

При учете оценки всех членов в уравнении (5)  $\overline{\cos^2 \varphi_{cz}}$  выражается следующим образом:

$$\cos^2 \varphi_{cz} = 1 + \frac{e^{-2\sigma_{100}^2} + e^{-2\sigma_{010}^2} - 2}{2 \sin^2 \gamma},$$

где  $\sigma_{100}$  и  $\sigma_{010}$  дисперсии распределений интенсивностей рентгеновского рассеяния отражений от плоскостей [100] и [010] соответственно.

Для нахождения разориентации кристаллитов относительно оси волокон используют дифрактограммы азимутальных разверток ( $I(\beta)$ ) от плоскостей [100] и [010] ( $I(\beta)$  — зависимость интенсивности отраженного рентгеновского излучения от угла поворота волоконного образца относительно оси, совпадающей с первичным пучком). Углы  $\beta$  преобразуют в углы  $\varphi$  (угол между плоскостью отражения и осью волокна) посредством соотношения Поляни  $\cos \varphi = \cos \beta \cos \theta$ .

Ориентационный параметр  $\cos^2 \varphi_{cz}$  можно вычислять по формуле (5) с использованием выражений (2) и (3). Но для этого каждый раз необходимо проводить численное интегрирование (например, методом Симпсона). Однако если дифракционные кривые аппроксимируются гауссовыми, для расчетов может быть использована формула (6), для чего дисперсии ( $\sigma$ ) определяются из экспериментальных кривых (рисунок) как полуширины на 0,6 высоты рефлекса.

Данное решение было использовано для исследований влияния условий формирования и вытягивания на структуру ПЭТФ-волокна на отдельных стадиях технологического процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Деанкин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, 123.
2. Dumbleton J. H., Bowles B. B. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 6, p. 951.
3. Daubeny R. P., Bunn C. W., Brown C. W. Proc. Roy. Soc. A, 1954, v. 226, p. 531.

Могилевское производственное объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
16.III.1986

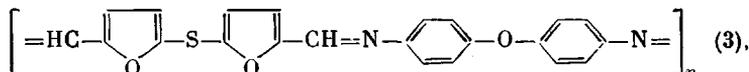
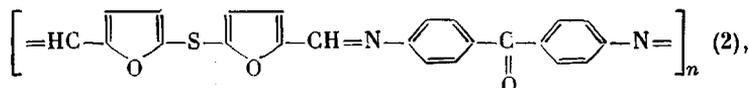
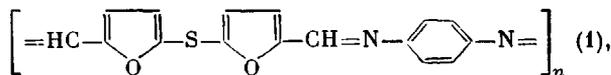
УДК 541.64:547.724.1

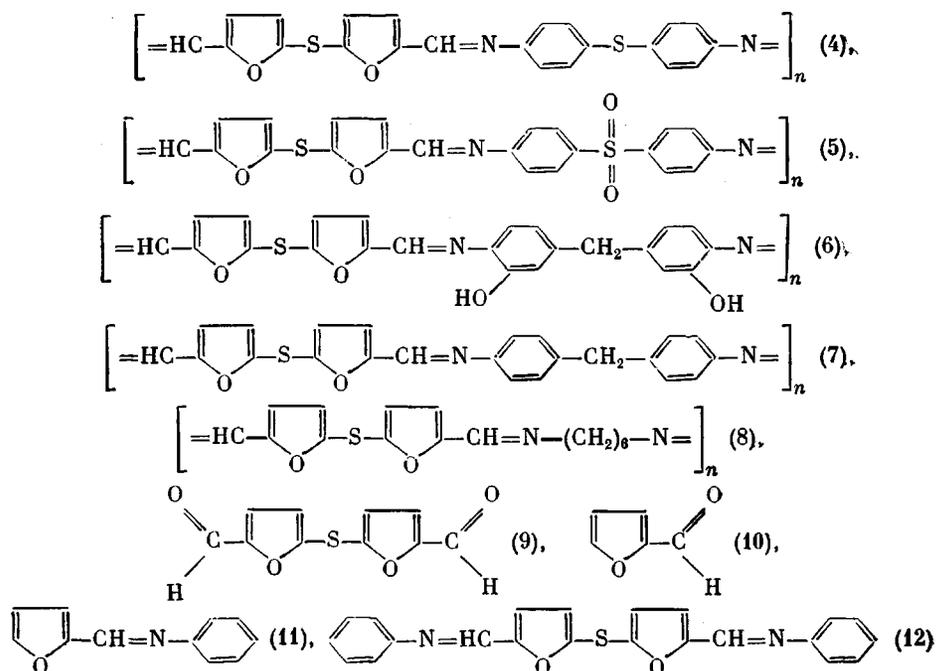
## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФУРФУРОЛ

Биттирова Ф. А., Мокаева К. З., Микитаев А. К.

