

Краткие сообщения

УДК 541.64:541.20

П. А. МАТУСЕВИЧ, Ю. И. МАТУСЕВИЧ, Л. П. КРУЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СТАБИЛИЗИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

Ранее нами показано, что добавки 4—(4'-фенилазофениламино)-5-метокси-1,2-бензохинона (АФАМБХ), вводимые в полиэтилентерефталат (ПЭТФ) для ингибирования процессов деструкции, протекающих при переработке полимера и эксплуатации изделий на его основе, оказывают влияние на кристаллизацию ПЭТФ при отжиге [1]. Кристаллизация ПЭТФ сопровождается переходом группы $\text{OSn}_2\text{CH}_2\text{O}$ из *gauche*- в *trans*-конформацию [2], что находит отражение в изменении интенсивностей ряда полос поглощения в ИК спектрах [3]. С целью изучения процесса кристаллизации ПЭТФ в присутствии стабилизаторов в настоящей работе с помощью ИК спектроскопии исследовано влияние добавок АФАМБХ и фосфористой кислоты (ФК), которая широко применяется в промышленности в качестве стабилизатора ПЭТФ, на конформационные переходы в макромолекулах ПЭТФ.

Указанные стабилизаторы в количествах 0,09—0,15 мас. % были введены в ПЭТФ на стадии переэтерификации полимера. Из стабилизированного полимера на опытной установке были сформованы волокна. Для спектральных исследований были приготовлены образцы в виде аморфных пленок. Для этого волокна ПЭТФ с помощью устройства для прецизионной укладки [4] наматывали на металлическую рамку, затем параллельно уложенные волокна зажимали между двумя металлическими пластинами с подложками из политэтрафторэтилена, расплавляли и быстро охлаждали до комнатной температуры, погружая в холодную воду. Толщину пленок задавали толщиной прокладки между пластинами.

Отжиг ПЭТФ вели в термокувете для спектрофотометра UR-20 между стеклами из КВг. Температуру в кювете последовательно поднимали до определенного значения за 5—10 мин; исследуемые образцы отжигали при 20—200° С.

ИК спектры поглощения пленок записывали в диапазоне 900—1600 cm^{-1} на спектрофотометре UR-20. Оптические плотности D полос поглощения 973, 1045, 1343 и 1370 cm^{-1} , чувствительных к структурным изменениям в полимере [3], рассчитывали по методу базовой линии и относили к D структурно-нечувствительной полосы 1410 cm^{-1} . Погрешность измерений оптических плотностей указанных полос поглощения составляла 5,5% с достоверностью 0,95.

Рентгенограммы пленок ПЭТФ получены на установке ДРОН-1 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с длиной волны 1,5402 Å. Из рентгенограммы определяли отношение площадей пиков кристалличности и аморфного фона, характеризующие содержание кристаллической фазы в полимере [5].

Анализ ИК спектров поглощения стабилизированных пленок ПЭТФ показывает, что отжиг сопровождается возрастанием интенсивности по-

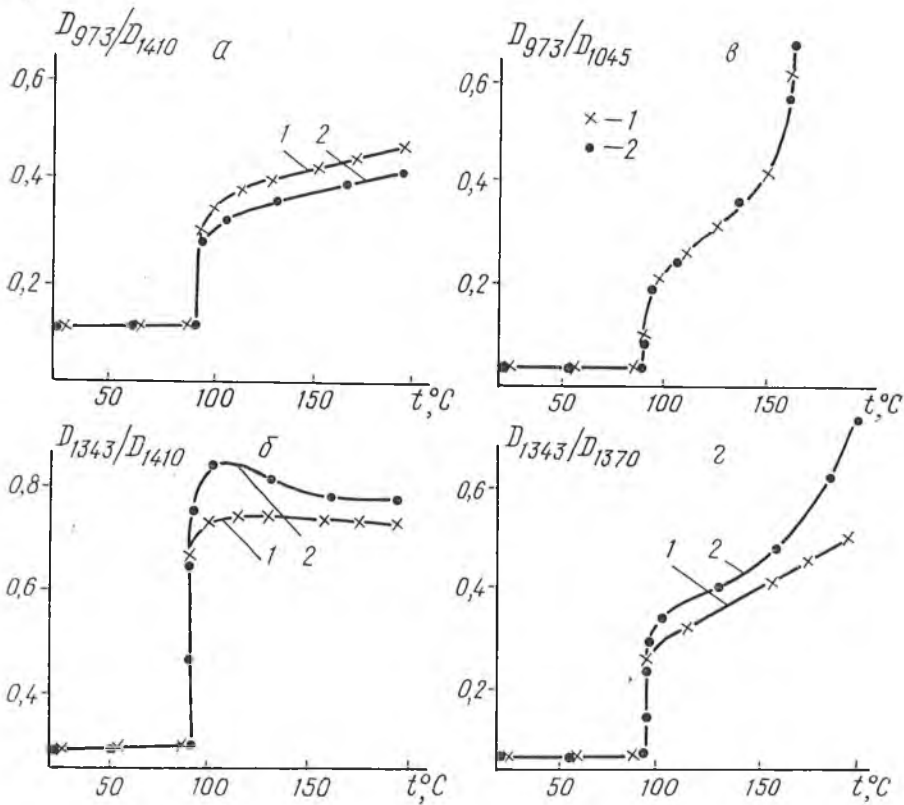


Рис. 1. Зависимость относительной оптической плотности структурно-чувствительных полос поглощения от температуры отжига в спектрах стабилизированного разлчными добавками ПЭТФ (а-г):
1 — ФК; 2 — АФАМБХ

лос 973 и 1343 см^{-1} и снижением интенсивности полос 1045 и 1370 см^{-1} , что свидетельствует о переходе группы $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в макромолекулах ПЭТФ из гош- в транс-конформацию.

