

гии активации, рассчитанная по индукционному периоду, определенному по кинетическим кривым поглощения кислорода, составляет 115 кДж/моль, по степени изменения деформационных свойств 112 кДж/моль, по изменению прочностных характеристик 133 кДж/моль.

Наличие аррениусовой зависимости между величиной индукционного периода и температурой старения дает возможность провести графический расчет сроков эксплуатации или хранения исследуемого материала путем экстраполяции этой зависимости в область более низких температур, соответствующих усредненным температурным условиям хранения или эксплуатации.

Полученные данные свидетельствуют о том, что параметром, наиболее чувствительным к процессам старения, является величина разрывных удлинений. Так, экстраполяцией температурной зависимости изменения этого показателя на среднюю температуру хранения установлено, что снижение величины разрывного удлинения пленки ПК-4 на 20% должно произойти через 5,2 года хранения материала при температуре 293 К. Результаты проведенных натурных испытаний подтвердили полученные расчеты: после 5 лет хранения в лабораторных условиях ( $T_{xp}=295$  К) величина разрывных удлинений снизилась на 20–22 %.

Величина определенного по поглощению кислорода индукционного периода окисления пленки ПК-4 при температуре 293° достаточна велика и составляет 42 года, что свидетельствует о преимущественном протекании в этих условиях процессов структурных превращений (вызывающих изменения физико-механических свойств) и медленном протекании окислительных процессов. Это подтверждается также некоторым увеличением прочности материала в результате пятилетнего хранения его в лабораторных и складских условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 24.
2. Kelleher R. G. J. Appl. Polymer Sci., 1966, B, 10, S. 843.
3. Левантовская И. И., Язиковская М. П., Доброхотова М. К., Коварская Б. М., Власова К. Н. Пласт. массы, 1963, № 3, с. 19.
4. Михайлов Н. В., Ефремов В. Я., Лисицын А. П. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 8, с. 586.
5. O. Faserforsch. und Textiltech., 1968, B, 19, № 6, S. 285.
6. Фомина Л. Л., Михальцева Т. В. Пласт. массы, 1970, № 9, с. 55.

Поступила в редакцию  
25.XII.1980

УДК 541.64:539.2

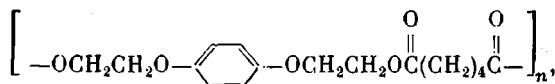
#### О ВЗАИМОСВЯЗИ ПОЛИМОРФИЗМА ПОЛИ-1,4-бис-( $\beta$ -ГИДРОКСИЭТОКСИ) ФЕНИЛЕНАДИПАТА И СТРУКТУРЫ 1,4-бис-( $\beta$ -ГИДРОКСИЭТОКСИ)ФЕНИЛЕНА

*Маклаков Л. И., Вылегжанина Н. Н.*

Для изучения явления полиморфизма и его связи с конформационными изменениями в молекуле поли-1,4-бис-( $\beta$ -гидроксиэтокси)фениленадипата (ПФА) были проведены полный анализ колебаний одного из его исходных соединений 1,4-бис-( $\beta$ -гидроксиэтокси)фенилена (*n*-диола) и расчет нормальных колебаний фрагмента ПФА, включающего гликольный участок. Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот колебаний

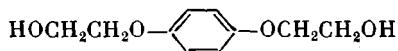
в области  $800-1000 \text{ см}^{-1}$  приводит к заключению, что в *n*-диоле в кристаллическом состоянии молекулы упаковываются в виде смеси *транс*- и *гош*-конформеров гликольного участка, тогда как при образовании кристаллической решетки полимера в  $\alpha$ -форме выделяются *транс*-, в  $\beta$ -форме *гош*-конформации этого участка. Отсюда следует, что полиморфизм ПФА, связанный с изменением конформации, был в определенной форме предопределен набором конформаций, существующим в одном из исходных соединений — *n*-диоле.

Известно, что молекулы полиэфиров, содержащие группы  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , способны к конформационным превращениям за счет внутреннего вращения вокруг связи С—С, что обусловливает явление полиморфизма в таких полимерах [1]. В частности, обнаруженное явление диморфизма в ПФА



согласно данным ИК-спектроскопии, связано с изменением конформации молекулы из-за поворота вокруг связи С—С гликольного участка [2]. Такой вывод основан на изменении деформационных колебаний группы  $(\text{CH}_2)_2$  при переходе от одной кристаллической модификации к другой. Особенно чувствительными к изменению конформации гликольного участка оказались частоты маятниковых колебаний групп  $\text{CH}_2$ .

Для более глубокого изучения явления полиморфизма и его связи с конформационными изменениями в молекуле ПФА были проведены полный анализ колебаний одного из его исходных соединений — *n*-диола

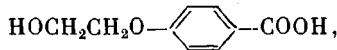


и расчет нормальных колебаний ПФА.

