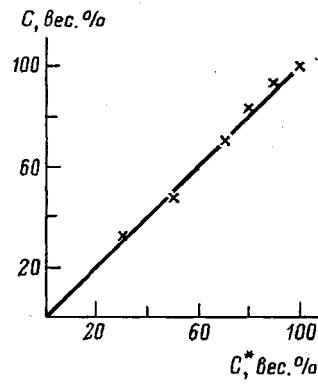


Рис. 3

Рис. 2. Градуировочная кривая для определения состава сополимера (C – содержание гомополимера на основе ТФК в механических смесях гомополимеров ТФК и ИФК)

Рис. 3. Зависимость между количеством взятого для синтеза мономера ТФК (C^*) и содержанием *пара*-звеньев в сополимере C

Зависимость, представленную на рис. 2, использовали для определения по найденным величинам отношений D_{855}/D_{720} состава синтезируемого сополимера с относительной ошибкой $\pm 5\%$. Как видно из рис. 3, определенные составы сополимера удовлетворительно совпадают с расчетными значениями, полученными исходя из мольных соотношений, взятых для синтеза мономеров.

Таким образом, найденные отличия в ИК-спектрах сополимера полифенилен-1,3,4-оксадиазола и механических смесей гомополимеров на основе ТФК и ИФК того же состава указывают на статистическое распре-

деление *пара* и *мета*-фениленовых звеньев в сополимере, а установленная линейная зависимость между величиной отношения D_{855}/D_{720} и содержанием гомополимера ТФК в механической смеси гомополимеров может быть использована для количественного определения состава сополимера.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
11 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A9, 8791, 1967.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
3. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. В. Виноградова, М. С. Гергая, Д. Р. Тур, Химия гетероциклич. соед., 1971, № 11, 1457.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.
5. А. В. Волохина, И. Ф. Худошев, Б. А. Батикьян, А. С. Семенова, Р. С. Иванова, Ю. А. Толкачев, Е. П. Краснов, Химич. волокна, 1975, № 5, 14.
6. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, В. Н. Кузьмин, А. С. Семенова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., A17, 2080, 1975.
7. А. С. Семенова, Н. П. Окромчедлидзе, А. Б. Раскина, А. В. Волохина, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 4, 25, 1974.
8. И. Дегант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976.
9. Г. Д. Лиговченко, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., B11, 463, 1969.
10. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, З. О. Вирпша, А. П. Травникова, В. Е. Шеина, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A12, 135, 1970.

УДК 541(64+183)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УСИЛЕНИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ АДГЕЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ

Гуль В. Е., Задоя М. А., Басин В. Е.

Одной из важнейших характеристик, определяющих стабильность эксплуатационных показателей многослойных материалов, является прочность связи между слоями. Нередко наиболее слабым местом системы являются граничные слои адгезионного соединения [1].

Присутствие низкомолекулярных веществ, особенно мономеров, может существенно повлиять на адгезионную прочность многослойных материалов [2]. Так, например, в полиамидах всегда содержится некоторое количество мономера [3], достигающее у поликарбонатной пленки 10–14 %. Мономер ε -капролактам, обычно распределенный в аморфных областях поликарбоната, с течением времени может мигрировать из объема пленки на ее поверхность, образуя хорошо ограниченные пластинчатые кристаллы [4].

При использовании поликарбоната в качестве одного из составляющих компонентов комбинированных материалов было обнаружено, что ε -капролактам оказывает влияние на величину адгезионной прочности [4–6]. При изготовлении резинотканевых материалов наличие мономера на поверхности поликарбонатной пленки [4] или полиамидного корда [5] привело к уменьшению адгезионной прочности их соединения с каучуковыми адгезивами. Причиной этого послужило либо ухудшение контакта между поликарбонатной пленкой и каучуковым адгезивом за счет накопления ε -капролактама на границе раздела [4], либо понижение активности адгезива за счет растворения в нем капролактама и блокирования функциональных групп [5]. Удаление мономера с поверхности пленки или волокна приводило к значительному возрастанию адгезионной проч-