За последние 25 лет были синтезированы различные гетероциклические шиффовые основания (ШО). В некоторых из этих работ исследовали образование комплексов ШО с металлами, другие посвящены изучению кинетики гидролиза ШО [1]. Однако известно очень мало работ, касающихся спектrophотометрических исследований ШО. Нет также работ по спектrophотометрическим исследованиям полишиффовых оснований (ПШО), полученных на основе фурфурола и ароматических диаминов различного строения.

Цель настоящей работы — изучение электронных спектров ПШО, синтезированных ранее [2]. Формулы исследованных соединений и их обозначения приведены ниже.





Электронные спектры регистрировали на приборе «Specord UV-VIS». При этом использовали растворы с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л в серной и муравьиной кислотах. Толщина поглощающего слоя 0,1 см. Спектры снимали сразу после приготовления растворов для уменьшения гидролиза.

Спектры поглощения протонированной формы ПШО значительно отличаются от спектров поглощения непротонированной формы. При протонировании неподеленная пара электронов атома азота выключается из

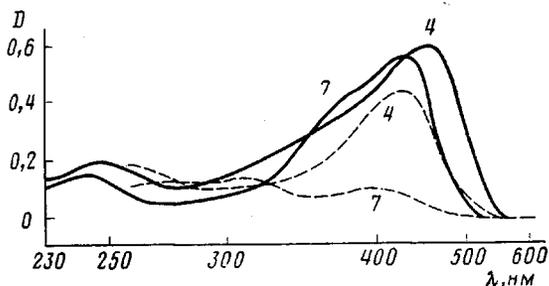


Рис. 1. Электронные спектры ПШО в серной (сплошные кривые) и муравьиной кислотах (штриховые). Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам соединений

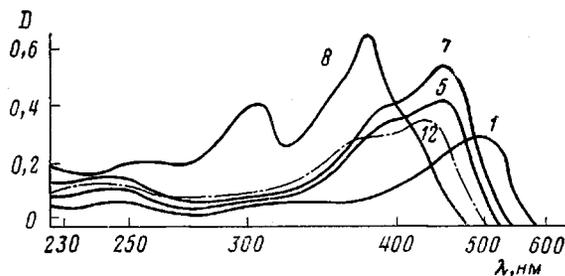


Рис. 2. Электронные спектры ПШО в серной кислоте

**Данные УФ-спектров гетероциклических полишиффовых оснований  
в муравьиной и серной кислотах**

Обра- зец, №	λ	ε·10 <sup>5</sup>						
	I		II		III		IV	
<b>Муравьиная кислота</b>								
1	435	0,06	—	—	—	—	275	0,12
2	440	0,06	—	—	—	—	265	0,24
3	435	0,46	—	—	—	—	260	0,18
4	440	0,44	—	—	—	—	270	0,20
5	435	0,22	—	—	—	—	268	0,01
6	435	0,26	—	—	—	—	265	0,08
7	420	0,10	—	—	312	0,14	275	0,12
8	350	0,26	—	—	300	0,18	295	0,16
9	—	—	—	—	312	0,02	275	0,01
10	—	—	—	—	278	—	—	—
11	358	0,64	—	—	—	—	248	0,30
12	418	0,30	360	0,24	300	0,01	250	0,01

**Серная кислота**

1	500	0,30	—	—	—	—	250	0,06
2	510	0,20	(355)	0,14	—	—	(200)	0,14
3	460	0,32	(400)	0,22	—	—	250	0,18
4	488	0,58	(375)	0,36	—	—	255	0,20
5	440	0,42	(398)	0,34	—	—	245	0,12
6	450	0,64	(400)	0,52	—	—	—	—
7	450	0,54	(400)	0,44	300	0,06	250	0,16
8	380	0,66	(350)	0,46	300	0,42	258	0,20
9	422	0,12	(350) и (380)	0,04	300	0,06	265	0,02
10	—	—	—	—	318	—	255	—
11	445	0,18	(365)	0,72	—	—	250-245	0,26
12	430	0,36	(380)	0,30	300	0,08	245	0,14

*Примечание.* λ<sub>макс</sub> и ε<sub>макс</sub> выражены в нм и в л/моль·см соответственно. Величины в скобках отвечают скорее выступу, чем максимуму поглощения.

