# СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
КОМИССИЯ ПО ОПТИКЕ И СПЕКТРОСКОПИИ АН УССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АН УССР

# СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ

*(Сборник докладов Всесоюзного симпозиума по спектроскопическим методам исследования структуры полимеров. Киев, 11—13 октября 1965 г.)*

НАУКОВА ДУМКА
КИЕВ —1968

547
С71

Сборник включает результаты исследований структуры и состава практически всех основных классов полимеров — полиолефинов, полиамидов, полиэфиров, полиуретанов, природных соединений целлюлозы и др. Исследования выполнялись методами инфракрасной спектроскопии или электронного и ядерного магнитного резонанса в институтах Академии наук СССР и академий союзных республик, ведомственных исследовательских институтах и вузах Москвы, Ленинграда, Киева и других городов Союза.

Материал сборника составлен на основании докладов, прочитанных на расширенном симпозиуме по спектроскопии полимеров.

Сборник предназначен как для сотрудников исследовательских лабораторий институтов и вузов, так и для работников промышленных предприятий, интересующихся процессами контроля получения полимеров и придания им оптимальных физико-химических свойств.

Редакционная коллегия:

*М. В. Волькенштейн* (главный редактор), *Б. З. Волчек, А. В. Горицын* (отв. секретарь), *Ю. П. Егоров* (зам. главного редактора), *Ю. С. Липатов, В. Н. Никитин, Э. Ф. Олейник, В. Т. Цыба.*

**Спектроскопия полимеров**
(Сборник докладов симпозиума)

Печатается по постановлению Комиссии по оптике и спектроскопии АН УССР

Редактор *И. Ф. Штульман*
Художественный редактор *С. П. Квитка*
Оформление художника *Ф. И. Боровика*
Технические редакторы *Д. В. Вирич, М. А. Рекец*
Корректор *В. П. Коваль*

БФ 01171. Зак. № 0164 Изд. № 38. Тираж 2900. Бумага № 1, 60×90¹/₁₆. Физ. печ. л. 14,25+2 вкл. Усл. печ. л. 14,5. Уч.-изд. л. 15,35. Подписано к печати 26.X 1967 г. Цена 1 руб. 50 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина 3.

Киевская фабрика набора Комитета по печати при Совете Министров УССР, Киев, ул. Довженко, 5.

2—5—3
88-67М

# I. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

*В. А. Каргин, О. А. Никитина, М. Б. Константинопольская, Н. А. Словохотова, З. Я. Берестнева*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ РАЗЛИЧНЫХ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИАМИДОВ

Известно, что в полимерах широко распространено явление полиморфизма. Один и тот же полимер, аналогично низкомолекулярным соединениям, способен кристаллизоваться в различных кристаллографических модификациях. В зависимости от условий возникновения кристаллической фазы в полимере образуются те или иные морфологические формы; часто возможно сосуществование нескольких морфологических форм в данных условиях. Однако различные типы морфологических структур могут иметь одну и ту же элементарную ячейку, что существенно отличает полимеры от низкомолекулярных веществ. Совершенно естественно возникает интерес к процессам полиморфных превращений, происходящим в одном и том же полимере. До сих пор неясно, осуществляется ли переход из одной морфологической формы в другую непрерывно или же превращение имеет фазовый характер.

Ранее нами были подробно изучены процессы структурообразования полиамидов разных составов [1] и было обнаружено, что при кристаллизации возникают структуры различной морфологии. Так, найлон-66 при кристаллизации из муравьиной кислоты при комнатной температуре обнаруживает в электронном микроскопе сосуществование пластинчатых и фибриллярных образований (рис. 1, см. вклейку между стр. 24—25).

Для подробного изучения полимерных превращений в этом найлоне к раствору полимера добавляли ортофосфорную кислоту, поскольку последняя сама не кристаллизуется и сохраняется в полимере в условиях высокого вакуума при изучении в электронном микроскопе. При добавлении ортофосфорной кислоты в раствор в количествах, не превышающих весовое соотношение 60/1, характер возникающих кристаллических структур не меняется. При достижении же этого соотношения скачкообразно меняется их характер: пластинчатых структур вовсе нет, образуются только сферолиты фибриллярного строения (рис. 2, см. ту же вклейку). Переход этот имеет вид резкого скачка в очень узком количественном интервале.

Представляло интерес выяснить, связано ли такое резкое видоизменение надмолекулярной структуры с изменением конформации полимерной цепи вследствие взаимодействия ее с ортофосфорной

кислотой. С этой целью мы, параллельно с электронномикроскопическим, провели исследование инфракрасных спектров пленок найлона-66, полученных из раствора в муравьиной кислоте с добавкой различных количеств ортофосфорной кислоты. Инфракрасные спектры снимались на спектрометре UR-10.

При малом содержании $H_3PO_4$ в исследуемых пленках найлона-66 невозможно определить непосредственно характер взаимодействия $H_3PO_4$ с цепью полиамида, ибо любые смещения полос в спектре перекрываются полосами поглощения, относящимися к колебаниям групп в полимере, не возмущенных взаимодействием с кислотой. Поэтому были измерены дифференциальные спектры пленок найлона-66, содержащих $H_3PO_4$, по отношению к более тонким пленкам чистого полиамида. Из этих спектров видно, что в области 3300—2000 $см^{-1}$ — области валентных колебаний NH-, OH- и CH-групп [2] — не происходит существенных изменений. В области 1650 и 1550 $см^{-1}$ (рис. 3), где расположены полосы поглощения амид I, относящаяся к валентным колебаниям карбонильной группы, и амид II, относящаяся главным образом к деформационным колебаниям N — H, наблюдаются смещения их: амид I сдвигается в более низкочастотную область, к 1630 $см^{-1}$, а амид II — в более высокочастотную область, к 1555 $см^{-1}$. Это свидетельствует об образовании комплекса между амидными группами полимера и гидроксильными группами $H_3PO_4$ за счет водородной связи.

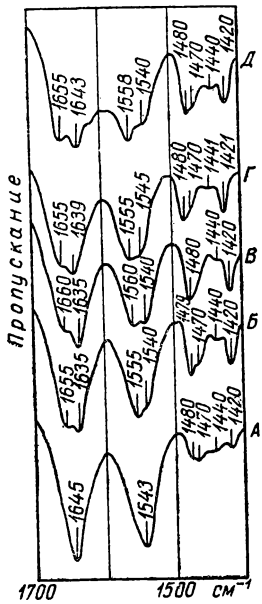



Рис. 3. Дифференциальные ИКС пленок найлона-66 с различной добавкой ортофосфорной кислоты по отношению к пленке чистого найлона-66:

*А* — чистый найлон-66; *Б* — найлон-66/$H_3PO_4$ = 70; *В* — найлон-66/$H_3PO_4$ = 60; *Г* — найлон-66/$H_3PO_4$ = 50; *Д* — найлон-66/$H_3PO_4$ = 10.

Для подтверждения этого заключения мы получили спектры комплекса модельного соединения метилацетамида с $H_3PO_4$ (рис. 4) при мольных соотношениях $CH_3CONHCH_3/H_3PO_4$, равных 4/1, 3/1 и 2/1. В области 3300—2000 $см^{-1}$ спектры комплексов состава 4/1 и 3/1 почти не отличаются от спектра чистого амида. Наблюдается широкая полоса с максимумом в области 3300 $см^{-1}$ групп NH [3] амида и групп OH кислоты, связанных водородной связью. При избытке кислоты в комплексе состава 2/1 наряду с этой полосой появляется широкая полоса с максимумом 2800—2900 $см^{-1}$ [4], который соответствует максимуму полосы в спектре чистой кислоты и относится к группам OH в избыточных молекулах кислоты, связанных водородной связью друг с другом.

В области полос амид I и амид II в спектре комплекса наблюдаются заметные изменения, аналогичные изменениям в спектре комплек-

са найлона-66 с $H_3PO_4$: вместо двух интенсивных полос 1655 и 1570 $см^{-1}$ в спектре чистого амида, в спектре комплекса состава 3/1 появляется одна интенсивная полоса с максимумом у 1630 $см^{-1}$ и плечом примерно в области 1580 $см^{-1}$, т. е. происходит смещение полосы амид I в более низкочастотную область и полосы амид II в высокочастотную область, и полосы сливаются в одну. Кроме того, в спектре комплекса исчезает полоса амид V (725 $см^{-1}$), — по-видимому, она смещается в область призмы KBr, которую мы в данном случае не исследовали.

Таким образом, спектр модельного комплекса метилацетамида с $H_3PO_4$ подтверждает заключение о том, что комплексообразование идет за счет водородной связи между гидроксильными группами кислоты и амидными группами. Притом это взаимодействие $H_3PO_4$ с метилацетамидом приводит к еще большему смещению полосы валентного колебания карбонила в низкочастотную область по сравнению с величинами смещения этой полосы за счет водородной связи между амидными группами полимера. Следовательно, наличие в процессе кристаллизации найлона-66 из раствора $H_3PO_4$, взаимодействующей с амидными группами, должно давать дефекты в образующихся кристаллических структурах. Однако из спектров пленок найлона-66, содержащих различные количества $H_3PO_4$, следует, что вплоть до весового соотношения найлон-66/$H_3PO_4$ = 10 в них сохраняется основная вытянутая конформация цепи полимера, соответствующая так называемым и α- и β-формам, и γ-формам [5]. Этот вывод основан на том факте, что полосы, относящиеся к α-форме 1420, 935 и 690 $см_{-1}$, наблюдаются в спектрах всех пленок для весового соотношения найлон-66/$H_3PO_4$ = 10.

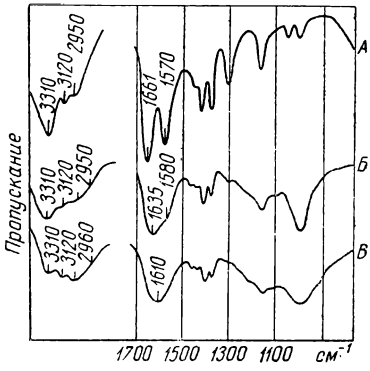



Рис. 4. ИКС жидкого метилацетамида с различными добавлениями ортофосфорной кислоты:
*А* — чистый амид; *Б* — мольное соотношение амид/$H_3PO_4$ = 3; *В* — мольное соотношение амид/$H_3PO_4$ = 2.

Полосы в спектре, относящиеся к γ-форме найлона-66, не столь твердо установлены, как для найлона-6, так как до сих пор не удалось получить найлон-66 только в γ-форме без примеси α-формы. Но по аналогии с отнесением полос в очень хорошо изученном спектре найлона-6 можно отнести компоненту дублета в области 1463 $см^{-1}$ к γ-форме, а вторую компоненту — 1473 $см^{-1}$ — к α-форме найлона-66. Из того факта, что полоса 1463 $см^{-1}$ наблюдается в спектрах всех изученных пленок найлона-66 с $H_3PO_4$, можно заключить, что γ-форма присутствует в них наряду с α-формой. Из-за сильного наложения указанных полос по ним нельзя определить количественно соотношение этих форм при различных концентрациях $H_3PO_4$ в найлоне.

На основании всего вышеизложенного можно утверждать, что и пластинчатые и фибриллярные формы построены из полимерных цепей, имеющих одну и ту же конформацию. Скачкообразный переход одних структур в другие определяется, следовательно, энергетическими условиями кристаллизации, он связан с возникновением пространственных затруднений вследствие стерических факторов. По современным представлениям [6], цепи полимеров, в том числе и полиамидов, нормальны к плоскости элементарных пластинчатых структур, возникающих при кристаллизации полимера, причем перегиб цепей происходит у поверхности пластинки. Количество мономерных звеньев, входящих в прямой участок цепи полимера, оценивается в 12—16 единиц [7]. Это соответствует примерно количеству мономерных звеньев, приходящихся на одну группу ОН ортофосфорной кислоты при весовом соотношении найлон-66/$H_3PO_4$ = 60/1, т. е. при таком соотношении взаимодействие с фосфорной кислотой мешает полимерной цепи уложиться в пластинчатые структуры. Видимо, при этом соотношении процесс кристаллизации сильно затрудняется, и образуются только менее совершенные кристаллические формы. Здесь можно провести аналогию с процессом сополимеризации, когда в жесткую цепь полимера вводят весьма небольшие количества боковых групп. Этого бывает достаточно для полного изменения процессов структурообразования полимера.

Таким образом, резкое, скачкообразное видоизменение надмолекулярной структуры в регулярных полиамидах имеет, с одной стороны, вид фазового превращения; конечно, этот переход не подчиняется всем закономерностям фазового перехода 1-го рода, но существует четкая граница перехода, лежащая в пределах стехиометрического соотношения полимер — кислота. С другой стороны, этот переход, видимо, не сопровождается существенным изменением конформации цепи, а обусловлен, главным образом, энергетическими условиями кристаллизации.

## ЛИТЕРАТУРА


1. М. Б. Константинопольская, Т. А. Корецкая, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин. — Высокомолек. соед., **7**, 1927 (1965).
2. H. Crimito.— J. Pol. Sci., A2, 2283 (1964).
3. D. Doskocilova a. B. Schneider. Collection Czech. Chem. Commun., **27**, 2605 (1962).
4. A. Mutschon, K. Maennchen.— Z. Anal. Chem., **156**, 241 (1957).
5. B. Schneider, P. Schmidt, O. Wichterle. Collection Czech. Chem. Commun., **27**, 1749 (1962).
6. H. W. Starkwether, J. F. Whiney, D. R. Zonnson.— J. Pol. Sci., **A1**, 715 (1963).
7. T. J. Balta Calleja, A. Keller.— J. Pol. Sci., **A2**, 2151 (1964).



Физико-химический институт
им. Карпова, Москва.

*Р. Я. Сагитов, А. И. Маклаков*

# ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) открывает интересные возможности при изучении кристаллизации полимеров и кинетики этого процесса [1, 2]. Целью настоящей работы является изучение методом ЯМР хода кристаллизации некоторых полимеров с различным характером последней.

## Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований были выбраны хорошо кристаллизующиеся полимеры — полиэтилентерефталат (ПЭТФ) [3] и полиамиды: полиамид 6 (ПА6), полиамид 7 (ПА7) и полиамид 6—8 (ПА6—8), а также изотактический полистирол (ПС) [3—5], характеризующийся меньшей скоростью кристаллизации. Эти полимеры при комнатной температуре могут быть аморфными или кристаллическими, в зависимости от их предварительной обработки.

Кристаллизация проводилась нагреванием аморфных образцов выше температуры их стеклования. Кристалличность полимеров проверялась по рентгенограммам.

Спектры ЯМР (производная сигнала поглощения от протонов) записывались на нестандартном спектрометре ЯМР [2] в интервале от комнатной температуры до 220° С.

## Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость второго момента ($\Delta H_2^2$) от температуры аморфного (кривая *1*) и кристаллического (кривая *2*) ПЭТФ. Кривая *1* обнаруживает минимум при 100°. Уменьшение $\Delta H_2^2$ аморфного полимера до 100° С обусловлено его расстеклованием. Возрастание второго момента при дальнейшем нагревании указывает на кристаллизацию ПЭТФ в области температур 100—120° С. Начиная со 120° $\Delta H_2^2$ вновь уменьшается. Это означает, что образец в основном уже закристаллизовался, дальнейшее нарастание кристаллической фазы идет очень медленно, а уменьшение второго момента обусловлено увеличением подвижности макромолекул (преимущественно в аморфных областях) полимера. Кривая *2* для кристал-

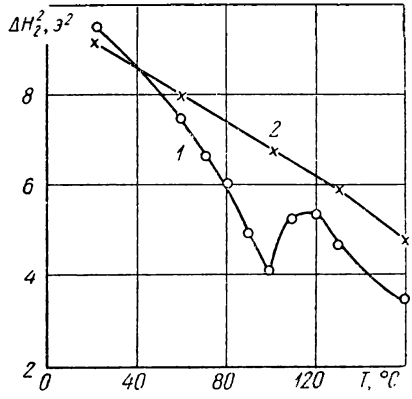



Рис. 1. Зависимость $\Delta H_2^2$ от $T$ для ПЭТФ:
*1* — аморфный образец, *2* — кристаллический образец.

лического образца не имеет минимума. Таким образом, наличие минимума на кривой $\Delta H_2^2 = f(T)$ для аморфного ПЭТФ свидетельствует о кристаллизации образца при его нагревании. Однако проследить ход кристаллизации по этим кривым не удается. Для этого была получена зависимость второго момента от времени выдержки $t$ образца при постоянной температуре (рис. 2).

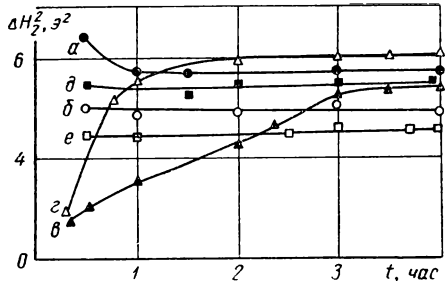



Рис. 2. Зависимость $\Delta H_2^2$ ПЭТФ от времени $t$ выдержки образца при постоянной температуре:
$а$ — 80, $б$ — 90, $в$ — 100, $г$ — 110, $д$ — 120, $е$ — 130° С.

Начальное уменьшение $\Delta H_2^2$ образца, выдержанного при 80°, означает, что происходит расстеклование полимера, после чего образец приходит в равновесное для данной температуры состояние, оставаясь аморфным.

Выдержка образца при 90° также должна приводить к падению $\Delta H_2^2$, однако этого не наблюдается, так как время, в течение которого оно происходит, видимо, меньше времени записи спектра. Увеличение второго момента (более плавное при 100° и более крутое при 110°) со временем выдержки указывает на кристаллизацию образцов, в результате чего падает подвижность их молекул. Крутизна подъема кривой $\Delta H_2^2 = f(T)$, очевидно, пропорциональна скорости кристаллизации полимера при данной температуре и может характеризовать кинетику этого процесса. При 120 и 130° ПЭТФ, должно быть, кристаллизуется раньше, чем записывается спектр ЯМР. Полученная с аморфного ПЭТФ термограмма подтверждает вышесказанное.

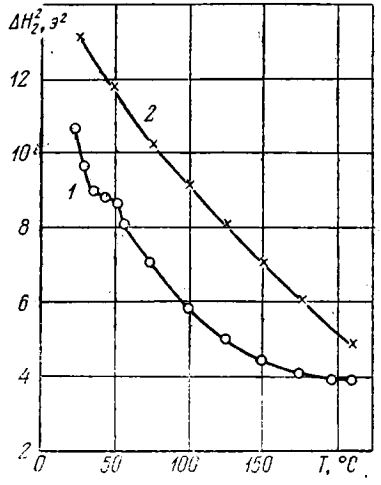



Рис. 3. Зависимость $\Delta H_2^2$ от $T$ для ПА6—8:
1 — аморфный образец, 2 — тот же образец после прогрева до 210° С.

С целью обнаружения процессов кристаллизации в полиамидах были получены зависимости вторых моментов этих полимеров от температуры измерений. На рис. 3 приводится эта зависимость для ПА6—8 (для ПА6 и ПА7 указанные зависимости имеют аналогичный вид). Кривая *1* относится к аморфному полимеру; кривая *2*, полученная для того же образца после 30-минутной выдержки при максимальной температуре нагревания, показывает ту же зависимость для закристал-

лизовавшегося в ходе снятия кривых полимера. Из рисунка видно, что $\Delta H_2^2$ как аморфного, так и кристаллического полимера падает с ростом температуры. Для аморфного полиамида в области 40° на кривой обнаруживается слабо выраженный минимум, отсутствующий на кривых для кристаллического образца. Появлению этого минимума предшествует возникновение в спектре ЯМР, наряду с широкой, узкой компоненты при 30—35°, что для многих полимеров указывает на начало расстеклования образца [6]. Известно также [7], что при $T > 30$—35° С полиамидные волокна могут кристаллизоваться. Это позволяет предполагать, что слабо выраженный минимум на кривых $\Delta H_2^2 = f(T)$ указывает на расстеклование образца в области 30—35° и последующее упорядочение его аморфной структуры, приводящее к образованию несовершенной псевдокристаллической структуры [2], подобной описанной в [8] для полиуретанов.

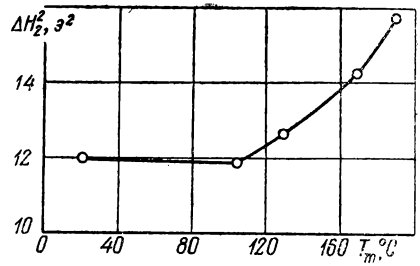



Рис. 4. Зависимость $\Delta H_2^2$ ПА6—8, снятого при комнатной температуре, от температуры предварительной термообработки $T_т$.

Для изучения процессов, происходящих при кристаллизации полиамидов, в отношении одного из них (ПА6—8) были подсчитаны вторые моменты для различных времен выдержки (максимальная выдержка — 4 часа) при температурах 40, 70, 100, 120 и 160° С. Для каждой температуры значение $\Delta H_2^2$ оставалось постоянным во времени. Это позволяет считать, что в полиамиде быстро (менее чем за 20 *мин*) достигается структурное равновесие, ввиду чего кривые, аналогичные приведенным на рис. 2 для ПЭТФ, в случае полиамидов не могут дать подробной информации о кристаллизации этих полимеров.

Поэтому для дальнейшего изучения этого процесса было использовано то обстоятельство, что вторые моменты аморфного и кристаллического образцов полиамидов для одной и той же (например, комнатной) температуры значительно различаются. Очевидно, чем больше разница во вторых моментах аморфного и кристаллического полимера, тем выше степень кристалличности последнего.

Аморфные образцы ПА6—8 предварительно выдерживались в течение часа при температурах 100, 130, 170 и 190° С. Затем с этих образцов при комнатной температуре были сняты спектры ЯМР и построен график зависимости $\Delta H_2^2$ от температуры предварительной термообработки $T_т$ полимера (рис. 4). Из рисунка видно, что второй момент начинает возрастать с температур обработки свыше 100° С, что можно связывать с происходящим при этом упорядочением структуры полиамидов, приводящим к образованию трехмерной кристаллической структуры [2], которое происходит в широком интервале

температур. При этом каждой температуре обработки соответствует определенная степень кристалличности, возрастающая с повышением $T$ предварительного прогрева.

Изотактический полистирол — полимер с гибкими, но сильно взаимодействующими молекулами [1]. Это обстоятельство существенно сказывается на характере кристаллизации этого полимера, которая протекает со сравнительно малой скоростью [3—5]. При изучении характера кристаллизации ПС, для него, так же как и для ПЭТФ и полиамидов, была получена зависимость второго момента от температуры, приведенная на рис. 5. Характер зависимости $\Delta H_2^2 = f(T)$ для изотактического ПС напоминает аналогичную зависимость для полиамидов. Более высокое значение $\Delta H_2^2$ для прогретого полимера позволяет считать (как и для ПА), что прогретый образец является кристаллическим. В отличие от аморфного ПЭТФ, на кривой $\Delta H_2^2 = f(T)$ для аморфного ПС не наблюдается минимума, который можно объяснить расстеклованием и последующей кристаллизацией полимера, хотя скорость кристаллизации ПС небольшая и, вообще говоря, минимум должен бы наблюдаться. Это дает основание предположить, что изотактический ПС при нагревании, вероятно, не кристаллизуется (имеется в виду температурный интервал до 215—220°, в котором осуществлялось нагревание; термограмма аморфного ПС дает экзотермический пик, начинающийся при 215°). Кристаллизация образца, по-видимому, происходит при его охлаждении. Эта особенность изотактического ПС может быть обусловлена сильным взаимодействием гибких молекул данного полимера.

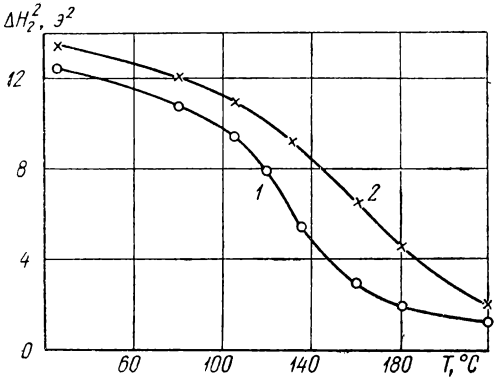



Рис. 5. Зависимость $\Delta H_2^2$ ПС от $T$:
*1* — аморфный образец, *2* — тот же образец после прогрева до 220°С.

Метод ЯМР дает возможность определять минимальную температуру кристаллизации полимеров. Если кривая $\Delta H_2^2 = f(T)$ аморфного полимера обнаруживает минимум (ПЭТФ), то температура, соответствующая ему, и будет минимальной температурой кристаллизации. Если же указанная зависимость имеет вид кривых рис. 3 для ПА, минимальную температуру кристаллизации можно определить, получая кривые, подобные приведенной на рис. 4, т. е. построением зависимости $\Delta H_2^2$ при какой-то температуре (в частности, комнатной) от температуры предварительной термообработки полимера. Увеличение $\Delta H_2^2$ с ростом $T_т$ указывает на накопление кристаллической фазы. Минимальная температура, при которой начинается увеличение второго момента, является минимальной температурой кристал-

лизации. Однако эти кривые представляют, очевидно, больший интерес с точки зрения накопления кристаллической фазы в образце с увеличением температуры термообработки, так как в какой-то мере увеличение второго момента характеризует степень кристалличности полимера.

Поскольку второй момент линии поглощения ЯМР характеризует подвижность молекул образца, с помощью разности $\delta = \Delta H^2_{2(\text{крист})} - \Delta H^2_{2(\text{аморф})}$ можно характеризовать различие для каждой $T$ в подвижности макромолекул кристаллического и аморфного образца. Для изученных полимеров ПЭТФ, ПА и ПС была построена (по данным рисунков 1, 3, 5) зависимость $\delta$ от температуры (рис. 6). Кривые $\delta = f(T)$ позволяют получить интересные сведения о кристаллизации: определять температурный интервал размягчения полимера, его минимальную температуру кристаллизации, температурный интервал, в котором он кристаллизуется при нагревании или охлаждении. Как видно из рисунка, величина $\delta$ вначале возрастает для всех полимеров, проходит через максимум и вновь падает. Притом для ПА наблюдается два максимума. Начальное возрастание $\delta$ указывает на большее увеличение с ростом $T$ подвижности молекул аморфного образца по сравнению с молекулами кристаллического, т. е. на постепенное расстеклование аморфного образца. Максимальное значение $\delta$ соответствует полному расстеклованию полимера, после чего начинается его кристаллизация, вызывающая уменьшение $\delta$. Очевидно, что температура максимума $\delta$ является минимальной температурой кристаллизации полимера. Для ПА имеются две температуры, соответствующие максимумам $\delta$ : 40 и 100°. Это совпадает с предположением о ступенчатом характере их кристаллизации [2]. Минимальная температура кристаллизации ПС, по данным рис. 6, составляет 140—150° С, что удовлетворительно согласуется с данными [9]. Кроме того, по рис. 6 непосредственно можно судить о температурном интервале, в котором протекает кристаллизация. Так, для ПЭТФ падение $\delta$, иначе говоря кристаллизация, наблюдается от 100 до 120°, а для ПА — от 40 до 50° (образование псевдокристаллической структуры) и от 100 до 200° (истинная кристаллизация), для изотактического ПС — от 140 до 200°.

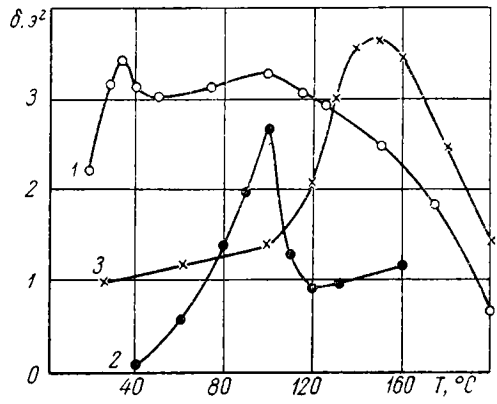



Рис. 6. Зависимость разности вторых моментов $\delta$ кристаллического и аморфного полимеров от $T$:
*1* — ПА6—8, *2* — ПЭТФ, *3* — ПС.

Подводя итоги изложенному, следует сказать, что изученные полимеры отличаются друг от друга по характеру кристаллизации.

ПЭТФ представляет собой хорошо кристаллизующийся полимер с широким температурным интервалом кристаллизации от 100° до температур, близких к плавлению. Скорость кристаллизации его сильно зависит от температуры, при которой она происходит, вследствие чего процесс кристаллизации при температурах, не намного превосходящих минимальную $T_{кр}$, растянут во времени. По-видимому, для этого полимера почти одна и та же степень кристалличности может быть достигнута для различных температур, при которых осуществляется кристаллизация ($T > 100°$), но с повышением температуры эта степень достигается за меньший промежуток времени.

Полиамиды представляют другой тип кристаллизующихся в широком температурном интервале (от 100° до $T$, близких к плавлению) полимеров, кристаллизация которых, по-видимому, носит ступенчатый характер [2]. В зависимости от температуры возможно образование псевдокристаллической малосовершенной или кристаллической структуры. При этом равновесная для каждой температуры структура достигается за сравнительно малое время, что́ связано с большой скоростью кристаллизации во всем изученном температурном интервале.

Достижимая степень кристалличности зависит от температуры, при которой ведется кристаллизация, и возрастает с ее повышением.

Таким образом, при кристаллизации полимеров типа ПЭТФ важен временной фактор, а при кристаллизации полимеров типа ПА решающим фактором является температура кристаллизации.

Изотактический полистирол можно отнести к третьему типу кристаллизующихся полимеров, для которых важную роль в процессе кристаллизации играют и время, и температура. Как уже упоминалось, видимо, кристаллизация изотактического ПС в изученном интервале температур происходит лишь при его охлаждении, что́ может быть обусловлено наличием большой боковой группы, т. е. фенильного ядра, и сильным взаимодействием молекул.

Информация о кристаллизации полимеров может быть получена методом ЯМР из анализа зависимостей $\Delta H_2^2 = f(T)$ для аморфных и закристаллизовавшихся полимеров.

Для большей наглядности при необходимости могут быть получены кривые $\delta = f(T)$, по которым легко определяются температурный интервал протекания кристаллизации и минимальная ее температура. Вообще говоря, вид δ-кривых может несколько меняться в зависимости от скорости нагревания и охлаждения полимеров.

При изучении кинетики кристаллизации интересные сведения можно получить, определяя зависимости $\Delta H_2^2$ от времени выдержки образца в изотермических условиях (ПЭТФ). Однако метод ЯМР не дает возможности проследить кинетику кристаллизации при очень больших ее скоростях (кристаллизация ПЭТФ при $T > 120°$, кристаллизация ПА).

Для выяснения влияния температуры кристаллизации на степень кристалличности полимера можно получать зависимость $\Delta H_2^2$

при определенной температуре (для которой $\Delta H_2^2$ прогретых и аморфных образцов значительно различаются) от температуры предварительной термообработки (полиамиды).

В общем же случае при изучении кристаллизации полимеров (например, изотактического ПС) методом ЯМР могут быть использованы как временные, так и температурные зависимости второго момента.

## Выводы

1. На примере ПЭТФ, полиамидов и изотактического ПС показано что ЯМР может применяться для изучения кристаллизации полимеров.
2. Показан различный характер кристаллизации изученных полимеров.
3. Высказано предположение, что изотактический ПС кристаллизуется лишь при охлаждении (при $T < 220°$).
4. Предложены различные варианты изучения кристаллизации полимеров методом ЯМР.

## ЛИТЕРАТУРА


1. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов.— Высокомолек. соед., **7**, 536 (1965).
2. Р. Я. Сагитов, А. И. Маклаков.— Высокомолек. соед. **8**, 1003 (1966).
3. А. А. Фролова, П. В. Козлов.— Высокомолек. соед., **7**, 432 (1965).
4. А. А. Фролова, П. В. Козлов, В. А. Каргин.— ДАН СССР, **153**, 394 (1963).
5. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Т. А. Богаевская. — Высокомолек. соед., **6**, 441 (1964).
6. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев. — Высокомолек. соед., **7**, 1891 (1965).
7. Бодор, Голли, Калло.— Химия и технол. полимеров, № 1, 13 (1960).
8. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов.— Высокомолек. соед., **6**, 2189 (1964).
9. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Госхимиздат, 1963, стр. 193.



Казанский государственный университет



*Т. В. Крейцер, М. В. Волькенштейн*


## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ГИДРОКСИМЕТИЛЕНА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Исследование сополимеров гидроксиметилена и винилового спирта $(CHOH - CHOH)_n - (CH_2 - CHOH)_m$ — представляет значительный теоретический и практический интерес, поскольку введение большого количества $\alpha$-гликолевых групп приводит к появлению ряда свойств, резко отличающих такие сополимеры от поливинилового спирта (ПВС).

Инфракрасный спектр ПВС исследован подробно [1], спектр полигидроксиметилена (ПГОМ) и его дейтеропроизводного приведен в работах Шефгена [2] и Збиндена [3], спектры сополимеров ранее не исследовались.

Инфракрасные спектры ПВС, сополимеров и ПГОМ приведены на рис. 1.

Спектры получены на двухлучевых спектрометрах «Хильгер» H-800 с призмами из кварца и NaCl и UR-10 с призмами из LiF, KBr и NaCl. Образцы, содержащие менее 40% гликолевых групп, изучались в виде пленок толщиной 3—4 *мк*, отлитых из 2%-ных водных растворов на ртути. Нерастворимые образцы сополимеров и полигидроксиметилен исследовались в виде таблеток в KBr (12 *мг* образца на 2 *г* KBr).

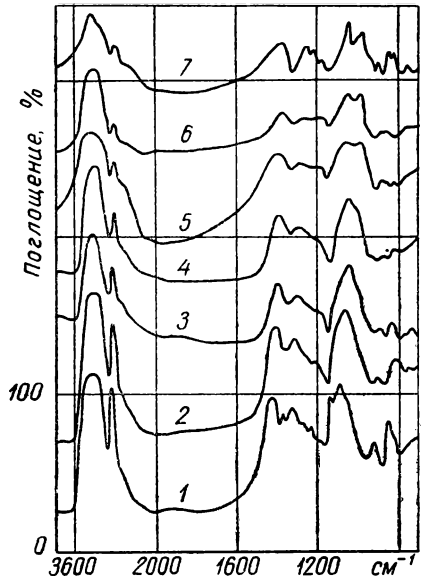



Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения:

*1* — ПВС; полимеров его с гидроксиметиленом, содержащих α-гликолевых групп: *2* — 10%, *3* — 36,4%, *4* — 45,9%, *5* — 66%; *6* — ПГОМ; *7* — маннита. Эффективная толщина образцов ~ 5 *мк*.

Интенсивная полоса поглощения валентных колебаний гидроксильной группы смещается в высокочастотную область, достигая в спектре ПГОМ значения 3380 $см^{-1}$.

По мере увеличения содержания α-гликолевых групп уменьшаются по интенсивности (до полного исчезновения в спектре ПГОМ) полосы поглощения валентных и деформационных колебаний $CH_2$ (2942, 2910, 1430, 1376, 916 $см^{-1}$). С валентным колебанием C—H в поливиниловом спирте связывали очень слабую полосу 2840 $см^{-1}$. При увеличении содержания α-гликолевых групп в сополимерах интенсивность этой полосы в спектрах не увеличивается. Наблюдается усиление поглощения в провале между полосами поглощения валентных колебаний групп $CH_2$ 2942 и 2910 $см^{-1}$.

В спектре полигидроксиметилена к валентному колебанию C—H можно отнести полосу поглощения 2930 $см^{-1}$. Смещение максимума этой полосы в высокочастотную область на 90 $см^{-1}$ относительно положения полосы 2840 $см^{-1}$ в спектре ПВС, возможно, объясняется сильным влиянием изменений окружения.

При интерпретации изменений в спектрах были использованы поляризационные измерения поглощения ориентированных пленок (рис. 2). С увеличением содержания α-гликолевых групп в сополимерах поляризация полосы поглощения валентных колебаний OH меняется из параллельной на перпендикулярную. Аналогичное явление наблюдается для полосы поглощения 1446 $см^{-1}$ (смешанное деформационное колебание δ (CH + OH). Одновременно растворимость образцов резко ухудшается.

Для объяснения всей совокупности наблюдаемых фактов было

предположено, что с увеличением содержания α-гликолевых групп в сополимерах значительно повышается относительное количество межмолекулярных водородных связей. В пользу этого свидетельствуют следующие соображения.

Во-первых, в работе Мацумото и сотр. [4] исследовались водородные связи в модельных соединениях поливинилового спирта. Методом ИК-спектров поглощения они показали, что в ПВС имеется большое количество внутримолекулярных водородных связей, которые сохраняются в водном растворе и, вероятно, в твердом состоянии. С другой стороны, Аршид [5] показал, что внутримолекулярные водородные связи в α-гликолях менее прочны и разрушаются в водных растворах.

Во-вторых, на наличие заметного количества внутримолекулярных водородных связей указывает параллельная поляризация полос поглощения 3380 и 1446 $см^{-1}$, которую можно интерпретировать, основываясь на представлениях Банна о структуре ПВС [1]. Согласно его модели, ПВС представляет собой систему из скрепленных водородными связями попарно цепей, сдвинутых друг относительно друга на полпериода. «Оставшиеся» водородные связи сцепляют такую систему со всеми окружающими цепями. Именно благодаря относительному продольному сдвигу цепей возникает параллельная составляющая колебаний, связанных с полосами поглощения 3380 и 1446 $см^{-1}$.

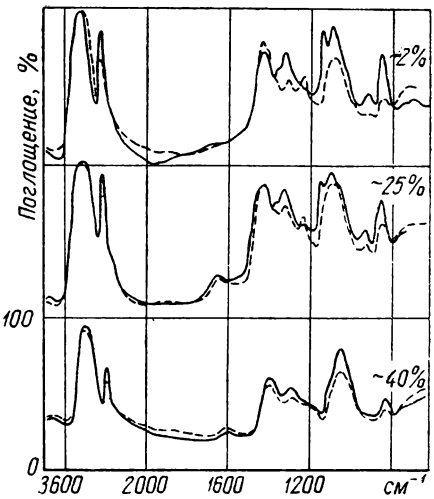


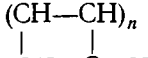

Рис. 2. Спектры поглощения в поляризованном свете ориентированных пленок ПВС и сополимеров, содержащих 25% и 40% α-гликолевых групп:

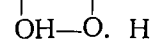
——электрический вектор перпендикулярен направлению растяжения; — — — — электрический вектор параллелен направлению растяжения.

В полигидроксиметилене смещение цепей друг относительно друга на полпериода оказывается пространственно нецелесообразным; вообще невозможно выделить преимущественные направления межцепных взаимодействий.

Поэтому перпендикулярная поляризация полос поглощения 3380 и 1446 $см^{-1}$ указывает на равноценность межмолекулярных взаимодействий во всех направлениях, перпендикулярных оси макромолекулы.

В-третьих, смещение полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в высокочастотную область также связано, по-видимому, с созданием однородной системы межмолекулярных водородных связей. Нами получены инфракрасные спектры оксиэтило-



вых эфиров ПГОМ  Наряду с повышением растворимости,

связанным с раздвижением цепей ПГОМ и разрывом межмолекулярных водородных связей, полоса поглощения валентных колебаний групп ОН смещается в низкочастотную сторону (рис. 3).

Таким образом, приведенные соображения показывают, что, по-видимому, ухудшение растворимости при увеличении содержания α-гликолевых групп в сополимерах связано с образованием однородной системы межмолекулярных водородных связей.

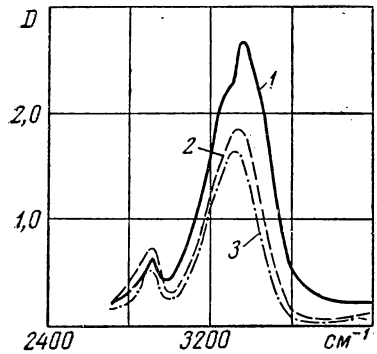



Рис. 3. Полоса поглощения валентных колебаний О—Н в спектрах: *1* — ПГОМ; *2* — ОЭ эфира ПГОМ, содержащего 25,4% ОЭ групп; *3* — сополимера, содержащего ~ 35% α-гликолевых групп.

Для окончательного подтверждения такой точки зрения не могли быть использованы обычные методы исследования с помощью ИК- или ЯМР-спектроскопического изучения растворов *. Поэтому был выбран способ независимой оценки межмолекулярных взаимодействий по электропроводности.

В работе Гельфмана и сотр. [6] подробно изучались электрофизические свойства ПВС. Было показано, что электропроводность ПВС не зависит от степени кристалличности, ориентации макромолекул и молекулярного веса. Ввиду этого можно было сделать вывод, что электропроводность обеспечивают не макромолекулы, а их отдельные звенья, и передача заряда при прохождении электрического тока через ПВС осуществляется не только вдоль макромолекул, но и в поперечном направлении, через водородные связи.

Основываясь на этих данных, мы предположили, что при увеличении количества α-гликолевых групп в сополимерах увеличение относительного количества межмолекулярных водородных связей должно проявиться в повышении электропроводности.

Были проведены измерения удельного объемного сопротивления $\rho_V$ образцов с различным содержанием α-гликолевых групп. Результаты таковы:

| | $R_v$ (ом) | $\rho_v = R_v \frac{s}{d}$ (ом·см) |
|---|---|---|
| ПВС . . . . . | $9\times10^{10}$ | $2{,}0\times10^{11}$ |
| Сополимер с 45,9% глик. гр. . . . . | $9\times10^{10}$ | $2{,}0\times10^{11}$ |
| Сополимер с 73,9% глик. гр. . . . . | $5{,}4\times10^{10}$ | $1{,}2\times10^{11}$ |

* Образцы, содержащие более 50% α-гликолевых групп, практически нерастворимы.

| | | |
|---|---|---|
| ПГОМ . . . . . | $3{,}9\times10^{10}$ | $1{,}0\times10^{11}$ |
| ОЭ эфир ПГОМ, ст. замещ. 9,5% . . . | $9{,}5\times10^{10}$ | $3{,}7\times10^{11}$ |

Образцы представляли собой порошки одинаковой дисперсности, высушенные в вакуумном термостате при 40° С в течение суток. Во избежание поглощения влаги образцами в процессе измерения порошок содержался под вакуумом $10^{-1}$. Для измерений применялся термометр МОМ-4.