*n*-Диол является кристаллическим веществом, существующим в одной кристаллической модификации. Расчет его нормальных колебаний для случая плоского скелета молекулы, обладающей центром симметрии, когда участки  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  имеют *транс*-конформацию, в целом дал неплохое согласие с экспериментальными значениями частот [3]. Однако ряд частот ИК-спектра и спектра комбинационного рассеяния остался неинтерпретированным. Особенno это касается области  $800-1000 \text{ см}^{-1}$ . Согласно расчёту, в этой области лежат две частоты:  $909 \text{ см}^{-1}$  (маятниковые группы  $\text{CH}_2$ , относящиеся к типам симметрии  $A_u$  и  $B_g$ ) и  $962 \text{ см}^{-1}$  (смешанные  $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})$  и деформационные группы  $\text{CH}_2$ , относящиеся по симметрии к  $A_g$  и  $B_u$ ). Однако в ИК-спектре наблюдали три частоты  $900$ ,  $930$  и  $950 \text{ см}^{-1}$ ; в спектре комбинационного рассеяния  $897$ ,  $921$  и  $939 \text{ см}^{-1}$ .

Поскольку расчет *транс*-конформации *n*-диола не смог объяснить наблюдавшиеся колебательные спектры даже по количеству частот, был проведен расчет нормальных колебаний *n*-диола в предположении, что гликольные участки находятся в *гош*-форме с сохранением центра симметрии. В изучаемой области расчет дал четыре частоты:  $883$ ,  $886$ ,  $924$  и  $930 \text{ см}^{-1}$ .

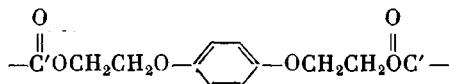
Объяснить экспериментальные результаты на основе расчетных данных можно, предположив, что молекулы *n*-диола упакованы в кристалле таким образом, что реализуются как *транс*-, так и *гош*-конформеры гликольного участка. Такой вывод подтверждается данными работы Ишибаши [4], где рассмотрен полиморфизм *n*- $\beta$ -оксиэтоксибензойной кислоты



близкой по строению к *n*-диолу. Автор пришел к заключению, что в одной модификации реализуется *транс*-конформер, а в другой — смесь *транс*- и *гош*-конформаций группы  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ .

Предположение о смеси конформеров в кристалле *n*-диола позволяет интерпретировать его колебательные спектры (таблица). Кроме того, если считать, что в расплаве *n*-диола присутствует лишь *гош*-форма, можно объяснить и спектр расплава, где наблюдали две широкие полосы 900 и 922  $\text{см}^{-1}$ .

Чтобы установить конформацию гликольного участка молекулы ПФА в различных кристаллических модификациях, была сделана попытка провести анализ ее нормальных колебаний. Поскольку расчет частот всей полимерной молекулы приводит к очень большому порядку векового уравнения, был взят лишь фрагмент



Известно, что конформация группы  $(\text{CH}_2)_4$  в ПФА при полиморфном переходе не меняется [5]. Поэтому интерес представляет только изучение колебаний  $-\text{OC}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , и выбор такого фрагмента должен удовлетворять поставленной задаче.

Расчет нормальных колебаний фрагмента ПФА, включающего гликольный участок, проводили, как и в случае *n*-диола, для двух конформаций группы  $-\text{OC}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O}-$ : *транс*- и *гош*. Расчет был выполнен по валентно-силовой схеме с использованием программ, приведенных в работе [6]. Геометрические параметры были выбраны следующие:  $S_{\text{oc}}=1,35 \text{ \AA}$ ;  $S_{\text{c}'-\text{o}}=1,22 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{COC}'=113^\circ$ ;  $\angle (\text{OC}'=\text{O})=125^\circ$ . Остальные параметры аналогичны указанным в работе [3]. Величины силовых постоянных были использованы следующие:  $K_{\text{oc}}=4,017 \text{ мдн}/\text{\AA}$ ;  $K_{\text{c}'-\text{o}}=11,2 \text{ мдн}/\text{\AA}$ ;  $K_{\text{co}, \text{oc}'}=-0,768 \text{ мдн}/\text{рад}$ ;  $K_{\text{oc}', \text{c}'-\text{o}}=1,400 \text{ мдн}/\text{рад}$ . Остальные силовые постоянные были выбраны по аналогии с молекулой *n*-диола. Отнесение рассчитанных частот к определенным видам колебаний проводили на основе анализа распределения потенциальной энергии; методика расчета указана в работе [7].

Согласно расчету, для *транс*-изомера в области 800–1000  $\text{см}^{-1}$  имеются две частоты: 909  $\text{см}^{-1}$  (маятниковые колебания групп  $\text{CH}_2$ , относящиеся к  $A_u$  и  $B_g$  типам симметрии) и 931  $\text{см}^{-1}$  (смешанные  $\nu(\text{CO})$  и деформационные группы  $\text{CH}_2$ , тип симметрии которых  $A_g$  и  $B_u$ ). Для *гош*-изомера в этой области получаются четыре частоты: 924( $A_u$ ), 932( $A_g$ ), 956( $A_u$ ), 958( $A_g$ )  $\text{см}^{-1}$ . Из них частоты 924 и 956  $\text{см}^{-1}$  могут быть активны в ИК-спектре, а 932 и 958  $\text{см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния.