На рис. 1 показаны температурные зависимости величины оптической плотности полос поглощения 973 и 1343 см^{-1} (а, б) и отношения оптических плотностей полос 973, 1045 см^{-1} (в) и 1343, 1370 см^{-1} (г), связанных друг с другом попарно [3]. Указанные величины остаются постоянными при температурах отжига ниже 92°C. С увеличением температуры до 95°C имеет место резкое возрастание величин D полос 973 и 1343 см^{-1} (см. рис. 1, а, б). Величины D полос 1045 и 1370 см^{-1} при этом уменьшаются. Существенно, что при температурах отжига, меньших 100°C, указанные величины не зависят от природы стабилизатора. Последняя сказывается лишь при 100°C и выше, когда процесс структурного перехода в значительной мере уже завершен и проявляется по-разному для различных полос. Так, кривая температурной зависимости величины D полосы 973 см^{-1} при температурах отжига выше 100°C для образцов с АФАМБХ лежит ниже, чем у образцов с

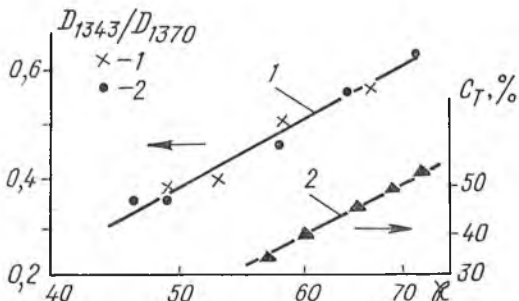


Рис. 2. Зависимость отношения величин оптических плотностей полос поглощения 1343 и 1370 см^{-1} от степени кристалличности (1) и содержания транс-изомеров (2):
1 — ФК; 2 — АФАМБХ.

ФК (см. рис. 1, а). В то же время кривая температурной зависимости величины D полосы 1343 см^{-1} для образцов с добавкой АФАМБХ, наоборот, лежит выше, чем у образцов с ФК (см. рис. 1, б). Отношение величин D полос 973 и 1045 см^{-1} не зависит от природы стабилизатора во всем изучаемом интервале температур отжига (см. рис. 1, в). На отношение величины D полос 1343 и 1370 см^{-1} влияет природа стабилизатора (см. рис. 1, г), причем характер влияния ее на температурную зависимость указанной характеристики остается таким же, как и на температурную зависимость величины D полосы 1343 см^{-1} (см. рис. 1, б).

Рентгеноструктурный анализ пленок ПЭТФ с добавкой ФК, ожоженных при разных температурах, показал, что между величиной c_t , определенной по методике, описанной в работе [6], и отношением величин D полос поглощения 1343 и 1370 см^{-1} , с одной стороны, и величиной κ , с другой, существуют линейные симбатные зависимости (рис. 2). Из данных, приведенных на рис. 2, можно получить уравнение, связывающее содержание транс-изомеров в образце и отношение величин D полос 1343 и 1370 см^{-1} :

$$c_t = 107D_{1343}/D_{1370}$$

Поскольку между отношением D полос 1343 и 1370 см^{-1} и величиной κ для образцов ПЭТФ с добавкой АФАМБХ также существует линейная зависимость (рис. 2), уравнение применимо и к этим образцам. Следовательно, о содержании транс-изомеров в образцах ПЭТФ, стабилизированных добавками АФАМБХ, можно судить по отношению величин D полос 1343 и 1370 см^{-1} .

Полученные результаты показывают, что содержание транс-изомеров в неотожженных пленках стабилизированного ПЭТФ не зависит от наличия и природы введенного стабилизатора и остается постоянным до 92°C . Резкое увеличение содержания транс-изомеров начинается при температуре 92°C , что на $10\text{--}20^\circ$ выше температуры стеклования ПЭТФ ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) [7]. Добавка ФК не влияет на конформационные переходы, протекающие при отжиге ПЭТФ, а добавка АФАМБХ способствует переходу группы $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ из гош- в транс-конформацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матусевич П. А., Кумачев А. И., Круль Л. П. и др.— ЖПХ, 1980, т. 53, вып. 6, с. 1345.
2. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна.— М., 1972, с. 105.
3. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Штольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров.— М., 1976, с. 306.
4. Матусевич П. А., Володько Л. В., Матусевич В. А., Матусевич Ю. И.— ЖПС, 1979, т. 31, вып. 2, с. 352.
5. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров.— Л., 1972, с. 16.
6. Schönherr E.— Zeitschrift für Chemie, 1969, В. 9, № 11, S. 424.
7. Энциклопедия полимеров.— М., 1977. т. 3, с. 110.

Поступила в редакцию
10.03.80.

НИИ ФХП

УДК 547.729

И. Г. ТИЩЕНКО, И. Ф. РЕВИНСКИЙ, П. НАХАР *

СИНТЕЗ 1,3-ДИОКСОЛАНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТАЛЕЙ α -ФОРМИЛОКСИРАНОВ

В литературе до последнего времени отсутствовали данные по синтезу 1,3-диоксоланов исходя из ацеталей α -формилоксиранов. Полученные соединения представляют интерес как потенциально биологически ак-

* В «Вестнике Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.», 1980, № 3 на с. 18 и 62, а также в содержании и указателе вместо Прадип Н. следует читать П. Нахар.