Как показали результаты измерений, при высоком содержании α-гликолевых групп удельное объемное сопротивление уменьшается.

Для выяснения вопроса, не связаны ли наблюдаемые изменения электропроводности с увеличением числа гидроксильных групп, была в тех же условиях измерена электропроводность оксиэтилового эфира ПГОМ, в котором межмолекулярные водородные связи сильно ослаблены, а количество гидроксильных групп приблизительно того же порядка, что и в ПГОМ. Электропроводность такого образца оказалась значительно меньшей, чем в ПГОМ.

Таким образом, полученные данные, как нам кажется, подтверждают предположение, сделанное на основании рассмотрения инфракрасных спектров, об увеличении относительного количества межмолекулярных водородных связей при повышении содержания α-гликолевых групп в сополимерах.

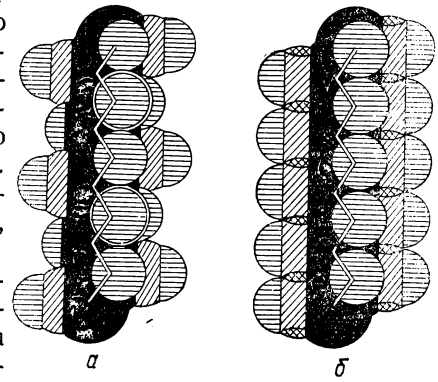



Рис. 4. Пространственные модели цепи ПГОМ по нашему предположению (*а*) и по представлениям Збиндена (*б*):

Двойной косой штриховкой отмечено перекрывание вандерваальсовых радиусов в случае *б*.

Известные затруднения представила интерпретация изменений в спектрах сополимеров в области 1100—1000 $см^{-1}$. Полоса поглощения 1096—1087 $см^{-1}$ в спектре ПВС достаточно характеристична для валентного колебания С—О [1, 7]. По мере увеличения содержания гликолевых групп эта полоса в спектре сополимеров смещается в низкочастотную область приблизительно до 1060 $см^{-1}$, а при количестве этих групп свыше 50% наблюдается разделение полосы на две: ~1086 и ~ 1016 $см^{-1}$. Обе полосы поляризованы перпендикулярно. Для объяснения появления двух указанных полос было сделано предположение, что гидроксильные группы в полигидроксиметилене в большинстве расположены попарно, с обеих сторон плоскости цепи. Поскольку известно [3], что ПГОМ имеет конфигурацию плоского зигзага, то полученная нами пространственная модель (рис. 4, *а*) указывает на большую вероятность такого строения. Инфракрасный спектр маннита (рис. 1), для которого доказано аналогичное расположение гидроксильных групп [8], хорошо совпадает со спектром ПГОМ в области 1000—1100 $см^{-1}$. Кроме того, процесс получения ПГОМ и сополимеров

путем омыления колец поливиниленкарбоната [9], очевидно, может приводить к образованию именно такой структуры. Збинден [10] интерпретировал ИК-спектр ПГОМ исходя из предположения, что гидроксильные группы у соседних атомов углерода расположены с противоположных сторон плоскости зигзага. Такая модель представляется неудачной, так как, во-первых, она не может реализоваться из пространственных соображений (рис. 4, *б*) и, во-вторых, не может объяснить появление в спектре описанных двух полос поглощения.

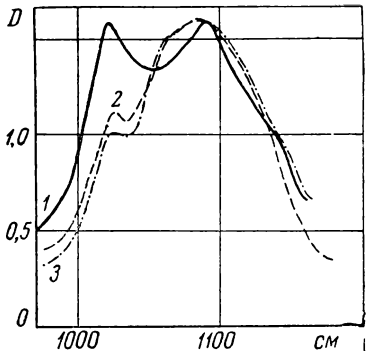



Рис. 5. Инфракрасные спектры в области 1000 — 1100 $см^{-1}$:
*1* — ПГОМ; ОЭ эфиров ПГОМ, содержащих: *2* — 9,5% ОЭ групп, *3* — 25,4% ОЭ групп.

Одна из полос поглощения (1016 $см^{-1}$) оказалась чувствительной к конформации ПГОМ или, возможно, к связанным с ней изменениям в системе водородных связей. Ее интенсивность уменьшалась как при введении винилспиртовых звеньев, так и при оксиэтилировании (рис. 5). Эти изменения, возможно, вызваны теми же причинами, что и одновременное смещение максимума полосы поглощения валентных колебаний О—Н, о котором подробно говорилось выше.

## Выводы

1. Полоса поглощения валентных колебаний О—Н в спектрах сополимеров винилового спирта и гидроксиметилена смещается в высокочастотную область, а ее поляризация изменяется на перпендикулярную. Предполагалось, что эти изменения вызваны образованием однородной системы межмолекулярных водородных связей. Измерения удельного объемного сопротивления подтверждают это предположение.

2. На основании изучения спектра ПГОМ в области 1000—1100 $см^{-1}$, а также пространственных моделей, предполагается, что его наиболее вероятная конфигурация характеризуется попарным расположением гидроксильных групп по обе стороны плоскости углеродной цепи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland.— J. Pol. Sci., 22, 227 (1956).
2. N. D. Field, J. R. Shaefgen.— J. Pol. Sci., 58, 533 (1962).
3. J. R. Schaefgen, R. Zbinden.— J. Pol. Sci., A2, 4865 (1964).
4. Мацумото, Масанадзу, Имаи, Киекадзу.— Кобунси кагаку, 15, 155, 160 (1958).
5. F. M. Arshid, C. H. Ziles, S. K. Jain.— Chem. Soc., 559 (1956).
6. А. Я. Гельфман, Р. Г. Лузан, Л. Н. Веселовская, И. И. Николаева. — Сб. «Техн. и эконом. информация», № 2, НИИТЭХИМ, М., 1965, стр. 52.

7. Танака, Куратани, Мидзусима. — Spectrochim. Acta, **9**, 265 (1957).
8. А. П. Терентьев, В. М. Потапов. Основы стереохимии. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 236.
9. H. C. Haas, N. W. Schuler.— J. Pol. Sci., **31**, 237, (1958).
10. R. Zbinden. Infrared Spectroscopy of High Polymers. Acad. Press N. Y., 1963, стр. 91.

НИИ полимеризационных пластмасс,
Ленинград

*В. Т. Цыба, В. А. Храновский, Ю. П. Егоров,*
*В. М. Вдовин, В. А. Завьялов, Ю. В. Пасечник*

## К ВОПРОСУ О КОНФОРМАЦИИ И НЕКОТОРЫХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛТРИМЕТИЛЕНА

Структура нового кремнийорганического полимера $(—Si(CH_3)_2—(CH_2)_3—)_n$ в литературе не описана. В то же время, как легко видеть, он не относится к числу хорошо известных кремнийорганических полимеров класса полисилоксанов, а представляет собой аналог карбоцепного полимера, в цепи которого содержится атом кремния. Вследствие большого атомарного объема атома Si в сравнении с атомом углерода и меньшего потенциального барьера внутреннего вращения вокруг связи Si—C [2], можно ожидать ряда особенностей в конформации его цепи. Этому вопросу посвящено настоящее предварительное сообщение.

При построении стереохимической модели цепочки полимера мы исходили из двух хорошо известных положений, что конформация цепи определяется: *а*) направленностью ковалентных связей и ван-дерваальсовским отталкиванием валентно не связанных атомов при вращении вокруг ординарных связей и *б*) межмолекулярным взаимодействием между соседними заместителями или между заместителями и атомами цепочки. По данным [1], фактор *а* благоприятствует образованию конформаций с шахматным расположением связей в молекулах (плоская зигзагообразная цепочка в полиэтилене и синдиотактических винильных полимерах, спиральная шахматная конформация в некоторых изотактических винильных полимерах и др.). Фактор *б* вызывает отклонения от шахматной конформации (растянутые цепочки фторуглеродов, полиизобутилена и т. п.).

Рассмотрим на этом основании возможные конформации изолированной цепочки полимера. Цепочка главной валентности состоит из чередующихся пар C—C- и Si—C-связей. Предполагаемые структуры можно представить следующим образом: плоская зигзагообразная цепочка $T_{C-C}T_{C-C}T_{Si-C}T_{Si-C}$, спираль (правая либо левая) $G_{C-C}G_{C-C}G_{Si-C}G_{Si-C}$, наконец, конформации с попарно чередующимися C—C- и Si—C-связями $T_{C-C}T_{C-C}G_{Si-C}G_{Si-C}$ и $T_{Si-C}T_{Si-C}G_{C-C}G_{C-C}$ (где $T$ — взаимное расположение трех соседних связей скелета в транс-форме, а $G$ — в гош-форме). Все эти конформации пространственно хорошо укладываются, если учесть, что вращение вокруг Si—C-связей заторможено в меньшей степени, нежели вокруг C—C-связей, и что

возможные небольшие отклонения от шахматного расположения атомов скелета в свернутых участках цепи из-за стерических затруднений, вызванных метильными радикалами, не приведут к заметным напряжениям в цепи.

При выборе наиболее вероятной конформации полимера воспользуемся его ИК-спектрами поглощения, полученными при различных температурах, и сопоставим их со спектрами аналогичного по структуре низкомолекулярного соединения

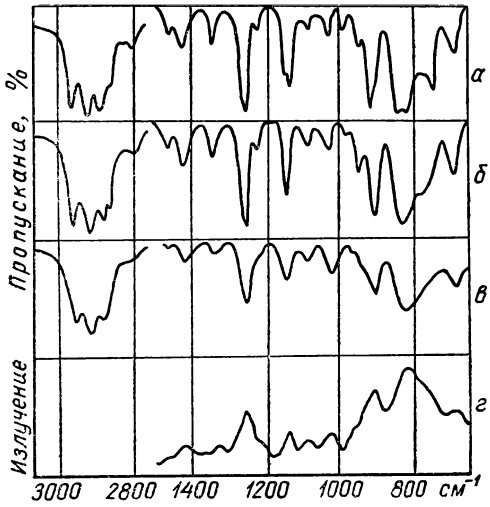



Рис. 1. ИК-спектры полидиметилсилтриметилена:

*а* — поглощения в кристаллической фазе при комнатной температуре; *б* и *в* — поглощения в аморфной фазе при температуре 50 и 300° соответственно; *г* — излучения при температуре 300° С.

$(CH_3)_3Si(CH_2)_3Si(CH_3)_3$*. Прежде всего укажем, что полимер при комнатной температуре имеет преимущественно кристаллическое строение. Об этом свидетельствуют как рентгеноструктурный анализ, так и сопоставление ИК-спектров поглощения полимера до и после точки плавления (близкой к 40° С). Картина спектра меняется (спектрограммы *а* и *б* на рис. 1):

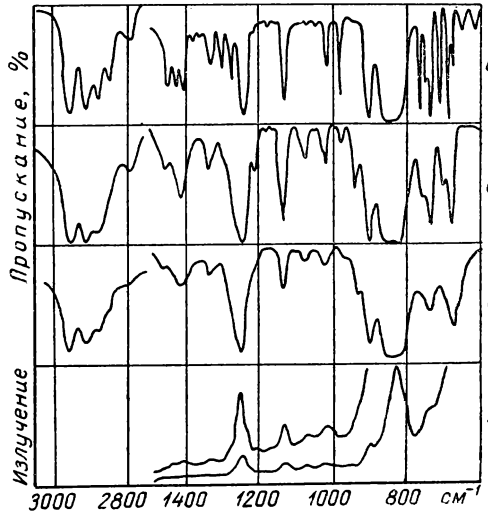


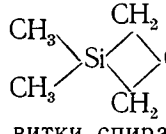

Рис. 2. ИК-спектры гексаметилдисилилпропана:

*а* — поглощения в кристаллической фазе при температуре кипения жидкого азота; *б* и *в* — поглощения в жидкой фазе при комнатной температуре и 150° С соответственно; *г* — излучения при температуре 150° С.

происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения, а полосы 745 и 1028 $см^{-1}$ исчезают вовсе.

Далее, при выборе возможной конформации цепочки воспользуемся тем свойством кремнийорганических соединений, что внут-

* Для краткости изложения это соединение в дальнейшем именуется «мономер».

ренние колебания в радикалах, присоединенных к атому Si, в существенной степени локализованы и не зависят от вида других присоединенных к нему групп («барьерный эффект» [2]). Поэтому та часть спектра, которая характеризует колебания в углеводородных мостиках (850—1250 $см^{-1}$), приближенно состоит из налагающихся полос поглощения группировок $—(CH_2)_3—$. Из сравнения спектрограмм для полимера и мономера в области 850—1250 $см^{-1}$ (рис. 1, *б* и 2, *б*) видно, что метиленовые мостики, в принципе имеющие различную конформацию, обладают подобными спектрами в аморфном полимере и в жидком мономере. В кристаллической же фазе (рис. 1, *а* и 2, *а*) их спектры существенно отличаются друг от друга, что наводит на мысль о присутствии в полимере макромолекул с конформациями цепи, отличающимися от конформаций молекул кристаллического мономера. Правда, в процессе нагревания полимера при переходе через точку его плавления наибольшие изменения претерпевают полосы поглощения 745, 1025, 1130 $см^{-1}$ и другие, соответствующие кристаллической форме мономера. Ранее было показано [3], что молекулы мономера в замороженном состоянии имеют конформации в виде вытянутых зигзагообразных цепочек, характеризующихся точечной группой симметрии $C_{2v}$. Отсюда следует, что в полимере содержится доля молекул с трансоидным расположением связей в углеводородном мостике $T_{C-C}T_{C-C}$, а макромолекулам кристаллического полимера можно приписать конформацию $T_{C-C}T_{C-C}T_{Si-C}T_{Si-C}$ либо $T_{C-C}T_{C-C}G_{Si-C}G_{Si-C}$. В дополнение к этому были получены рентгеновские данные для десятикратно вытянутого образца. На основании дифракционной картины рентгеновских лучей вычисленная величина периода идентичности ориентированного полимера равна 5,6 Å, что соответствует трансоидной конформации цепочки $T_{C-C}T_{C-C}T_{Si-C}T_{Si-C}$. Но поскольку ИК-спектры пленки полимера, не подвергавшейся вытяжке, богаче полосами поглощения, можно думать, что это результат колебаний макромолекул с углеводородными мостиками более низкой симметрии типа $G_{C-C}G_{C-C}$. На основании этого в полимере можно ожидать также спиралевидные структуры типа $G_{C-C}G_{C-C}G_{Si-C}G_{Si-C}$ или $G_{C-C}G_{C-C}T_{Si-C}T_{Si-C}$, тем более, что синтезируют этот полимер [4] из напряженных циклов  путем разрыва Si—C-связей, что фактически дает витки спирали, последовательность которых образует самую спираль. Итак, наряду с трансоидными цепочками в полидиметилсилтриметилене не исключаются и спиралевидные структуры макромолекул.

Возвращаясь к рассмотрению температурного поведения ИК-спектров, заметим, что при повышении температуры до 300° С ИК-спектр полимера претерпевает существенные изменения (рис. 1, *в*): интенсивности полос падают, а полосы 978 $см^{-1}$ нет. Это наводит на мысль о возможном существовании других изомерных форм. Однако это не так. Изменения в интенсивностях ИК-спектров поглощения обуслов-

лены в этом случае собственным свечением полимеров [5]. На рис. 1, *г* приведен эмиссионный ИК-спектр полимера при температуре 300° С. Особенно велико собственное свечение в низкочастотной области, где, согласно законам теплового излучения, находится его максимум. В области частот СН-валентных колебаний излучение при данной температуре незначительно.

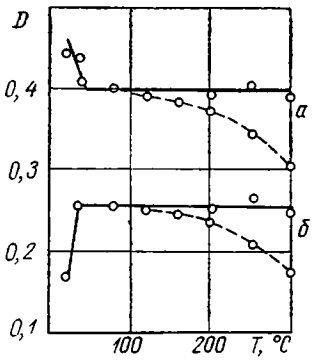



Рис. 3. Температурная зависимость интегральных оптических плотностей полос *а*) 1335 и *б*) 1080 $см^{-1}$: ——— с учетом собственной эмиссии; — — — без учета ее.

Для иллюстрации важности учета эмиссионного ИК-спектра полимера при температурных исследованиях поглощения на рис. 3 приведены кривые температурной зависимости полос 1080 и 1335 $см^{-1}$. Точка изгиба около 40° С соответствует температуре плавления полимера.

Этот эксперимент выполнен на спектрофотометре UR-10; образцы готовились в виде тонкой пленки между пластинками NaCl; температурные исследования проводились в специальной герметической высокотемпературной кювете в атмосфере аргона.

## Выводы

1. Из спектроскопических и рентгеноструктурных данных следует, что в кристаллическом состоянии макромолекулы полидиметилсилтриметилена имеют вид зигзагообразных цепочек. Существование в полимере областей со спиралевидными конформациями молекул не исключается.

2. Обращено внимание на необходимость учета эмиссии полимера при температурных измерениях полос поглощения.

## ЛИТЕРАТУРА

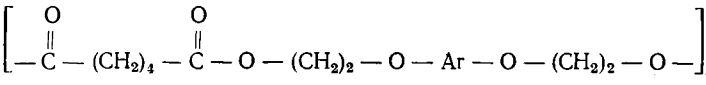
1. C. W. Bunn a. D. R. Holmes.— Disc. Far. Soc., N 25, 95 (1958).
2. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес и В. Ф. Миронов. — Ж. структ. химии, **2**, 562 (1961); Ю. П. Егоров, Г. Г. Кирей, С. А. Самойленко. — Ж. прикл. спектр., **2**, 154 (1965).
3. В. Т. Цыба и Ю. П. Егоров.— Материалы XVI Всесоюзной конференции по спектроскопии, т. II, М., 1967.
4. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и В. И. Завьялов.— Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1448 (1965).
5. В. Т. Циба і В. О. Храновський. — Доповіді АН УРСР, № 8, 1034 (1966).

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР, Киев
Институт нефтехимического синтеза АН СССР, Москва

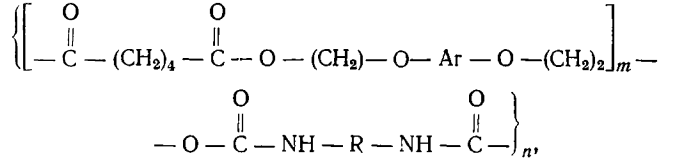
*Л. И. Маклаков, В. И. Коваленко,*
*Н. П. Апухтина, А. Г. Синайский*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

В данной работе методом ИК-спектров исследовались полиэфиры (ПЭ) вида



с молекулярным весом ~2000 и полиэфируретаны (ПЭУ) на их основе вида



где Ar — *мета-* или *пара*-фенилен для соответствующих ПЭ и ПЭУ. В нашей лаборатории при исследовании *пара*-полиэфира и *пара*-полиэфируретана методом рентгенографии было установлено, что они могут существовать в двух кристаллических модификациях, условно названных α- и β-формами [1]. Поэтому представляло большой интерес спектроскопически изучить ПЭ и ПЭУ с *пара*-, *мета*- и *орто*-фениленом с точки зрения их кристалличности и полиморфных превращений. Данные по *орто*-ПЭ и ПЭУ не приводятся, поскольку изучение их не закончено.

ИК-спектры были получены на приборе UR-10 в области 400—3700 $см^{-1}$. Образцы приготовлялись из расплава в виде тонких пленок. Для получения спектров расплавов использовалась специальная нагревательная кювета. Наряду с ИК-спектрами получены микрофотографии с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Две различные кристаллические модификации *пара*-ПЭ получались следующим образом. Образец расплавлялся и охлаждался в жидком азоте, образуя β-форму с температурой плавления 115°. α-Форма получалась естественным охлаждением на воздухе из расплава (температура плавления 150°). Сравнение спектров обеих форм и расплава *пара*-ПЭ показывает, что они сильно различаются как по частотной характеристике, так и по интенсивностям полос. Каждая из форм имеет свои полосы кристалличности (см. таблицу). Спектры *пара*-ПЭУ α- и β-модификаций и расплава (β-форма получена охлаждением расплава при комнатной температуре, а α-форма — отжигом образца при 130° в течение 2 *ч*) повторяют соответствующие спектры полиэфира. Однако в области 3300—3400 $см^{-1}$ во всех спектрах появляется полоса, связанная с NH-колебанием уретановой группировки. Интересно отметить тот факт, что в β-форме ПЭУ появляются полосы 1538 и 1686 $см^{-1}$, которые можно было бы отнести

к колебаниям амид I и амид II, однако их нет в расплаве и в α-форме. Поэтому отнесение указанных полос к амидным колебаниям требует дополнительных исследований. Исходя из того, что спектры *пара*-ПЭ и ПЭУ очень схожи как по частотам, так и по интенсивностям в соответствующих формах, можно заключить, что кристаллические решетки их идентичны; это подтверждается данными рентгенографии.

Далее были исследованы ИК-спектры *мета*-полиэфира и *мета*-полиэфируретана. Найдено, что *мета*-ПЭ также может существовать в двух кристаллических модификациях. В отличие от *пара*-ПЭ, получить отдельно α- и β-формы в *мета*-ПЭ довольно трудно. Как правило, эти модификации сосуществуют, что хорошо видно в поляризационном микроскопе. На рис. 1 (см. вклейку между стр. 24—25) изображены сферолиты обеих модификаций. Температурные исследования показали, что сферолиты β-модификации плавятся при температуре 97°, а сферолиты α-формы — при 107°. Эти данные хорошо согласуются с ИК-спектрами. Используя поляризационный микроскоп, нам удалось выделить участки на образце, заполненные сферолитами каждой из модификаций, а также снять их спектры (рис. 2). Как и в случае *пара*-полимеров, каждая из форм имеет свои полосы кристалличности (см. таблицу). Поскольку обе формы кристаллизуются вместе, то обычно в ИК-спектре *мета*-ПЭ наблюдаются полосы как α-, так и β-формы. При температуре около 100°, т. е. выше температуры плавления β-формы, полосы кристалличности ее полностью исчезают, тогда как полосы кристалличности α-формы не изменяются. При температуре выше 107° последние также исчезают.

**Полосы кристалличности**

| Полимеры | Частоты в $см^{-1}$ | |
|---|---|---|
| | α- форма | β- форма |
| *пара*-ПЭ | 590, 732, 870, 910, 1440 | 505, 580, 635, 872 |
| *пара*-ПЭУ | 590, 732, 870, 910, 1440 | 505, 580, 635, 872, 1538, 1686 |
| *мета*-ПЭ | 495, 617, 920, 928, 1235 | 614, 735, 812, 912, 940 |
| *мета*-ПЭУ | 495, 618, 920, 930, 1540, 1695 | — |

*мета*-Полиэфируретан был получен лишь в одной кристаллической модификации, которая соответствует α-форме полиэфира. Частоты и интенсивности обоих полимеров в этом случае полностью совпадают, за исключением появления полос в области 3300—3400 $см^{-1}$, а также 1540 и 1695 $см^{-1}$, как и в *пара*-ПЭУ. Последних двух полос в расплаве нет.

Полученные данные по изучению полиморфизма полиэфиров и полиэфируретанов хорошо согласуются с результатами исследований методами рентгенографии и термографии.

Таким образом, установлено, что *пара*- и *мета*-ПЭ и *пара*-ПЭУ могут кристаллизоваться в различных кристаллических модификациях. При сравнении спектров различных форм для каждого полимера наибольшие изменения найдены в областях 800—1000, 1300—1450 $см^{-1}$, которые связаны с маятниковыми, крутильными и веерны-

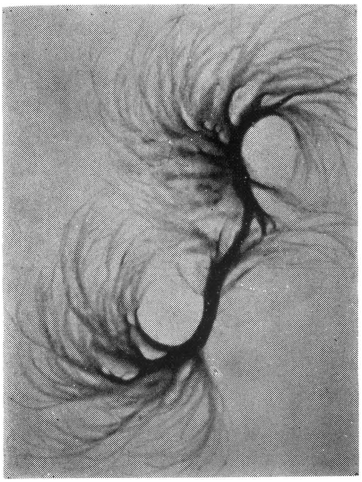


Рис. 1. Найлон-66 в муравьиной кислоте при комнатной температуре.

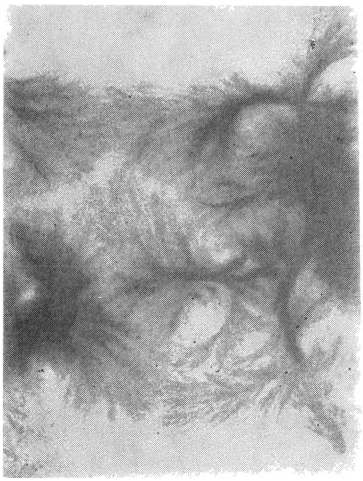


Рис. 2. Найлон-66 в муравьиной кислоте с добавкой ортофосфорной кислоты в весовом соотношении найлон-66/$H_3PO_4$ = 60.

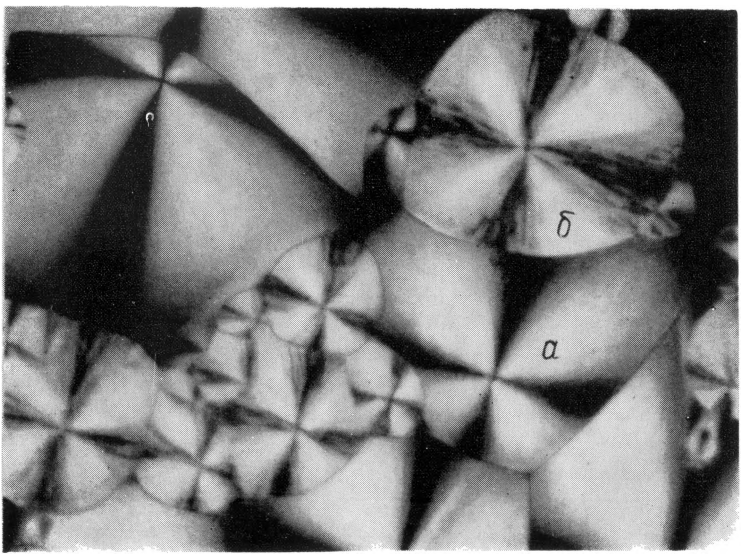



Рис. 1. Микрофотография сферолитов *мета*-полиэфира в поляризованном свете:
*а* — α-форма, *б* — β-форма.

ми колебаниями $CH_2$-групп. Рассмотрение ряда модельных соединений, близких по строению к исследуемым, показывает [2], что в них имеет

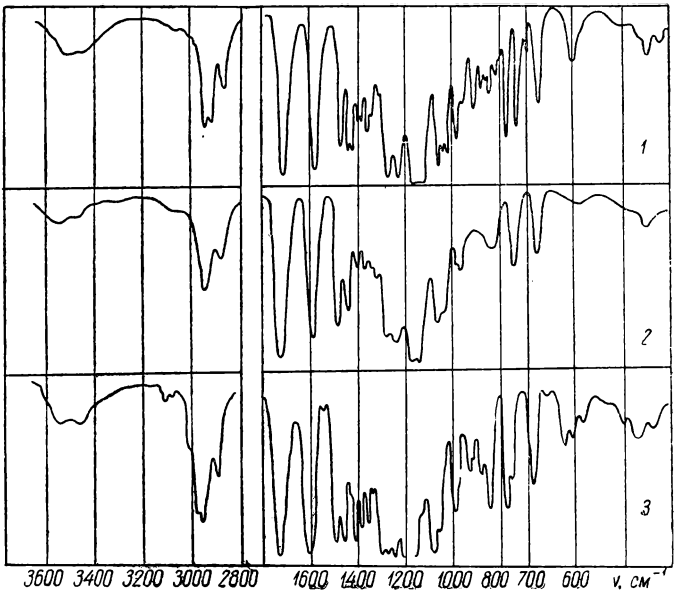



Рис. 2. ИК-спектры *мета*-полиэфира: *1* — α-форма, *2* — расплав, *3* — β-форма.

место явление поворотной изомерии, которая сказывается на изменении полос в области $CH_2$-колебаний. Возможно, при образовании различных кристаллических модификаций в исследуемых полимерах существенную роль играет внутреннее вращение в макромолекулах, причем каждой форме соответствует свой поворотный изомер.

Рис. 3. ИК-спектры *пара*-полиэфируретана в области 3200—3600 *см*$^{-1}$: *1* — α-форма, *2* — расплав, *3* — β-форма.

Согласно литературным данным, по ИК-спектрам полиуретанов [3, 4], полоса в области 3330 *см*$^{-1}$ относится к колебаниям NH-группы с водородной связью, а полоса в области 3400—3440 *см*$^{-1}$ — к колебаниям свободных NH-групп. На рис. 3 представлены спектры *пара*-ПЭУ — α-β-форм и расплава — в этой области. В расплаве имеется лишь одна полоса 3400 *см*$^{-1}$, которая отнесена к колебанию свободных NH-групп. В α-модификации эта полоса остается без существенных изменений. Однако в β-форме ярко выражена полоса

3323 $см^{-1}$, принадлежащая колебаниям связанных NH-групп, т. е. имеет место водородная связь. Как было показано ранее, соответствующие кристаллические модификации в *пара*-ПЭ и ПЭУ одинаковы. Следовательно, можно сделать вывод, что β-форма кристаллизуется таким образом, что в полимере может образовываться водородная связь, не оказывая заметного влияния на самую решетку, но в α-форме кристаллическая решетка препятствует образованию водородной связи. Как отмечалось, в отличие от *мета*-полиэфира, который кристаллизуется в двух формах, полиуретан на его основе дает лишь одну модификацию, соответствующую α-форме полиэфира. В спектре *мета*-ПЭУ четко проявляется полоса 3330 $см^{-1}$, указывающая на водородную связь в полимере. Вероятно, появление водородных связей стабилизирует α-форму и препятствует образованию другой кристаллической модификации. Необходимо отметить, что в *пара*- и *мета*-ПЭУ плечо 3440 $см^{-1}$ принадлежит обертону C=O валентного колебания, поскольку полоса в этой области присутствует также в полиэфирах.

## Выводы

В данной работе методом ИК-спектроскопии показано, что *пара*-ПЭ и ПЭУ, а также *мета*-ПЭ могут существовать в двух кристаллических модификациях. Соответствующие кристаллические формы ПЭ и ПЭУ имеют одинаковую структуру. Рассмотрено влияние водородной связи на кристаллизацию полимеров. Сделано предположение о том, что поворотная изомерия играет существенную роль при образовании различных кристаллических модификаций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Тейтельбаум, И. О. Муртазина, Н. П. Аношина, Л. И. Маклаков, Н. П. Апухтина, А. Г. Синайский.— ДАН СССР (в печати).
2. M. Ishibashi.— J. Pol. Sci., **A2**, 3657 (1964).
3. D. S. Trifan a. J. F. Terenzi.— J. Pol. Sci., **28**, 443 (1958).
4. T. Tanaka, T. Yokoyama a. K. Kaku.— Mem. Fac. Eng. Kyushu University, **23**, 115 (1963).

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР,
Казань

ВНИИ синтетического
каучука им. Лебедева

*Р. Г. Жбанков, Н. В. Иванова, К. М. Грушецкий, В. П. Комар, А. М. Прима*

## ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИУГЛЕВОДОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРУКТУРЫ

Успешное применение метода ИК-спектроскопии к изучению таких сложных соединений, как полиуглеводы, невозможно без выяснения спектроскопических особенностей этого класса органических

соединений. Необходимо систематическое изучение спектров самых разнообразных типов моно-, ди- и полисахаридов и их производных. Среди относительно немногочисленных работ такого направления можно отметить исследования [1—18].

К сожалению, до последнего времени все еще слабо изучен вопрос о взаимосвязи ИК-спектров со специфическими структурными, в том числе конформационными, особенностями полиуглеводов. Между тем без выяснения этой взаимосвязи можно ошибаться при отнесении частот в спектрах полиуглеводов, особенно в области, чувствительной к структурным изменениям.

Ввиду ограниченности размеров сообщения, мы имеем возможность остановиться лишь на отдельных частях этой проблемы, главным образом на основании изучения спектров различных модельных соединений и проведения некоторых теоретических расчетов.

## Конфигурация ОН-групп и водородная связь

Водородная связь оказывает сильное влияние на свойства полиуглеводов. Изучение ее зависимости от конфигурации ОН-групп позволит глубже выяснить свойства отдельных соединений и оценивать возможное изменение системы водородных связей в процессе конфигурационных и конформационных превращений. Для этого были привлечены простейшие модельные соединения — моносахариды, для которых характерна наиболее отчетливая структура полосы ОН-групп и которые различаются конфигурацией гидроксилов у отдельных углеродных атомов.

Получение спектров кристаллических моносахаридов при низких температурах позволило нам расщепить полосу ОН-групп на отдельные четкие компоненты и установить величину сдвига частот максимумов полос поглощения (рис. 1).

Низкотемпературный сдвиг полос поглощения может явиться одним из критериев оценки природы водородной связи. Естественно допустить, что к изменению температурных условий наиболее чувствительны межмолекулярные водородные связи. Из сопоставления спектров видно, что, независимо от спектрального интервала, наименьший сдвиг полос поглощения происходит с коротковолновыми и наибольший с длинноволновыми полосами гидроксильных групп, включенных в водородную связь (рис. 2). Весьма вероятно, что подобным же образом в спектрах этих соединений располагаются частоты внутри- и межмолекулярных водородных связей. Полученные результаты дают основание указать примерные интервалы частот для групп ОН, включенных во внутри- и межмолекулярную водородную связь в углеводах, соответственно 3350—3560 и 3100—3450 $см^{-1}$.

Из приведенных на рис. 1 спектров наглядно видно, что изменение конфигураций отдельных ОН-групп оказывает сильное влияние на общий вид спектра в рассматриваемой области — приводит к смещению и изменению интенсивностей полос поглощения, появлению новых полос и т. д. Это обстоятельство и свидетельствует о наличии взаимо-

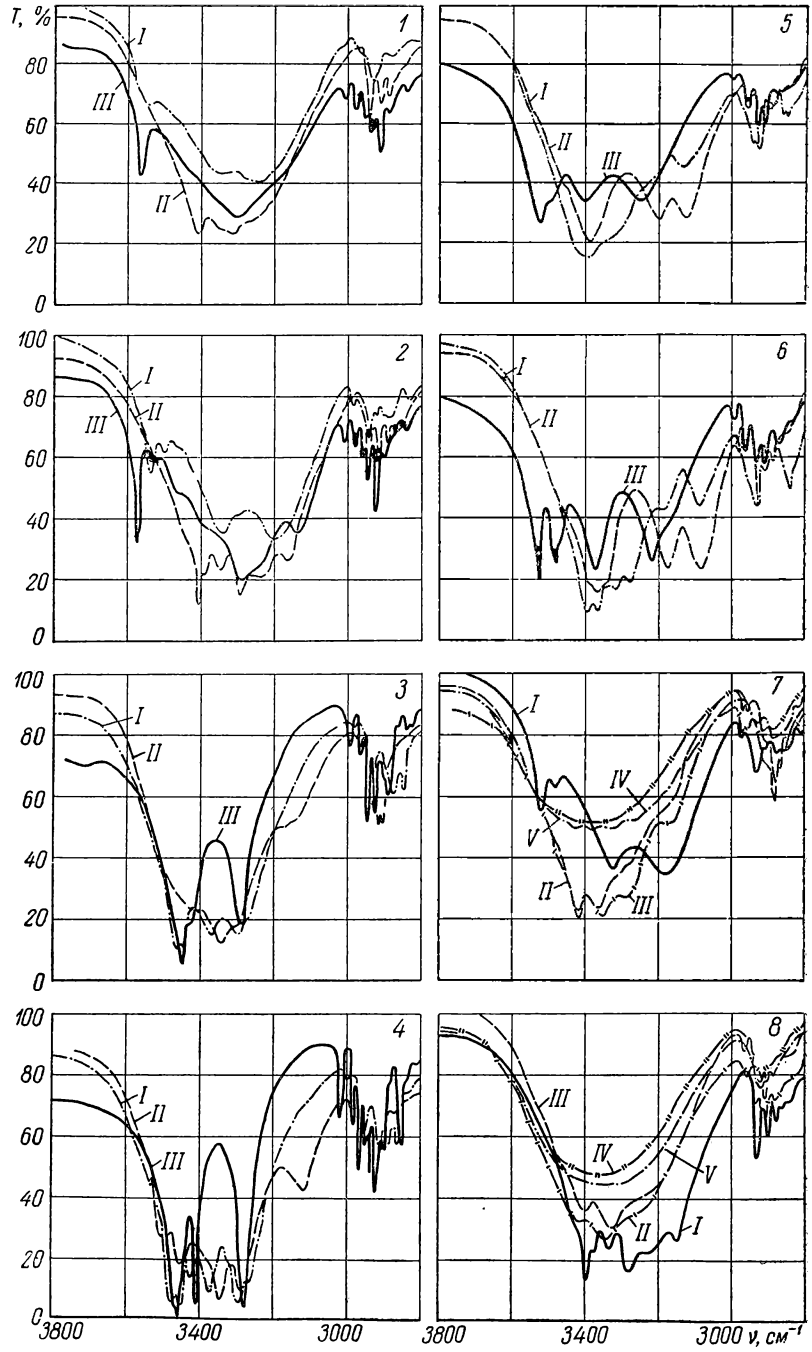



Рис. 1. Спектры моно-, ди- и полисахаридов в области 2700—3700 $см^{-1}$:

*1 — 6* — спектры моносахаридов: *d*-глюкозы (*1*, *2*), *d*-маннозы (*3*, *4*) и *d*-галактозы (*5*, *6*); четные номера — при температуре жидкого азота; *I*, *II*, *III* — соответственно, β-аномера, *α*-аномера и метил-*d*-*d*-пиранозида; *7* — спектры β-*d*-глюкозы (*I*), целлобиозы (*II*, *III*) и целлюлозы (*IV*, *V*); *III* и *V* — при низкой температуре; *8* — спектры α-*d*-глюкозы (*I*), мальтозы (*II*, *III*) и амилозы (*IV*, *V*); *III* и *V* — при низкой температуре.

зависимой системы водородных связей и может явиться причиной значительного перекрывания интервалов частот меж- и внутримолекулярных водородных связей в спектрах рассматриваемых систем.

Из экспериментальных данных следует, что наблюдается определенная специфичность водородных связей в зависимости от аксиального или экваториального расположения гидроксильных групп. Так, например, для соединений, содержащих аксиальные группы ОН у $C_1$, характерна полоса 3400 $см^{-1}$, тогда как полосы в области 3100—

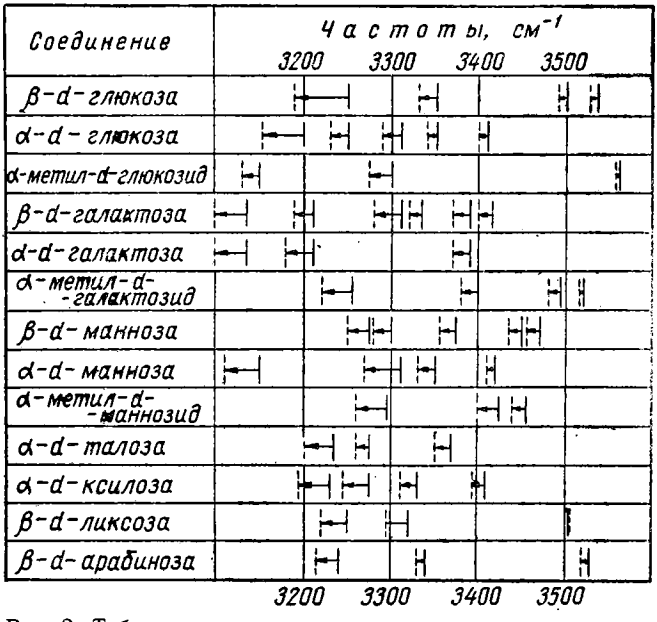



Рис. 2. Таблица сдвигов частот максимумов полос поглощения групп ОН, включенных в водородную связь, при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота (пунктир).

3200 $см^{-1}$ появляются лишь в спектрах соединений, содержащих аксиальные группы ОН у других углеродных атомов (α-*d*-галактоза, β-*d*-галактоза, α-*d*-манноза).

Из сопоставления спектров α- и β-аномеров *d*-глюкозы, *d*-галактозы и *d*-маннозы видно, что при переходе от β- к α-аномерам начинают появляться полосы поглощения ОН-групп в более длинноволновой области. Спектр α-*d*-глюкозы отличается от спектра β-*d*-глюкозы появлением новой полосы в области 3400 $см^{-1}$ и исчезновением полосы 3520 $см^{-1}$, спектр α-*d*-маннозы отличается от спектра β-аномера ее появлением длинноволновой полосы 3100 $см^{-1}$ и т. д. При замене же аксиальной гидроксильной группы у $C_1$ относительно мало объемистой метильной группой наблюдается обратная тенденция. Спектр метил-α-*d*-глюкозида характеризуется отсутствием полосы 3400 $см^{-1}$ и появлением новой узкой полосы 3560 $см^{-1}$, спектр

метил-α-*d*-галактозида — исчезновением полосы 3100 $см^{-1}$ и появлением новых полос 3480 и 3520 $см^{-1}$, спектр метил-α-*d*-маннозида — исчезновением полосы 3100 $см^{-1}$.