π-системы шиффова основания, молекула приобретает плоскую конфигурацию, и электронные переходы в π-системе такой молекулы в спектре характеризуются длинноволновым максимумом поглощения [3]. Спектры поглощения изученных нами ПШО также характеризуются длинноволновым максимумом поглощения. Результаты измерений в серной и муравьиной кислотах приведены в таблице. Видно (область поглощения I), что при переходе от муравьиной кислоты к серной для всех ПШО максимум полосы смещается в более длинноволновую область (рис. 1). Эта область поглощения соответствует π-π\*-переходу всей молекулы [4], который начинается от PhN-фрагмента. В серной кислоте (таблица, область поглощения I) в ряду молекул, содержащих группы —C(=O)—, —N(=O)—, —S(=O)—,

—O—, —CH<sub>2</sub>—, —S(=O)<sub>2</sub>—, —(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—, наблюдается уменьшение смещения мак-

симула полосы поглощения относительно молекулы 12, а молекула 8 относительно 12 характеризуется гипсохромным сдвигом (рис. 2). Как и описано в литературе [5], такие группы, как —CH<sub>2</sub>—, —(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—, прерывают сопряжение, чем и объясняется уменьшение смещения максимума полосы поглощения в молекулах, содержащих эти группы, а в молекуле 5, возможно, на сопряжение влияют стерические препятствия. В муравьиной кислоте (таблица, область поглощения I) наблюдается при-

мерно такая же картина, но менее четкая, вероятно из-за слабой протонирующей способности данной кислоты.

Область поглощения II (таблица) проявляется как небольшой выступ к  $\lambda_{\text{макс}}$  I; в муравьиной кислоте указанная область отсутствует. Возможно, что область поглощения II возникает как следствие специфического влияния растворителя, т. е. в серной кислоте происходит частичная протонизация неподеленной пары электронов атома кислорода фуранового кольца, которая отсутствует в муравьиной кислоте.

Фурфурол в  $\text{H}_2\text{O}$  характеризуется  $\lambda_{\text{макс}}=278$  нм,  $\epsilon_{\text{макс}}=15\,000$  [6], поэтому линии в области III соответствуют, вероятно, локальному возбуждению фуранового кольца.

Область поглощения IV (таблица) относится к линиям переходных зарядов [1]. Линия переходного заряда всех молекул как в серной, так и в муравьиной кислоте характеризуется батохромным сдвигом относительно молекулы 12.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Saeed A. A. H., Othmah S. A. W., Jhalil K. A. Al., Atto A. T. // *Canad. J. Spectr.* 1981. V. 76. № 2. P. 38.
2. Микитаев А. К., Коршаков В. В., Мокаева К. З., Мусаева Э. Б., Шихалиева С. А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1985. Т. 27. № 9. С. 661.
3. Василенко Н. А., Нурмухаметов Р. Н., Белайц И. Л., Праведников А. И. // *Высокомолек. соед. А.* 1975. Т. 17. № 8. С. 1741.
4. Ashraf M., El-Bayoumi, El-Aasser M., Abdel-Halim F. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 93. № 10. P. 589.
5. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция органических соединений. М., 1971.
6. Rao Ч. И. Р. Электронные спектры в химии. М., 1964. С. 95.

Институт высокомолекулярных соединений  
при Кабардино-Балкарском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
27.III.1986

УДК 541.64:542.944

### ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ХЛОРИРОВАНИЯ

Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Панчешникова Р. Б.,  
Антонова Е. Д.

Скорость элиминирования  $\text{HCl}$  при деструкции галоидсодержащих полимеров определяется строением макромолекул и в первую очередь присутствием и распределением разнородных, в том числе и лабильных, звеньев в макромолекулах. Однако если, например, доли триад  $\text{BX}$  с различным окружением легко поддаются расчету в случае сополимеров  $\text{BX}$  в соответствии со значениями констант сополимеризации и составом сополимерного продукта [1], то для хлорированного ПЭ (ХПЭ) такой подход неприемлем. В связи с этим необходимо прежде всего знать характер распределения хлора по макроцепи ХПЭ, природу и содержание разнородных группировок и сопоставить кинетику термодеструкции с особенностями микроструктуры полимера.

Для получения ХПЭ использовали образцы ПЭНП (ГОСТ 16337-77) с  $M=2 \cdot 10^4$ , характеризующиеся содержанием ненасыщенных связей  $\text{C}=\text{C} \sim 6 \cdot 10^{-4}$  и  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$   $\text{CH}_2$ /моль полимера. Хлорирование осуществляли в растворе четыреххло-