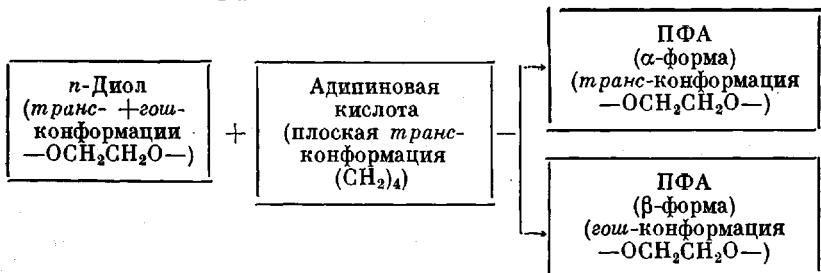
Сравнение частот колебаний *n*-диола, фрагмента ПФА и самого ПФА приводит к интересным выводам, касающимся полиморфизма этого поли-

#### Экспериментальные и рассчитанные частоты в области 800–1000 $\text{см}^{-1}$

<i>n</i> -Диол				Фрагмент ПФА				ПФА	
<i>транс</i> -	<i>гош</i> -	криSTALLиЧеский	рас-плав	<i>транс</i> -	<i>гош</i> -	$\alpha$	$\beta$		
		ИК	КР *			ИК	ИК		
вычислено		найдено		вычислено		найдено			
—	883( $A_u$ )	900	—	—	—	—	—	—	—
—	886( $A_g$ )	—	897	—	—	—	—	—	—
909( $A_u, B_g$ )	—	—	921	—	909( $A_u, B_g$ )	—	—	902	—
—	924( $A_u$ )	930	—	922	—	924( $A_u$ )	—	—	927
—	—	—	—	—	—	932( $A_g$ )	—	—	—
—	930( $A_g$ )	—	—	939	931( $A_g, B_u$ )	956( $A_u$ )	943	943	—
962( $A_g, B_u$ )	—	950	—	—	—	958( $A_g$ )	—	—	—

\* КР — комбинационное рассеяние.

мера. ПФА, существующий в кристаллическом состоянии в двух полимерных модификациях, проявляет в области 800—1000 см<sup>-1</sup> по две полосы: 902 и 943 см<sup>-1</sup> ( $\alpha$ -форма) и 927 и 943 см<sup>-1</sup> ( $\beta$ -форма) (таблица). Это позволяет говорить о том, что в  $\alpha$ -форме реализуется только один из конформеров гликольного участка (*транс*-изомер), в  $\beta$ -форме — другой (*гош*-изомер). Отсюда следует, что полиморфизм ПФА, связанный с изменением конформации, был в определенной степени предопределен набором конформаций, существующим в одном из исходных соединений — *n*-диоле. Учитывая, что группа (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> всегда упаковывается в кристалле в плоской *транс*-конформации [5], можно предложить следующую схему, объясняющую полиморфизм ПФА:



Таким образом, образование кристаллической решетки полимера приводит к тому, что в  $\alpha$ -форме выделяется *транс*-, в  $\beta$ -форме *гош*-конформации гликольного участка, тогда как в *n*-диоле в кристаллическую решетку упаковывается смесь конформеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Маклаков Л. И., Коваленко В. И., Анухтина Н. П., Синайский А. Г. В кн.: Спектроскопия полимеров. Киев: Наукова думка, 1968, с. 23.
- Маклаков Л. И., Коваленко В. И., Синайский А. Г. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 3, с. 614.
- Вылегжанина Н. Н., Маклаков Л. И., Алексеев В. В. Рукопись деп. в ВИНИТИ, М., Деп. № 2476-80.
- Ishibashi M. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 2, p. 3665.
- Chapman D. J. Chem. Soc., 1957, № 11, p. 4489.
- Грибов Л. А., Дементьев В. А., Смирнов В. Н. Рукопись деп. в ВИНИТИ, М., Деп. № 1055-74.
- Schachtschneider J. H., Snyder R. G. Spectrochim. Acta, 1965, v. 21, № 8, p. 1527.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
27.XII.1980

УДК 541.64:546.33

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ХЛОРБЕНЗОЛОВ С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Бугун Т. Г.,  
Воронков М. Г.

Полиариленсульфиды, получаемые при взаимодействии хлорбензолов с сульфидами натрия, обладают повышенной термостойкостью, высокими механическими и диэлектрическими характеристиками, устойчивостью к воздействию агрессивных сред и другими ценными техническими свойствами. Так, полифениленсульфид марки «Рутон», получаемый в промышленности поликонденсацией *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия, находит все более широкое применение в качестве силового конструкционного пластика — материала для антикоррозийных покрытий и электроизоля-