Совершенно очевидно, что в углеводах и их полимерах, вследствие сильного взаимодействия групп ОН в пиранозном цикле, частоты отдельных гидроксильных групп, включенных в водородную связь, будут определяться не только длинами О.....О и величиной угла

, но и конфигурацией всех гидроксильных групп.

Без учета конфигураций групп ОН, на основании сопоставления лишь одних частот, невозможно правильно оценивать энергию водородных связей гидроксильных групп углеводов и их полимеров.

Размытый вид спектра полиуглеводов в области частот групп ОН, включенных в водородную связь, можно объяснить увеличением как числа энергетически неравноценных водородных связей, так и числа различных типов взаимодействий вследствие конформационной неоднородности макромолекул.

## Конфигурация групп ОН и ее спектроскопическое проявление

Установление частот, характерных для определенных пространственных сочетаний групп СН, позволит предсказать, какие из них следует ожидать в спектрах соединений известного строения при различных конформационных переходах пиранозных колец.

Анализ спектров α(β)-*d*-глюкозы, α(β)-*d*-галактозы, α(β)-*d*-маннозы и т. д. показывает, что изменение конфигурации отдельных групп СН (ОН) оказывает сильное влияние на общий вид спектра. Совершенно очевидно, что в подобных соединениях наблюдается сильное взаимодействие между структурными элементами. Отнесение частот в их спектрах к группам или связям у отдельных углеродных атомов вызывает серьезные возражения. Так, например, Баркер с сотр. [1—3] отнес полосы в интервале 810—850 $см^{-1}$ лишь к группам $C_1H$ в экваториальном положении, полосы в интервале 880—905 $см^{-1}$ — к группам $C_1H$ в аксиальном положении и т. д.

Между тем трудно отрицать наличие значительного взаимодействия между группами СН и влияния на это взаимодействие стереохимического расположения взаимодействующих СН-групп.

Обозначим экваториальное расположение групп СН через *E*, аксиальное через *A*. Установим порядок последовательного расположения этих групп в соответствии с принятым порядком обозначения углеродных атомов. Тогда структурные схемы β-*d*-глюкозы, α-*d*-глюкозы, α-*d*-галактозы, α-*d*-маннозы в конформации *C1* будут соответственно *AAAA*, *EAAA*, *EAAE*, *EEAA*.

Рассмотрим область 800—950 $см^{-1}$, для которой имеется наиболее обширный экспериментальный материал по ИК-спектрам углеводов. Учитывая некоторые общие закономерности в появлении отдельных

полос поглощения в спектрах углеводов, разобьем область 800—950 $см^{-1}$ на следующие спектральные участки: 820—855, 860—885, 885—925 $см^{-1}$. Выпишем структурные схемы соединений, содержащие полосы поглощения в этих участках (см., например, табл. 1).

Таблица 1

**Область 820—855 $см^{-1}$**

| Соединение | Конформация | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $\nu$, $см^{-1}$ | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| α-*d*-глюкоза | *CI* | ***E*** | ***A*** | *A* | *A* | 840 о. с. | |
| α-*d*-галактоза | *CI* | ***E*** | ***A*** | *A* | *E* | 840 о. с. | |
| α-*d*-манноза | *CI* | *E* | *E* | *A* | *A* | 850, 830 ср. | |
| β-*d*-манноза | *CI* | *A* | *E* | *A* | *A* | 854 ср. | [2] |
| | *IC* | *E* | *A* | *E* | *E* | — | |
| β-*d*-арабиноза | *IC* | *E* | *A* | *A* | *E* | 840 с | [2] |
| α-*d*-ликсоза | *CI* | *E* | *E* | *A* | *A* | 845 с. | [5] |
| | *IC* | *A* | *A* | *E* | *E* | — | |
| β-*d*-ликсоза | *CI* | *A* | *E* | *A* | *A* | 840 с. | |
| | *IC* | *E* | *A* | *E* | *E* | — | |
| Метил-α-*d*-глюкозид | *CI* | *E* | *A* | *A* | *A* | 840 с. | |
| Метил-α-*d*-галактозид | *CI* | *E* | *A* | *A* | *E* | 820 о. с. | |
| Метил-α-*d*-маннозид | *CI* | *E* | *E* | *A* | *A* | 843 ср. | |
| Метил-β-*d*-маннозид | *CI* | *A* | *E* | *A* | *A* | 830 ср. | [2] |
| Метил-β-*d*-арабопиранозид | *IC* | *E* | *A* | *A* | *E* | 843, 836. ср. | [2] |

Из сопоставления таких схем было установлено, что соединения, имеющие полосы поглощения в вышеприведенных спектральных участках, содержат общие элементы структуры:

| *EA* | *AE* | *AA* |
|---|---|---|
| 820— | 860— | 885— |
| 855 $см^{-1}$ | 885 $см^{-1}$ | 925 $см^{-1}$ |

Появление частот в вышеприведенных спектральных участках при наличии определенных сочетаний групп CH в структуре углеводов не дает оснований утверждать, что все эти частоты обусловлены именно деформационными колебаниями названных групп, хотя это и не исключено. Полученные результаты еще не дают также оснований для вывода, что наличие определенных сочетаний должно обязательно во всех случаях привести к появлению полос поглощения в указанных спектральных участках, но обратное, по-видимому, справедливо.

Определенная закономерность спектра в зависимости от конфигурации групп CH наблюдается и в области 700—800 $см^{-1}$, где лежат частоты пульсационных колебаний пиранозных колец: для незамещенных углеводов при наличии двух рядом расположенных групп CH появляется полоса в области 800—810 $см^{-1}$, в остальных случаях — в области 770—780 $см^{-1}$ [20].

Таблица 2

| Соединение | Конфигурация | | | | | | $\nu$, $см^{-1}$ [8] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ | $C_6$ | |
| Сциллоинозит | *A* | *A* | *A* | *A* | *A* | *A* | — |
| Мезоинозит | *A* | *E* | *A* | *A* | *A* | *A* | 732 с. |
| + (—)-Инозит | *E* | *E* | *A* | *A* | *A* | *A* | 777 с., 763 с. |
| Мукоинозит | *E* | *E* | *E* | *A* | *A* | *A* | 880 ос. |

Интенсивные полосы в области 700—800 $см^{-1}$ появляются только при наличии хотя бы одной экваториальной группы СН; при наличии двух рядом расположенных экваториальных групп СН появляется полоса поглощения в более коротковолновой области 800—810 $см^{-1}$ (α-*d*-манноза, α-*d*-талоза, *d*-гулоза и т. д.), в остальных же случаях она расположена, как правило, в области 700—780 $см^{-1}$. Важно отметить, что аналогичная закономерность проявляется и в спектрах многоатомных спиртов (табл. 2). При отсутствии групп СН в экваториальном положении (сциллоинозит) полосы в области 700—800 $см^{-1}$ нет; с появлением же экваториальных групп СН

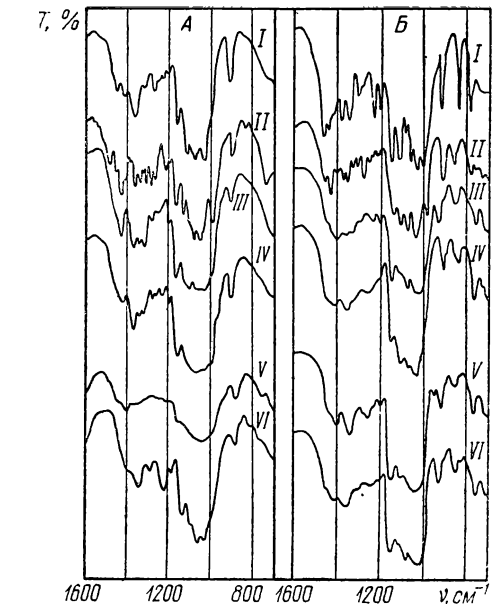



Рис. 3. Спектры глюкозидов и их полимеров:

*А* — β-*d*-глюкоза (*I*), целлобиоза (*II*), целлюлоза (*III*), гидратцеллюлоза (*IV*), галактан (*V*), ламинарин (*VI*); *Б* — α-*d*-глюкоза (*I*), мальтоза (*II*), амилоза (*III*), *d*-глюкоза, полученная из водного раствора (*IV*), декстран (*V*), гликоген (*VI*).

и увеличением их числа постепенно увеличивается частота полосы поглощения в рассматриваемой области. Все сказанное выше применимо и к полиуглеводам, поскольку основные качественные особенности спектра в области 700—950 $см^{-1}$ сохраняются при переходе от моносахаридов к их полимерам (см. рис. 3).

Для дополнительного доказательства характеристичности частот колебаний определенных пространственных сочетаний групп СН был произведен расчет структурных фрагментов пиранозного кольца (рис. 4). Для расчетов использована общепризнанная система силовых постоянных углеводородов и спиртов Б. И. Степанова [21]. Учет ангармоничности произведен введением спектроскопической мас-

сы водорода. Составление уравнений и расчет колебаний произведены по методам Ельяшевича и Степанова [22]. Вычисленные частоты и

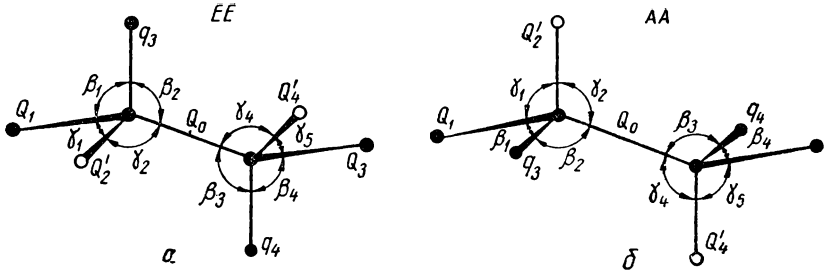



Рис. 4. Структурные фрагменты пиранозного кольца. Сочетания *EE* и *AA*.

соответствующие им коэффициенты форм нормальных колебаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

| Колебательные координаты | Коэффициенты форм нормальных колебаний | |
|---|---|---|
| | Схема *AA*. Модель I $\nu_{выч} = 872\ см^{-1}$ | Схема *EE*. Модель II $\nu_{выч} = 822{,}5\ см^{-1}$ |
| $Q_0$ (C — C) . . . . . | 1 | 1 |
| $Q_1 = Q_3$ (C — C) . . . | 0,659 | 0,722 |
| $Q'_2 = Q'_3$ (C — O) . . . | 0,540 | 0,472 |
| $q_3 = q_4$ (C — H) . . . | —0,027 | 0,007 |
| $\beta_1 = \beta_4$ (C — C — H) . | 0,890 | 0,320 |
| $\beta_2 = \beta_3$ (C — C — H) . | 1,002 | 0,721 |
| $\gamma_1 = \gamma_5$ (C — C — O) . | —0,437 | —0,207 |
| $\gamma_2 = \gamma_4$ (C — C — O) . | —1,044 | —0,926 |
| $\gamma_3 = \gamma_6$ (C — C — C) . | —1,022 | —0,198 |

Несмотря на то что для расчетов приняты модели обособленных структурных фрагментов молекул сахаридов, для схемы *AA* вычисленная частота 872 $см^{-1}$ близка к интервалу наблюдаемых частот 885—920 $см^{-1}$, для схемы *EE* вычисленная частота 822,5 $см^{-1}$ находится, по-видимому, в центре интервала экспериментальных частот.

Сопоставление коэффициентов форм нормальных колебаний показывает (табл. 3), что данные нормальные колебания и частоты соответствуют друг другу в этих различных структурных фрагментах и их следует интерпретировать как преимущественные колебания связей С—С колец, причем фазы колебаний всех трех соседних связей С—С одинаковы. В дальнейшем будут произведены более подробные расчеты колебательных спектров углеводов.

## Конформация групп $CH_2OH$

Как ни странно, до сих пор при анализе структурных и химических свойств углеводов и их полимеров практически не принималась во внимание возможность существования поворотных изомеров

вследствие поворотов или вращения групп $CH_2OH$ вокруг связи $C_{(5)}$—$C_{(6)}$.

По аналогии с известными литературными данными [23] следует полагать, что наличие поворотных изомеров должно привести к повышенному числу частот в ИК-спектрах в области поглощения групп $CH_2OH$. Анализ поворотной изомерии такого типа наиболее удобно производить по полосе внутренних деформационных колебаний групп $CH_2$ (1400—1500 $см^{-1}$).

Как видно из рис. 5, спектры более простых соединений — моно- и дисахаридов — характеризуются наиболее четко выраженной структурой полос в рассматриваемой области. В зависимости от природы соединения, в спектре наблюдается от 2 до 5 полос поглощения, спектры всех соединений весьма специфичны, трудно выделить, по аналогии с углеводородами, достаточно узкий спектральный интервал внутренних деформационных колебаний метиленовых групп.

Эти результаты требуют для своего объяснения учета явления поворотной изомерии групп $CH_2OH$, даже если принять во внимание возможность проявле-

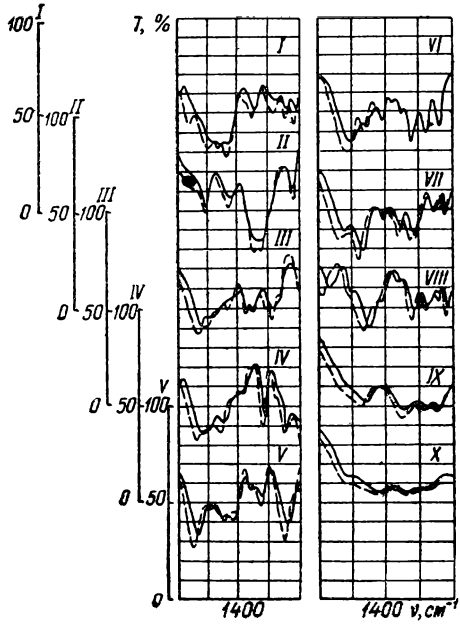



Рис. 5. Спектры моно-, ди- и полисахаридов в области 1300—1500 $см^{-1}$: α-*d*-галактозы (*I*), β-*d*-глюкозы (*II*), α-*d*-глюкозы (*III*), β-*d*-маннозы (*IV*), α-*d*-талозы (*V*), лактозы (*VI*), мальтозы (*VII*), целлобиозы (*VIII*), целлюлозы (*IX*) и амилозы (*X*); пунктир — при температуре жидкого азота.

ния в этом спектральном интервале частот деформационных колебаний гидроксильных групп. Как и следовало ожидать, при переходе от моно- и дисахаридов к полисахаридам вследствие увеличения различных конформаций спектр приобретает более размытый, диффузный характер.

Для выяснения принципиальной возможности существования поворотных изомеров группы $CH_2OH$ в сахарах и родственных соединениях, по разработанному нами методу был произведен расчет ее потенциальной функции внутреннего вращения. Функция эта состоит из энергии ориентации связи и энергии стерического взаимодействия, в которую входит сумма полуэмпирических потенциалов взаимодействия между химически не связанными атомами, обсуждение которых дано в работе [24].

На рис. 6 представлены потенциальные поверхности группы $CH_2OH$ для α-*d*-глюкозы и α-*d*-галактозы соответственно в осях $\varphi_1$ (вращение

вокруг связи $C_{(6)} — O_{(6)}$) и $\varphi_2$ (вращение вокруг связи $C_{(5)} — C_{(6)}$). Отсчет $\varphi_2$ производился по часовой стрелке от *цис*-положения атомов $O_{(6)}$ и $C_{(4)}$, отсчет $\varphi_1$ — от *транс*-положения атомов $H_{(6)}$ и $C_{(5)}$. Устойчивым конформациям этой группы будет соответствовать такая пара значений $\varphi_1$, $\varphi_2$, при которой потенциальная энергия будет минимальной.

Анализ результатов расчета показывает, что для молекулы α-*d*-галактозы наиболее вероятно могут реализоваться два положения

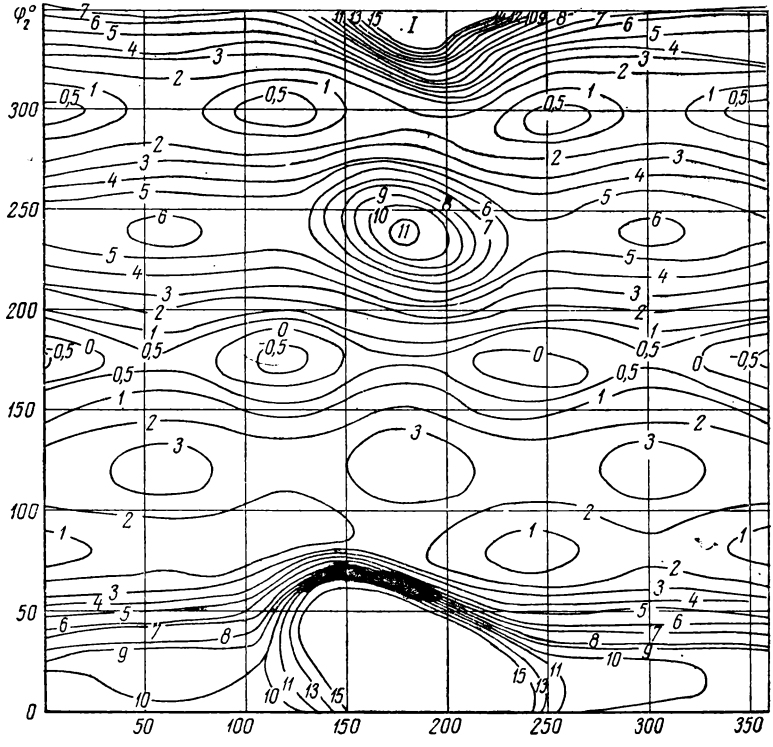



Рис. 6,I.

группы $CH_2OH$ за счет вращения вокруг связи $C_{(5)} — C_{(6)}$, т. е. два значения угла $\varphi_2$ — приблизительно около 65 и 170°. Для молекулы α-*d*-глюкозы возможны три устойчивых положения группы $CH_2OH$ — при $\varphi_2$ = 80, 170, 300°.

Важно отметить, что в каждом из устойчивых положений группы $CH_2OH$ может находиться несколько положений группы $O_{(6)}H_{(6)}$. Например, в случае α-*d*-галактозы для значений $\varphi_2$ = 65 и 170° исследуемая группа имеет устойчивые конформации при $\varphi_2$ = 0, 115, 240°.

Таким образом, конформации группы $CH_2OH$ молекулы α-*d*-глюкозы отличаются от ее конформаций в молекуле α-*d*-галактозы как по количеству, так и по пространственному их расположению.

Полученные экспериментальные данные и результаты расчета конформаций группы $CH_2OH$ доказывают существование поворотных изомеров этих групп. Подобный фактор следует учитывать как при оценке специфических химических реакций, так и при интер-

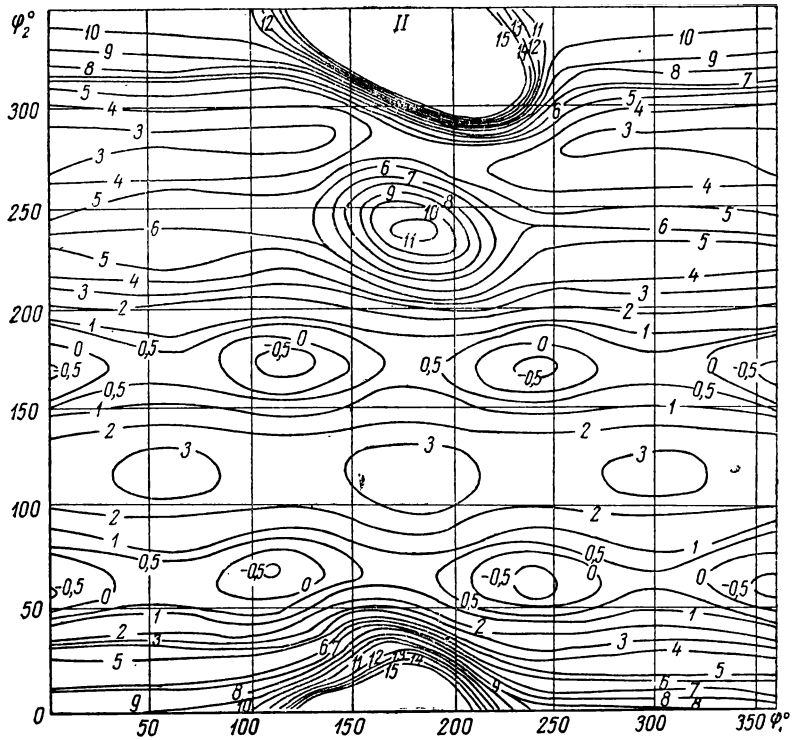



Рис. 6, II.

Рис. 6, I и II. Зависимость потенциальных функций внутреннего вращения группы $CH_2OH$ α-*d*-глюкозы (*I*) и α-*d*-галактозы (*II*) от углов вращения $\varphi_1$ и $\varphi_2$.

Числа на кривых — значения энергии в *ккал/моль*. Валентные углы тетраэдрические.

претации спектров углеводов и их полимеров. Так, например, резкие различия спектров нативной целлюлозы и гидратцеллюлозы в области частот групп $CH_2OH$ естественно объяснить спецификой изомеров этих групп [19].

## ИК-спектры и макроструктура полиуглеводов

До сих пор мы рассматривали спектры углеводов и их полимеров в связи с особенностями строения элементарных звеньев. Очевидно, что строение элементарного звена и его конформация должны решающим образом влиять на качественный вид спектров этих соединений.

Однако при сохранении общего качественного вида спектры одних и тех же полиуглеводов могут значительно различаться по интенсивности в максимумах и степени диффузности полос поглощения. Известен факт исчезновения четкой структуры большинства полос поглощения целлюлозы при ее размоле и, наоборот, более отчетливый вид спектров негидролизованных остатков целлюлозы [18]. Сильные различия в интенсивности и диффузности полос поглощения наблюдались нами в спектрах декстрана при возрастании температуры (рис. 7). Не вызывает сомнений, что эти различия спектров отражают степень упорядоченности цепей макромолекул.

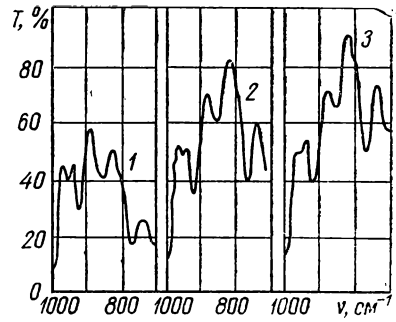


Рис. 7. Спектры декстрана при температурах 28° (*1*), 50° (*2*) и 100° С (*3*).

Интересные закономерности наблюдаются в спектрах эфиров целлюлозы в процессе их кристаллизации — увеличение интенсивности всех или большинства полос поглощения, избирательное увеличение интенсивности отдельных полос поглощения, появление новых полос и т. д.

Каждая из вышеперечисленных особенностей изменений спектров эфиров целлюлозы в процессе кристаллизации имеет свою особую причину — конформационные превращения, межмолекулярное взаимодействие в кристаллитах и т. д.— и может дать определенную полезную информацию о специфике процесса кристаллизации различных типов эфиров. Этот вопрос, однако, нуждается в специальном обсуждении, что́ будет сделано подробнее в отдельном сообщении.

Приведенный, далеко не полный, материал свидетельствует о широких возможностях метода ИК-спектроскопии в изучении структуры полиуглеводов — наиболее распространенного класса органических полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. A. Barker, E. J. Bourne, M. Stacey, D. H. Whiffen.— J. Chem. Soc., 171 (1954); Chem. and Ind., 196 (1958).
2. S. A. Barker, E. J. Bourne, R. Stephens, D. H. Whiffen.— J. Chem. Soc., 3468 (1954).
3. S. A. Barker a. R. Stephens.— J. Chem. Soc., 4550 (1954).
4. R. A. Tipson, H. L. Isbell.— J. Res. N. B. S., **64A**, 239 (1960); **64A**, № 5, 405 (1960); **66A**, № 1, 31 (1962).
5. H. J. Marrinan a. J. Mann.— J. Appl. Chem., **4**, 204 (1954); J Pol. Sci., **21**, 301 (1956).
6. J. Mann a. H. J. Marrinan.— Trans. Faraday Soc., **52**, 481, 487, 492 (1956); J. Pol. Sci., **27**, 595 (1958); **32**, 356, (1962).
7. R. T. O'Connor, E. F. Du Pre, E. K. Mc Call.— Anal. Chem., **29**, 7, 998 (1957).
8. R. T. O'Connor, E. F. Du Pre a. D. Mitcham.— Text. Res. Journ. **38**, N 5 (1958).

9. R. T. O'Connor, E. K. Mc Call a. D. Mitcham.— Dyestuff Amer. Reporter, **49**, 7, 35 (1960).
10. M. L. Nelson, R. T. O'Connor.— J. Appl. Pol. Sci., **8**, 1311 (1964).
11. H. G. Higgins.— Austr. J. Chem., **10**, 496 (1957).
12. A. W. McKenzie, H. G. Higgins. Svensk. papperst., **61**, 20, 893 (1958).
13. H. G. Higgins a. A. W. Mc Kenzie.— Austr. J. Appl. Sci., **9**, 167 (1958).
14. H. G. Higgins, C. M. Steuard, K. J. Harrington. — J. Pol. Sci., **51**, 59 (1961).
15. C. G. Liang, R. H. Marchessault.— J. Pol. Sci., **35**, 529 (1959); **37**, 385 (1959); **39**, 135, 269 (1959); **43**, 71 (1960).
16. R. H. Marchessault a. C. G. Liang. — J. Pol. Sci., **59**, 357 (1962).
17. И. Н. Ермоленко. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Минск, 1959.
18. Р. Г. Жбанков. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Минск, «Наука и техника», 1964.
19. Р. Г. Жбанков. Оптика и спектроскопия.— Сб. «Молекулярный спектральный анализ». Изд-во АН СССР, 1965.
20. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, А. М. Прима. Оптика и спектроскопия (в печати).
21. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов.— Колебания молекул, т. I. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
22. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, Р. Марупов.— Высокомол. соед., **3**, 11, 1633 (1961).
23. М. Мидзусима. Строение молекул и внутреннее вращение. ИЛ, М., 1957.
24. Н. П. Борисова, М. В. Волькенштейн.— Ж. структ. химии, 2, 4, 469 (1961).

Институт физики АН БССР,
Минск

*В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, П. В. Козлов, Р. В. Зуева*

## ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ранее было показано, что спектры кристаллических эфиров целлюлозы характеризуются следующими особенностями по сравнению со спектрами аморфных образцов: а) увеличением интенсивностей большинства полос поглощения, б) избирательным увеличением относительных интенсивностей, в) появлением новых полос поглощения [1] (рис. 1). Увеличение интенсивности большинства полос поглощения было объяснено исходя из представления об аморфном полимере как равновесной смеси поворотных изомеров [2—5]. Предполагалось, что в процессе кристаллизации эфиров целлюлозы происходят конформационные превращения макромолекул, приводящие к преобладанию определенных типов поворотных изомеров, наиболее энергетически выгодных для данного кристаллического состояния. Появление новых полос поглощения было отнесено за счет межмолекулярного взаимодействия цепных молекул в кристаллитах [6—8].

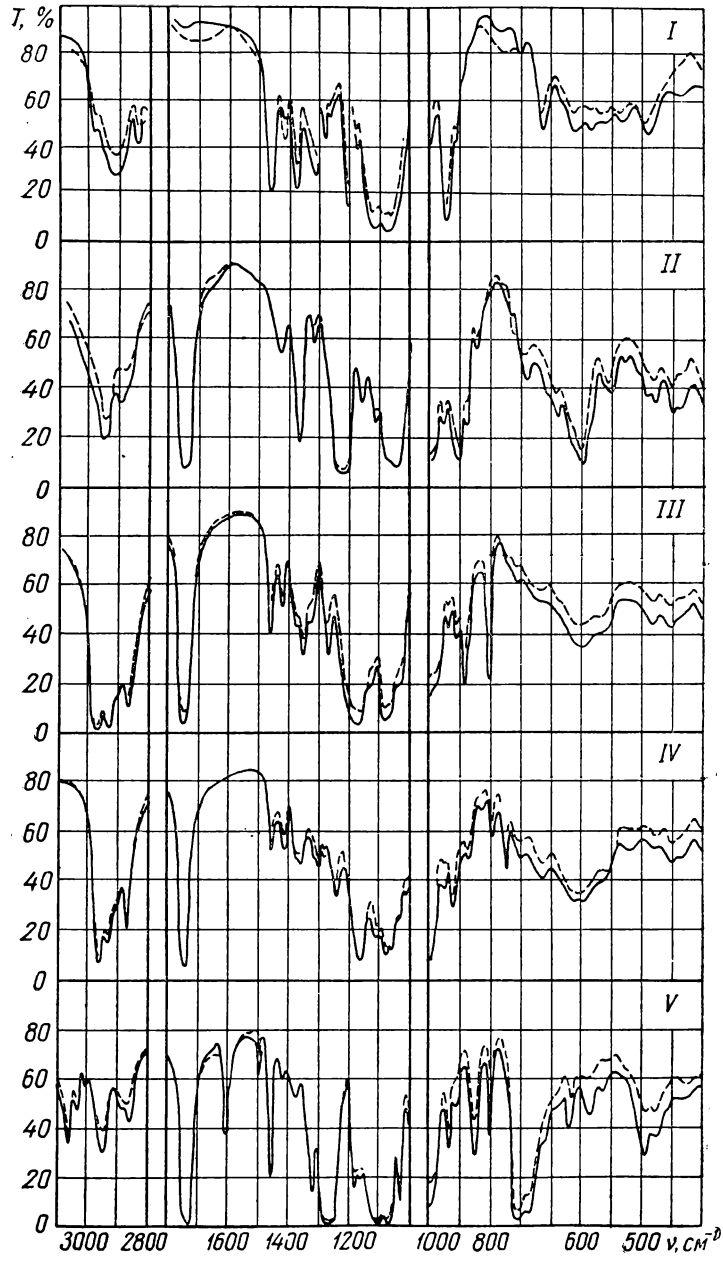



Рис. 1. Спектры кристаллических (сплошная кривая) и аморфных (штриховая кривая) эфиров целлюлозы в области 400—1800 и 2800—3100 $см^{-1}$:

*I* — метилцеллюлоза, *II* — ацетилцеллюлоза, *III* — трипропионатцеллюлоза, *IV* — трибутиратцеллюлоза, *V* — трибензоатцеллюлоза.

В данной работе проводится дальнейшее исследование спектроскопическими методами процесса кристаллизации эфиров целлюлозы путем сопоставления спектров аморфных, кристаллических и ориентированных пленок ацетатов целлюлозы с различным содержанием связанной уксусной кислоты. Ориентированные пленки исследовались с помощью поляризованного ИК-излучения.

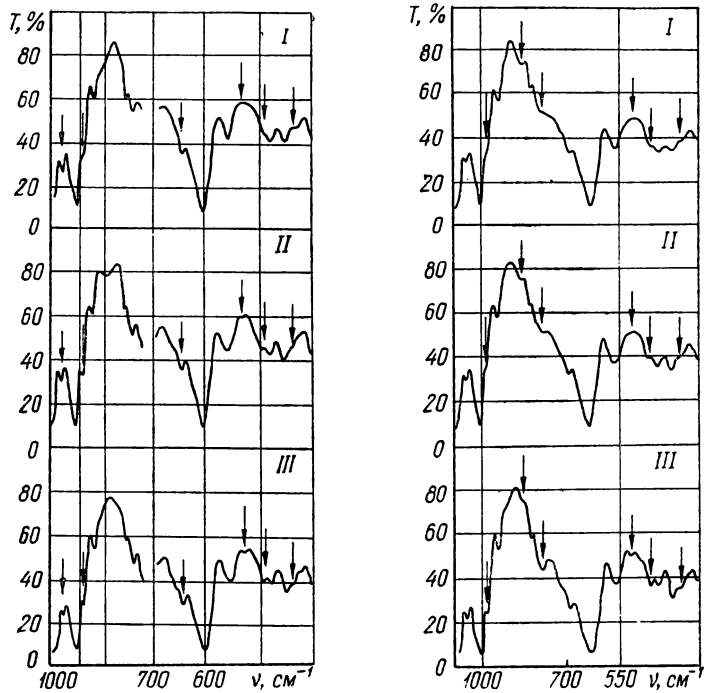



Рис. 2. Спектры пленок ацетатов целлюлозы с содержанием 60,57% связанной уксусной кислоты:
*I* — аморфная пленка, *II* — кристаллическая, *III* — ориентированная.

Рис. 3. Спектры кристаллических пленок ацетатов целлюлозы с различным содержанием связанной уксусной кислоты:
*I* — ацетат целлюлозы с содержанием 57,69% связанной уксусной кислоты, *II* — с содержанием ее 59,4 %, *III* — с содержанием ее 61,48%.

Спектры изученных препаратов приведены на рисунках 2—4. Как видно из рис. 2, в процессе кристаллизации пленок ацетатов целлюлозы происходят следующие изменения в их спектрах. Уменьшается относительная интенсивность полосы 955 $см^{-1}$ и увеличивается она, наоборот, для полосы 690 $см^{-1}$. На выступах около 880, 480, 450 $см^{-1}$ появляются достаточно четкие полосы; в области 525 $см^{-1}$ возникает новая полоса поглощения. Некоторые из этих особенностей спектров кристаллических ацетатов целлюлозы описаны в [9].

Интересны особенности спектров пленок ацетатов целлюлозы, ориентированных при температурах выше их $T_c$. В процессе ориен-

тации, в основном, возрастают спектральные изменения, специфичные для кристаллических образцов: увеличиваются относительные интенсивности полос 440, 495, 655, 690 $см^{-1}$ и нивелируется полоса 955 $см^{-1}$.

**Дихроизм полос поглощения ориентированной пленки ацетата целлюлозы (связанной уксусной кислоты — 61,48%)**

| Частота, $см^{-1}$ | Поляризация |
|---|---|
| 440 | ∥ |
| 450 | ⊥ |
| 480 | — |
| 495 | ∥ |
| 525 | — |
| 555 | изменение полуширины полосы, ⊥ — больше, ∥ — меньше |
| 605 | — |
| 645 | — |
| 655 | ∥ |
| 690 | ⊥ |
| 720 | ∥ |
| 760 | — |
| 840 | ∥ |
| 880 | ∥ |
| 910 | — |
| 955 | ⊥ |

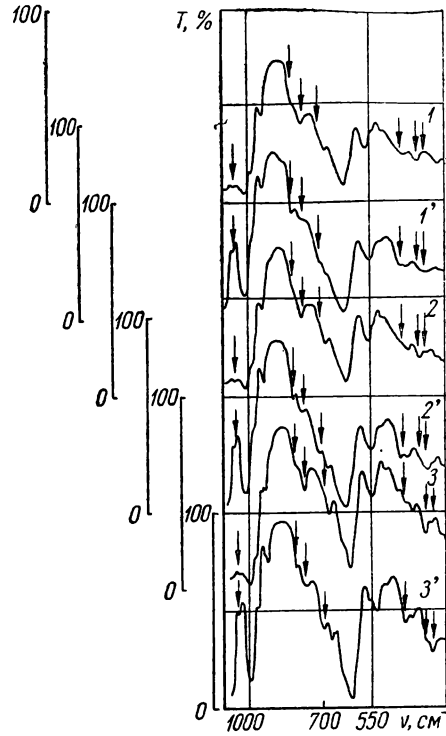



Рис. 4. Спектры ориентированных пленок ацетатов целлюлозы при температуре выше $T_c$:

*1, 1'* — ацетатцеллюлоза с содержанием 57,69% связанной уксусной кислоты при перпендикулярном и параллельном направлениях плоскости поляризации относительно ориентации пленки; *2, 2'* — ацетатцеллюлоза с 59,4% связанной уксусной кислоты при таких же положениях плоскости поляризации; *3, 3'* — ацетатцеллюлоза с 61,48% связанной уксусной кислоты при тех же условиях измерения спектров.

Представляло интерес сопоставление спектров частично омыленных образцов ацетатов целлюлозы, закристаллизованных в стандартных условиях, выше температур их стеклования. Из полученных результатов (рис. 3) наглядно видно, что с увеличением содержания непроэтерифицированных гидроксильных групп постепенно исчезают наиболее интенсивные в спектрах кристаллических образцов полосы поглощения (690, 645, 525, 495, 440 $см^{-1}$). Последнее хорошо согласуется с известными литературными данными о взаимосвязи процесса кристаллизации эфиров целлюлозы со степенью их этерификации [10—12].

Заслуживает внимания практическое совпадение спектров пленки кристаллического образца с большим содержанием связанной уксусной кислоты (61,48%), но не ориентированной, со спектром пленки образца с меньшим содержанием связанной уксусной кислоты

(60, 57%), но подвергнутой ориентации. Это подтверждает сделанное выше заключение об увеличении степени кристаллизации пленки ацетата целлюлозы в процессе ее растяжения при температуре выше $T_c$.

Особый интерес представляло изучение поляризационных спектров ориентированных пленок ацетатов целлюлозы (рис. 4, таблица).

Как видно из рис. 4, полосы поглощения, интенсивность которых наиболее заметно изменяется в процессе кристаллизации, имеют наиболее резко выраженный дихроизм (440, 480, 495, 655, 690, 720, 955 $см^{-1}$). Следует подчеркнуть, что бóльшая часть полос имеет параллельный дихроизм. Не исключено, что это обусловлено общностью происхождения этих полос поглощения. Возможно, различный дихроизм полос поглощения обусловлен соответственно внутримолекулярными и межмолекулярными взаимодействиями. Важно подчеркнуть, что перпендикулярный дихроизм полос поглощения уменьшается с увеличением содержания непроэтерифицированных ОН-групп в несколько меньшей степени по сравнению с параллельным дихроизмом (ср., например, полосы 955, 690 $см^{-1}$ и 495, 440 $см^{-1}$). Тем подтверждается сделанное ранее заключение о различии в происхождении этих полос поглощения.

Отчетливо выраженный дихроизм полос поглощения, интенсивность которых наиболее резко меняется в процессе кристаллизации, более четкое проявление спектроскопических признаков кристаллических образцов в процессе ориентации дают основание предположить, что механизм кристаллизации эфиров целлюлозы связан с увеличением порядка вдоль цепи полимера.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, П. В. Козлов, М. И. Родионова.— Высокомолек. соед., **8**, 157,1966.
2. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын.— Усп. физ. наук, **49**, 501 (1953).
3. М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1955.
4. М. В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1959.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд-во Моск. ун-та, 1960.
6. S. Crimm, C. Liang, G. Sutherland.— J. Chem. Phys., **25**, 549 (1956).
7. C. G. Liang, S. Krimm, G. Sutherland.— J. Chem. Phys., **25**, 545 (1956).
8. P. I. Flory.— J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3206 (1961); В. Н. Никитин.— Ж. физ. хим. **23**, 725, 786 (1949); H. Mark.— Ann. N. Y. Acad. Sci., **57**, 445 (1953); W. G. Dulmage.— J. Pol. Sci., **26**, 277 (1957); R. S. Manly. — Nature, **4**, 189, 391 (1961); B. G. Ranby.—J. Pol. Sci., **51**, 155 (1961);
9. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова. Целлюлоза и ее производные. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 40.
10. В. А. Каргин.— Высокомолек. соед., **2**, 466 (1960).
11. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов. Целлюлоза и ее производные. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
12. В. Б. Рыжов. Канд. диссертация. Моск. ун-т, 1964.



Институт физики АН БССР
Всесоюзный н.-и. кинофотоинститут

*Ю. П. Егоров, В. А. Храновский, В. Т. Цыба, Ю. В. Пасечник, Л. П. Ковтун, Г. А. Янголь, В. И. Авраменко*

# СТРУКТУРА И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИДОУРЕТАНОВ

## Введение

Полимеры полиуретанового ряда (ПУ) в настоящее время приобретают большое значение в народном хозяйстве благодаря многим ценным физико-механическим их характеристикам. В то же время, в отличие от полиамидов и других типичных полимеров, их ИК-спектры и структура в литературе мало описаны. В работе Цана [1] отнесены частоты полиуретана, полученного на основе 1,4-бутандиола и гексаметилендиизоцианата, и обсуждены спектры диолов. Влияние ацетиленовой группы на физические свойства и спектры полиуретанов рассмотрено в работе [2] Несколько работ посвящено изучению водородной связи в полиуретанах [5—8].

В нашем распоряжении имелись полиамидоуретаны (ПАУ) строения

$$[-\mathrm{O}(\mathrm{CH_2})_m-\mathrm{NHCO}-(\mathrm{CH_2})_n-\mathrm{CONH}(\mathrm{CH_2})_m-\mathrm{OCONH}-(\mathrm{CH_2})_6\mathrm{NHCO}-]_y,$$

где $n = 0, 2, 3, 4, 5, 7, 8$, $m = 2, 3$, синтезированные по методике, описанной в работе [12]. Представлялось интересным выяснить, каковы характерные особенности этих полимеров, различающихся количеством метиленовых групп в звене и присутствием как амидных, так и уретановых группировок. Для сравнения были использованы также ИК-спектры двух полиуретанов (I и II), синтезированных на основе диолов и гексаметилендиизоцианата. В качестве диолов использовались этиленгликоль (I) и 1,4-бутандиол (II).

## Методика эксперимента

ИК-спектры были получены на спектрофотометре UR-10. Щелевая программа — 4, спектр сканировался на скорости 50 и 150. Так как полимеры исследованного ряда были непленкообразующими и представляли собой порошки, то для получения их ИК-спектров использовалось несколько методик: метод запрессовки ПАУ в таблетку из KBr под давлением $7 \cdot 10^3$ *кг/см*$^3$, метод суспендирования в гексахлорбутадиене, а также метод переосаждения из раствора в диметилформамиде на пластинку KBr в виде тонкого мелкодисперсного слоя. Существенных различий в спектрах образцов, приготовленных разными методами, не наблюдалось.

Температурные исследования проводились в специально сконструированной кювете в атмосфере инертного газа (аргон). Кювета оборудована системой авторегулировки температуры с точностью до $\pm 1°$ в пределах 0—300° С. Образцы полимеров, которые не разлагаются при плавлении, готовились также в виде тонкой пленки между пластинками из KBr следующим образом. Порошок полимера

помещался между плоскопараллельными пластинками из KBr (или NaCl), которые зажимались в специальном держателе с четырьмя прижимными пружинами. Держатель помещался в температурную кювету, поставленную вертикально и наполненную аргоном, снизу давалась подсветка, и плавление полимера наблюдалось визуально

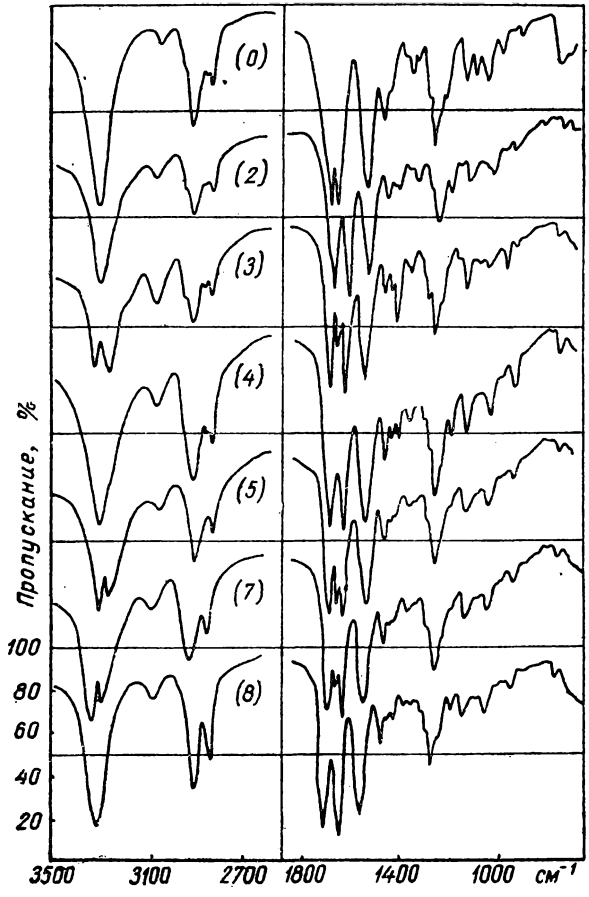



Рис. 1. ИК-спектры полиамидоуретанов.
(*n*) — число $CH_2$-групп между амидными группировками.

через окна кюветы. Толщина расплавленной пленки фиксировалась П-образной прокладкой из фольги заданной толщины. При плавлении излишки расплава вытекали, и пружины сжимали пластинки до толщины прокладки. Если полимер при плавлении деструктировал, то для температурных исследований применялись другие методики; например, полимер методом переосаждения наносился на пластинку NaCl, которая затем помещалась в кювету.

Рентгенографическое исследование ПАУ проводилось на установке УРС-55а. Использовалось монохроматизированное Ni-фильтром

С и $K_\alpha$-излучение. Рентгенограммы снимались в обычной камере типа РКД-57, а также в плоской камере, в которой расстояние от образца до пленки было 105,7 *мм*. Применение плоской камеры позволило охватить интервал углов от $2\theta_{min} \approx 2{,}5°$. Кривые интенсивности рассеянного рентгеновского излучения были получены ионизационным методом на установке УРС-50ИМ. Образцы представляли собой таблетки диаметром 12 и толщиной 0,6 *мм*, спрессованные из порошка. Полученные ИК-спектры ряда ПАУ с $m = 2$ приведены на рис. 1, а частоты указаны в табл. 1. Значения межплоскостных расстояний по данным рентгенографии приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Частоты колебаний полиамидоуретанов**

| Найлон, $см^{-1}$ | Полиуретан, $см^{-1}$ | Отнесение | Полиамидоуретан | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 |
| 3305 | 3340 | NH вал. | 3320 | 3325 | 3325 | 3320 | 3325 | 3325 | 3335 |
| | | | — | — | 3255 | — | 3264 | 3272 | — |
| 3080 | 3060 | 1540×2 | 3062 | 3075 | 3080 | 3080 | 3080 | 3080 | 3072 |
| 2940 | 2960 | $CH_2$ вал. | 2940 | 2940 | 2940 | 2935 | 2940 | 2935 | 2940 |
| 2860 | 2860 | $CH_2$ вал. | 2860 | 2860 | 2860 | 2860 | 2860 | 2860 | 2860 |
| — | 1690 | Амид I | 1690 | 1690 | 1690 | 1690 | 1690 | 1690 | 1690 |
| 1650 | — | Амид I | 1660 | — | 1660 | — | 1660 | 1660 | — |
| | | | — | 1640 | 1630 | 1640 | 1630 | 1645 | 1640 |
| 1560 | 1550 | Амид II | 1537 | 1547 | 1550 | 1550 | 1555 | 1555 | 1545 |
| 1280 | 1280 | Амид III | 1270 | 1270 | 1280 | 1270 | 1280 | 1280 | 1270 |

## Экспериментальные данные и их обсуждение

Как видно из табл. 1 и ИК-спектров на рис. 1, полосы валентных колебаний групп NH, связанных водородной связью, у всех веществ имеют максимум около 3325 $см^{-1}$. В области 3450 $см^{-1}$, где проявляются колебания свободных NH-групп, полос не обнаружено. Это значит, что амидные и уретановые группы полиамидоуретанов образуют водородные связи полностью, независимо от количества $CH_2$-групп. Этот факт согласуется с литературными данными [2]. В спектре также четко проявляются амидные и уретановые группировки, различающиеся полосой амид I (1630 и 1690 $см^{-1}$ соответственно).

Температурные исследования полиуретана, полученного из этиленгликоля и гексаметилендиизоцианата (I), показали, что в спектре этого полимера имеется характерная «кристаллическая» полоса 830 $см^{-1}$. При повышении температуры ее интенсивность падает, в расплаве полоса исчезает. В ИК-спектре полиуретана, полученного на основе 1,4-бутандиола и гексаметилендиизоцианата (II), имеется две «кристаллические» полосы: 748 и 732 $см^{-1}$; их поведение при нагревании такое же, как и указанной полосы 830 $см^{-1}$.

Таблица 2

**Межплоскостные расстояния для ряда ПАУ (*n*)**

| №№ рефлексов | *n* = 0 | | *n* = 2 | | *n* = 3 | | *n* = 4 | | *n* = 5 | | *n* = 7 | | *n* = 8 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Å | инт-сть | Å | инт-сть | Å | инт-сть | Å | инт-сть | Å | инт-сть | Å | инт-сть | Å | инт-сть |
| 1 | — | — | — | — | 28,40 | Оч. сил. | 30,80 | Оч. сил. | 31,90 | Оч. сил. | — | — | — | — |
| 2 | — | — | 22,15 | Оч. сил. | 19,76 | Оч. сил. | 22,10 | Оч. сил. | 23,20 | Сил. | 27,3 | Сил. дифф. | 25,9 | Сил. дифф. |
| 3 | — | — | 11,12 | Сил. | 11,92 | Ср. | 12,89 | Ср. | 13,38 | Сил. | 13,57 | Сил. дифф. | 13,57 | Оч. сил. дифф. |
| 4 | — | — | — | — | 10,30 | Сл. | 11,33 | Сил. | 11,94 | Сил. | — | — | — | — |
| 5 | — | — | 7,36 | Сил. | 7,43 | Сл. | 7,82 | Сл. | 7,81 | Сл. | 7,18 | Сл. | 6,77 | Оч. сл. |
| 6 | — | — | — | — | — | — | 6,08 | Оч. сл. | 6,07 | Оч. сл. | — | — | — | — |
| 7 | — | — | 5,25 | Оч. сл. | 5,42 | Ср. | 5,42 | Оч. сл. | 5,26 | Ср. | 5,25 | Сл. | — | — |
| 8 | — | — | — | — | 4,89 | Сил. | — | — | 4,95 | Ср. | — | — | 4,95 | Ср. |
| 9 | 4,74 | Сл. | 4,74 | Сл. | 4,67 | Сил. | 4,74 | Сил. | 4,67 | Оч. сил. | 4,70 | Сил. | — | — |
| 10 | 4,54 | Ср. | — | — | 4,45 | Ср. | 4,46 | Оч. сл. | 4,48 | Ср. | — | — | 4,46 | Оч. сил. |
| 11 | 4,13 | Оч. сил. | 4,28 | Оч. сил. | 4,28 | Оч. сил. | 4,32 | Оч. сил. | 4,28 | Оч. сил. | 4,22 | Оч. сил. | 3,95 | Оч. сил. |
| 12 | — | — | — | — | 3,99 | Сил. | 3,90 | Слаб. | 3,93 | Сл. | — | — | — | — |
| | 3,53 | Оч. сил. | 3,60 | Оч. сил. | 3,70 | Оч. сил. | 3,63 | Оч. сил. | — | — | 3,36 | Сл. | 3,75 | Оч. сил. |
| 13 | — | — | 3,26 | Сил. | 3,24 | Ср. | 3,24 | Сл. | 3,33 | Ср. | — | — | — | — |
| 14 | 3,09 | Оч. сл. | 2,95 | Оч. сл. | 3,01 | Ср. | 3,00 | Сл. | 3,03 | Сл. | 2,95 | Сл. | — | — |
| 15 | 2,77 | Ср. | 2,70 | Сл. | 2,78 | Сл. | 2,75 | Сл. | 2,68 | Сл. | — | — | — | — |
| 16 | — | — | — | — | 2.53 | Сл. | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 17 | 2,39 | Сил. | 2,27 | Сил. | 2,31 | Ср. | 2,31 | Сил. | 2,34 | Ср. | 2,31 | Сил. | 2,39 | Ср. |
| 18 | 2,13 | Сл. | 2,01 | Сил. | 2,11 | Сл. | 2,00 | Ср. | 2,10 | Сл. | 2,16 | Ср. | 2,08 | Ср. |
| 19 | 1,84 | Сл. | 1,76 | Ср. | 1,92 | Сл. | 1,80 | Ср. | 1,78 | Сл. | 1,82 | Сл. | 1.82 | Ср. |
| 20 | — | — | 1,58 | Сл. | 1,63 | Сл. | — | — | 1,64 | Сл. | — | — | — | — |
| 21 | — | — | — | — | 1,51 | Оч. сл. | — | — | — | — | — | — | — | — |

Температурные исследования спектров производились с учетом спектра эмиссии полимера (II). Отметим, что учет эмиссионного спектра при исследовании полос поглощения при высоких температурах необходим, особенно в области ниже 1000 $см^{-1}$, где спектр эмиссии имеет большую интенсивность. В качестве примера на рис. 2, *а* показан ход оптической плотности в максимуме полосы 780 $см^{-1}$ с ростом температуры, без учета и с учетом эмиссии, а на рис. 2, *б* — тот же ход для интегральной интенсивности. Как видим, с учетом эмиссии интегральная интенсивность $B$ и положение полосы с ростом температуры не меняется, тогда как без учета эмиссии $B$ уменьшается.

В спектрах ПАУ (3), ПАУ (5) и ПАУ (7) обнаружена «кристалли-

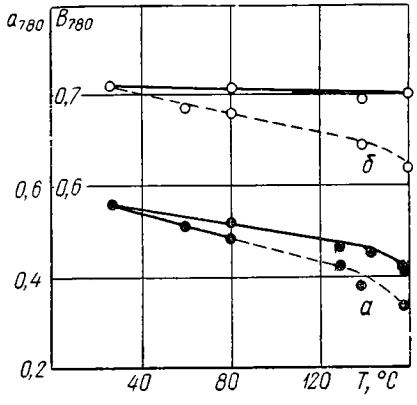



Рис. 2. Кривые зависимости оптической плотности в максимуме (*а*) и интегральной оптической плотности (*б*) от температуры для полосы 780 $см^{-1}$:
Пунктирная кривая — без учета эмиссии полимера, сплошная — с учетом ее.

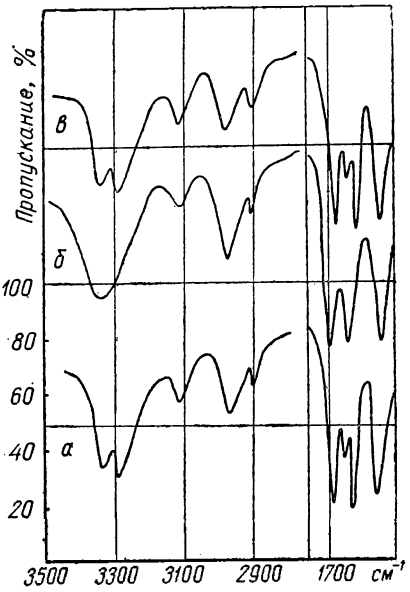



Рис. 3. ИК-спектры ПАУ (3):
*а* — исходного; *б* — пленки, полученной из раствора в муравьиной кислоте; *в* — после кипячения той же пленки в воде.

ческая» полоса, аналогичная полиуретану (1), в области 830 $см^{-1}$. Наиболее характерные изменения в спектрах различных ПАУ наблюдаются в областях колебаний связей, ответственных за образование водородных мостиков в полимерах. В спектрах ПАУ с нечетным $n$ (3, 5, 7) видны две полосы (3260 и 3320 $см^{-1}$), а в спектрах ПАУ с четным $n$ — одна (3320), при этом появление дополнительной полосы 3260 $см^{-1}$ сопровождается возрастанием интенсивности полосы 3080 $см^{-1}$ и появлением также полосы 1660 $см^{-1}$. Этот факт позволяет предположить существование в данной серии ПАУ двух типов структур.

Действительно, в ИК-спектре пленки ПАУ (3), полученной путем растворения полимера в муравьиной кислоте с последующим удалением последней, не наблюдалось существенных отличий от

спектра четного ПАУ (рис. 3): исчезли полосы 3260 и 1660 $см^{-1}$, уменьшилась в интенсивности полоса 3080 $см^{-1}$. После кипячения этой пленки в течение двух часов в дистиллированной воде и сушки образовался порошок, спектр которого имел исходный вид. Следовательно, прежняя структура воспроизводилась. Это показывает, что в ПАУ с нечетным $n$ реализуется структура, дающая два типа межмолекулярных водородных связей. Кислота, по-видимому, входит в полимер как пластификатор (на что указывает способность к пленкообразованию) и разрушает водородные связи, влияя таким образом на структуру полимера. При этом, несомненно, образуются межмолекулярные связи кислоты и ПАУ, об этом свидетельствует уширение полосы 3320 $см^{-1}$.

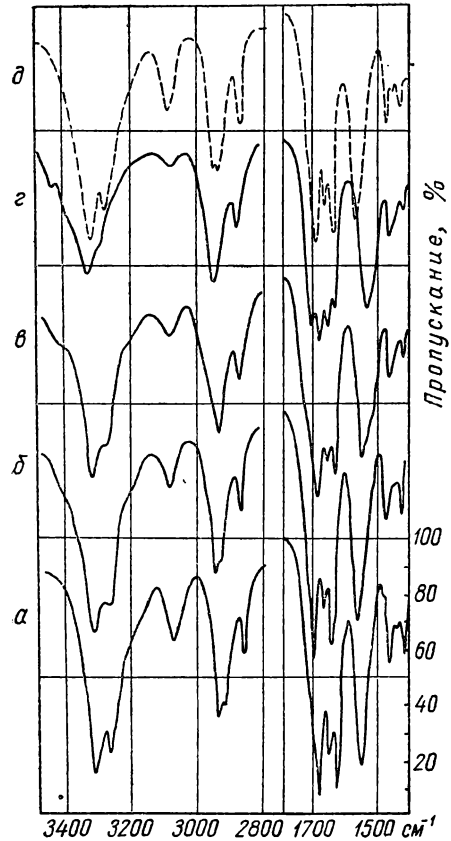



Рис. 4. ИК-спектры ПАУ (5) при температурах:
$а$ — 25°, $б$ — 100°, $в$ — 150°, $г$ — 185°, $д$ — 25° С.

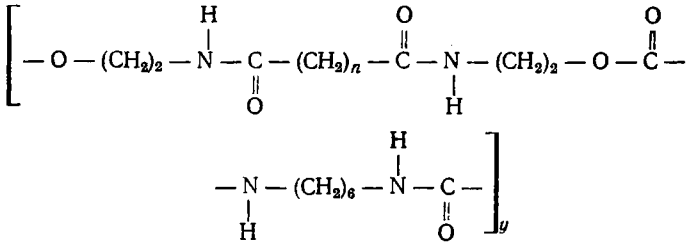
На рис. 4 представлены ИК-спектры ПАУ (5) при различных температурах. Воспроизводимость спектра при охлаждении расплава говорит о том, что ПАУ (5) не деструктировал (сравни $а$ и $д$). В расплаве полоса 3325 $см^{-1}$ сдвинулась к 3335 $см^{-1}$. Интенсивность полосы 3260 $см^{-1}$ уменьшилась больше, нежели полосы 3325 $см^{-1}$; сильно уменьшилась интенсивность полосы 1630 $см^{-1}$ (колебания амид I в амидных группировках). При плавлении более легко разрушаются водородные связи, характеризуемые полосой 3260 $см^{-1}$, хотя величина этой частоты меньше, то есть прочность Н-связи могла ожидаться большей, чем у связей, проявляющихся в области 3325 $см^{-1}$ [10]. Следует отметить еще тот факт, что положение полосы 3260 $см^{-1}$ различно у всех нечетных ПАУ и с ростом числа $CH_2$-групп оно сдвигается в коротковолновую часть спектра (см. табл. 1).

Структура упорядоченных областей линейных полимеров определяется двумя факторами: 1) конформацией основной цепочки и 2) способом упаковки цепочек между собой.

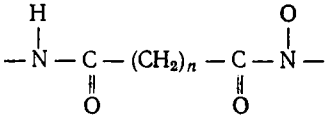
Как известно, при отсутствии водородных связей между отдельными макромолекулами в образовании кристаллических областей

определяющим является принцип плотной упаковки. Наличие же водородных связей между отдельными макромолекулами влияет как на конформации самих молекул, так и на их упаковку в кристаллических структурах; при этом макромолекулы, помимо принципа плотной упаковки, подчинены еще принципу максимального насыщения водородных связей. Используя эти положения, с учетом экспериментальных данных по ИК-спектрам и рентгеноструктурного анализа, мы предложим вероятную модель расположения макромолекул в кристаллических областях ПАУ.

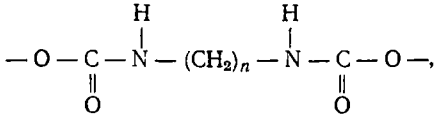
Химическое строение ряда



характеризуется тем, что элементарное звено представляет собой пару амидных групп, соединенных углеродным мостиком «хвост к хвосту»



(«голова» — NH), и пару уретановых групп, соединенных углеродным мостиком «голова к голове»



которые, в свою очередь, связаны метиленовыми цепочками.

Исходя из наиболее вероятного *транс*-расположения C = O- и N — H-связей и учитывая четное число метиленовых групп между уретановыми, можно предположить, что водородные связи между двумя уретановыми фрагментами соседних макромолекул ПАУ располагаются в одной плоскости (рис. 5) *.

Рассмотрим часть звена с амидными группами. Здесь выделяется два случая: 1) мостик между амидными группами состоит из четного числа метиленовых групп $CH_2$ (2, 4, 6, 8) и 2) нечетного числа таких же групп $CH_2$ (3, 5, 7).

В первом случае, с учетом возможности свободного поворота амидной части цепи относительно уретановой благодаря наличию атома

* Это справедливо, например, для перлона-U (18).

кислорода, то есть большей гибкости цепи, можно расположить амидные группы таким образом, чтобы все Н-связи были насыщенными (рис. 6). При этом плоскость водородных связей между амидными группами располагается под некоторым углом ($0° < \varphi \leqslant 90°$) к плоскости таких же связей между уретановыми группами, и напряженных водородных связей нет. Этому типу структуры свойственно в ИК-спектре наличие полосы 3320 $см^{-1}$ (общей как полиуретанам, так и полиамидам), полоса амид I (1690 $см^{-1}$) характерна для группы R′ — O — CONH — R, а полоса амид I (1640 $см^{-1}$) для R′ — CONH — R.

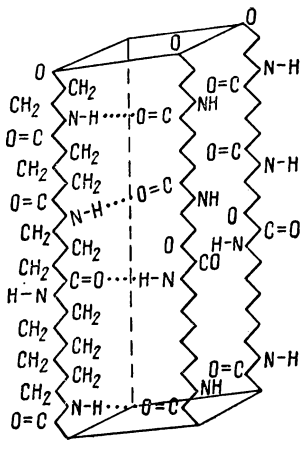


Рис. 5. Вероятная элементарная ячейка ПАУ (3).

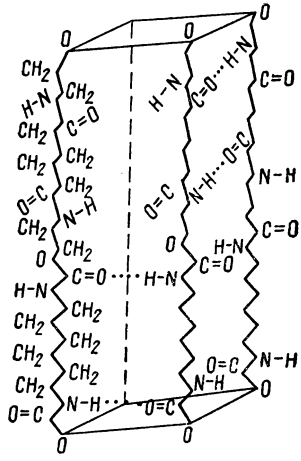


Рис. 6. Вероятная элементарная ячейка ПАУ (4).

Такое расположение равноценных плоскостей, содержащих Н-связи, согласуется с рентгеноструктурными данными, которые дают для четных ПАУ серию рефлексов, характеризующих это. Значения межплоскостных расстояний даны в табл. 2.

На рис. 7 приведены кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для образцов $n = 0, 2, 4, 8$, из которых видно, что с ростом четного количества $CH_2$-групп рефлекс $d = 4{,}28$ Å сужается. Рефлекс $d = 3{,}90$ Å ПАУ (2) отсутствует вовсе, в образце ПАУ (4) он появляется, но слабый, а в ПАУ (8) он очень сильный. На рентгенограмме ПАУ (8) очень четко видны четыре сильных максимума $d = 4{,}46$; 4,28; 3,95; 3,75 Å. Можно предположить, что на полиуретановом участке цепи реализуется элементарная ячейка полиуретана, для которой характерны рефлексы $d = 4{,}28$ Å и $d = 3{,}72$ Å, а на полиамидном участке цепи реализуется структура полиамидов с интенсивными рефлексами $d = 4{,}46$ Å и $d = 3{,}95$ Å. Сравнение полученных данных с литературными [16—19] позволяет считать, что рефлексы $d = 4{,}13 \div 4{,}28$ Å обусловлены отражением от плоскостей, связанных водородными связями, а отражения $d = 3{,}71 \div 3{,}86$ Å — вандерваальсовскими взаимодействиями.

Рассмотрим второй случай, когда число $CH_2$-групп между амидными нечетное ($n = 3, 5, 7$). Взаимодействие между молекулами в уретановой части цепи здесь остается прежним; в амидной же части дело обстоит иначе. При любом расположении частей макромолекул (использовалась пространственная модель) элементы, образующие водородную связь, в амидной части цепей не располагаются строго друг против друга. Это, в свою очередь, приводит, очевидно, к искажению силового поля в кристаллической ячейке и одна из

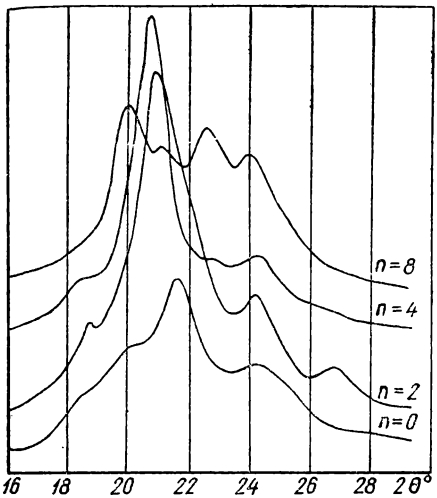



Рис. 7. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для ПАУ ($n$): $n = 0, 2, 4, 8$.

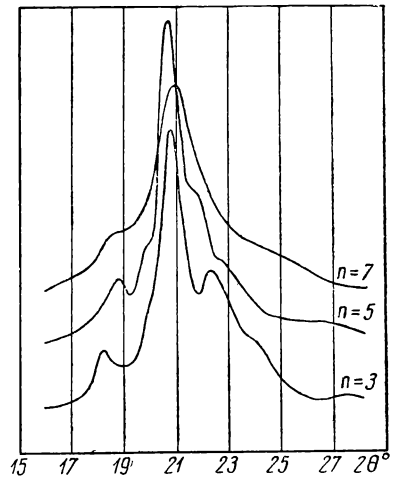



Рис. 8. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для ПАУ ($n$): $n = 3, 5, 7$.

двух водородных связей между амидными группировками является как бы напряженной. Вероятно, с этим и связано наличие полос 3260 и 1660 $см^{-1}$.

С увеличением числа групп $CH_2$ в метиленовом мостике между амидными группами растет свобода движения атомов в цепи, водородные связи становятся менее напряженными, приближаясь к обычным, ненапряженным связям. Это обуславливает сдвиг полосы 3260 $см^{-1}$ в сторону меньших длин волн.

На кривых рассеяния рентгеновских лучей образцов с нечетным $n$ (3, 5, 7) наблюдается сильный рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию $d = 4{,}28$ Å, наблюдающийся и в ПАУ с четным $n$. По-видимому, этот рефлекс также обусловлен отражением от плоскостей, связанных водородными связями уретановых группировок. Интересно отметить, что четкий рефлекс, наблюдающийся на рентгенограмме образца ПАУ (3) и отвечающий $d = 3{,}99$ Å, с ростом количества $CH_2$-групп ($n = 3, 5, 7$) исчезает (рис. 8).

Экспериментальные данные, полученные нами на рядах полиамидоуретанов, позволяют обратить внимание на полосу 3080 $см^{-1}$.

Она присутствует в спектрах полиамидов и полиуретанов, и отнесение ее в литературе не однозначно [1, 7, 13—15]. Интенсивность и положение в спектре этой полосы в исследованных ПАУ различное. В табл. 3 приведены некоторые величины, характеризующие данную полосу. Как видим, положение ее строго связано с положением полосы амид II.

Таблица 3

**Положение полос поглощения $\nu_{\text{амид II}}$ и $\nu_{3080}$ в зависимости от температуры (для ПАУ (5))**

| $t°$ С | $\nu_{\text{амид II}}$, $см^{-1}$ | $\nu_{3080}$, $см^{-1}$ |
|---|---|---|
| 20 | 1555 | 3080 |
| 120 | 1550 | 3077 |
| 176 | 1545 | 3075 |
| 186 | 1535 | 3070 |
| 20 | 1555 | 3080 |

Таблица 4

**Связь полосы $\nu_{3080}$ с колебанием группы амид II ПАУ в зависимости от числа $CH_2$ групп ($n$)**

| ПАУ ($n$) | $\nu_{3080}$, $см^{-1}$ | $\nu_{\text{амид II}}$, $см^{-1}$ | $\frac{D_{3080}}{D_{2860}}(n)$ | $\nu_{3270}$, $см^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 3062 | 1537 | 0,632 | — |
| 2 | 3075 | 1547 | 0,40 | — |
| 3 | 3080 | 1550 | 1,00 | 3255 |
| 4 | 3080 | 1550 | 0,42 | — |
| 5 | 3080 | 1555 | 0,71 | 3264 |
| 7 | 3080 | 1555 | 0,56 | 3272 |
| 8 | 3072 | 1545 | 0,39 | — |

При нагревании полоса амид II смещается к длинноволновой части спектра; в том же направлении смещается и полоса 3080 $см^{-1}$ (табл. 3). Для характеристики интенсивности этой полосы ее оптическая плотность в максимуме была отнесена к оптической плотности в максимуме полосы 2860 $см^{-1}$ с учетом количества $CH_2$-групп в элементарной ячейке. Последняя полоса ответственна за симметричные колебания $CH_2$-групп и удобна тем, что ее интенсивность не зависит от кристалличности полимера [14]. Интенсивность полосы 2860 $см^{-1}$ принималась пропорциональной количеству $CH_2$-групп. Интенсивность полосы 3080 $см^{-1}$ в ПАУ (3) наибольшая (см. табл. 4), затем уменьшается в ПАУ (5) и ПАУ (7), в отличие от ПАУ с четным $n$, где интенсивность ее примерно постоянная. Это явление можно объяснить резонансом Ферми обертона полосы амид II (1550 $см^{-1}$) и основного тона валентного колебания NH (~3270 $см^{-1}$) [20] в ПАУ с напряженной водородной связью.

## Выводы

1. Получены ИК-спектры и рентгенограммы впервые синтезированных полиамидоуретанов вида

$$|-O-(CH_2)_2-NHCO(CH_2)_n-CONH(CH_2)_2-OCONH(CH_2)_6NHCO-]_y,$$

где $n = 0, 2, 3, 4, 5, 7, 8$.

2. На основании проведенных температурных исследований найдено, что в полиуретане, полученном на основе 1,4-бутандиола и гексаметилендиизоцианата, кристаллическими являются полосы 748 и 732 $см^{-1}$,

а в полиуретане, синтезированном из этиленгликоля и гексаметилендиизоцианата,— полоса 830 $см^{-1}$.

3. Изучены особенности полос поглощения, характеризующих амидные и уретановые группы, связанных с водородными связями в полимерах. Найдено, что в ПАУ с нечетным числом $CH_2$-групп ($n$ = = 3, 5, 7) между амидными группировками наблюдается расщепление полос как в области связанных NH-колебаний, так и в области связи C=O-колебаний. Полоса 3260 $см^{-1}$ отнесена к NH-колебаниям, связанным напряженной водородной связью.

4. Анализ рентгеноструктурных и спектроскопических данных позволил предложить вероятные модели элементарной кристаллической ячейки ПАУ при $n$ четном и нечетном.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Helmut Zahn u. Max. Dominik.— Die Makromol. Chem., **14—16**, 290 (1961).
2. C. S. Marvel, H. Jonson.— J. Am. Chem. Soc., **72**, 1675 (1950).
3. C. S. Marvel, H. Joung.— J. Am. Chem. Soc., **73**, 1067 (1951).
4. P. J. Corish.— Anal. Chemistry, **31**, 1299 (1959).
5. J. H. Saunders.— Rubber Chem. Technol., **33**, 1259 (1960).
6. D. S. Trifan, T. F. Terenzi.— J. Pol. Sci., **28**, 444 (1958).
7. T. Tanaka, T. Jokayama, K. Kaku. — Mem. Fac. Eng. Kyush. Univ., **23**, 115 (1963).
8. Ю. М. Боярчук, Л. Я. Раппопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина.— Высокомолек. соед., **7**, № 5, 1965.
9. И. Кесслер. Методы инфракрасной спектроскопии в хим. анализе. М., 1964.
10. Р. Пиментель. Водородная связь. ИЛ, 1961.
11. В. Т. Циба, В. О. Храновський.—Доповіді АН УРСР, **8**, 1034 (1966).
12. Г. Я. Янголь, К. А. Корнев. Синтез и физико-химия полимеров. К., «Наукова думка», 1964.
13. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
14. E. J. Ambrase, A. Elliot, R. B. Temple.— Proc. Roy. Soc., **A139**, 183 (1949).
15. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева.— ДАН СССР, **97**, 711 (1954).
16. Б. К. Вайнштейн. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, М., 1963.
17. А. Китайгородский.—Acta Physicochimica URSS, **22**, 309 (1947).
18. Р. Хилл. Волокна из синтетических полимеров, М., 1957, стр. 289.
19. G. W. Bunn, E. V. Garner.— Prog. Roy. Soc. (London). A. **189**, 39 (1947).
20. R. D. McLachlan, R. A. Nyquist.— Spectrochim. Acta, **20**, N 9, 1397 (1964).



Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

*Е. В. Коновалов, Г. А. Пучковская*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ *н*-ПАРАФИНОВ И α-ОЛЕФИНОВ В ЖИДКОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

В настоящее время исследование длинноцепочечных молекул приобрело важное значение, что обусловлено, в первую очередь, интенсивным развитием физики и химии полимеров.

Длинноцепочечные молекулы являются переходным звеном между низкомолекулярными соединениями и макромолекулами полимеров, поэтому их детальное изучение должно способствовать более глубокому пониманию физических процессов в полимерах.

В данной работе исследовались инфракрасные спектры поглощения длинноцепочечных молекул *н*-парафинов и α-олефинов в жидком и твердом состоянии при различных температурах (— 150° С — + 130° С).

Физико-химические свойства исследуемых веществ [1] и степень их чистоты приведены в табл. 1. (Образцы получены и очищены во ВНИИНП, г. Москва).

Таблица 1

**Физико-химические свойства *н*-парафинов и α-олефинов**

| Углеводород | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | $T_{кр}$ | $T_{кип}$ | Чистота, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1-Гептен | 1,3997 | 0,6971 | —119,5 | 93,64 | 97 |
| 1-Октен | 1,4097 | 0,7160 | —102,7 | 121,28 | 94 |
| 1-Нонен | 1,4160 | 0,7300 | —83,2 | 146,9 | 94 |
| 1-Тридецен | 1,4333 | 0,7300 | —23,2 | 228,0 | 95 |
| *н*-Гептан | 1,38775 | 0,6838 | —90,65 | 98,38 | 98 |
| *н*-Октан | 1,3976 | 0,7028 | —56,9 | 126,59 | 97,5 |
| *н*-Нонан | 1,4056 | 0,7178 | —53,68 | 150,71 | 98,5 |
| *н*-Тридекан | 1,4255 | 0,7562 | —5,3 | 235,5 | 98 |

Измерения спектров поглощения проведены на инфракрасном спектрометре, состоящем из монохроматора ИКС-12 (призма NaCl) и усилителя малых энергий, разработанного в лаборатории инфракрасной спектроскопии ИФ АН УССР [2].

Приемником инфракрасного излучения служил никелевый болометр [3]. Высокая чувствительность прибора, воспроизводимость и стабильность результатов измерений позволили выполнить количественные измерения интенсивности и полуширин некоторых инфракрасных полос поглощения.

Для учета возможных аппаратурных искажений измерялись аппаратная функция монохроматора и количество рассеянного света в зависимости от длины волны.

Форма аппаратной функции определялась по контуру полосы излучения ртутной лампы ($\lambda = 546{,}1$ *мк*). Оказалось, что форма аппаратной функции с достаточной точностью может быть представлена треугольной функцией для широких щелей и гауссовой кривой — для

узких. Ширина аппаратной функции находилась по формуле [4]:

$$\Delta\nu_{сп} = \sqrt{(SD)^2 + (\Delta\nu_в)^2},$$

где $S$ — геометрическая ширина щели в *мм*, $D$ — обратная линейная дисперсия в $см^{-1}/мм$,

$$\Delta\nu_в = \frac{\nu \cdot 10^{-4}}{mb\dfrac{dn}{d\lambda}}.$$

Для проверки правильности определения аппаратной функции измерялась полуширина полосы 903 $см^{-1}$ циклогексана, истинный контур которой и полуширина измерены Г. Г. Петрашем на дифракционном спектрометре [5]. Найденная таким образом ширина аппаратной функции совпадает со значением спектральной ширины щели, вычисленной по формуле (1).

Измерения инфракрасных спектров поглощения жидких и кристаллических образцов проводились в азотно-парафиновом криостате и высокотемпературной кювете, специально сконструированных и изготовленных в ИФ АН УССР.

Криостат (рис. 1) состоит из латунного кожуха с окнами из каменной соли (диаметр входного отверстия 33 *мм*), на верхнем фланце которого с помощью металлического шлифа крепится нейзильберовый бачок, заполняемый жидким азотом или расплавленным парафином в зависимости от требуемого температурного интервала. К медному дну бачка крепится массивный медный блок, имеющий два сквозных отверстия для держателей образцов. Поворотом ручки шлифа на 90° производится смена образцов в луче спектрометра. Перед заполнением азотом криостат откачивается форвакуумным насосом. Дальнейшее улучшение вакуума достигалось с помощью геттера с активированным углем. Температура образца устанавливалась приблизительно через 40 *мин* после заливки и сохранялась постоянной 3—4 *ч*.

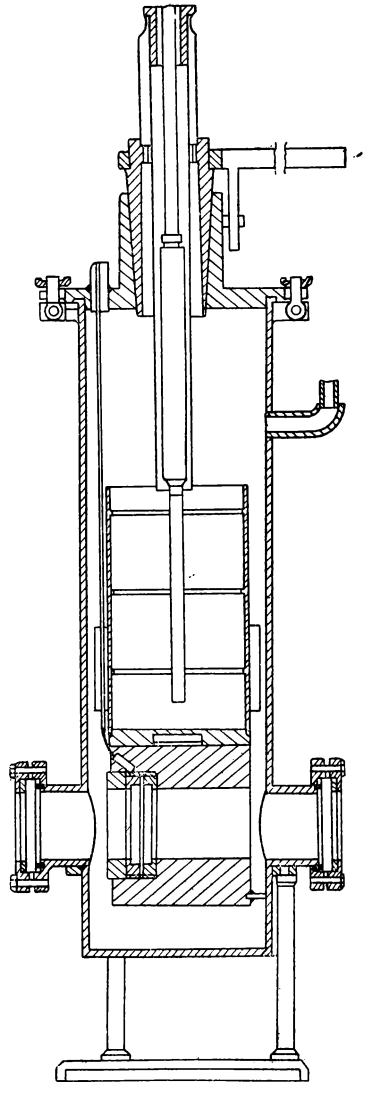


Рис. 1. Криостат азотно-парафиновый.

В высокотемпературной кювете на латунных пластинках крепились нихромовые нагреватели, намотанные на миканитовые держатели. Тепловое излучение от кюветы исключалось благодаря использованию модулированного инфракрасного излучения (частота модуляции 9 *гц*), причем модулятор устанавливался непосредственно после глобара.

Исследуемые жидкие образцы заливались между двумя тщательно отполированными пластинками каменной соли. Толщина поглощающего слоя задавалась свинцовыми или алюминиевыми прокладками и составляла 10—150 *мк*. Для герметизации кювета после заполнения обмазывалась эпоксидной смолой К-139 или К-153 с отвердителем. Эти смолы сохраняют свои свойства как при низких (—180° С), так и при высоких (+250°) температурах. После застывания соли образец помещался в азотно-парафиновый криостат или высокотемпературную кювету. Температура контролировалась медь-константановой термопарой, укрепленной на образце, с точностью до 1° С.

Спектры исследованных веществ отличаются значительной сложностью: наряду с *транс*-изомерами в жидком состоянии присутствуют *гош*-изомеры, что́ значительно увеличивает число наблюдаемых частот. Упрощение спектра вещества в кристаллическом состоянии происходит вследствие того, что *гош*-изомеры отсутствуют в твердом состоянии, а также из-за довольно высокой симметрии кристалла. Для отнесения частот в спектрах кристаллических парафинов были использованы работы [6, 7, 8].

Удалось выделить серии полос, обусловленных маятниковыми и крутильными колебаниями $CH_2$- и $CH_3$-групп, валентными С — С-колебаниями и внутренними деформационными колебаниями $CH_2$-и $CH_3$-групп. Параллельно проводилось отнесение полос в спектрах кристаллических α-олефинов. Число полос в спектрах α-олефинов возрастает по сравнению со спектрами *н*-парафинов с одинаковой длиной цепи, что вызвано понижением симметрии молекулы ($C_{2v}$ или $C_{2h}$ у *н*-парафинов и $C_s$ у α-олефинов).

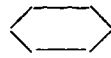
Как показал Л. М. Свердлов [9], наличие в молекуле двойной связи приводит к изменению в вековом уравнении элементов, соответствующих скелетным колебаниям углеродной цепи, а элементы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям групп $CH_2$ и $CH_3$, меняются незначительно. Это подтверждается сравнением колебательных спектров *н*-парафинов и α-олефинов.

В первую очередь были выделены полосы, обусловленные колебаниями атомов концевой винильной группы: 1643 $см^{-1}$ — валентное колебание С=С; 912 $см^{-1}$ — внеплоскостное колебание С—Н-связи в группе $=CH_2$; 996 $см^{-1}$ — внеплоскостное колебание С—Н в группе R; 1830 $см^{-1}$ — возможно, обертон интенсивной полосы колебания 912 $см^{-1}$. Положение всех этих полос постоянно и не зависит от длины цепи. Валентному колебанию С—С= отвечает полоса 841 $см^{-1}$ у 1-гептена, 852 $см^{-1}$ — у 1-октена и 843 $см^{-1}$ у 1-нонена. Аналогично *н*-парафинам, в спектрах α-олефинов наблюдаются серии полос, соответствующих скелетным С—С-колебаниям и внешним деформационным колебаниям метиленовых групп.

Следует отметить некоторые особенности в спектрах α-олефинов. В области 1100—1360 $см^{-1}$ в спектрах кристаллических олефинов наблюдаются интенсивные полосы, обусловленные веерными колебаниями $CH_2$-групп (1277, 1343 $см^{-1}$ у 1-гептена; 1215, 1262 и 1310 $см^{-1}$ у 1-октена; 1199, 1251 $см^{-1}$ у 1-нонена), запрещенных в спектрах кристаллических *н*-парафинов. Они появляются в спектрах α-олефинов вследствие искажающего влияния поля двойной связи и соответственно понижения симметрии молекулы. Полосы, обусловленные веерными колебаниями $CH_2$-групп, наблюдаются также в спектрах жидких *н*-парафинов и α-олефинов.

Таблица 2

**Зависимость предельной частоты маятниковых колебаний $CH_2$-групп от длины цепи**

| *н*-парафины | | | α-олефины | | |  | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Углеводород | *n* | ν, $см^{-1}$ | Углеводород | *n* | ν, $см^{-1}$ | Углеводород | *n* | ν, $см^{-1}$ |
| Пропан | 1 | 736,1 | — | | | — | | |
| Бутан | 2 | 734 | 1-Бутен | 1 | 784 | — | | |
| Пентан | 3 | 730 (728) | — | | | — | | |
| Гексан | 4 | 726 | — | | | 1,4-Дициклогексил-бутан | 2 | 726,5 |
| Гептан | 5 | 723 | 1-Гептен | 4 | 728 | 1,5-Дициклогексил-пентан | 3 | 725 |
| Октан | 6 | 722 | 1-Октен | 5 | 724 | 1,6-Дициклогексил-гексан | 4 | 723 |
| Нонан | 7 | 721 | 1-Нонен | 6 | 722 | *н*-Октилциклогексан | 7 | 721 |
| Тридекан | 11 | 721 | 1-Тридецен | 10 | 721 | | | |

Интерес представляет также зависимость предельной частоты маятниковых колебаний метиленовых групп от длины цепочки. Для *н*-парафинов предельная частота 721 $см^{-1}$ при числе метиленовых групп $n > 4$ практически постоянна и не меняется при дальнейшем увеличении цепи. Аналогичная зависимость наблюдается и в спектрах α-олефинов (табл. 2); 1-октен, содержащий метиленовую цепочку из 5 $CH_2$-групп, поглощает при 724 $см^{-1}$. В то же время *н*-гептан, содержащий такое же число метиленовых групп, поглощает при 723 $см^{-1}$. Наибольшие отклонения частоты наблюдаются для более короткоцепочечного 1-гептена. Его частота 728 $см^{-1}$ характерна для *н*-парафина, содержащего $3CH_2$-группы.

Очевидно, для короткой цепи сильнее сказывается влияние поля двойной связи на маятниковые колебания цепочки. Начиная с 1-нонена результаты, полученные для *н*-парафинов и α-олефинов, полностью совпадают.

Для сравнения в таблице приведены результаты исследования предельной частоты маятниковых колебаний нескольких соединений со структурными группами $R—(CH_2)_m—$ цикл [1]. Зависимость частоты от числа $CH_2$-групп сохраняет свой характер, но замечается некоторый сдвиг, и вместо *m* нужно брать $n = m - 1$.

Влияние двойной связи несколько значительнее, чем цикла, присоединенного к парафиновой цепи.

При кристаллизации наблюдается расщепление полосы 721 $см^{-1}$ на две (для 1-тридецена — 720 и 732 $см^{-1}$), что свидетельствует, очевидно, об орторомбической кристаллической системе для α-олефинов. Аналогичное расщепление отмечено и для 1-нонена.

В области валентных колебаний C=C α-олефинов можно наблюдать три отдельные полосы (1650, 1643, 1635 $см^{-1}$) и плечо на 1639 $см^{-1}$ (рис. 2).

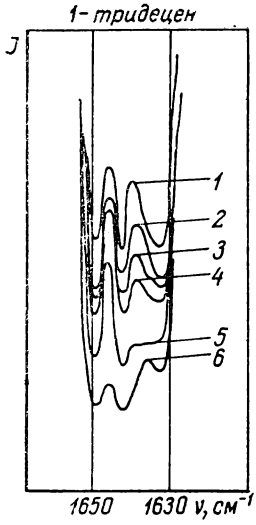



Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения 1-тридецена в области валентных колебаний C=C-связи.

Температура: *1* — 120° C, *2* — 86°, *3* — 65°, *4* — 22°, *5* — 10°, *6* — 30° (кристалл).

Расщепление колебаний в этой области наблюдалось в спектрах комбинационного рассеяния некоторых углеводородов [12] и низкомолекулярных полиизобутиленов [14]. Есть два возможных объяснения этого явления. В первом случае расщепление объясняется наличием поворотных изомеров, обладающих несколько отличными частотами в области валентных колебаний [12], во втором случае — резонансным взаимодействием колебания C=C-связи (частота 1643 $см^{-1}$) с другим колебанием, имеющим близкое значение частоты (резонанс Ферми).

Нами проведены измерения инфракрасного поглощения в области валентных колебаний C=C-связи α-олефинов при разных температурах в жидком и кристаллическом состоянии. На рис. 2 приведены инфракрасные спектры 1-тридецена. Спектральная ширина щели составляла 5 $см^{-1}$ для жидких образцов и 7 $см^{-1}$ для кристаллических. Как можно заметить, при изменении температуры интенсивности этих полос перераспределяются. С возрастанием температуры увеличивается интенсивность полосы 1633 $см^{-1}$, а интенсивность полос 1639, 1643 $см^{-1}$ ослабевает. Такое изменение интенсивностей с температурой характерно для полос, относящихся к различным поворотным изомерам. Можно считать, что полосы 1639 и 1643 $см^{-1}$, обусловленные колебаниями связи C=C, относятся к более, а полоса 1633 $см^{-1}$ — к менее устойчивому изомеру. Полосы устойчивых изомеров интенсивнее в спектрах кристаллических образцов. Для других исследованных α-олефинов наблюдается аналогичная зависимость.

Сильное наложение полос и малая дисперсия прибора в этой области не позволяют провести количественные измерения интенсивности и разности энергий поворотных изомеров. Вычисление значений разности энергий поворотных изомеров было проведено для 1-гептена и *н*-гептана. Для 1-гептена использованы полосы 1343 $см^{-1}$ (*гош*-изомер) и 1305 $см^{-1}$ (*транс*-изомер), для *н*-гептана — 864 $см^{-1}$ (*гош*-изомер)

и 874 $см^{-1}$ (*транс*-изомер). Полос 1343 и 864 $см^{-1}$ нет в спектре кристаллических образцов.

Для расчета разности энергий поворотных изомеров $\Delta E$ использовалась формула

$$\lg \frac{D_2}{D_1} = \lg A \frac{K_2}{K_1} + 0{,}434 \frac{\Delta E}{KT},$$

где $D_1$ и $D_2$ — оптическая плотность *транс*- и *гош*- изомеров, $K_1$ и $K_2$ — их коэффициенты поглощения.

Из графика зависимости $\lg \frac{D_2}{D_1}$ от $\frac{1}{T}$ по наклону прямых определялась $\Delta E$. Для *н*-гептана получено значение $\Delta E = 750 \pm 100$ *кал/моль*, для 1-гептена $\Delta E = 1200 \pm 100$ *кал/моль*.

## Выводы

1. Проведено сравнительное изучение инфракрасных спектров поглощения некоторых *н*-парафинов и $\alpha$-олефинов при разных температурах в жидком и кристаллическом состоянии.
2. Выявлены некоторые закономерности в изменении частот внешних деформационных колебаний метиленовой цепи, содержащей двойную связь, в зависимости от числа углеродных атомов в молекуле.
3. Исследовалась температурная зависимость интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний C=C-связи $\alpha$-олефинов. Наблюдаемая температурная зависимость может быть связана с наличием в жидком состоянии нескольких поворотных изомеров.
4. Подсчитаны разности энергий поворотных изомеров для *н*-гептана и 1-гептена.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 6. Гостоптехиздат, 1957.
2. А. Ф. Мальнев, М. П. Есельсон, Л. С. Кременчугский.— ПТЭ, № 1, 3 (1957).
3. А. Ф. Мальнев.— Труды X Всесоюзн. совещания по спектроскопии, 1, 405 (1957). Изд-во Львовск. ун-та.
4. И. В. Пейсахсон.— Опт. и спектр., **8**, 116 (1960).
5. Г. Г. Петраш.— Опт. и спектр., **9**, 121 (1960).
6. R. G. Snyder, J. H. Schachschneider.— Spectrochim. Acta, **19**, 85 (1963).
7. J. K. Brown, N. Sheppard, D. M. Simpson.— Phil. Trans. Royal Soc., **A274**, 35 (1954).
8. J. K. Brown, N. Sheppard, D. M. Simpson.— Disc. Farad. Soc., **9**, 261 (1950).
9. Л. М. Свердлов.— ЖФХ, **28**, 507 (1954).
10. А. В. Иогансен. Канд. диссертация, МГУ (1954).
11. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. М., «Химия», 1965.
12. П. А. Акишин, В. М. Татевский.— ДАН СССР, **76**, 527 (1951).



Институт физики АН УССР,
Киев

*Е. Г. Мойся, Е. В. Моздор, И. А. Арьев, Ю. П. Егоров*

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА-МАТРИЦЫ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ

Как было установлено для ряда случаев [1, 2], растворенные молекулы могут образовывать в растворителе примесные центры нескольких типов, электронные переходы в которых испытывают различное влияние со стороны растворителя. Использовав в качестве растворителя полиэтилен, представляющий собой двухфазную систему (кристаллическая и аморфная фазы), мы показали, что структурные превращения полиэтилена-матрицы вызывают существенное перераспределение интенсивности в электронном спектре примесного антрацена. Этот примесный спектр, как было показано [4], представляет собой сумму двух спектров 1 и 2, соответствующих внедрению примеси в кристаллическую и аморфную области соответственно. Таким образом, примесные спектры оказались чувствительными к структурным превращениям полимера-матрицы, их можно было использовать в качестве «зондов» структурных изменений [3—5].

В настоящей работе излагаются результаты ряда последних экспериментов по изучению влияния структурных особенностей полиэтилена-матрицы на электронные спектры примесного антрацена.

Примесные спектры изучались при температуре 77° К; методика низкотемпературных исследований и регистрации спектров люминесценции описана нами ранее [3, 4]. Спектры поглощения получены на спектрографе ИСП-28 (линейная дисперсия в области поглощения антрацена 25—40 Å/*мм*) при помощи ксеноновой лампы сверхвысокого давления.

Образцы приготовлялись плавлением антрацена с полиэтиленом в подогреваемой пресс-форме при 175° С. Было испробовано несколько способов внедрения антрацена в полиэтилен: 1) непосредственное перемешивание навески антрацена с гранулами полиэтилена; 2) равномерное осаждение на пленку полиэтилена навески антрацена из раствора его в бензоле или ксилоле; 3) растворение в кипящем ксилоле навесок антрацена и полиэтилена. Естественно, полученные смеси затем плавились в строго идентичных условиях. В последних двух методиках приготовления образцов была обеспечена как равномерность внедрения антрацена в полиэтилен, так и строгое выдерживание заданной концентрации. Полученные же по примесным спектрам результаты, как оказалось, не зависели от способа внедрения примеси.

Используя примесные центры в качестве зондов структурных изменений полиэтилена, мы должны были охарактеризовать стуктуры исходных его образцов. Для получения таких характеристик мы сравнивали оптические микроскопические снимки пленок полиэтилена и полиэтилена с антраценом, полученные в идентичных условиях. Пленки плавили на стекле в термостатируемом сушильном шкафу и медленно (~ 6 *ч*) затем охлаждали в нем. Изучалась свободная поверхность пле-

нок в оптическом микроскопе МИМ-8М. Оказалось, что поверхности каждого из образцов можно было охарактеризовать набором ряда структур, однако набор этот в пленках полиэтилена с антраценом не отличался от того же в пленках полиэтилена без антрацена (рис. 1). Следовательно, примесный антрацен в тех концентрациях, с которыми мы имели дело (от $10^{-4}$ до $10^{-2}$ *моль/л*), не ведет к изменению надмолекулярных структур полиэтилена, как это было найдено в [6, 7], где примесь, в количестве нескольких процентов, находилась в полимере в виде мелких кристаллов — центров кристаллизации. Действительно, как нами сообщалось ранее [4, 5], указанные выше примесные спектры 1 и 2 антрацена соответствуют его молекулярно-дисперсному раствору, а не микрокристаллам.

| Интенсивность полос | | Концентрации, *моль/л* | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ |
| Люминесценция . . . | $I_1$, крист. | 10 | 10 | 1 |
| | $I_2$, аморфн. | 1 | 10 | 10 |
| Поглощение | $I_1$, крист. | 10 | 2 | 0 (сл.) |
| | $I_2$, аморфн. | 8 | 10 | 10 |

Изложенные нами в [3—5] результаты получены по спектрам люминесценции примеси. «Люминесцентное» исследование имеет ряд достоинств: здесь нет ограничений, связанных с толщиной образца (как в случае спектров поглощения), с его неравномерностью, то есть можно изучать образцы в виде блоков, гранул, нитей, неравномерно застывшей массы и т. п.; однако здесь, возможно, мы будем получать соотношение между числом тех или иных примесных центров, отличающееся от реального, ибо искажение может вносить передача поглощенной энергии от центров одного типа к центрам другого с последующим высвечиванием с энергетически нижайшего электронного уровня.

В настоящей работе мы приводим спектры поглощения: 1) исходного образца полиэтилена с антраценом и того же образца, необратимо растянутого вчетверо (рис. 2), и 2) полиэтилена с антраценом концентраций $\sim 10^{-4}, 10^{-3}$ и $10^{-2}$ *моль/л* (рис. 3); спектры люминесценции образцов этих концентраций см. в [4]. Тенденция концентрационных изменений в обоих случаях одна и та же (см. таблицу), тогда как оценки количественных отношений, полученных из спектров поглощения (рис.3) и из [4], существенно различны по величине. Как это указывалось и в [4], из концентрационных измерений следует, что увеличение концентрации антрацена в полиэтилене приводит к увеличению примесных

центров 2 («аморфных»), тогда как возможное число примесных центров 1 («кристаллических») либо ограничено, либо даже уменьшается. Передача энергии, имеющая место при всех трех исследованных концентрациях (см. таблицу), осуществляется между примесными центрами, средние расстояния между которыми для концентраций $10^{-2}$, $10^{-3}$ и $10^{-4}$ *моль/л* можно оценить в 50, 120 и 270 Å соответственно.

Далее мы продолжили изучение необратимого растяжения полиэтилена-матрицы по примесным спектрам люминесценции (используя описанные выше преимущества «люминесцентного» исследования). Были изучены спектры люминесценции исходных образцов полиэтилена с антраценом и образцов, необратимо растянутых в 2,3, 4 и 5 раз (см. рис. 4). (Концентрация антрацена в полиэтилене $\sim 10^{-3}$ *моль/л*, образцы охлаждались после плавления со скоростью около 5—7° в *мин*). Для рассматриваемых исходных образцов в спектрах люминесценции отношение $I_{крист}/I_{ам}$ равно 6 : 10. Растяжение полимерных образцов в пределах величин обратимых деформаций не вызывает изменений в спектрах примесных молекул. Необратимое же растяжение образцов приводит к резким изменениям соотношения интенсивности между двумя типами примесных спектров антрацена: в спектрах отчетливо прослеживается монотонное возрастание, с увеличением степени растяжения образцов, относительной интенсивности «кристаллического» примесного спектра антрацена (см. рис. 4). При растяжении в 5 раз отношение $I_{крист}/I_{ам}$ возрастает уже до величины 10 : 8 (что свидетельствует о возрастании относительного числа «кристаллических» примесных центров антрацена в полиэтилене).

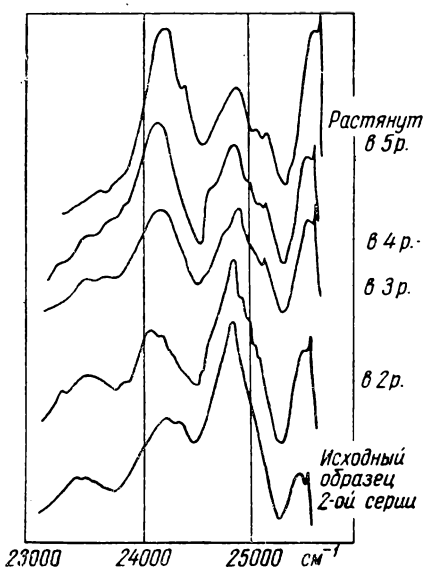



Рис. 4. Изменения в примесных спектрах люминесценции антрацена под влиянием необратимого растяжения полиэтилена-матрицы.

Напомним, что ранее, рассматривая растяжение образцов, содержащих значительное число «кристаллических» примесных центров, мы отметили при увеличении степени необратимого растяжения образцов возрастание относительной интенсивности «кристаллического» примесного спектра антрацена [3, 4], т. е. понижение степени кристалличности полиэтилена. Из полученных результатов следует, что в процессе необратимого растяжения («холодного течения») наблюдается разрушение и перестройка структурных образований полиэтилена, а степень кристалличности (если ее средней характеристикой считать относительную интенсивность «кристаллического» примесного спектра)

может и увеличиваться, и падать в результате растяжения — в зависимости от ее исходного значения. Этот результат согласуется с исследованием [8] по необратимому растяжению капроновых волокон, где растяжение приводило либо к понижению, либо к возрастанию степени кристалличности, в зависимости от того, превышала ли кристалличность исходного образца некоторую оптимальную величину или была ниже ее. Для полиэтилена же подобных исследований не проводилось.

Интересно отметить монотонность изменения примесных спектров (рис. 4, 2-я серия) с увеличением растяжения. Изложенные результаты необходимо подтвердить параллельными рентгенографическими исследованиями. Работа в этом направлении в настоящее время продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Шпольский.— УФН, **68**, 51 (1959); **71**, 215 (1960); **77**, 321 (1962); **80**, 255 (1963).
2. В. Н. Ватулев.— Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 29 (1959).
3. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров.— Журн. прикл. спектр., **1**, № 4, 363 (1964).
4. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров.— Материалы XVI Всесоюзн. совещания по спектроскопии, т. II, М. (1967).
5. J. P. Egorov, E. G. Moisya. — J. Polym. Sci., **C16**, 1031 (1967).
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. И. Шапошникова.— ДАН СССР, **156**, № 5, 1156 (1964).
7. Т. И. Соголова.— Механика полимеров, № 1, 5 (1965).
8. И. И. Новак, В. И. Веттегрень.— Высокомолек. соедин., **6**, 1027 (1965).

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР, Киев

*С. В. Лаптий, Ю. П. Егоров, В. А. Кузьмина, К. Е. Фишман*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КАПРОНЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДРУГИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Межмолекулярное взаимодействие в полимерах относится к числу основных факторов, определяющих их физико-химические свойства и структуру. Изменением величины этого взаимодействия, например путем введения низкомолекулярного вещества (НВ), можно существенным образом воздействовать на указанные характеристики.

Из литературы известно [1], что эффективность влияния НВ зависит от строения как НВ так и полимера (в частности, от наличия у них полярных групп), от прочности уже имевшихся в полимере межмолекулярных связей и прочности связей, образующихся между НВ и полимером, от количества вводимого пластификатора и некоторых других факторов.

В первом приближении все системы полимер — НВ (пластификатор) можно разделить на две группы [1]: а) системы, в которых НВ играет роль «смазывающего» агента, когда благодаря пространственному фактору просто ослабляется имевшееся ранее взаимодействие макро-

молекул, и б) системы, в которых заменяются прежние и возникают новые межмолекулярные связи. Хотя в системах обоего вида, вследствие изменения термодинамических условий, возможны структурные изменения, во втором случае они, по-видимому, более глубоки. Особенно интересен случай, когда структурные изменения сохраняются после удаления пластификатора.

Результаты ряда опубликованных работ [2—4] показывают, что обработка поликапролактама (ПКЛ) метиловым спиртом, 3%-ным водным раствором фенола, водным раствором $KJ_3$ приводит к значительным структурным превращениям (повышение кристалличности, переход из $\alpha$- в $\gamma$-кристаллическую модификацию и др.). Эти системы, принимая во внимание химическое строение ПКЛ и указанных НВ, следует, очевидно, отнести к случаю б).

В настоящей работе исследуются структурные и некоторые механические свойства системы ПКЛ — этиленгликоль. При выборе этого объекта мы руководствовались как благоприятным влиянием этиленгликоля на физико-химические свойства капронового волокна при введении его в качестве одной из компонент замасливателя, так и близким строением молекул этиленгликоля (ЭГ) и молекул спиртов вида R—OH, существенно воздействующих на структуру поликапролактама [2]. Представлялось интересным выяснить, к каким структурным изменениям в ПКЛ приводит действие ЭГ (в том числе при последующем его удалении из полимера) и какая существует взаимосвязь между механическими и структурными характеристиками.

В целях сопоставления были рассмотрены также структурные характеристики систем: а) поликапролактам — метиловый спирт; б) поликапролактам — вода *; в) поликапролактам — 3%-ный водный раствор фенола.

## Экспериментальная часть

Опыты проводились на образцах толщиной 50—100 *мк*, полученных с помощью специального струга с капроновой ленты (толщина последней $\sim$ 2 *мм*).

Основным методом исследования структуры являлась ИК-спектроскопия. Запись ИК-спектров в области 850—1200 $см^{-1}$ производилась на спектрометре UR-10. Спектры снимались как для неориентированных образцов, так и для ориентированных на 100% (такая мера вытяжки обусловлена низкой разрывной прочностью образцов). Во всех случаях измерялись оптические плотности полос 930, 960 $см^{-1}$ (характерных для упорядоченных областей ПКЛ) и полосы 980 $см^{-1}$ (характерной для его гексагонально-смектической структуры). Спектры ориентированных образцов получены при параллельном и перпендикулярном положениях оси вытяжки по отношению к щели спектрометра. Определялся дихроизм ИК-полос 930 и 960 $см^{-1}$. Абсолютные интенсивности вычислялись по формуле $D = \frac{E_{\parallel} + 2E_{\perp}}{3}$, где $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$ соот-

* Имеется в виду кипячение в воде.

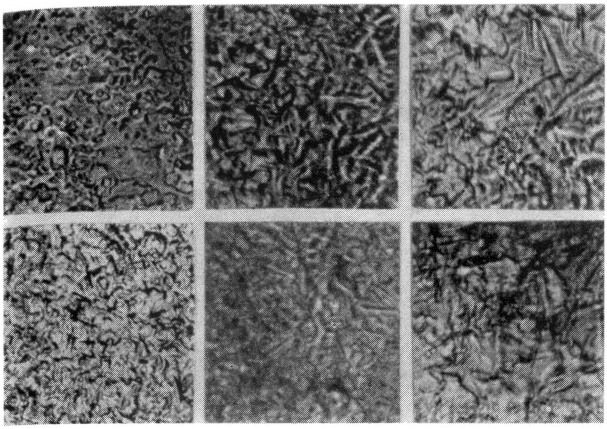


Рис. 1. Снимки поверхности медленно охлажденных пленок полиэтилена (верхний ряд) и полиэтилена с антраценом (нижний ряд) в оптическом микроскопе МИМ-8М. × 1000 раз.

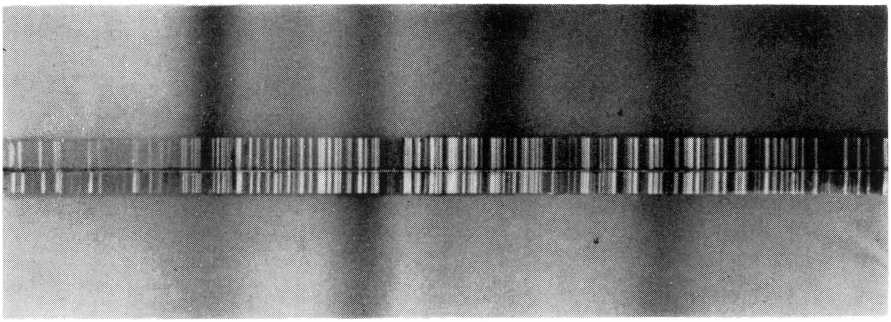


Рис. 2. Влияние необратимого растяжения полиэтилена-матрицы на спектр поглощения растворенного антрацена:
верхний спектр — поглощение исходного образца; нижний — растянутого впятеро.

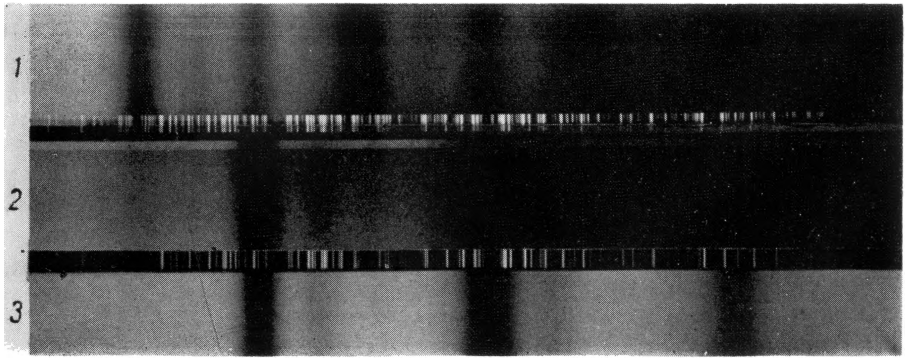



Рис. 3. Концентрационные изменения в примесном спектре поглощения в полиэтилене:
*1* — $10^{-4}$, *2* — $6 \cdot 10^{-3}$, *3* — $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*.

ветственно оптические плотности полос при указанном положении оси вытяжки к щели спектрометра. Вследствие сильного взаимного перекрывания полос интенсивности определялись только в максимумах. Для учета рассеянной радиации из оптической плотности на данной частоте вычиталась оптическая плотность, соответствующая области, где поглощения нет (предполагается, что такая область находится с длинноволновой стороны полосы 930 $см^{-1}$ [5]).

Данные ИК-спектров сопоставлялись с результатами измерений величины двойного лучепреломления (д. л. п.). Величина эта $n_1 - n_2 = \frac{\Delta}{d}$ (где $\Delta$ — разность хода, а $d$ — толщина образца) определялась компенсационным методом на микроскопе Polmi A с помощью кварцевого клина 0—3-го порядка. Измерение проводилось на одних и тех же образцах до и после обработки в одной фиксированной области (по ширине пленки). Толщина образца оставалась при измерениях неизменной.

Образцы капрона помещались в ЭГ на 10 *мин*, 1 *ч* и сутки. Степень проникновения и удаления НВ оценивалась: 1) по появлению и исчезновению в ИК-спектре полос, характерных для неплоских колебаний групп ОН; 2) путем взвешивания образцов на аналитических весах до и после обработки. Оказалось, что количество ЭГ, входящего в капрон в течение часа, достигает 4% от веса пленки, в течение суток — 15%.

В качестве основных характеристик механических свойств системы ПКЛ — ЭГ использовались кривые «напряжение — удлинение», снятые при комнатной температуре. С целью уменьшения фактора неоднородности пленки при механических испытаниях сравниваемые образцы брались с соседних участков ленты.

## Результаты экспериментов

### *Механические испытания*

Результаты механических испытаний образцов, обработанных ЭГ (без удаления и с удалением), приведены в табл. 1, где

$$\sigma_{\text{рекр}},\ Г/мм^2 —$$

напряжение, при котором возникает шейка; $R$, $Г/мм^2$ — напряжение при разрыве образца; $\Delta l$, *мм* — абсолютное удлинение. В таблице приведены также изменения этих величин (в %) при обработке пластификаторами.

Как видно из табл. 1 (строки *1*, *2*), разрывная прочность образцов, из которых ЭГ не удален, повышается при небольшом времени обработки (10 *мин*, 1 *ч*); при этом незначительно понижается $\sigma_{\text{рекр}}$ и возрастает абсолютное удлинение $\Delta l$. Более длительная обработка (сутки) сильно снижает $\sigma_{\text{рекр}}$ и разрывную прочность ($R_{\text{разр}}$) (см. строку *3*). Удаление ЭГ приводит к существенному повышению $\sigma_{\text{рекр}}$ (на 40%); образцы рвутся уже при достижении области «шейки».

Таблица 1

| № строки | Условия опыта | Время (обработки) | $\sigma_{рекр}$, $Г/мм^2$ | | $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{исх}}$, % | $R_{разр}$, $Г/мм^2$ | | $\frac{\Delta R}{R_{исх}}$, % | $\Delta l_{абс}$, *мм* | | $\frac{\Delta(\Delta l)}{\Delta l_{исх}}$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | исходный образец | обработанный | | исходный образец | обработанный | | исходный образец | обработанный | |
| *1* | Обработан этиленгликолем, без его удаления | 10 мин. | 2410 | 2160 | —10 | 2400 | 2540 | +6 | 21 | 40 | +90 |
| *2* | | 1 час. | 3380 | 3120 | —8 | 3540 | 4240 | +20 | 27 | 57 | +110 |
| *3* | | 24 час. | 3520 | 2320 | —34 | 3810 | 3380 | —11 | 36 | 42 | +17 |
| *4* | ЭГ удален полностью | 24 час. | 3500 | 4860 | +40 | — | — | — | 41 | 11 | —73 |
| *5* | ЭГ удален частично | 1 час. | 3810 | 4340 | +14 | 4270 | 4890 | +14 | 35 | 43 | +20 |
| *6* | ЭГ удален частично | 24 час. | 3810 | 4620 | +21 | 4270 | 4660 | +9 | 35 | 28 | —20 |
| *7* | Спирт удален | 1 час. | 3450 | 4000 | +16 | 3730 | 3570 | —4 | 41 | 26 | —37 |
| *8* | | 24 час. | 3360 | 4160 | +24 | 3660 | 3640 | —1 | 37 | 18 | —50 |
| *9* | Спирт не удален | 30 сек. | 2020 | 1170 | —42 | 2200 | 1700 | —23 | 27 | 30 | +11 |
| *10* | | 1 час. | 3450 | 2610 | —24 | 3730 | 3180 | —15 | 40 | 43 | +7 |
| *11* | | 24 час. | 3370 | 2780 | —14 | 3620 | 3180 | —12 | 34 | 45 | +32 |

Остановимся также на испытаниях образцов, из которых ЭГ полностью не был удален (см. табл. 1, строки *5*, *6*). Одна партия образцов обрабатывалась 1 *ч*, другая — сутки. После этого ЭГ удалялся: образцы откачивались в вакууме $10^{-3}$ *мм* рт. ст. на протяжении недели, выдерживались на воздухе 3 недели, и все-таки ЭГ оставался в образцах ПКЛ: в спектрах четко прописывались полосы, характерные для деформационных колебаний ОН молекул этиленгликоля. Для таких образцов отмечен ряд особенностей в изменении механических характеристик; для образцов, обработанных в продолжение часа, при увеличенной на 14% $\sigma_{рекр}$, наблюдается увеличение на 14% также разрывной прочности $R$, удлинение $\Delta l$ при этом увеличивается на 20%; для образцов, обработанных ЭГ в течение суток, слабее возрастает разрывная прочность (9%), удлинение падает по сравнению с исходными, а $\sigma_{рекр}$ увеличивается на 21%.

Данные по механическим испытаниям образцов, обработанных метиловым спиртом (при удалении и без удаления), приведены в той же

табл. 1 (строки *7—11*). Даже кратковременная обработка ПКЛ метиловым спиртом (30 *сек*) понижает $\sigma_{\text{рекр}}$ и разрывную прочность образца, в удлинениях наблюдается большой разброс. Удаление спирта ведет к повышению $\sigma_{\text{рекр}}$, образцы рвутся прямо в «шейке». Заметим, что в количественном отношении эффект повышения $\sigma_{\text{рекр}}$ при обработке спиртом меньше, чем при обработке ЭГ.

### *Исследования ИК-спектров*

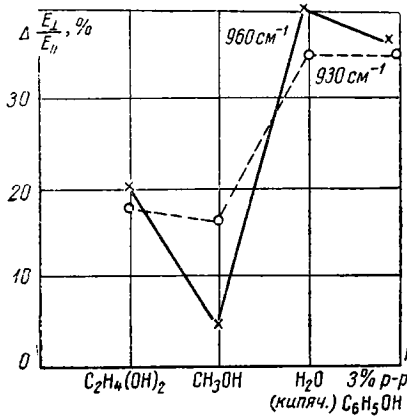
Данные ИК-измерений образцов ПКЛ приведены в **табл. 2**. В ней указаны проценты изменения: интенсивностей отдельных компонент полос 930 и 960 *см*$^{-1}$ ($\Delta E_\perp$ и $\Delta E_\parallel$), дихроизма этих полос $\Delta\,(E_\perp/E_\parallel)_{930}$, $\Delta\,(E_\perp/E_\parallel)_{960}$, абсолютных интенсивностей тех же полос и полосы 980 *см*$^{-1}$ ($\Delta D$) при обработке ЭГ *. Следует отметить, что образцы, которые мы называем «невытянутыми», в действительности несколько ориентированы. Полосы 930, 960 *см*$^{-1}$ связаны с колебанием в плоскости группы CONH, расположенной в кристаллической области, а полоса 980 *см*$^{-1}$ связана с тем же колебанием, но для групп, находящихся в смектических областях [4—6]. Полоса 930 *см*$^{-1}$ — «параллельная», 960, 980 *см*$^{-1}$ — «перпендикулярные» [5]. (На-

Таблица 2

| Пластификатор | Образцы ПКЛ | | 930 *см*$^{-1}$ | | 960 *см*$^{-1}$ | | 930 *см*$^{-1}$ | 960 *см*$^{-1}$ | 980 *см*$^{-1}$ | 930 *см*$^{-1}$ | 960 *см*$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\Delta E_\parallel$, % | $\Delta E_\perp$, % | $\Delta E_\parallel$, % | $\Delta E_\perp$, % | $\Delta D$, % | $\Delta D$, % | $\Delta D$, % | $\Delta\left(\frac{E_\perp}{E_\parallel}\right)$, % | $\Delta\left(\frac{E_\perp}{E_\parallel}\right)$, % |
| *1* | *2* | | *3* | *4* | *5* | *6* | *7* | *8* | *9* | *10* | *11* |
| Этиленгликоль | Невытянутый | *1* | 0 | 0 | —30 | —10 | 0 | —15 | —8 | 0 | +30 |
| | Вытянутый вдвое | *2* | +10 | 0 | —28 | 0 | 0 | —15 | —20 | +18 | +20 |
| Метиловый спирт | Невытянутый | *3* | +30 | +55 | 0 | 0 | +35 | 0 | 0 | —10 | +10 |
| | Вытянутый вдвое | *4* | +50 | +26 | 0 | 0 | +40 | 0 | —12 | +16 | +5 |
| Кипячение в воде | Невытянутый | *5* | +150 | +160 | +27 | +45 | +160 | +37 | —35 | —15 | +10 |
| | Вытянутый вдвое | *6* | +130 | +50 | —9 | +25 | +100 | +15 | —20 | +35 | +40 |
| 3%-ный раствор фенола | Невытянутый | *7* | +170 | +220 | +80 | +100 | +190 | +100 | —53 | —20 | +15 |
| | Вытянутый вдвое | *8* | +145 | +40 | +10 | +40 | +100 | +35 | —37 | +35 | +35 |

* Под термином «обработка» далее, если это специально не оговорено, понимается процесс *выдерживания* образца в среде НВ и последующее *удаление* НВ из ПКЛ.

помним, что если угол между моментом перехода и осью цепи меньше 55°, полоса является «параллельной», если больше 55° — «перпендикулярной»). В этой же таблице приведены изменения оптических плотностей полос 930, 960, 980 $см^{-1}$ при обработке метиловым спиртом, 3%-ным водным раствором фенола и при кипячении в воде. Время обработки ЭГ, метиловым спиртом, 3%-ным водным раствором фенола — сутки, время кипячения в воде — 2 *ч*. Продолжительность обработки определялась как время, необходимое для максимально возможных превращений структуры ПКЛ. Спектры были сняты после удаления указанных НВ (ЭГ, метиловый спирт и вода удалялись высушиванием образцов при комнатной температуре, а фенол — кипячением в воде в течение 2 *ч*).




Зависимость процентного изменения дихроизма полос 930 и 960 $см^{-1}$ от строения НВ.

Как видно из табл. 2, воздействие 3%-ного водного раствора фенола и кипячение в воде изменяют структуру неориентированных образцов сильнее, чем ориентированных. В этом отношении результаты влияния спирта и ЭГ оказываются обратными: они сильнее действуют как раз на ориентированные пленки (см. табл. 2, столбцы *3*, *7*, строки *1*, *3*, *5*, *7*).

Рассмотрим изменения в спектрах, происходящие при обработке ориентированных образцов. Первое, что обращает на себя внимание, это повышение дихроизма полос 930 и 960 $см^{-1}$ при обработке всеми НВ (столбцы *10*, *11*). Кроме того, при обработке 3%-ным водным раствором фенола и при кипячении в воде повышается абсолютная интенсивность полосы 960 $см^{-1}$, сильнее возрастает $\perp$-составляющая этой полосы по сравнению с $\parallel$-компонентой, а для полосы 930 $см^{-1}$ сильнее увеличивается $\parallel$-составляющая по сравнению с ее $\perp$-компонентой. В отличие от этих НВ-модификаторов, ЭГ не повышает абсолютной интенсивности полосы 930 $см^{-1}$, а абсолютная интенсивность полосы 960 $см^{-1}$ при обработке ЭГ даже несколько уменьшается (см. табл. 2, строка *1*, столбцы *7*, *8*). В то же время дихроизм этих полос увеличивается: возрастает $\parallel$- и не изменяется $\perp$-составляющая полосы 930 $см^{-1}$, и сильнее уменьшается $\parallel$- по сравнению с $\perp$-составляющей полосы 960 $см^{-1}$ (см. табл. 2, строки *1*, *2*, столбцы *3*—*6*, *10*, *11*). Графически зависимость процентного изменения дихроизма полос 930 и 960 $см^{-1}$ от строения НВ изображена на рисунке. Минимальное изменение дихроизма наблюдается при обработке спиртом.

Данные по измерению разности хода лучей в образце до и после обработки всеми НВ, приводимые в табл. 3, показывают, что в образцах, слабо ориентированных (невытянутых), величина д. л. п. при обработке ЭГ возрастает, при обработке метиловым спиртом не изменяется, а при кипячении в воде и обработке 3%-ным водным раствором фенола уменьшается. Обработка 3%-ным водным раствором фенола невытяну-

Таблица 3

| Пластификатор и время обработки | Ориентация | Вид обработки | Δ, ммк. | Изменение силы д. л. п. в % к исходной |
|---|---|---|---|---|
| Этиленгликоль, сутки | Неориентированный | Исходный образец | 100 | — |
| | | Обработанный без удаления | 100 | Изменений нет |
| | | Обработанный с удалением | 120 | +20% |
| Этиленгликоль, сутки | Ориентированный | Исходный образец | 980 | — |
| | | Обработанный без удаления | 1080 | +10% |
| | | Обработанный с удалением | 1160 | +20% |
| Метиловый спирт, сутки | Неориентированный | Исходный образец | 100 | — |
| | | Обработанный без удаления | 100 | Изменений нет |
| | | Обработанный с удалением | 100 | » » |
| Метиловый спирт, сутки | Ориентированный | Исходный образец | 1000 | — |
| | | Обработанный без удаления | 1345 | +35% |
| | | Обработанный с удалением | 1345 | +35% |
| 3%-ный водный р-р фенола, сутки | Неориентированный | Исходный образец | 135 | — |
| | | Обработанный без удаления | 80 | —40% |
| | | Обработанный с удалением | 0 | —100% |
| 3%-ный водный р-р фенола, сутки | Ориентированный | Исходный образец | 955 | — |
| | | Обработанный без удаления | 1385 | +45% |
| | | Обработанный с удалением | 1620 | +70% |
| Вода 100°, 2 часа | Неориентированный | Исходный образец | 135 | — |
| | | Обработанный | 85 | —37% |
| Вода 100°, 2 часа | Ориентированный | Исходный образец | 935 | — |
| | | Обработанный | 1420 | +50% |

тых образцов уменьшает величину д. л. п. на 30%, а кипячение в продолжение 2 *ч* в воде после обработки фенолом полностью разориентирует образцы (д. л. п. = 0). Кипячение неориентированных образцов в воде в течение 2 *ч* уменьшает величину д. л. п. на 30%, причем значительно уширяется полоса компенсации. В ориентированных образцах величина д. л. п. возрастает при обработке всеми низкомолекулярными веществами. При кипячении ориентированных образцов наблюдается также сильное уширение полосы компенсации, что́ свидетельствует, вероятно, о большом разбросе величин ориентаций.

## Обсуждение результатов

Наибольший интерес вызывает отмеченный выше факт повышения дихроизма полос 930, 960 $см^{-1}$ и увеличения величин д. л. п. при обработке вытянутых образцов всеми НВ. Это говорит о том, что во всех случаях структура упорядочивается. Возрастание дихроизма и величины д. л. п. может быть связано как с возникновением новых кристаллических областей за счет превращения смектических структур в $\alpha$-моноклинную и их расположения вдоль оси вытяжки (а), так и с ориентацией уже существовавших ранее кристаллических областей (б).

Как известно, при обработке ПКЛ метиловым спиртом, 3%-ным водным раствором фенола и при кипячении его в воде возрастает кристалличность [2, 3, 7]. Поэтому упоминаемое выше увеличение дихроизма и величины д. л. п., вероятно, связано в этом случае со структурными изменениями типа «а».

При обработке ЭГ также наблюдается увеличение дихроизма полос 930, 960 $см^{-1}$ и величины их д. л. п.; однако абсолютная интенсивность полосы 930 $см^{-1}$ не возрастает, а полосы 960 $см^{-1}$ даже падает. Исходя из этого и учитывая, что ЭГ не уменьшает д. л.п. слабо ориентированных образцов (см. табл. 3), можно предположить, что ЭГ вызывает дополнительную ориентацию существующих кристаллических областей, а не дополнительную кристаллизацию (т. е. реализуется случай «б»). Напомним, что 3%-ный водный раствор фенола и кипячение в воде сильнее изменяют структуру невытянутых образцов и сильно уменьшают д. л. п. слабо ориентированных образцов.

Ярко выраженный минимум на кривых рисунка (зависимость процентного изменения дихроизма полос от строения НВ) также говорит в пользу предположения о разных причинах увеличения дихроизма при обработке ЭГ, с одной стороны, и кипячении в воде, обработке 3%-ным водным раствором фенола — с другой. Минимум при обработке спиртом обусловлен, по-видимому, тем, что он не способствует ориентации существующих областей в такой мере, как ЭГ, и слабее повышает кристалличность по сравнению с 3%-ным водным раствором фенола и кипячением в воде. На рисунке это проявляется как наложение двух упомянутых факторов.

Рассматривая воздействие НВ на полимеры, следует учитывать, по крайней мере, две стороны воздействия: 1) процесс пластификации, выражающийся в ослаблении межмолекулярного взаимодействия,

и 2) возможные изменения в структуре полимера. Спирт и ЭГ с разной скоростью проникают в ПКЛ, и, кроме того, как указывалось выше, спирт способен изменить кристалличность, а при обработке ЭГ новые кристаллические области не возникают. Можно полагать, что эти факторы и приводят к тому, что ЭГ, введенный в полимер в небольшом количестве, способствует увеличению разрывной прочности при вытяжке (растет $R_{разр}$), тогда как при обработке спиртом уже в первые ее секунды снижается $\sigma_{рекр}$ и $R_{разр}$. Длительная обработка ЭГ (больше часа) ведет к существенной пластификации, что́ снижает механические показатели. Максимум в механических показателях соответствует в наших условиях эксперимента сроку обработки 1 *ч*. Вероятно, к этому времени ЭГ проникает практически во все аморфные области и, не изменяя их структуру, способствует снятию имеющихся в системе напряжений. Это может привести к дополнительной ориентации существующих кристаллических областей. Упомянутый факт улучшения механических свойств при частичном удалении ЭГ с полимера также подтверждает зависимость механических свойств ПКЛ от количества введенного ЭГ.

После удаления НВ (спирта, ЭГ) из полимера имевшиеся в нем структурные превращения сохраняются. Как было показано, спирт вызывает повышение кристалличности полимера, что́ является, вероятно, причиной повышения жесткости системы (рост $\sigma_{рекр}$, уменьшение $\Delta l$). ЭГ не способствует росту кристалличности, но при удалении ЭГ наблюдаются те же изменения механических свойств. Это, по-видимому, можно связать с возросшей ориентацией кристаллических областей.

## Выводы

1. Исследованы структурные изменения в капроне (тонкая пленка) под воздействием этиленгликоля (ИК-спектроскопия, двойное лучепреломление). Для сопоставления рассмотрены также изменения в структуре под влиянием $CH_3OH$, $H_2O$ и 3%-ного водного раствора фенола.

2. Установлено, что, в отличие от воздействия спирта, воды, 3%-ного водного раствора фенола обработка капроновой пленки этиленгликолем не вызывает заметного роста кристалличности. Влияние этиленгликоля на структуру проявляется в ориентации имевшихся в полимере кристаллических областей в направлении существующих внутренних или внешних полей. Обнаруженный эффект ориентации сильнее проявляется в предварительно вытянутых образцах.

3. Найдено, что зависимость величины разрывной прочности капрона от количества вводимого в него этиленгликоля имеет максимум (в условиях нашего опыта это соответствовало 4%-ному содержанию этиленгликоля от веса капроновой пленки).

4. Установлено, что при удалении низкомолекулярных веществ—модификаторов (спирта, этиленгликоля) из капрона резко повышается жесткость системы (возрастает $\sigma_{рекр}$, уменьшается $\Delta l$).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Тиниус. Пластификаторы, 1964.
2. Б. З. Волчек.— ФТТ, **1**, 5 (1959).
3. A. Ziabicki.— Kolloid-Zeitschrift, **167**, 132 (1959).
4. Arimoto — J. Pol. Sci., (A), **2**, 2283 (1964).
5. J. Sandeman, A. Keller.— J. Pol. Sci., **19**, 401 (1956).
6. Ch. Ruscher.— Faserforschung und Textiltech., **15**, H. 10, 481 (1964).
7. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин.— ЖТФ, **27**, вып. 8 (1957).

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР, Киев

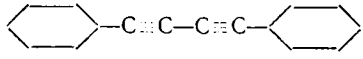
*В. И. Шепелев, А. И. Маклаков*

## ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛИМЕРАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Полимеры с системой сопряженных связей привлекают внимание исследователей ввиду их необычных электрических и магнитных свойств [1]. Однако до сих пор известно мало работ по изучению молекулярной подвижности и структуры этих полимеров [2, 3]. Нами предпринята попытка методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) определить наиболее вероятную конфигурацию цепи некоторых полимеров с сопряженными связями, изучить их кинетические характеристики в широком температурном интервале и выявить возможную корреляцию между спектрами ЯМР и парамагнитными и электрофизическими свойствами этих полимеров. Результаты исследования приводятся в настоящем сообщении.

### Экспериментальная часть и результаты

Спектры ЯМР снимались на лабораторной установке в интервале температур от —170 до 200° С. Были исследованы следующие полимеры с системой сопряженных связей: нерастворимая в серном эфире фракция полипропиловой кислоты (ППК-1), полученной γ-полимеризацией в жидкой фазе [4], $\left[\begin{array}{l}\mathrm{H}\\|\\-\mathrm{C}=\mathrm{C}-\\|\\\mathrm{COOH}\end{array}\right]_n$, полиацетилен [ПАЦ] [5] $\left[\begin{array}{l}\mathrm{H}\\|\\-\mathrm{C}=\mathrm{C}-\\|\\\mathrm{H}\end{array}\right]_n$ и полидифенилдиацетилен, полученный на основе дифенилдиацетилена



термической полимеризацией (ПДФДАЦ-ТП) и каталитической полимеризацией (ПДФДАЦ-КП) [5]. В качестве модельных веществ использовались: полиакриловая кислота, полученная γ-полимеризацией (ПАК-γП) и термической полимеризацией (ПАК-ТП), полиметакриловая кислота (ПМАК) и растворимая в серном эфире фракция полипропиловой кислоты, полученной γ-полимеризацией (ППК-2).

Все эти полимеры — аморфные порошки, за исключением полиацетилена, обладающего слабой кристалличностью [5]. Перед экспериментом образцы вакуумировались при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. и температуре 100° С в течение 1,5 *ч*, затем запаивались в стеклянные ампулы.

Результаты эксперимента в виде зависимости вторых моментов $\Delta H_2^2$ от $T$ представлены на рисунках 1 и 3.

На этих кривых для ППК-1 и ПАЦ отчетливо обнаруживаются два перехода: в области низких температур и в области нуля. При $T > 130°$ значения $\Delta H_2^2$ для ППК-1 возрастают. Значения вторых моментов для ПДФДАЦ-ТП и ПДФДАЦ-КП монотонно убывают до $T = 160°$ С. При $T > 160°$ $\Delta H_2^2$ для ПДФДАЦ-ТП остается постоянным, а для ПДФДАЦ-КП резко уменьшается.

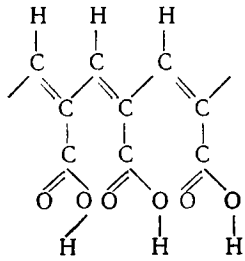
Значения $\Delta H_2^2$, полученные при $T = -170°$, представлены в следующей табличке.

| Образец | ППК-1 | ПАЦ | ПДФДАЦ-ТП | ПДФДАЦ-КП | ПАК-γП | ПАК-ТП | ППК-2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_2^2$ | 9,6 | 11,5 | 8,4 | 8,4 | 19,5 | 16,2 | 12,5 |

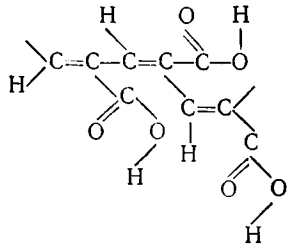
## Обсуждение результатов

Для ППК-1 были предположены следующие возможные конфигурации цепи:

*транс*-конфигурация

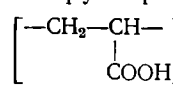


и *цис*-конфигурация



Внутримолекулярные вклады во второй момент, рассчитанные для этих конфигураций в предположении, что плоскости карбоксильных групп и основной цепочки совпадают, равны 3,3 и 1,6 $э^2$ для *транс*- и *цис*-конфигурации соответственно. Эти величины намного ниже экспериментальных значений $\Delta H_2^2$, полученных при $T = -170°$. Такое

завышение экспериментальных значений $\Delta H_2^2$ по сравнению с рассчитанными следует объяснить, вероятно, наличием других групп в полимере. В ИК-спектрах [4] ППК-1 присутствуют полосы, характеризующие колебания С—Н-связей в насыщенных группировках. Было предположено, что в процессе полимеризации, в результате гидрирования, в полимере образуются насыщенные группировки типа



прерывающие цепь сопряжения. С целью выяснения влияния таких группировок на величину $\Delta H_2^2$ для ППК-1 был исследован образец ПАК-γП. $\Delta H_2^2$ для него при —170° равен 19,5 $э^2$ (см. табличку на стр. 73). Следовательно, завышенное значение $\Delta H_2^2$ для ППК-1 действительно может быть обусловлено наличием насыщенных группировок. Характер изменения $\Delta H_2^2$ от $T$ для ППК-1 и ПАК-γП во многом совпадает, что́ также подтверждает сделанное предположение. Естественно было ожидать, что с увеличением числа насыщенных группировок, прерывающих цепь сопряжения, $\Delta H_2^2$ для жесткой решетки будет увеличиваться, а гибкость молекулы — возрастать. Это хорошо иллюстрирует кривая зависимости $\Delta H_2^2$ от $T$ для ППК-2 (рис. 1). ИК-спектры свидетельствуют о большем содержании насыщенных группировок и наличии более коротких участков сопряжения в ППК-2 по сравнению с ППК-1. В соответствии с этим величина $\Delta H_2^2$ при низких температурах для ППК-2 выше, чем для ППК-1, а характер зависимости $\Delta H_2^2$ от $T$ еще больше приближается к аналогичной зависимости для ПАК-γП. Если взять за показатель жесткости молекулы разность вторых моментов при —170 и +170°С, то окажется, что для ППК-1 эта разность минимальна (4 $э^2$) и, следовательно, молекула более жесткая, а для ПАК-γП максимальна (19 $э^2$), т. е. молекула обладает наибольшей подвижностью. Для ППК-2 эта разность равна 11,5 $э^2$.

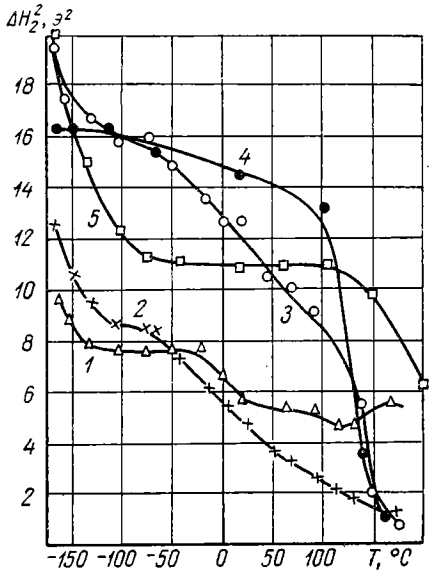



Рис. 1. Зависимость $\Delta H_2^2$ от $T$ для полимеров:
*1* — ППК-1, *2* — ППК-2, *3* — ПАК-γП, *4* — ПАК-ТП, *5* — ПМАК.

На кривых зависимости $\Delta H_2^2$ от $T$ для всех трех образцов наблюдается низкотемпературный переход. Интересно, что на аналогичной кривой для ПАК -ТП никакого перехода не наблюдается, но он ярко выражен в ПМАК и обусловлен вращением $CH_3$-групп.

В связи с этим можно сделать вывод, что в ПАК-γП, ППК-1, ППК-2 присутствуют $CH_3$-группы, которые возникают, вероятно, в процессе γ-полимеризации, и низкотемпературный переход обусловлен их вращением. О наличии $CH_3$-групп в ПАК-γП свидетельствует

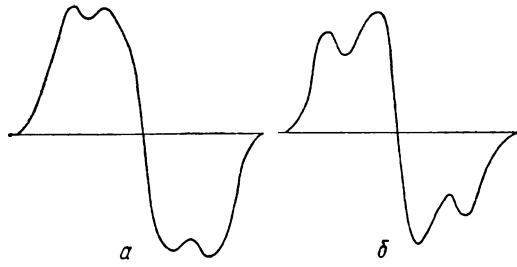



Рис. 2. Вид производных кривых поглощения при $T = -170°$:
*а* — для ПАК-γП, *б* — для ПМАК.

и большое сходство производных кривых поглощения для ПАК-γП и ПМАК, полученных при —170° С (рис. 2). Если предположить, что $CH_3$-группы в ППК-1 располагаются на концах молекул, то грубо можно оценить степень полимеризации полимеров. Полагаем, что в интервале температур —170 — —125° $CH_3$-группа переходит из неподвижного состояния в состояние свободного вращения, уменьшая

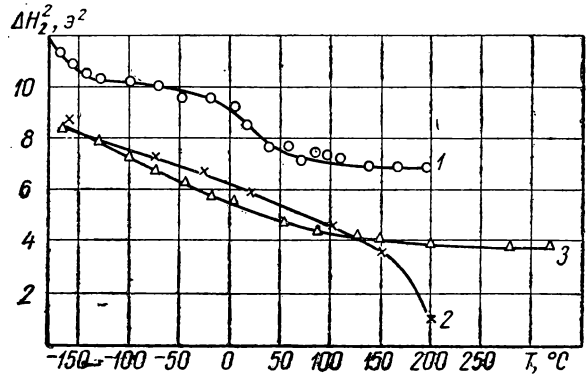



Рис. 3. Зависимость $\Delta H_2^2$ от $T$:
*1* — для ПАЦ, *2* — для ПДФДАЦ-КП, *3* — для ПДФДАЦ-ТП.

при этом свой вклад в $\Delta H_2^2$ в 4 раза [6]. Тогда по величине изменения $\Delta H_2^2$ в этом интервале температур можно определить полный вклад протонов $CH_3$-группы в общий второй момент и их содержание в ППК-1. Эти величины равны соответственно $\frac{2\,э^2}{3} \cdot 4 = \frac{8}{3}\,э^2$ и $\frac{8\,э^2}{3 \cdot 22{,}4\,э^2} = 0{,}12$. Здесь 2 $э^2$ — величина низкотемпературного изменения $\Delta H_2^2$ (рис. 1), 22,4 $э^2$ — второй момент для $CH_3$-группы в неподвижном состоянии,

т. е. при сделанных допущениях 12% всех протонов в цепи находятся в концевых $CH_3$-группах. Отсюда степень полимеризации для случая полного сопряжения молекулярной цепи ППК-1 должна равняться ~22. Если учесть, что цепь сопряжения ППК-1 прерывается насыщенными группировками и $CH_3$-группы при $T = -170°$ сохраняют некоторую подвижность, то полученная из данных ЯМР степень полимеризации будет несколько ниже 22 и близка к 19, полученной ранее [4].

Можно попытаться приблизительно оценить и число прерывов в цепи сопряжения. Вследствие неопределенности конфигурации цепи ППК внутримолекулярный вклад в $\Delta H_2^2$ для ППК можно взять как среднее из значений, вычисленных для *транс-* и *цис-*конфигураций, т. е. $\Delta H_{2ср}^2 = \frac{1{,}6\ э^2 + 3{,}3\ э^2}{2} = 2{,}45\ э^2$. Для ПАК-ТП экспериментальное и теоретическое значения $\Delta H_2^2$ в случае жесткой решетки равны 16,2 и 9,5 $э^2$ соответственно, т. е. межмолекулярный вклад во второй момент для ПАК-ТП составляет 70%. Полагая, что для ППК-1 межмолекулярный вклад будет составлять такой же процент, находим его величину $2{,}45\ э^2 \cdot 0{,}7 = 1{,}71\ э^2$, а общий второй момент для ППК при жесткой решетке должен быть $2{,}45\ э^2 + 1{,}71\ э^2 \approx 4{,}2\ э^2$. Экспериментальное значение $\Delta H_2^2$ для ППК после вычета вклада $CH_3$-групп равно 6,5 $э^2$. Пользуясь аддитивностью второго момента [6], можно написать:

$$\begin{cases} 4{,}2\ э^2 \cdot x + 16{,}2\ э^2 \cdot y = 6{,}5\ э^2; \\ x + y = 1. \end{cases}$$

Здесь $x$ и $y$ — доли протонов, содержащихся в сопряженных участках и насыщенных группировках. Отсюда, $y = 0{,}2$, $x = 0{,}8$, что соответствует двум прерывам в цепи сопряжения при степени полимеризации 18.

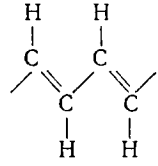
Переход в области нуля, вероятно, следует связывать с сегментарным движением, обусловленным наличием прерывов в цепи сопряжения, так как аналогичное уменьшение $\Delta H_2^2$ мы наблюдаем и на кривых для ППК-2 и ПАК-γП, но при более низких температурах. Увеличение $\Delta H_2^2$ при $T = 130°$ связано с химическими превращениями в образце, и при обратном ходе кривая не воспроизводится.

П о л и а ц е т и л е н. Как упоминалось выше, зависимость второго момента от температуры для ПАЦ (см. рис. 3), так же как и в случае ППК-1, обнаруживает два перехода. Природа их для обоих полимеров, вероятно, одинакова: низкотемпературный переход на кривой $\Delta H_2^2 = f(T)$ для ПАЦ вызван вращением $CH_3$-групп, а переход в области нуля можно объяснить сегментарным движением, обусловленным наличием прерывов в цепи сопряжения. Эти выводы согласуются с данными элементарного анализа и ИК-спектров [5], согласно которым в ПАЦ должны присутствовать концевые этильные группы и насыщенные группировки (—$CH_2$—CO—). Число их на молекулу 4—5 при степени полимеризации 30—40.

Интересно, что перегибу на кривой зависимости $\Delta H_2^2$ от $T$ для ПАЦ в области 70° соответствует перегиб на кривой $\ln \rho = f(1/T)$ (ρ — удель-

ное сопротивление) [5], причем энергия активации электропроводности $E$ для высокотемпературного участка меньше, чем для низкотемпературного. Это можно объяснить, исходя из следующих представлений. При низких температурах молекулы полимера выведены из копланарного состояния. В результате кинетического перехода в области —50 — +80° происходит некоторое разрыхление структуры, разрушение кристаллических областей, в результате чего создаются условия для реализации копланарного состояния [7]. Это способствует увеличению эффективного сопряжения и уменьшению $E$.

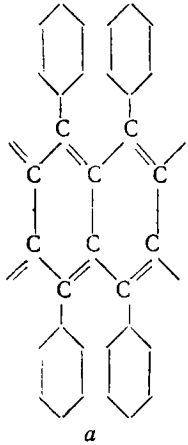
Наиболее вероятной для цепи ПАЦ является *транс*-конфигурация:



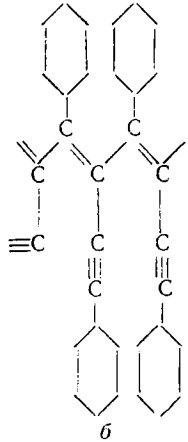
Внутримолекулярный вклад во второй момент, рассчитанный для нее с учетом концевых этильных групп и 4—5 $CH_2$-групп в основной цепи при степени полимеризации 30—40, равен 8,0 $э^2$.

Экспериментальное значение $\Delta H_2^2$ при —170° равно 11,5 $э^2$. Если учесть большую способность полиацетилена к окислению и возможность дополнительного окисления в процессе подготовки образца к исследованию,— что́ поведет к еще большему увеличению внутримолекулярного вклада в $\Delta H_2^2$, — то согласие эксперимента с теорией можно считать хорошим.

Полидифенилдиацетилен. Для термического и каталитического полидифенилдиацетилена были предположены следующие структуры (*а* и *б*) соответственно):



*а*



*б*

Обе эти структуры для случая жесткой решетки, при условии перпендикулярности плоскостей фенильных колец к плоскости основной

цепи, дают одинаковый внутримолекулярный вклад во второй момент: $\Delta H_2^2 = 6{,}7\ э^2$.

Следовательно, в случае справедливости наших предположений мы могли ожидать совпадения экспериментальных значений $\Delta H_2^2$ для обоих образцов при низкой температуре и различного поведения их при высоких, ввиду неэквивалентности боковых привесков. Эксперимент подтверждает это.

Хорошее соответствие получается и между рассчитанной величиной второго момента ($6{,}7\ э^2$) и полученной экспериментально при $T = -170°$ ($8{,}4\ э^2$). Это свидетельствует, что с точки зрения результатов ЯМР структуры, предположенные для термического и каталитического полидифенилдиацетилена, возможны.

Постепенное уменьшение $\Delta H_2^2$ в интервале $-170 - +160°$ можно, очевидно, связать с синфазными колебаниями фенильных колец [8], а резкое уменьшение $\Delta H_2^2$ для каталитического образца при $T > 160°$ связано с его размягчением и течением молекул.

Сравнивая результаты исследования ППК-1, ПАЦ, ПДФДАЦ методом ЯМР, можно отметить, что молекулы названных полимеров не имеют большой жесткости и сохраняют некоторую подвижность вплоть до $T = -170°$.

Молекулярная подвижность в ПАЦ и ППК, вероятно, целиком определяется наличием $CH_3$-групп и прерывов в цепи сопряжения. В ПДФДАЦ определяющей является подвижность боковых привесков.

Нам не удалось установить корреляцию между длиной участков сопряжения полимерной цепочки и электрофизическими свойствами изученных полимеров. По данным ЯМР, длина участков сопряжения молекулярной цепи для ППК-1 и ПАЦ практически одного порядка, однако электропроводности их и энергии активации резко различаются:

| Образец | ППК-1 | ПАЦ | ПДФДАЦ-ТМ |
|---|---|---|---|
| $\sigma_{20}$, $ом^{-1}\ см^{-1}$ | $10^{-16}$ | $10^{-9}$ | $10^{-15}$ |
| $E$, $эв$ | 2,0 | 0,76 | 1,67 |

Также не удалось обнаружить какого-либо влияния парамагнетизма на спектр ЯМР. Все наблюдаемые эффекты, обнаруженные методом ЯМР, могут быть объяснены в рамках разумных предположений и привлечения результатов других методов.

## Выводы

Методом ядерного магнитного резонанса исследованы следующие полимеры с сопряженными связями: ППК-1, ПАЦ, ПДФДАЦ.

Показано наличие прерывов в цепи сопряжения ППК-1 и ПАЦ.

Методом ЯМР грубо определена степень полимеризации ППК-1 и число прерывов в цепи сопряжения и установлено наличие $CH_3$-групп в ППК-1 и ПАЦ.

Определена конфигурация цепей ПАЦ, ПДФДАЦ.

Показано, что изученные полимеры с сопряженными связями сохраняют некоторую молекулярную подвижность вплоть до —170° С.

Установлена корреляция между данными ЯМР и электропроводностью ПАЦ.

* * *

Авторы выражают благодарность Г. В. Хутаревой, Ф. М. Насирову (Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, Москва) и Н. М. Чичинадзе (Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова) за предоставление образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники. Ред. Г. В. Дворко. «Мир», 1965.
2. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман и др.— ДАН СССР, **154**, 914 (1964).
3. В. И. Шепелев, А. И. Маклаков.— ЖСХ, **6**, 2, 298 (1965).
4. Г. В. Хутарева. Канд. диссертация. Ин-т нефтехимического синтеза им. Топчиева, 1965.
5. Ф. М. Насиров. Канд. диссертация. Ин-т нефтехимического синтеза им. Топчиева, 1965.
6. А. Леше. Ядерная индукция, ИЛ., М., 1963.
7. Б. Э. Давыдов и др.— ДАН СССР, **160**, 3, 650 (1965).
8. Р. А. Абдрашитов, Н. М. Боженов и др.— ВМС, **5**, 3, 405 (1963).

Казанский государственный университет

*Л. Я. Ченборисова, А. И. Маклаков, В. С. Ионкин*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР

В ряде исследований [1—2], на основе изучения зависимости температуры стеклования ($T_c$) от концентрации пластификатора, был сделан вывод о наличии пластификации полимеров двух типов — внутрипачечной, или молекулярной, и межпачечной, или структурной. В соответствии с этим все пластификаторы подразделяются на три типа: внутрипачечные, межпачечные и промежуточные, или смешанные [2].

Однако в последнее время появились данные о том, что межпачечный пластификатор при малых концентрациях его также снижает $T_c$, как и внутрипачечный [9]. С другой стороны, при введении в полимер достаточно большого количества внутрипачечного пластификатора он перестает снижать $T_c$, т. е. ведет себя так же, как и межпачечный.

Но эффективность пластификатора, определяемая как снижение $\Delta T_c$ полимера при введении пластификатора, являясь очень удобной практической характеристикой, не дает возможности судить о взаимодействии молекул полимера и пластификатора.

Поэтому в данной работе в качестве параметра, характеризующего это взаимодействие, выбрана подвижность молекул пластификатора.

Являясь молекулярной характеристикой жидкой фазы пластифицированного полимера и величиной, симбатной кинетической энергии, подвижность молекул пластификатора сильно влияет на такие его важнейшие характеристики, как эффективность и совместимость.

До сих пор о подвижности молекул пластификатора в полимере можно было судить лишь косвенно — по вязкости чистого пластификатора. Но такой метод не дает однозначного результата, так как при введении в полимер подвижность молекул пластификатора резко снижается, причем это снижение зависит как от самого полимера, так и от природы пластификатора.

В настоящей работе предпринята попытка выяснить природу, физический смысл различных типов пластификации полимеров и определить эффективность действия пластификаторов методом ЯМР. Подвижность молекул пластификатора, введенного в полимер, определялась временем спин-спиновой релаксации ($T_2$).

## Экспериментальная часть и результаты измерений

Время спин-спиновой релаксации образцов измерялось на серийном ЯМР-релаксометре на частоте 16,6 *Мгц* методом спинового эхо. Спектры ЯМР поглощения снимались на лабораторном спектрометре в виде производных. Все измерения проводились при комнатной температуре, и лишь в случае этилстеарата — при 45° С.

Объектами исследования были выбраны аморфные полимеры: поливинилхлорид (ПВХ), атактический полистирол (ПС) и поливинилбутираль (ПВБ). В качестве пластификаторов использовались:

а) для ПВХ: касторовое масло (КМ) и глицерин (ГЛ) — межпачечные, трикрезилфосфат (ТКФ), диоктилсебацинат (ДОС), дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ) — внутрипачечные и этилстеарат (ЭС) — промежуточный;

б) для ПС: касторовое масло и глицерин — межпачечные, декалин, диметилфталат (ДМФ) — внутрипачечные;

в) для ПВБ: КМ, ДМФ, ДБФ как внутрипачечные.

Содержание пластификатора менялось от 1 до 70 мол.%. Для малых концентраций пластификатора $T_2$ лежало вне пределов измерений прибора. Введение пластификатора в полимер осуществлялось обычным методом [2].

Зависимость $T_2$ от концентрации пластификатора в образцах представлена на рис. 1.

Как видно из рисунка, существует два типа зависимости $T_2$ от концентрации пластификатора. Для образцов с внутрипачечными пластификаторами наблюдается очень сильная зависимость времени спин-спиновой релаксации от концентрации пластификатора. Абсолютные значения $T_2$ в полимерах с внутрипачечным пластификатором меняются от нескольких сотен микросекунд (минимальные концентрации пластификатора) до сотен миллисекунд (чистый пластификатор), т. е. изменения составляют 2—3 порядка. Для образцов с межпачечными пластификаторами $T_2$ в большом диапазоне концентрации остается

практически постоянным и близким к $T_2$ чистого пластификатора. В обоих случаях снимались спектры ЯМР поглощения. Вид спектров для образцов с меж- и внутрипачечным пластификаторами приведен на рис. 2.

Для межпачечных пластификаторов спектры ЯМР при любых концентрациях представляют собой двухкомпонентные кривые, состоящие из узкой и широкой линий. Полуширина последней составляет 9—10 *э*, что совпадает со значением полуширины линии для чистого ПВХ.

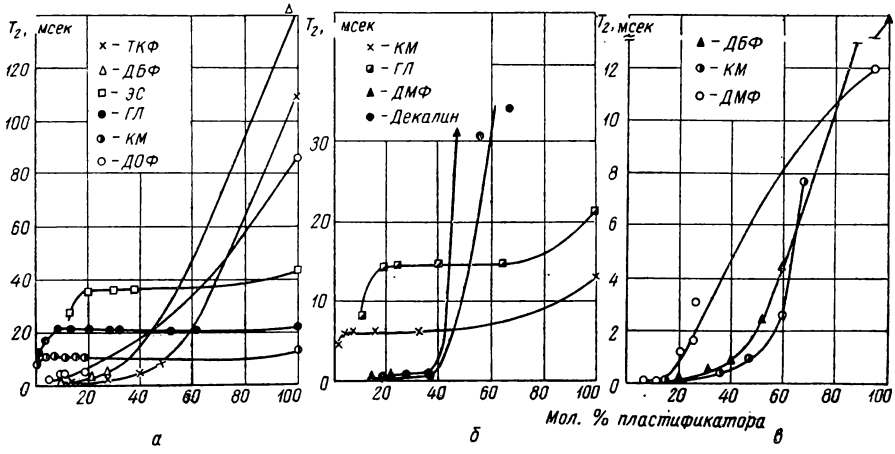



Рис. 1. Кривые концентрационной зависимости $T_2$ при разных пластификаторах: *а* — для поливинилхлорида, *б* — для полистирола, *в* — для поливинилбутираля.

Данные [10] по количеству протонов, ответственных за узкую компоненту линии ЯМР, и подсчитанные по методу Вильсона и Пейка представлены в следующей табличке:

| Содержание пластификатора в образце | Доля протонов, ответственных за узкую компоненту линии ЯМР | Доля протонов в образце, принадлежащих пластификатору |
|---|---|---|
| 10 вес. % КМ | 0,16 | 0,17 |
| 35 » » » | 0,52 | 0,51 |
| 80 » » » | 0,74 | 0,88 |
| 15 вес. % ГЛ | 0,15 | 0,19 |
| 40 » » » | 0,44 | 0,38 |
| 60 » » » | 0,62 | 0,65 |

Как видим, узкая компонента сигнала в композициях с межпачечными пластификаторами определяется протонами последнего. Поскольку времена $T_2$, за которые ответственны протоны самого полимера, составляющие 5—7 *мксек*, лежат вне возможностей релаксометра, то остается предположить, что измеренные $T_2$ относятся к протонам пластификатора.

Такие же двухкомпонентные системы наблюдаются для образцов, содержащих небольшие концентрации внутрипачечного пластификатора. В композициях с концентрациями, превышающими указанные,

сигнал ЯМР представляет одиночную достаточно узкую линию, а метод спинового эхо дает одно время спин-спиновой релаксации. Очевид-

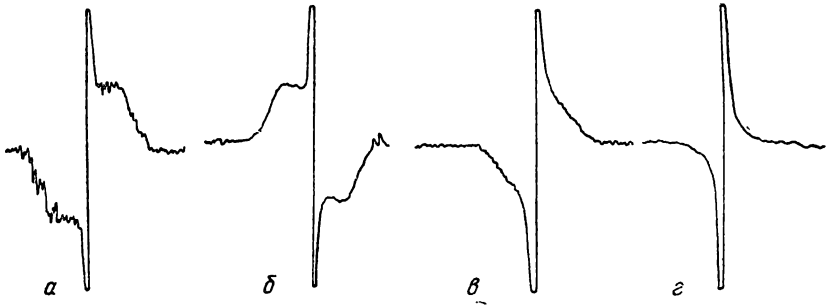



Рис. 2. Вид спектров ЯМР поливинилбутираля:
Пластификация: *а* — 10 вес.% ГЛ, *б* — 70 вес.% ГЛ, *в* — 10 вес.% КМ, *г* — 70 вес.% КМ.

но, в этих образцах за $T_2$ отвечают протоны как пластификатора, так и сильно расстеклованного полимера, при определяющей роли подвижности протонов пластификатора.

## Обсуждение результатов

Форма сигнала ЯМР образца, представляющего собой двухкомпонентную систему: твердое тело (полимер) — жидкость (пластификатор), зависит от характера связи между молекулами обеих фаз. Когда молекулы жидкости слабо взаимодействуют с твердой фазой, они сохраняют свою индивидуальную подвижность и кривая поглощения ЯМР будет двухкомпонентной. Если же молекулы пластификатора находятся в более сильном энергетическом взаимодействии с молекулами полимера, их подвижность и, следовательно, $T_2$ должны резко падать, а кривая поглощения уширяться, т. е. различие в характере зависимости $T_2$ от концентрации для меж- и внутрипачечных пластификаторов обусловлено различной силой взаимодействия их с полимером.

Для удобства сравнения различных пластификаторов по степени их взаимодействия с полимером была выбрана безразмерная величина $T_2/T_2^0$, где $T_2$ — время спин-спиновой релаксации пластификатора, введенного в полимер, а $T_2^0$ — время спин-спиновой релаксации чистого пластификатора [8].

Кривые зависимости $T_2/T_2^0$ от концентрации для пластификаторного ПВХ даны на рис. 3. На нем мы видим довольно сложную кривую, отражающую сложный характер изменения взаимодействий между полимерными молекулами и молекулами пластификатора с изменением концентрации последнего.

Можно считать, что в общем случае зависимость $T_2/T_2^0$ от концентрации выражается в виде кривых на рис. 4. Кривую *а* можно разделить на три области: *AB*, *BC*, *CD*. При малых концентрациях (область *AB*) подвижность молекул пластификатора резко снижается

по сравнению с их подвижностью в чистом виде, что́ указывает на сильное взаимодействие с макромолекулами. Небольшое увеличение подвижности молекул пластификатора с увеличением его концентрации в этой области объясняется соответствующим увеличением подвижности макромолекул. Исходя из этих данных, а также из данных по изменению $T_c$ [2], можно считать, что $AB$ является областью внутрипачечной пластификации, и точку $B$ назвать пределом внутрипачечной совместимости. При достижении этого предела молекулы пластификатора не могут больше проникать внутрь пачек и взаимодействовать непосредственно с полимерными молекулами. Поэтому при дальнейшем увеличении концентрации (область $BC$) пластификатор заполняет микропустоты, образовавшиеся из-за хаотического переплетения пачек и других надмолекулярных образований. Подвижность молекул пластификатора в этом диапазоне концентраций резко возрастает, но не достигает значений для чистого пластификатора из-за микроскопических размеров микропустот и динамического характера взаи-

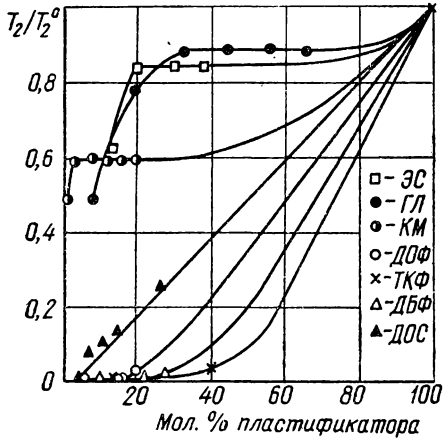



Рис. 3. Кривые концентрационной зависимости $T_2^1/T_2^0$ поливинилхлорида при разных пластификаторах.

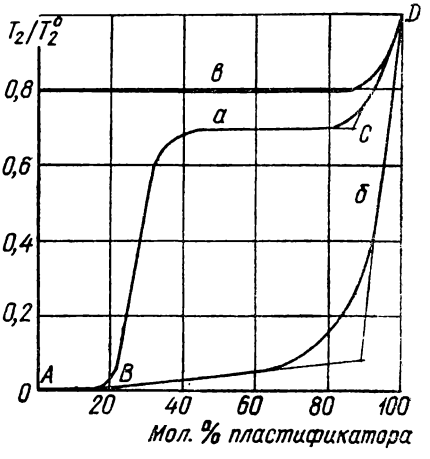



Рис. 4. Кривые концентрационной зависимости $T_2/T_2^0$ для пластификаторов: *а* — смешанного, *б* — внутрипачечного, *в* — межпачечного.

модействия между молекулами полимера и пластификатора. По той же причине подвижность молекул пластификатора в этой области не зависит от концентрации вплоть до полного заполнения всех микропустот. Исходя из этого авторы считают $BC$ областью межпачечной пластификации, а точку $C$ — общим пределом совместимости полимера и пластификатора. При попытке ввести его в полимер сверх этого предела пластификатор располагается внутри полимера в виде довольно крупных капель, склонных к коалесценции и выпотеванию из полимера. Подвижность молекул пластификатора в таких каплях резко возрастает с увеличением его концентрации до значений, характеризующих чистый пластификатор (область макрорасслоения $CD$).

Таким образом измеряя $T_2$ для различных концентраций пластификатора, можно четко разграничить все три области: внутри- и межпачечной пластификации и макрорасслоения.

Вид кривых для конкретных пластификаторов зависит от положения предела внутрипачечной совместимости. Чем больше пластификатора внедряется внутрь пачек, тем более гибкими и более размытыми они становятся, тем меньше пустот остается между ними и тем меньше пластификатора внедряется между пачками. В предельном случае межпачечная пластификация становится невозможной, и область внутрипачечной пластификации непосредственно переходит в область макрорасслоения (кривая *б* на рис. 4). Пластификатор, имеющий такой вид концентрационной кривой, можно назвать внутрипачечным.

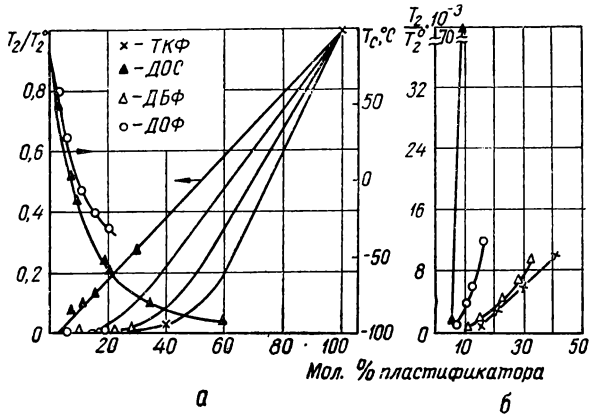



Рис. 5. Зависимость $T_2/T_2^0$ и $T_c$ от концентрации пластификатора для ПВХ:
*а* — общий вид кривых, *б* — кривые для малых концентраций.

В принципе возможен другой случай, когда внутрь пачек внедряется пластификатора так мало, что внутрипачечной его областью можно пренебречь и считать такой пластификатор межпачечным (кривая *в* на рис. 4).

Прочие пластификаторы можно отнести к смешанному типу.

Исходя из вышеизложенных соображений и данных ЯМР, авторы считают, что:

а) для поливинилхлорида ДОС, ТКФ, ДБФ и ДОФ являются внутрипачечными пластификаторами, а КМ, ГЛ и ЭС относятся, по-видимому, к пластификаторам смешанного типа. Отсутствие для смешанных пластификаторов области внутрипачечной пластификации объясняется тем, что она лежит за пределами измерений прибора;

б) для поливинилбутираля ДМФ, ДБФ и КМ являются внутрипачечными пластификаторами;

в) для полистирола внутрипачечными пластификаторами являются ДМФ, декалин, а КМ и ГЛ — межпачечными.

Эти выводы хорошо согласуются с данными, полученными ранее другими методами [1—3, 5].

Следует подчеркнуть, что в некоторых случаях для различных полимеров один и тот же пластификатор может быть как межпачечным, так и внутрипачечным. Так, известно, что КМ является межпачечным пластификатором для ПВХ и внутрипачечным — для ПВБ. Предложенным методом ЯМР эти особенности некоторых пластификаторов легко фиксируются.

Более того, оказалось возможным по величине безразмерного параметра $T_2/T_2^0$ и положению кривых зависимости $T_2/T_2^0$ от концентрации судить об эффективности действия внутрипачечного пластификатора и его совместимости с полимером. Из рис. 5, где приведены такие кривые совместно с зависимостью температуры стеклования от концентрации введенного пластификатора, видно, что в области сильной зависимости $T_c$ от количества введенного в полимер пластификатора $T_2/T_2^0 \ll \ll 1$. В области слабой зависимости $T_c$ от концентрации (пологая часть кривой) безразмерный параметр составляет доли единицы или близок к ней.

Если сравнить величины $T_2/T_2^0$ разных пластификаторов ПВХ, взятых для какой-то произвольной концентрации, то

$$(T_2/T_2^0)_{\text{ТКФ}} < (T_2/T_2^0)_{\text{ДБФ}} < (T_2/T_2^0)_{\text{ДОФ}} < (T_2/T_2^0)_{\text{ДОС}}.$$

Точно в таком же соотношении находятся их числа эффективности $Э$[5]. Таким образом, на примере ПВХ видно, что эффективность внутрипачечного пластификатора можно оценивать как по $Э$, так и по $T_2/T_2^0$, причем эффективнось пластификатора и значения $T_2/T_2^0$ симбатны.

Из физической картины внутрипачечной пластификации ясно, что совместимость полимера с пластификатором тем лучше, чем сильнее взаимодействие их молекул. Отсюда, чем ниже расположена кривая концентрационной зависимости $T_2/T_2^0$ пластификатора, тем лучше последний совмещается с полимером. Для ПВХ известно, что он плохо совмещается с ДОС, лучше —с ДОФ, еще лучше —с ДБФ и хорошо — с ТКФ. Из рис. 5 видно, что кривая для ТКФ расположена ниже, а для ДОС — выше остальных, что согласуется с вышеизложенным, а совместимость полимера с пластификатором антибатна параметру $T_2/T_2^0$.

Итак, можно считать, что безразмерный параметр $T_2/T_2^0$ является для ПВХ критерием эффективности и совместимости его с внутрипачечным пластификатором.

## Выводы

1. Показана возможность применения метода ЯМР для оценки взаимодействия молекул полимера и пластификатора; характер концентрационной зависимости времени спин-спиновой релаксации позволяет установить тип пластификатора.

2. Предпринята попытка выяснения физической картины различных типов пластификации полимеров.

3. По положению концентрационных кривых зависимости времени спин-спиновой релаксации можно судить об эффективности пластификатора и его совместимости с полимером.

## ЛИТЕРАТУРА


1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, В. А. Асимова, А. И. Ананьева.— ДАН СССР, **135**, 357 (1960).
2. И. В. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева.—Высокомолек. соед., **5**, 1850 (1963).
3. К. Тиниус. Пластификаторы. М., «Химия», 1964.
4. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский. —ДАН СССР, **123**, 967 (1950).
5. Ш. М. Лельчук, В. И. Седлис.— Ж. прикл. химии, **30**, 412 (1957); **31**, 887 (1958).
6. R. F. Boyer.— J. Appl. Phys., **20**, 540 (1949).
7. А. И. Маклаков, Л. Я. Ченборисова.— ДАН СССР **165**, 868 (1965).
8. Л. Я. Ченборисова, В. С. Ионкин, А. И. Маклаков, В. А. Воскресенский.— Высокомолек. соед. (в печати).
9. П. В. Козлов.— Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **9**, № 6, 66 (1964).
10. И. Я. Слоним.— Успехи химии, **31**, 609 (1962).



Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, АН СССР, Казань

Казанский государственный университет, ВНИИ синтетического каучука им. С. В. Лебедева



*А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, П. М. Валецкий*

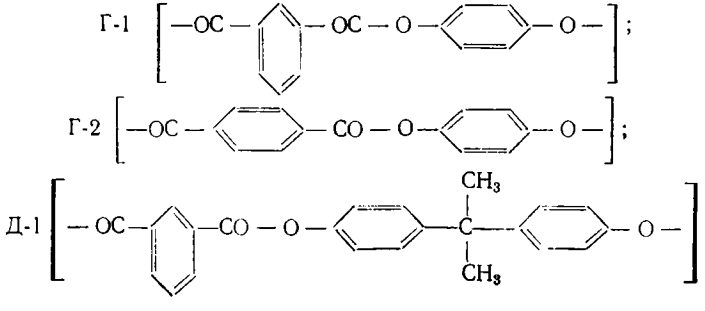

## ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

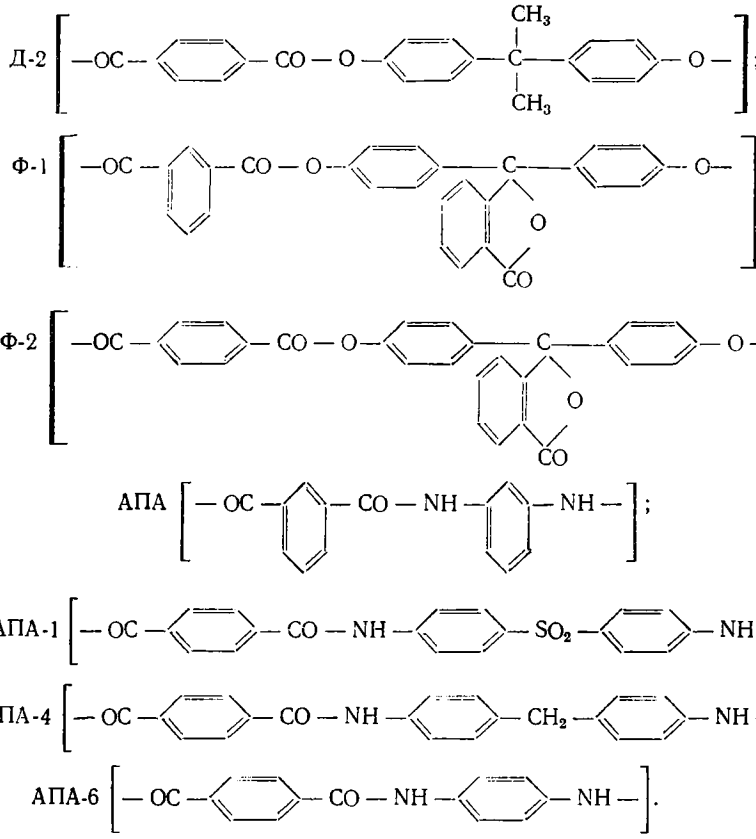
Термостойкие полимеры, имеющие в своей цепи ароматические кольца, все чаще привлекают внимание исследователей. Макромолекулы таких полимеров считают жесткоцепными с ограниченным сегментальным движением. Физические свойства их изучены весьма слабо.

Ряд таких жесткоцепных полимеров изучен нами методом ЯМР с точки зрения оценки подвижности и структуры их макромолекул.

### Экспериментальная часть и результаты измерений

В качестве жесткоцепных исследовались полимеры Г-1, Г-2, Д-1, Д-2, Ф-1, Ф-2 [1], ароматические полиамиды АПА [2], АПА-1, АПА-4, АПА-6 [3]. Их мономерные звенья таковы:






Все полимеры, кроме Ф-1 и Ф-2,— кристаллические порошки.

Сигналы ЯМР снимались от протонов на двух лабораторных установках, работающих на частотах 16—17 *Мгц*, в области температур от —170 до +350° С. Образцы перед измерением вакуумировались в течение 1—2 *ч* при давлении $2 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. и запаивались в стеклянных ампулах.

Спектры ЯМР у Д-1, АПА и АПА-1 начиная с некоторых достаточно высоких температур — сложные, двухкомпонентные. Появление узкой линии не связано с плавлением низкомолекулярных примесей. У остальных полимеров сигналы во всем температурном интервале — однокомпонентные.

На рис. 1 приведены температурные зависимости второго момента $\Delta H_2^2$ и полуширины $\delta H$ линии ЯМР некоторых образцов, которые будут подробно обсуждаться. Следует заметить, что отсутствующие на рисунке зависимости $\Delta H_2^2 = f(T)$ для Г-1, Ф-2, и Д-2 по своему характеру напоминают аналогичные кривые для Г-2, Ф-1 и Д-1 соответственно, только проходят чуть выше и начинают резко падать при несколько других температурах, на что будет по мере необходимости ука-

зываться. Кривые $\Delta H_2^2 = f(T)$ для Д-1, Д-2 в области низких температур совпадают. Второй момент у Г-2, АПА-6 при температурах —100° С и ниже делается постоянным, у Г-1 он увеличивается весьма слабо, для остальных полимеров $\Delta H_2^2$ с понижением $T$ непрерывно растет.

Температурные зависимости $\delta H$ по своему виду напоминают аналогичные кривые для $\Delta H_2^2$. Отличие наблюдается лишь для полиме-

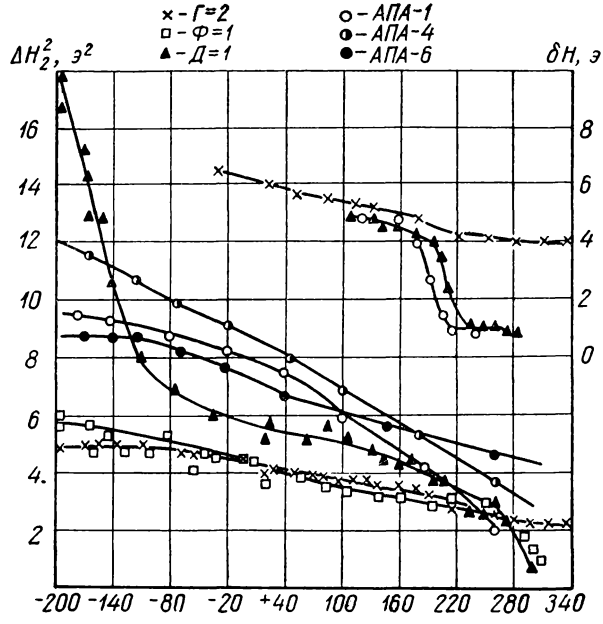



Рис. 1. Зависимость $\Delta H_2^2$ и $\delta H$ от $T$ для разных полимеров.

ров Д-1, АПА-1 (рис. 1) и АПА [3]. Так, для Д-1 в области температур 180—200° $\delta H$ резко уменьшает свое значение за счет появления второй узкой компоненты сигнала, в то время как $\Delta H_2^2$ изменяется весьма незначительно. Такая же картина наблюдается и для АПА и АПА-1.

Экспериментальные значения вторых моментов некоторых полиарилатов при температуре —196° приведены ниже:

| Полимер | Г-1 | Г-2 | Ф-1 | Ф-2 |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_2^2$, э² | 5,5 | 5,0 | 5,6 | 5,8 |

## Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, вторые моменты для большинства полимеров кроме (Д-1 и аналогичного ему Д-2) в широкой температурной области медленно уменьшается с ростом $T$. Если учесть, что у рассматриваемых полимеров нет никаких протонсодержащих привесков основной

цепочки макромолекулы, то это постепенное падение $\Delta H_2^2$ с ростом $T$ можно связать лишь с ростом сегментального движения при возрастании температуры. Другие типы движения для рассматриваемых полимеров представить трудно.

В случае образцов Г-2 и АПА-6 при $T \ll -100°$ С кривые $\Delta H_2^2 = f(T)$ идут параллельно оси абсцисс. Это позволяет заключить, что у полиарилатов и ароматических полиамидов с присоединением бензольных колец в *пара*-положении движения сегментов цепочек практически нет. Это отсутствие движения в макромолекулах, по-видимому, обязано их плотной упаковке, что является, в свою очередь, следствием хорошей симметрии этих молекул.

Если же одно или оба бензольных кольца располагаются в *мета*-положении (образцы Г-1 АПА), то сегментальное движение наблюдается и при $T = -196°$ С. Другой причиной, обусловливающей движение при столь низких температурах,— это наличие больших привесков основной цепочки при *пара*-присоединении бензольных колец (образцы Д-2 и Ф-1) или наличие в основной цепочке групп типа — С $(CH_3)_2$ (Д-1 и Д-2), — $SO_2$ — (АПА-1) или —$CH_2$ — (АПА-4). Введение этих групп либо ухудшает упаковку макромолекул, ослабляя межмолекулярные взаимодействия, либо делает цепочку более гибкой. Особенно эффективной в этом отношении оказывается введение в цепочку группы — $SO_2$ —: для АПА-1 наблюдается наиболее сильное падение $\Delta H_2^2$ с ростом $T$ (см. рис. 1).

Интересно поведение температурных кривых $\Delta H_2^2$ для Г-2: в области температур от —196 до —100° С и от +280 до +360° второй момент совсем не зависит от $T$. Это позволяет рассматривать его медленное падение в интервале температур от —100 до +280° С как температурный переход в этом полимере, имеющий место при двух значениях энергии активации: $E_1 = 0{,}5$ *ккал/моль* (для низкотемпературной) и $E_2 = 4{,}2$ *ккал/моль* (для высокотемпературной области). Механизм этого перехода указать трудно.

Для полиарилатов Ф-1 и Ф-2 наблюдается резкое падение значений $\delta H$ и $\Delta H_2^2$ при ~260° для первого и ~315° для второго образца. Температуры их размягчения, определенные по началу механической деформации, составляют ~265° для Ф-1 и ~320° для Ф-2 [1]. Совпадение температуры размягчения с температурой перехода $\Delta H_2^2$ или $\delta H$ указывает на то, что при этих температурах начинается интенсивное сегментальное движение молекул во всем образце. Это движение у Ф-1, где бензольные кольца присоединены поочередно в *пара*- и *мета*-положении, «размораживается» при более низкой температуре, чем у Ф-2, где все бензольные кольца находятся в *пара*-положении. Указанные ранее [1] несколько неопределенные с физической точки зрения температуры размягчения являются температурами стеклования для Ф-1 и Ф-2.

На кривой $\Delta H_2^2 = f(T)$ полимера Д-1 имеются два перехода: низкотемпературный, связанный с началом вращения $CH_3$-групп вокруг оси

3-го порядка, и высокотемпературный, обусловленный началом интенсивного сегментального движения, приводящего к плавлению образцов. Энергия активации низкотемпературного перехода, определенная по температурной зависимости второго момента, равна 1 *ккал/моль*, что хорошо согласуется с ранее определенными аналогичными величинами, обуславливающими вращение метильных групп [4]. Начало вращения этих групп лежит ниже — 196° С. Характер этого перехода одинаков для Д-1 и Д-2. Появление второй, узкой компоненты в сигнале ЯМР Д-1 при 190° можно связать с началом сегментального движения [3] в аморфных областях этих кристаллических полимеров. Указанная ранее [1] для Д-1 температура размягчения ~275° близка к температуре плавления образца, а температура появления узкой компоненты ~190° является температурой стеклования, на что указывают и другие измерения, проведенные одним из авторов. Как и в случае образцов Ф, полимеры из серии Д с *пара*-присоединением всех бензольных колец обладают лучшей термостойкостью.

Ароматические полиамиды по сравнению с изученными полиарилатами оказались более термостойкими. Лишь для АПА и АПА-1 удалось по появлению узкой второй компоненты определить температуры стеклования $T_c$, которые составляют 290 и 187° С [3, 4] соответственно. $T_c$ для АПА-6 лежит в области выше 350°, что́ понятно, если учесть симметрию его молекул и наличие у него водородных связей.

С целью изучения структуры макромолекул были предприняты попытки подсчитать теоретически их внутримолекулярный вклад во второй момент $\Delta H_2^{2*}$ для замороженного состояния. Величины длин связей и валентных углов в полимерах брались такими же, каковыми они являются в их низкомолекулярных аналогах [5].

В предположении, что группа СОО плоская, расчет $H_2^{2*}$ для Г-1 и Г-2 сводился к определению второго момента бензольного кольца, имеющего четыре протона. Характер присоединения кольца в цепочке практически не сказывается на величине $\Delta H_2^{2*}$. Взаимодействие протонов соседних бензольных колец, поворот последних друг относительно друга, допустимое искажение их [5] изменяют второй момент структуры всего на ~ 0,1—0,2 $э^2$, чем можно пренебречь в случае грубых подсчетов. Полученное значение $\Delta H_2^{2*}$ как для Г-1, так и для Г-2 равно ~ 1,7 $э^2$. Если учесть, что экспериментально определенные вторые моменты при $T$ = —196° для Г-1 составляют 5,5 $э^2$, для Г-2 — 5,0 $э^2$, то на межмолекулярные доли $\Delta H_2^2$ приходится 3,8 $э^2$ в случае первого и 3,3 $э^2$ в случае второго образца. Таким образом, межмолекулярный вклад почти вдвое превышает внутримолекулярный — картина аналогична тому же у низкомолекулярных ароматических соединений типа бензола, нафталина [6]. Часто встречаемое положение, что в полимерах межмолекулярная доля $\Delta H_2^2$ составляет ~(0,2—0,3) $\Delta H_2^{2*}$, оказывается не всегда справедливым.

Однако из приведенных данных нельзя получить сведений об относительном положении бензольных колец в молекуле. Сравнивая отношения $(\Delta H_2^2 - \Delta H_2^{2*})/\Delta H_2^2$, которые должны характеризовать упа-

ковку молекул для бензола, нафталина, Г-1, Г-2, и помня, что молекулы двух первых веществ укладываются так, что плоскости их колец параллельны друг другу, можно сделать вывод, что молекулы Г-1 и Г-2 являются плоскими. Несколько непонятно, почему межмолекулярный вклад $\Delta H_2^2$ для Г-1 больше, чем для Г-2, хотя из общих соображений должно быть наоборот.

При расчете $\Delta H_2^{2*}$ полимера Ф-2 была предположена следующая структура (рис. 2): бензольные кольца фталевой кислоты (*1*), фенолфталеина (*2* и *3*), плоскости СОО-группы и привеска (*4*) перпендикулярны плоскости чертежа. При таком предположении $\Delta H_2^{2*} \approx 7{,}7$ э², т. е. оно больше экспериментального значения $\Delta H_2^2 = 5{,}8$ э². Расположение всех колец в плоскости чертежа невозможно по стерическим соображениям. Если же в предложенной ранее модели (рис. 2) кольца *2* и *3* развернуть на 45 ° в разные стороны (положение кольца *1* безразлично), то $\Delta H_2^{2*}$ станет равным ~2,6 э². Добавив межмолекулярную составляющую $\Delta H_2^2$, равную ~ 3,0 э² (как для случая Г-2), получим общую величину вычисленного второго момента, разумно совпадающую с экспериментально найденной. Это позволяет считать, что в Ф-1 и Ф-2 плоскости *2*, *3* и *4* фенолфталеина образуют структуру типа «пропеллера». Аналогичное положение колец известно [5]. Положение бензольного кольца остатка фталевой кислоты неопределенно.

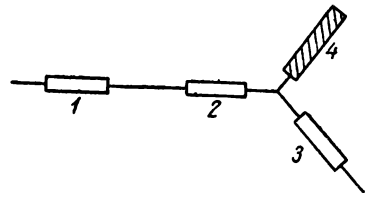



Рис. 2. Проекция структуры мономерного звена Ф-2 на плоскость чертежа.
*1, 2, 3* — бензольные кольца, *4* — остаток молекулы фенолфталеина.

Попытка получить сведения о структуре ароматических полиамидов вышеизложенным методом не увенчалась успехом. Дело в том, что в имеющейся справочной литературе (например, [5]) не определено пространственное положение —N—H-связи, от которой очень сильно зависит $\Delta H_2^{2*}$. Так, например, при условии, что молекула АПА-6 — плоская, в зависимости от положения —N—H-связи в плоскости молекулы $\Delta H_2^{2*}$ может изменяться от 4 до 11 э². Таким образом, расчет, аналогичный проведенному в полиарилатах, в случае полиамидов не может дать пока никаких сведений о структуре их макромолекул.

## Выводы

1. Методом ЯМР показано, что молекулы полимеров, имеющие в своей цепи бензольные кольца в *мета*-положении, гибче по сравнению с молекулами таких полимеров, у которых все бензольные кольца присоединяются в *пара*-положении.

2. Введение в цепь групп — $SO_2$—,—C $(CH_3)_2$—,—$CH_2$— и объемных привесков увеличивает подвижность макромолекул и понижает их теплостойкость.

3. На примере полиарилатов и ароматических полиамидов показано, что медленное падение второго момента линии ЯМР с ростом температуры можно приписать сегментальным движениям макромолекул.

4. Уточнены температуры переходов ряда полиарилатов. Высказан ряд суждений о структуре их молекул.

Авторы благодарны Р. С. Балакиревой (Казанский университет) и Г. А. Кузнецову (Владимирский НИИСС) за предоставление ряда образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. «Наука» М., 1964.
2. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов.— Высокомолек. соед., 7, 536 (1965).
3. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев.— Высокомолек. соед., 7, 1891 (1965).
4. J. G. Powles. Polymer, 1, 219 (1960).
5. L. Sutton (Ed.). Fables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. L., 1958.
6. E. R. Andrew.— J. Chem. Phys., 18, 607 (1950).

Казанский государственный университет

Институт элементорганических соединений АН СССР, Москва

*Ю. В. Зеленев*

## ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ЯМР

Для решения задачи создания полимеров с наперед заданными свойствами необходимо установить взаимосвязь между строением (структурой и особенностями теплового движения частей молекул) и макроскопическими релаксационными свойствами полимеров. При этом наиболее перспективным является одновременное изучение структуры полимеров методами инфракрасной спектроскопии (ИКС) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и поведения их в механических и электрических полях в широком интервале температур [1]. Каждый из этих методов удачно дополняет другие, позволяя обнаружить изменение подвижности как небольших, так и более крупных частей молекул и установить влияние строения полимера на его свойства.

Хотя каучуки были одними из первых объектов исследования полимеров методом ЯМР, они изучены еще недостаточно. Это обусловлено тем, что в большинстве работ изучались натуральный каучук (НК) и лишь некоторые из наиболее распространенных синтетических каучуков (СК), тогда как теперь число СК, близких по свойствам к НК, увеличилось; исследовалась лишь серная вулканизация этих каучуков, тогда как в настоящее время очень распространены термическая и радиационная вулканизация; обнаружено и в каучуках существование упорядоченных надмолекулярных образований [2]. Недостаточным количеством исследований каучуков методом ЯМР объясняется то, что до сих пор нет единых взглядов на характер молекулярной под-

вижности в каучуках при изменении строения цепей, при пластификации и ориентации, а также в процессе вулканизации и наполнения [3]. Следует также отметить, что не изучено влияние на молекулярную подвижность в каучуках механической и термической предистории исследуемых образцов, чем, по-видимому, объясняется отличие результатов исследования однотипных каучуков разными авторами. Наконец, совершенно не исследовались одни и те же каучукоподобные полимеры, выполненные одновременно (для уменьшения влияния отличий объектов и методик измерений) всеми указанными методами в широком интервале температур.

Нами исследовались натуральный и синтетические, полярные и неполярные каучуки с разным межмолекулярным взаимодействием и полученные на их основе серные, термические и радиационные вулканизаты с различной степенью пространственного структурирования. Особенности структуры разных каучуков и изменение ее в результате серной, термической и радиационной вулканизации исследованы при разных температурах методом ИКС [4]. Определение температурных областей переходов в каучуках производилось дилатометрическим методом, а молекулярная релаксация в каучукоподобных полимерах изучалась динамическими механическими и диэлектрическими методами в широких диапазонах частот и интервалах температур [5].

Здесь описываются результаты исследования методом ЯМР молекулярной подвижности в тех же каучукоподобных полимерах, что и изучавшиеся нами другими методами, и интерпретация полученных данных производится с учетом закономерностей, ранее обнаруженных при измерениях в механических и электрических полях [5].

Измерения методом ЯМР производились * на спектрометре широких линий [6], в интервале температур от —196 до +25° С. При температурах выше комнатной значение ширины линии для исследуемых полимеров в высокоэластическом состоянии было меньше 0,1 *эс*, что не позволяло эффективно использовать данный спектрометр. Лишь для сильно структурированных каучуков значение ширины линии при комнатной температуре составляло несколько гаусс, и это позволило изучать влияние на молекулярную подвижность межмолекулярного взаимодействия, а также вида и густоты поперечных химических связей.

Метод ЯМР весьма чувствителен к изменению молекулярной подвижности в полимерах, независимо от причин, его вызывающих. Влияние величины межмолекулярного взаимодействия изучалось на бутадиен-нитрильных каучуках (СКН) с одинаковой степенью пространственного структурирования. Оказалось, что повышение концентрации полярных групп, увеличивающее межмолекулярное взаимодействие, влияет как на вид спектра ЯМР, так и на ширину его линии (рис. 1).

Изменение густоты пространственной сетки при увеличении процентного содержания связанной серы от стандартного его значения

* Автор выражает благодарность И. Я. Слониму, в лаборатории которого была снята часть приводимых в работе спектров ЯМР, за плодотворное обсуждение полученных результатов.

(1,5% для бутадиен-нитрильных и 3% для бутадиен-стирольных каучуков) до 6% также приводит к заметному изменению вида спектра и ширины линии ЯМР (см. рис. 1). Метод ЯМР, таким образом, чувствителен к увеличению как межмолекулярного взаимодействия (при росте концентрации полярных групп CN), так и густоты пространственной сетки (при увеличении процентного содержания связанной серы с 1,5 до 6%).

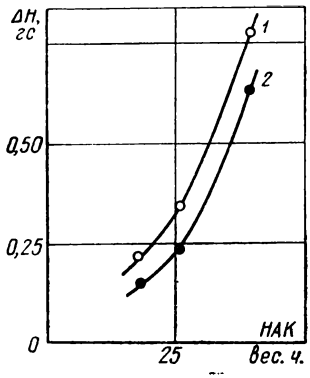



Рис. 1. Зависимость ширины линии ЯМР $\Delta H$ от процентного содержания нитрила акриловой кислоты (НАК) в бутадиеновом каучуке для серных вулканизатов с густой (*1*) и более редкой (*2*) пространственной сеткой.

Повышение содержания связанной серы приводит к уширению линии ЯМР и в случае неполярных каучуков. Так, для вулканизованного НК с 2 и 10% серы наблюдается отчетливое различие спектров ЯМР (рис. 2).

Учитывая, что молекулярный механизм процесса вулканизации для разных каучуков не тождественен (о чем свидетельствует, например, различное содержание серы в их смесях при одинаковом равновесном модуле вулканизатов), изучалась кинетика пространственного структурирования их при введении одинакового количества связанной серы. Оказалось, что характер изменения $\Delta H$ для разных каучуков заметно разнится. Если до вулканизации значение $\Delta H$ (при +20° С) неполярного НК и сильно полярного СКН-40 отличалось на 0,5 *гс*, то после вулканизации с 1,5 в. ч. серы это отличие составляло уже 2,6 *гс*. При этом характер уширения линии ЯМР с ростом содержания серы также различался. Если у полярного СКН-40 при 20 в. ч. серы значение $\Delta H$ практически такое же как у эбонита с 32 в. ч. серы, т. е. в последнем случае достигается уже значительное уменьшение молекулярной подвижности, то для неполярных натурального (НК) и бутадиен-стирольного (СКС-30) каучуков при 20 в. ч. серы $\Delta H$ еще существенно уширяется, что свидетельствует о сохраняющемся при

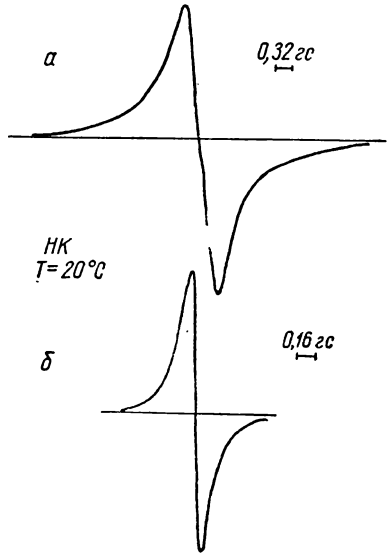



Рис. 2. Спектры ЯМР, снятые при комнатной температуре для серных вулканизатов НК с различной степенью пространственного структурирования:
*а* — 10%, *б* — 2% серы на 100% каучука.

этих условиях заметном молекулярном движении. Для ненаполненных резин, полученных термической вулканизацией, индивидуальность каждого из каучуков в процессе их структурирования сказывается на ширине линии ЯМР гораздо меньше. При комнатной температуре $\Delta H$ неполярных каучуков СКС-30 и СКБ (натрий-бутадиенового) меньше, чем у полярного каучука СКН-40 (бутадиен-нитрильного) на 0,15 ÷ 0,30 *гс*, а после вулканизации при 220° С в течение 40 *мин* ширина сшитых каучуков с сильным и более слабым межмолекулярным взаимодействием отличается на 0,4 ÷ 0,8 *гс*, т. е. она гораздо меньше, чем в случае серной вулканизации. Повышение густоты сетки в процессе радиационной вулканизации сказывается на величине $\Delta H$ несущественно. Так, γ-облучение НК дозами 0,1, 1 и 10 *Мрад* почти не увеличивает $\Delta H$, и только лишь при облучении дозой 100 *Мрад* уширение линии ЯМР проявляется более отчетливо. У каучуков СКС-30 и СКН-40 это уширение происходит при меньших дозах (рис. 3). При облучении разных каучуков дозой 100 *Мрад* значение ширины линии

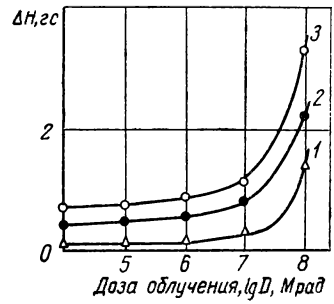



Рис. 3. Изменение ширины линии ЯМР $\Delta H$ с повышением дозы γ-облучения для разных каучуков:
*1* — НК, *2* — СКС—30, *3* — СКН-40.

полярных и неполярных каучуков отличается на 0,3 ÷ 0,6 *гс*. Учитывая, что значение равновесного модуля, характеризующее наибольшую густоту пространственной сетки серных, термических и радиационных вулканизатов, во всех случаях было одинаковым, причину указанного различия следует искать в отличиях механизмов пространственного структурирования, обуславливающих различное соотношение между величинами межмолекулярного взаимодействия и густотой пространственной сетки.

Известно, что на молекулярную подвижность в полимерах существенное влияние оказывает степень их кристалличности [7]. Согласно Мияке [8], ее можно оценить по соотношению интегральных интенсивностей контура линии спектра, соответствующих аморфной и кристаллической частям полимера. Вследствие усреднения локальных магнитных полей при значении времени корреляции $\tau_c < 10^{-4}$ *сек* наблюдается заметное сужение линии ЯМР. В аморфных областях полимера, в отличие от его кристаллических областей, молекулярная подвижность интенсивнее, т. е. полимеры, имеющие определенную молекулярную упорядоченность, проявляют свойства, характерные для «двухфазных» систем. В связи с этим представляло интерес использовать метод ЯМР и при исследовании каучуков, в которых имеются определенные надмолекулярные образования [2].

Ранее нами при динамических механических измерениях было обнаружено [4], что в каучуках, пространственное структурирование которых производится при комнатной температуре (радиационная вул-

канизация) и не сопровождается разрушением уже существующих надмолекулярных образований, процессы дальнейшей молекулярной упорядоченности продолжаются как при понижении температуры, так и при длительном (6 мес.) хранении образцов в обычных условиях. Измерение ширины линии ЯМР радиационных вулканизатов разных каучуков, проведенное как сразу после облучения на γ-источнике, так и спустя полгода, показало заметное различие значений их $\Delta H$. Полученный результат свидетельствует, что метод ЯМР чувствителен к любой молекулярной упорядоченности.

Ввиду того, что большинство исследованных ранее динамическими механическими методами каучуков были слабополярными и процес-

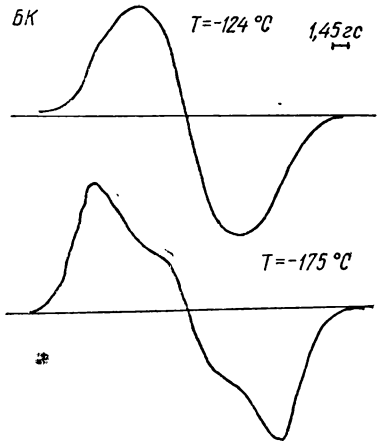



Рис. 4. Спектры ЯМР для бутилкаучука, снятые при температурах выше и ниже области низкотемпературного перехода.

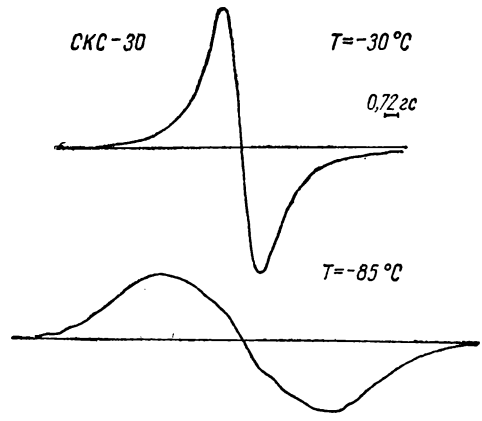



Рис. 5. Спектры ЯМР для каучука СКС-30, снятые при температурах выше и ниже области высокотемпературного перехода.

сы молекулярной релаксации в них не могли быть эффективно изучены диэлектрическими методами, для уточнения природы областей релаксации, обнаруженных при измерениях в механических полях, нами были сняты температурные зависимости ширины линии ЯМР. Измерения производились в интервале от температур жидкого азота до комнатных. Наиболее отчетливо видно влияние на ширину линии ЯМР изменения молекулярной подвижности в каучуках при изменении температуры. На рис. 4 приведены спектры ЯМР, снятые при температурах ниже и выше низкотемпературной области перехода обусловленной «размораживанием» вращения метильных групп вокруг оси симметрии $C_3$. При понижении температуры на 50° линия ЯМР уширяется на 7,7 *гс*. Имеющее место изменение формы спектра, по-видимому, можно связать с отличиями условий движения протонов метиленовых групп основной цепи и метильных привесков. Аналогичное изменение формы спектра и ширины линии наблюдается и для единственной области перехода в бутадиен-стирольном каучуке (СКС) (рис. 5) при повышении

температуры от —85 до —30° С. Этот переход обусловлен увеличением сегментальной молекулярной подвижности данного полимера. На рис. 6 приведены зависимости $\Delta H = f(T)$ для трех СК (нитрильного, бутадиенового и изопренового). Обращает на себя внимание, что у изопренового каучука (СКИ) имеются две области перехода (—150, —120° С и —70, —10° С), тогда как у нитрильного и бутадиенового — одна, но значительно более широкая область (соответственно —90, +20° и —100, —15° С). В то же время из данных динамических механических измерений следует, что у всех этих каучуков наряду с главной областью релаксации существует и побочная низкотемпературная ее область. Это отличие может быть объяснено тем, что при измерениях в механических полях проявление низкотемпературной области релаксации обусловлено подвижностью боковых групп в связи с неплотностью молекулярной упаковки. При измерениях методом ЯМР низкотемпературный переход обусловлен «размораживанием» движения метильных групп $CH_3$, которых нет у нитрильного и бутадиенового каучуков. Следует отметить, что и при более низких температурах (в интервале — 150 ÷ — 196° С) для всех указанных каучуков наблюдается продолжающееся уширение линии ЯМР. Оно менее выражено для регулярного изопренового каучука и более заметно в случае нерегулярного бутадиенового и атактического нитрильного. Это согласуется с данными динамических механических измерений и может быть объяснено наличием ниже $T_c$ бо́льшего свободного объема у нерегулярных каучуков по сравнению с регулярными, с характерной для них низкой $T_c$. Аналогичная картина наблюдается для бутилкаучука (БК), НК и СКС-30 (рис. 7). У БК, содержащего 98% изобутилена и 2% изопрена, наблюдается резкое уменьшение ширины линии ЯМР в области «размораживания» вращения $CH_3$-групп. В то же время у НК область низкотемпературного перехода едва намечается. Так как по процентному содержанию групп $CH_3$ каучук СКИ занимает промежуточное положение между НК и БК, то можно предположить, что степень проявления низкотемпературного перехода целиком определяется содержанием групп $CH_3$. Из рисунков 6 и 7 видно, что у регулярных каучуков с гибкими молекулярными цепями, содержащими метильные группы, вращение которых при температурах ниже — 160 °С «замораживается», при дальнейшем понижении температуры наблюдается уширение линии ЯМР. У нерегулярных и атактических каучуков, не содержащих групп $CH_3$, уширение $\Delta H$ наблюдается еще отчетливее. Сопоставляя эти факты с данными динамических механических измерений, можно

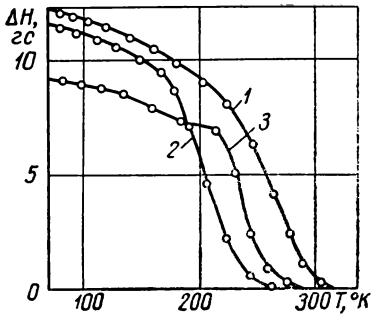



Рис. 6. Температурные зависимости ширины линии ЯМР $\Delta H$ для пространственно структурированных каучуков, содержащих 2 в. ч связанной серы:
*1* — СКН-40, *2* — СКБ и *3* — СКИ.

предположить, что указанное уширение связано с остаточной подвижностью не только групп $CH_3$, но и метиленовых групп $CH_2$, содержащихся во всех исследованных каучуках. Вильбурн [9] показал, что как в аморфных, так и в частично кристаллических полимерах наряду с областью β-релаксации, связанной с изменением подвижности боковых групп, наблюдается область γ-релаксации, обусловленная подвижностью групп $CH_2$ в основных цепях. В случае каучуков область γ-релаксации не проявляется; однако, как показывают динамические механические измерения и сопоставление их с данными ЯМР, кинетическими единицами, ответственными за наличие низкотемпературной области релаксации в каучуках, являются боковые привески совместно с примыкающими к ним группами $CH_2$ главных цепей макромолекул. Области перехода, проявляющиеся при более высоких температурах, обусловлены, как и в случае динамических механических измерений, изменением сегментальной подвижности (рисунки 6, 7). Однако если последовательность температур максимумов механических потерь и $T_c$ разных каучуков * совпадает, то в случае ЯМР этого не наблюдается. Так, из рис. 6 видно, что основной переход у СКБ наблюдается при более низких температурах, чем у СКИ, температура стеклования которого на 15—20° ниже. То же мы видим и в случае каучуков НК и СКС-30 (рис. 6), где $T_c$ для НК на 14° ниже, чем для СКС-30, тогда как по данным ЯМР основной переход у НК происходит при более высокой температуре. Объяснить указанные отличия можно лишь различной природой процессов механической и магнитной релаксации в каучуках.

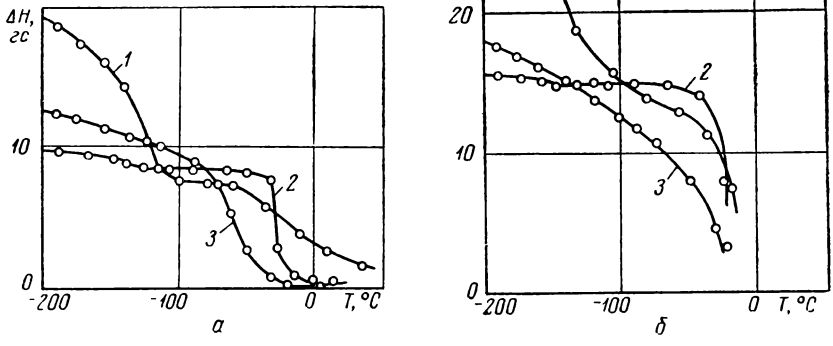



Рис. 7. Температурные зависимости ширины линии ЯМР $\Delta H$ (*а*) и второго момента $\Delta H_2^2$ (*б*) для разных каучуков:
*1* — БК, *2* — НК и *3* — СКС-30.

Так как известно, что в некоторых случаях изменение молекуляр-

* Дилатометрические измерения показывают для исследуемых каучуков такие температуры стеклования: НК — (—70° С), СКИ — (—68°), БК — (—66°), СКС-30 — (—58°), СКБ — (—42°), СКН-18, 26, 40 — (—50, —30, —20°).

ной подвижности не сказывается на ширине линии ЯМР, нами были подсчитаны значения второго момента $\Delta H_2^2$, позволяющие сравнивать экспериментальные результаты с теоретическими, полученными для случаев жесткой структуры и движения отдельных молекулярных групп. Расчет второго момента производился посредством выражения

$$\Delta H_2^2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} f(H)\,(H - H_0)^2\,dH}{\int_{-\infty}^{\infty} f(H)\,dH}, \qquad (1)$$

где $H_0$ — напряженность приложенного постоянного магнитного поля. В случае применения графического метода оно может быть преобразовано в эмпирическую формулу вида

$$\Delta H_2^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Sigma n^3 f'(n)}{\Sigma n f'(n)} c^2, \qquad (1')$$

где $n$ — номер абсциссы, делящий спектр ЯМР на узкие столбцы, $c$ — ширина отдельных столбцов в гауссах (цена деления). На рис. 7, *б* приведены температурные зависимости второго момента для каучуков, представленных на рис. 7, *а*. Из сопоставления данных рис. 7 видно, что на кривых температурных зависимостей $\Delta H_2^2$, области низко- и высокотемпературных переходов проявляются более отчетливо. Хотя теория магнитной релаксации Мияке [8] предусматривает существование у полимеров спектра частот корреляции, она не приводит к совпадению формы теоретической и экспериментальной зависимостей времени спин-решеточной релаксации $T_1$ от обратной температуры, что может быть объяснено наличием в полимерах кооперативного характера молекулярной подвижности. Учитывая это, при анализе экспериментальных данных обычно описывают релаксационные процессы одним усредненным временем корреляции, пренебрегая в ограниченном температурном интервале зависимостью энергии активации от температуры. Усредненные частоты корреляции молекулярных процессов, ответственных за появление соответствующих областей перехода, были подсчитаны с использованием значений, полученных для второго момента [10, 11], по формуле вида

$$\nu_c = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \frac{\sqrt{\Delta H_2^2}}{\operatorname{tg}\left[\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta H_2^2 - (\Delta H_2^2)_в}{(\Delta H_2^2)_н - (\Delta H_2^2)_в}\right]}, \qquad (2)$$

где $\gamma$ — гиромагнитное отношение; $(\Delta H_2^2)_н$, $(\Delta H_2^2)_в$ и $\Delta H_2^2$ — значения второго момента, соответственно ниже, выше и внутри данной области перехода. В предположении экспоненциальной зависимости частоты корреляции $\nu_c$ и времени ее $\tau_c$ от температуры:

$$\nu_c = \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{KT}\right); \quad \tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{KT}\right) \qquad (3)$$

(здесь $\nu_0 \approx \frac{1}{\tau_0} \approx 10^{13}$ *сек*$^{-1}$) были построены зависимости $\lg \nu_c = f(1/T)$ (рис. 8) и рассчитаны для соответствующих областей перехода

разных каучуков значения энергии активации молекулярных процессов магнитной релаксации. Сравнение этих значений по второму моменту с соответствующими величинами, рассчитанными для тех же каучуков из данных динамических механических измерений [5, 12], показывает, что последнее заметно больше. Это не может быть объяснено только наличием распределения частот корреляции в полимере, ибо и в случае механических измерений релаксационные процессы характеризуются достаточно широким набором времен релаксации. Причину указанного отличия, по-видимому, следует искать в том, что размеры кинетических единиц и условия их движения в обоих случаях различны. Сопоставление величин энергии активации и процессов магнитной релаксации с соответствующими величинами, полученными для области стеклования из дилатометрических, механических и диэлектрических измерений, показывает справедливость следующего неравенства:

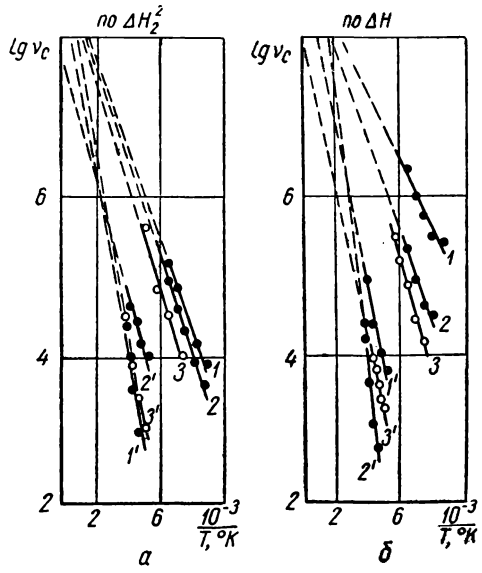



Рис. 8. Зависимости $\lg \nu_c = f(1/T)$, рассчитанные по второму моменту (*а*) и ширине линии (*б*) для низкотемпературных (*1*, *2*, *3*) и высокотемпературных (*1'*, *2'*, *3'*) переходов в каучуках БК, НК, СКИ, содержащих метильные группы.

$$U_{\text{магн}} < U_{\text{дилат}} < U_{\text{мех}} < U_{\text{диэл}}. \qquad (4)$$

Из рис. 8, *а*, *б* видно, что значения энергии активации для низко- и высокотемпературных областей перехода у разных каучуков отличаются весьма заметно. Влияние же пространственного расположения (*цис-транс*-изомерии) макромолекул на значение энергии активации низкотемпературной области перехода не существенно. Отличие значений энергии активации для областей низко- и высокотемпературного перехода может быть объяснено тем, что условия молекулярных движений (вращение $CH_3$-групп, ориентационное и трансляционное движение сегментов) существенно различаются [13, 14].

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hendus, G. Schnell, H. Thurn u. K. A. Wolf.— Ergebn. Exact. Naturwiss., **31**, 221 (1959).
2. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева.— ДАН СССР, **144**, № 5, 1089 (1962); **146**, № 2, 366 (1962).
3. У. Слихтер.— Сб. «Физика полимеров», ИЛ, М., 1960, стр. 171.

4. Ю. В. Зеленев.— Сб. трудов Расширенного симпозиума по спектральным методам исследования структуры полимеров, 1965.
5. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев.— ДАН СССР, **154**, № 3, 661 (1964).
6. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним.— Зав. лаборатория, **28**, № 8, 991 (1962).
7. R. L. Collins.— J. Pol. Sci., **27**, 75 (1958).
8. A. Miyake.— J. Pol. Sci., **28**, 476 (1958).
9. A. H. Willbourn.— Trans. Farad. Soc., **54**, № 425, 717 (1958).
10. T. G. Powles, H. S. Gutowsky.— J. Chem. Phys., **23**, 1962 (1955).
11. H. S. Gutowsky, G. E. Pake.— J. Chem. Phys., **18**, 163 (1950).
12. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев.— Высокомолек. соед., **4**, № 1, 66 (1962).
13. W. Slichter. — Rubber Chem. Technol., **34**, № 1, 98 (1963).
14. W. Slichter, D. Davis.— J. Appl. Phys., **34**, № 1, 98 (1963).

Московский педагогический институт
им. Ленина

*Е. В. Коновалов, Г. А. Пучковская*

## ИССЛЕДОВАНИЕ БРОУНОВСКОГО ПОВОРОТНОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ С ДЛИННОЙ ЦЕПЬЮ МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Изучение изменения формы и полуширины инфракрасных полос поглощения с температурой может дать ценную информацию о межмолекулярном взаимодействии в жидкости. Как правило, полуширина полос поглощения увеличивается с ростом температуры. Температурное уширение инфракрасных полос поглощения в ряде случаев удается связать с хаотическим изменением ориентаций молекул вследствие их теплового поворотного движения.

И. И. Собельман рассмотрел вопрос влияния поворотного броуновского движения на ширину линий комбинационного рассеяния [1]. Амплитуда рассеянной световой волны пропорциональна в этом случае производной тензора поляризуемости по нормальной координате, соответствующей данному колебанию. Было показано, что деполяризованные линии имеют при этом форму, близкую к дисперсионной с полушириной $\Delta\omega = 2/\tau_0$. Теория И. И. Собельмана получила экспериментальное подтверждение для спектров комбинационного рассеяния в работах А. В. Ракова [2—5], Н. И. Резаева [6, 7], А. И. Соколовской [5].

Предпосылки Собельмана могут быть использованы и в случае инфракрасных спектров поглощения. В самом деле, интегральный коэффициент поглощения колебания молекулы является функцией величины проекций производной дипольного момента по нормальной координате на оси неподвижной системы координат. При переориентации молекулы, вызванной броуновским поворотным движением, направление дипольного момента данного колебания изменится, вследствие чего изменятся и значения проекций. И в этом случае полоса должна

иметь дисперсионную форму, а ее полуширина будет определяться уравнением $\Delta\omega = 2/\tau$, где $\tau$ — среднее время переориентации молекул. За исключением работы А. В. Ракова, в которой рассматривались лишь три вещества: циклогексан, толуол и ацетонитрил, пригодность теории Собельмана для инфракрасных спектров, насколько нам известно, не проверялась [5].

Нами была предпринята попытка экспериментальной проверки теории Собельмана для случая уширения полос инфракрасных спектров поглощения $\alpha$-олефинов. Исследовалось температурное уширение инфракрасных полос поглощения $C_7H_{14}$, $C_8H_{16}$, $C_9H_{18}$, $C_{13}H_{26}$ в интервале температур от 18 до 120° С. Прибор и аппаратура описаны ранее [10]. Для исследования были выбраны одиночные полосы поглощения 910 и 996 $см^{-1}$. Первая полоса обязана внеплоскостным деформационным колебаниям атомов водорода в $= CH_2$-группе. Полоса 996 $см^{-1}$ обязана деформационным внеплоскостным колебаниям $H$ в группе $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ H \end{matrix}\!\!>C{=}C$ [9].

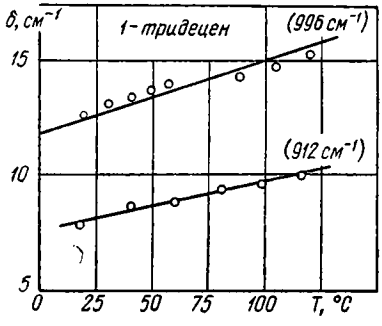


Рис. 1. Зависимость полуширины полос 912 и 996 $см^{-1}$ 1-тридецена от температуры.

Эти колебания очень интенсивно проявляются в инфракрасном спектре, но практически не обнаруживаются в спектре комбинационного рассеяния.

Как установлено А. В. Иогансеном, эти полосы имеют дисперсионную форму [11]. Из наших измерений следует, что дисперсионная форма полос сохраняется и при изменении температуры в исследуемом интервале. Это представляет значительное удобство для нахождения истинной полуширины полосы, так как для случая дисперсионной формы полосы и треугольной аппаратной функции составлены подробные таблицы [8].

Интегральный коэффициент погашения этих полос (в расчете на винильную группу) постоянен, что свидетельствует о характеристичности этих полос для $\alpha$-олефинов [8].

Нами исследовалась температурная зависимость полуширины полос оптической плотности. Измерения оптической плотности проводились по методу «основной линии», проведенной по касательной к крыльям исследуемых полос в точках: $\nu_1 = 890$, $\nu_2 = 930$ $см^{-1}$ для полосы 910 $см^{-1}$; $\nu_1 = 960$, $\nu_2 = 1010$ $см^{-1}$ для полосы 996 $см^{-1}$, дабы исключить влияние общего фона поглощения.

Отношение спектральной ширины щели $\Delta\nu_{сп}$ к наблюдаемой полуширине $\delta_н$ для полосы 910 $см^{-1}$ составляло 0,2—0,3 а для полосы 996 $см^{-1}$ — 0,15—0,25.

Определение истинных величин полуширин проводилось с помощью таблиц [11].

Наши измерения показали, что для выделенных полос поглощения полуширина с повышением температуры возрастает у всех исследуемых веществ, что проиллюстрировано на примере 1-тридецена на рис. 1; исключение представляет 1-октен, у которого она уменьшается. Для 1-октена наблюдается также аномально высокое по сравнению с дру-

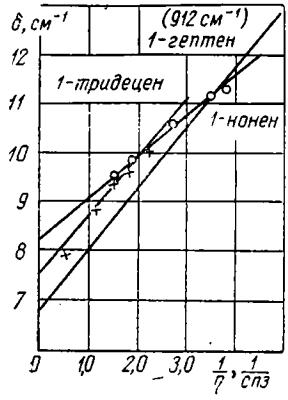



Рис. 2. Зависимость полуширины полосы 912 $см^{-1}$ от $1/\eta$.

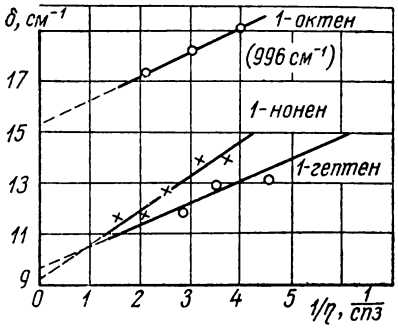



Рис. 3. Зависимость полуширины полосы 996 $см^{-1}$ от $1/\eta$.

гими гомологами значение интенсивности. Аномальное поведение полуширин полос 1-октена отмечает и А. В. Иогансен [11]. По-видимому, в данной области у 1-октена колебания налагаются, о чем свидетельствует расщепление полосы 910 $см^{-1}$ в кристаллическом состоянии. Для проверки теории Собельмана необходимо выделить составляющую полуширины полосы, зависящую от температуры. Для этого был построен график зависимости полуширины $\delta$ от величины, обратной вязкости $\left(\frac{1}{\eta}\right)$, для различных температур (рисунки 2—4). По известным значениям вязкости [13] были рассчитаны величины потенциальных барьеров, которые сопоставлялись с их величинами, полученными из спектров. Оказалось, что экспериментальные точки ложатся на прямую, экстраполируя которую к значению $\frac{1}{\eta} \to 0$, получим «остаточную» ширину полосы $\delta_0$. Последняя уже не зависит от температуры, так как значение $\frac{1}{\eta} \to 0$ соответствует бесконечно большой вязкости, т. е. случаю стеклообразного состояния вещества, в котором броуновского движения практически нет. Заметим также, что в действительности исследуемые вещества имеют не стеклообразную, а кристаллическую структуру в твердой фазе. Поэтому было бы ошибкой взять в качестве

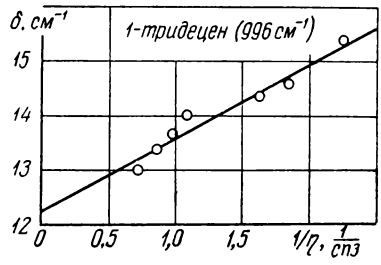



Рис. 4. Зависимость полуширины полосы 996 $см^{-1}$ от $1/\eta$ для 1-тридецена.

остаточной ширины значение полуширины полосы в кристалле $\delta_к$, так как нет уверенности, что полуширина полосы остается неизменной при фазовом переходе. Для 1-тридецена, например, оказалось, что полуширина полосы резко изменяется при фазовом переходе. Соответственно для линий комбинационного рассеяния А. В. Раков обнаружил скачкообразное изменение полуширины в области фазового перехода кристалл — жидкость для парадихлорбензола [2].

Поэтому методика А. И. Соколовской, где в качестве остаточной ширины $\delta_0$ взяты значения полуширины полос для веществ в твердой фазе $\delta_к$, имеет, по-видимому, ограниченное применение — лишь для случая стеклообразного состояния.

Самый факт наличия остаточной ширины указывает на то, что существуют какие-то причины уширения полос, не связанные с поворотным движением молекул. Н. И. Резаев связывает наличие остаточной ширины линий комбинационного рассеяния с внутренними структурными особенностями молекул [6]. Такого же мнения придерживается и Х. Е. Стерин [12]. Попутно заметим, что наличие прямой пропорциональности $\delta$ от $\frac{1}{\eta}$ свидетельствует о том, что для данного класса веществ применима приближенно формула Дебая; связывающая время релаксации молекул $\tau$ с коэффициентом вязкости $\eta$

$$\tau = \frac{4}{3}\frac{\pi a^3}{KT}\eta; \quad \tau \sim \frac{\eta}{T}.$$

Учитывая, что вязкость меняется значительно быстрее $T$, можно написать:

$$\tau \approx \eta \text{ и } \frac{1}{\tau} \approx \delta \approx \frac{1}{\eta}.$$

Исправив значения полуширины с учетом остаточной ширины, удалось проверить экспоненциальную зависимость

$$\delta_i - \delta_{0i} = Ae^{-\frac{B_{op}}{KT_i}},$$

которая получается, если положить по Френкелю: $\tau = \tau^{-1}{}_e{}^{\frac{B_{op}}{KT}}$. Для этого строился график зависимости $\ln(\delta - \delta_0)$ от $\frac{1}{T}$. Как видно из графиков (рисунки 5, 6), точки удовлетворительно ложатся на прямую,— следовательно, экспоненциальный закон для данного случая выполняется. По наклону прямых определялась затем величина потенциального барьера $B_{op}$ (в *ккал/моль*), препятствующего вращению молекул (см. таблицу).

Погрешность в определении потенциального барьера составляла $\pm 0{,}1$ *ккал*.

Как видно из таблицы, значения потенциального барьера, найденного по полуширинам $B_{op}$, и значения барьера, препятствующего вязкому течению $B$, совпадают в пределах ошибки эксперимента (кроме 1-октена).

| Углеводород | $B$ (ккал/моль) | | |
|---|---|---|---|
| | по $\eta$ | по $\nu$ 912 $см^{-1}$ | по $\nu$ 996 $см^{-1}$ |
| 1-гептен. . . | 1,7 | 1,6 | 1,6 |
| 1-октен . . . | 1,9 | — | 1,1 |
| 1-нонен . . . | 2,1 | 2,4 | 2,1 |
| 1-тридецен . | 2,9 | 2,6 | 3,1 |

Равенство значений потенциальных барьеров $B$ и $B_{op}$ можно интерпретировать следующим образом: переход молекул из одного положения равновесия в другое и изменение ее ориентации равновероятны.

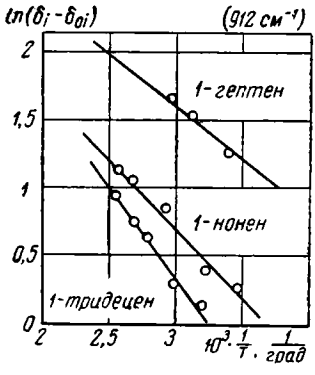



Рис. 5. Зависимость $\ln(\delta_i - \delta_{0i})$ от $1/T$ ($\nu = 912$ $см^{-1}$).

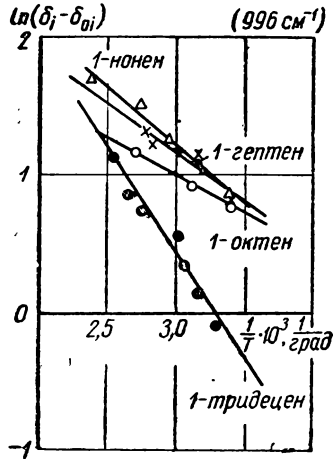



Рис. 6. Зависимость $\ln(\delta_i - \delta_{0i})$ от $1/T$ ($\nu = 996$ $см^{-1}$).

Своеобразным критерием правильности выбора полос для исследования броуновского поворотного движения может служить тот факт, что значения барьеров $B_{op}$, найденные из двух различных полос, совпали.

Кроме того, по температурному уширению инфракрасных полос поглощения были определены средние времена переориентации молекул $\alpha$-олефинов $\tau = \frac{1}{\pi c \delta}$ для разных температур (рисунки 7, 8).

Наблюдается резкое уменьшение средних времен переориентации для молекул $\alpha$-олефинов при повышении температуры. Это связано, очевидно, с тем, что при увеличении температуры энергия молекул возрастает и соответственно увеличивается вероятность преодоления потенциального барьера, препятствующего повороту молекулы.

Самые высокие времена переориентации наблюдались у 1-тридецена ($2{,}7 \cdot 10^{-11}$ *сек*), самые низкие у 1-гептена ($4{,}5 \cdot 10^{-12}$ *сек*); в то же

время с уменьшением длины углеродной цепи уменьшается величина потенциального барьера $B_{op}$. Высокий потенциальный барьер препятствует хаотическому вращению молекул, и время переориентации в таких случаях велико.

На рис. 8 приведена температурная зависимость времен переориентации для 1-тридецена, вычисленных по уширению двух полос 912

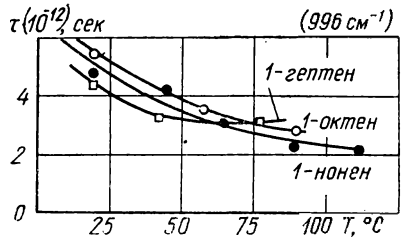



Рис. 7. Зависимость времен переориентации $\tau$ от $T$ ($\nu = 996$ $см^{-1}$).

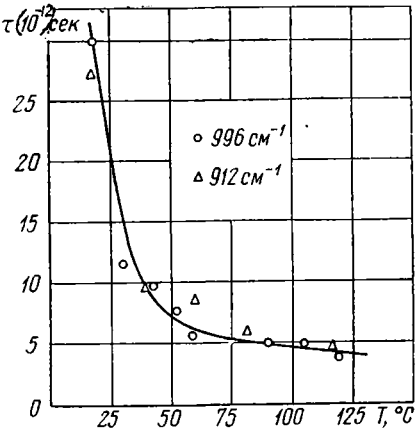



Рис. 8. Зависимость времен переориентации 1-тридецена от $T$ ($\nu_1$=912 $см^{-1}$, $\nu_2 = 996$ $см^{-1}$).

и 996 $см^{-1}$. Как видим, зависимость среднего времени переориентации от температуры совершенно идентична для обеих полос (точки ложатся на плавную кривую), что еще раз подтверждает правильность выбора полос.

## Выводы

1. Показано, что теория Собельмана может быть применена для объяснения температурного уширения инфракрасных полос поглощения $\alpha$-олефинов.

2. Наблюдается линейная зависимость полуширин полос 912 и 996 $см^{-1}$ от $1/\eta$, т. е. в данном случае приближенно выполняется формула Дебая.

3. Определены величины потенциальных барьеров переориентации молекул $B_{op}$ для $\alpha$-олефинов. Установлено, что с увеличением длины углеродной цепи значения $B_{op}$ возрастают. Найденные величины $B_{op}$ совпадают с величинами потенциальных барьеров $B$, вычисленными по температурной зависимости вязкости, что свидетельствует, очевидно, о равновероятности перехода молекулы из одного положения равновесия в другое (перескока) и изменения ее ориентации.

4. По температурному уширению полос поглощения $\alpha$-олефинов вычислены средние времена переориентации молекул. Установлено, что с увеличением температуры среднее время переориентации уменьшается.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам лаборатории инфракрасной спектроскопии В. В. Ващинской и Л. А. Крыловой за помощь при выполнении настоящей работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Собельман.— Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 554, (1953).
2. А. В. Раков.— Материалы X Всес. совещания по спектроскопии (г. Львов), т. 1, (1957).
3. П. А. Бажулин, А. В. Раков.— ДАН СССР, **105**, 54 (1955).
4. А. В. Раков.— Опт. и спектр., **7**, 202 (1959).
5. А. В. Раков, А. И. Соколовская.— Труды ФИАН СССР, **27** (1964).
6. Н. И. Резаев.— Материалы X Всес. совещания по спектроскопии (г. Львов), т. 1 (1957).
7. Н. И. Резаев.— Вестник МГУ, № 2, 145 (1957); Опт. и спектр., **5**, 5 (1958).
8. А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин и др.— Сб. «Методы спектрального анализа». МГУ, 1962.
9. А. В. Иогансен. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. Гостоптехиздат, 1955.
10. Е. В. Коновалов, Г. А. Пучковская. Доклад в настоящем сборнике.
11. А. В. Иогансен. Канд. диссертация, МГУ, 1954.
12. Х. Е. Стерин. Диссертация. ФИАН СССР, М., 1949; Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, № 4 (1950).
13. Справочник химика, т. I. Госхимиздат, 1951.

Институт физики АН УССР,
Киев

# II. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ НА ПОЛИМЕРЫ

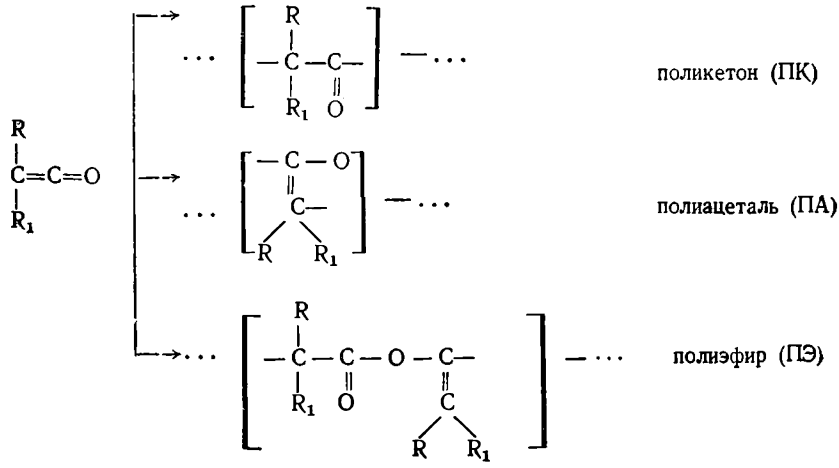
*Ш. Наджимутдинов, Е. П. Чернова, В. А. Каргин*

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРА И ПОЛИКЕТОНА ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИФЕНИЛКЕТЕНА

В кетенах ($>C=C=O$) олефиновая связь имеется при карбонильной группе. π-электроны этих двух связей сильно взаимодействуют, что проявляется в отсутствии в их ИК-спектрах обычных полос поглощения олефиновой $>C=C<$ и карбонильной связей и в появлении новых полос поглощения их связанных колебаний. Это также проявляется в сильной реакционноспособности и многообразии ионных реакций кетенов и, по-видимому, определяет невозможность протекания свободно-радикальных реакций.

Эти рассуждения относятся также к реакциям полимеризации и сополимеризации кетенов. Мюллер [1—2] и Натта [3] считают невозможным полимеризацию кетенов по свободно-радикальному механизму. И действительно, Окамура [4] показал, что радиационная полимеризация диметилкетена протекает лишь при условиях, когда возможны ионные реакции.

Ионная полимеризация кетенов может протекать довольно легко с разрывом как олефиновой, так и карбонильной связи, и в общем случае возможно получение трех химических структур макромолекул поликетона:



Подбор катализаторов, температуры и растворителей позволяет регулировать протекание реакции полимеризации по одному из указанных направлений. Натта и его сотрудники [3, 5] показали, что диметилкетен в присутствии сильных кислот ($AlBr_3$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$) полимеризуется с образованием полимера со структурой ПК, в присутствии сильных оснований (LiR, LiOR) — полиацеталя и в присутствии Al $(C_2H_5)_3$ — полиэфира. Полимеризацией кетена получен ПК при инициировании эфиратом фтористого бора [6] и ПЭ — в присутствии LiR [7].

Полимеризацией дифенилкетена (ДФК) в присутствии оснований и кислот Льюиса нами получены полидифенилкетен (ПДФК) со структурой ПЭ и ПК. Данное сообщение посвящено изложению основных результатов этой работы.

ИК-спектр ДФК исследовался нами; показано, что в интервале частот 1600—2200 $см^{-1}$ нет сильных полос поглощения. Однако спектры его полимеров должны характеризоваться сильными полосами поглощения в интервале 1600—1800 $см^{-1}$. При этом контуры спектров поликетона, полиэфира и полиацеталя в этой области должны различаться. Поэтому химическую структуру полимеров дифенилкетена исследовали на основе их ИК-спектров.

Естественно, что в присутствии катализаторов, отличающихся по своим кислотно-основным свойствам, кетены полимеризуются по различным механизмам, с образованием различных конечных продуктов. Поэтому полимеризацию дифенилкетена проводили в присутствии литий-этила и четыреххлористого олова, действующих по ионному механизму. Опыты проводили при низких температурах, чтобы устранить нежелательные побочные реакции.

### Полимеризация дифенилкетена в присутствии литий-этила

Дифенилкетен синтезировался нами и дважды перегонялся. $LiC_2H_5$ в растворе толуола был запаян в тонкостенные стеклянные шарики. Полимеризацию проводили в гексане и толуоле при температуре 20°, под вакуумом. Гексан и толуол были тщательно очищены и хранились над литий-этилом.

Концентрация литий-этила в реакционной смеси составляла 0,02—0,03 *моль/л*. Концентрация ДФК равнялась 1—3 *моль/л*. Полимер выделяли двухкратным высаждением гексаном и промывали метанолом. Элементарный анализ соответствует общей формуле $CO_{14}H_{10}O$. Характеристическая вязкость в толуоле при 25° С равна 0,03. Температура размягчения +120° С. Рентгеновский анализ показал, что полимеру свойственна кристалличность. Полученный полимер экстрагировали эфиром: он состоит из двух фракций — растворимой в эфире (около 90—95% от общего веса полимера) и нерастворимой в нем (5—10%). Растворимость дифенилкетена и его полимеров приведены в таблице.

Для всех образцов снимались ИК-спектры на двухлучевом приборе *UR*-10. На рис. 1 приведен ИК-спектр эфирной фракции полимера,

**Растворимость ДФК и его производных**

| Растворители | ДФК | Дифенилуксусная кислота | ПДФК (LiR) | | ПДФК ($SnCl_4$) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | растворим в эфире | нерастворим в эфире | |
| Гексан . . . | + | — | — | — | — |
| Бензол . . . | + | — | + | + | + |
| Толуол . . | + | — | + | + | + |
| $CCl_4$ . . . . | + | — | + | + | + |
| Метанол . . | — | + | — | — | + |
| Эфир . . . | + | + | + | — | + |

снятого в растворе $CCl_4$. Как видно, область поглощения двойных связей очень идентична спектру виниловых эфиров кислот [8], где из-за сопряжения с двойной связью винильной группы полоса поглощения

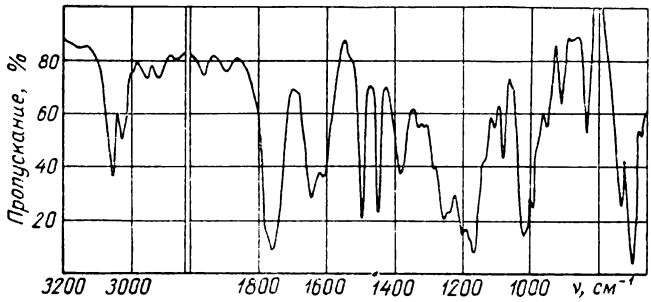
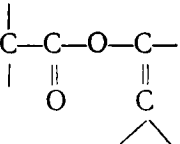
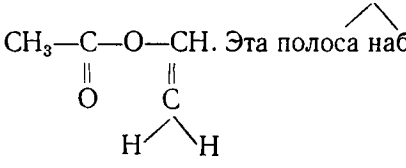



Рис. 1. ИК-спектр полиэфира дифенилкетена.

карбонила смещается в сторону больших частот и лежит в области 1760—1780 $см^{-1}$ (например, $\nu_{CO}=1776$ $см^{-1}$ для винилацетата). Эту частоту следовало ожидать в спектре полиэфира ДФК, так как повторяющееся звено



сходно со структурой винилацетата



$CH_3—C(=O)—O—CH$. Эта полоса наблюдается (рис. 1) при частоте 1768 $см^{-1}$



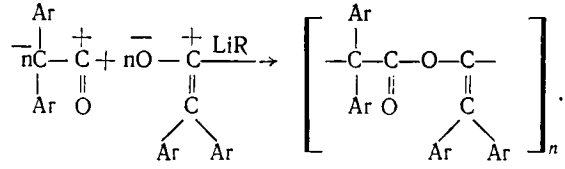
и ее следует отнести к поглощению карбонила в полиэфире ДФК. Также хорошо коррелируются частота и интенсивность полосы поглощения двойной связи в винилацетате и полиэфире: частоты в максимуме поглощения равны 1645 и 1650 $см^{-1}$ соответственно. Обе полосы интенсивны из-за взаимодействия со сложноэфирной группой. Это хорошо согласуется с данными Девисона и Бейтса [9], исследовавших ИК-

спектры акрилатов, виниловых эфиров органических кислот и других ненасыщенных соединений. Поэтому полосу 1650 $см^{-1}$ вполне удовлетворительно можно отнести к поглощению двойной связи в ненасыщенном полиэфире. Наличие двойной связи подтверждено также химическим анализом. В интервале частот 1150 и 1250 $см^{-1}$ наблюдаем две сильные полосы (1173 и 1208 $см^{-1}$), которые, в хорошем согласии с литературными данными [10], можно отнести к валентным колебаниям С—О в сложноэфирной группировке —С—О—.



На рис. 1 сильные полосы 1603, 1500, 1460 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям С⋯⋯С бензольного кольца, полосы при 3030 и 3060 $см^{-1}$ — к валентным колебаниям С—Н бензольного кольца. Полосы поглощения 1260, 1020, 730 и 700 $см^{-1}$ также относятся к колебаниям С—Н бензольного кольца.

Таким образом, спектр на рис. 1 показывает, что полидифенилкетен, полученный в неполярных средах в присутствии $LiC_2H_5$, имеет структуру ненасыщенного полиэфира, соответствующего чередующейся полимеризации звеньев ДФК с разрывом по связям С=С и С=О:



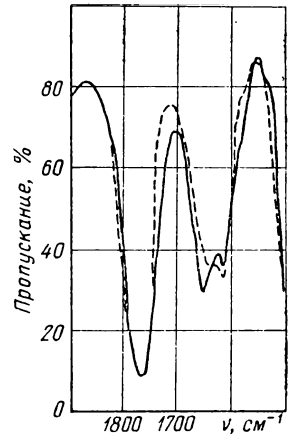



Рис. 2. ИК-спектры растворимой (—) и нерастворимой (- - - -) в эфире фракций полиэфира дифенилкетена.

Нерастворимый в эфире полидифенилкетен, составляя всего 5—10% от общего веса, дает ИК-спектр (рис. 2), аналогичный спектру на рис. 1, отличающийся лишь изменением соотношения интенсивности полос поглощения 1650 и 1600 $см^{-1}$. ИК-спектр показывает, что и эта фракция соответствует структуре ненасыщенного полиэфира. По-видимому, растворимые и нерастворимые в эфире фракции отличаются по своей кристалличности.

### Полимеризация дифенилкетена в присутствии $SnCl_4$

Полимеризацию в присутствии $SnCl_4$ проводили в блоке, потому что, как показали опыты, в присутствии $SnCl_4$ реакция полимеризации имеет индукционный период, который сильно увеличивается в среде неполярных растворителей (толуол, гексан). Мольное отношение катализатора к мономеру было 1 : 50, температура полимеризации 10° С. Полимеризация протекает нестационарно, в течение нескольких суток, после чего реакционную смесь растворяли в толуоле и высаждали

гексаном. Выпавший полимер снова растворяли в $CCl_4$, раствор фильтровали через фильтр Шотта № 4, высаждали полимер гексаном и высушивали под вакуумом. Полученный таким образом полимер представляет собой порошок светло-коричневого цвета. Характеристическая вязкость равна 0,02 (в толуоле 25° С). Растворимость этого полимера в различных растворителях приведена в таблице. ИК-спектр (рис. 3) показывает сложный контур в области 1700—1800 $см^{-1}$. Можно было предположить, что полоса 1700 $см^{-1}$ обусловлена дифенилуксусной кислотой, образованной при высаждении из-за взаимодействия следов влаги с ДФК. Однако полиэфир, выделенный при аналогичных усло-

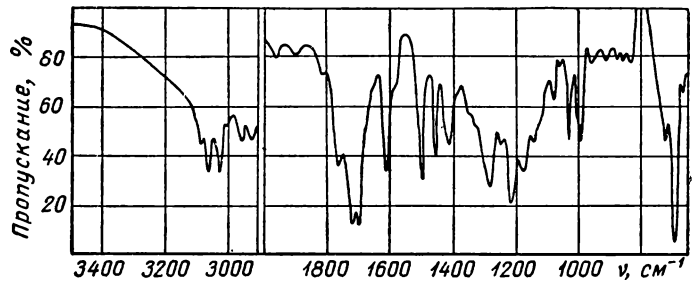



Рис. 3. ИК-спектр полидифенилкетена, полученного в присутствии $SnCl_4$.

виях в ИК-спектре, не показывает эту полосу. Кроме того, дифенилуксусная кислота наряду с полосой $\nu_{CO} = 1710\,см^{-1}$ имеет интенсивную полосу при $940\,см^{-1}$, соответствующую колебаниям ≡C—H, но на рис. 3 ее не видно. Поэтому был проведен химический анализ на концевые группы. Титрованием ПДФК в $CCl_4$ метанольным раствором КОН установлено, что полученный полимер имеет концевые карбоксильные группы —COOH. Поэтому полосу при 1700 $см^{-1}$ и широкий размытый контур спектра поглощения в области 2800—3500 $см^{-1}$ следует отнести к карбоксильной группе.

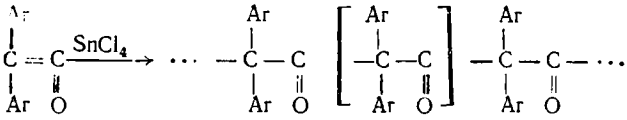
Сильную полосу при 1720 $см^{-1}$ следует отнести к поглощению карбонила, так как ее положение хорошо согласуется с ожидаемой полосой карбонила в ПДФК с β-дикетонной структурой.

Однако полосы 1760, 1210, 1175 $см^{-1}$ говорят о присутствии $\begin{matrix}C\\\|\\O\end{matrix}$ — O-группы в полимере. Оптическая плотность полосы поглощения при 1720 $см^{-1}$ в два с лишним раза больше оптической плотности полосы 1760 $см^{-1}$. Поэтому можно полагать, что число звеньев —C—O в полиме-

$$\begin{matrix}\|\\C\\/\quad\backslash\\Ar\quad Ar\end{matrix}$$

ре, полученном в присутствии $SnCl_4$, не превышает 20%. По-видимому, из-за такого небольшого количества этих звеньев полоса средней

интенсивности, $\nu_{C=C} = 1650\,см^{-1}$, не проявляется в спектре на рис. 3. Таким образом, полимер, полученный при инициировании $SnCl_4$, имеет преимущественно структуру поли-β-дикетона:



Опыт по разделению ПК с помощью метанола не дал положительных результатов. Поэтому можно предположить, что ПДФК, полученный в присутствии четыреххлористого олова, является не смесью ПК и ПЭ, а поликетоном, содержащим сегменты, образованные звеньями, получившимися при реакции с разрывом карбонильной связи. Полагаем также, что решение этого вопроса требует более тщательного изучения.

Как ПЭ, так и ПК имеют небольшой молекулярный вес ($M$ = =1500—3000, определен эбуллиоскопически), что в первую очередь обусловлено недостаточной чистотой ДФК.

Дифенилкетен, полученный по описанной нами методике [11], содержит в качестве примесей димер со структурой циклобутандиона и кальций (менее $10^{-3}\%$), по-видимому, в виде комплекса. Из-за высокой температуры кипения ДФК не удалось очистить фракционированной перегонкой, ввиду чего нами начаты исследования по очистке ДФК низкотемпературной зонной плавкой.

Таким образом, можно заключить, что катализаторы основно́го и кислотного характера, инициируя полимеризацию ДФК, приводят к полимерам с различным химическим строением.

Литий-инициированная полимеризация ДФК в неполярных средах ведет к образованию полимера со структурой ненасыщенного полиэфира.

При полимеризации ДФК в присутствии четыреххлористого олова получается полимер, имеющий преимущественно структуру β-дикетона.

## ЛИТЕРАТУРА


1—2. E. Müller.— Neuere Anschaungen der organischen Chemie, Berlin, 1957, S. 292.

3. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, M. Binaghi.— Makrom. Chem., **44—46**, 537 (1961).

4. K. Fujiwara, K. Hayashi, S. Okamura.— The V Japan Conference on Radioisotopes. Tokyo, 1963, pp. 21—23.

5. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, M. Binaghi, M. Cambini.— Makrom. Chem., **51**, 148 (1962).

6. B. R. Oda, S. Nunemiya, M. Okano.— Makrom. Chem., **43**, 149 (1961).

7. G. Pregaglia, G. Pozzi.— Chemica e industria, **45**, 160 (1963).

8. R. B. Barnes, R. C. Gore. Infrared Spectroscopy, Reinhold, 1944; E. J. Hartwell, R. E. Richards, H. W. Thompson.— J. Chem. Soc., 1436 (1948).

9. W. Davison, G. R. Bates.— J. Chem. Soc., 2607 (1953).
10. Применение спектроскопии в химии. Под ред. Веста. М., 1959, стр. 404.
11. Ш. Наджимутдинов, Е. П. Чернева, В. А. Каргин.— Высокомолек. соед., 7, 1173 (1965).

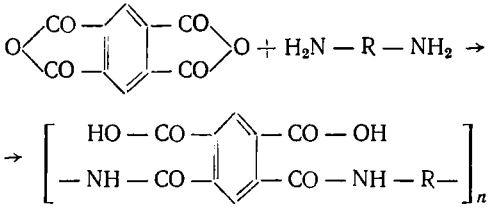
Физико-химический институт
им. Карпова, Москва

*Е. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, Ф. С. Флоринский,*
*М. М. Котон, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков*

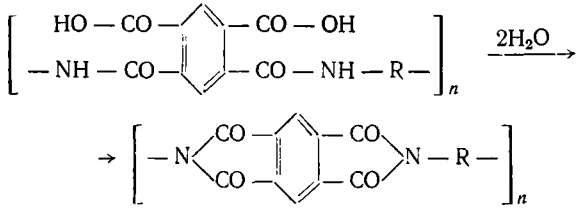
## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИМИДИЗАЦИИ В ПОЛИАМИДОКИСЛОТЕ ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Синтез полиамидов привлекает все большее и большее внимание исследователей, как область получения полимеров с высокими физико-механическими свойствами и с высокой термической стабильностью [1, 2].

Реакция получения таких полимеров протекает в две стадии. Первая состоит в синтезе полиамидокислоты поликонденсацией диангидрида тетракарбоновой кислоты и диамина:



Вторая стадия состоит в дегидроциклизации полиамидокислоты, связанной с отщеплением воды и образованием циклического полиамида



Вторая стадия реакции осуществляется химической или термической обработкой полиамидокислоты. Нами была изучена по инфракрасным спектрам поглощения реакция дегидроциклизации полиамидокислоты, полученной поликонденсацией диангидрида пиромеллитовой кислоты с диаминодифениловым эфиром. ИК-спектры поглощения были получены на приборе Ниппон—Бунко, модель DS-301 с призмой NaCl, в области от 4000 до 660 $см^{-1}$. Отлитая из раствора пленка полиамидокислоты высушивалась и подвергалась термообработке в специально изготовленной кювете с подогревом, в токе аргона. ИК-спектры поглощения на различных стадиях термообработки приведены на рис. 1, *а—д*.

Как видно из рисунка, интенсивность полос поглощения валентных колебаний N—H у 3280 $см^{-1}$ и валентных колебаний O—H у 3450 $см^{-1}$ постепенно уменьшается; они совсем исчезают при температуре 200—250° С. Также при этой температуре исчезают полосы по-

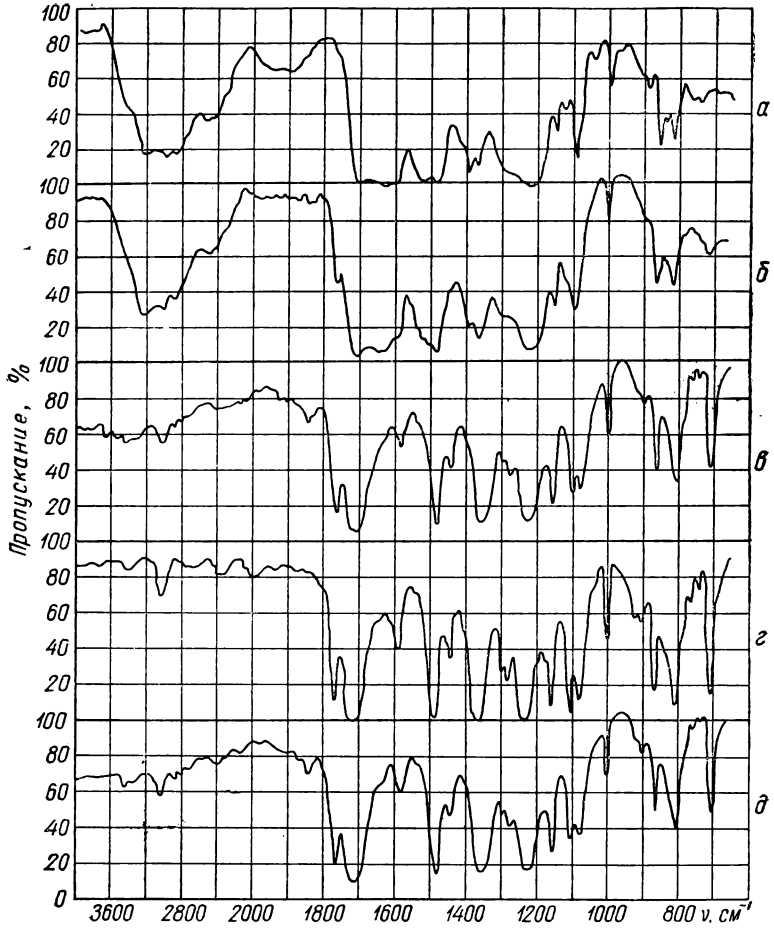
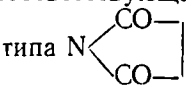



Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения полиамидокислоты на различных стадиях термообработки:
*а* — при комнатной температуре, *б* — при 150° С, *в* — при 250°, *г* — при 300°, *д* — при 400°.

глощения (рис. 1, *в*) у 1645 и 1550 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям C=O и деформационным колебаниям N—H амидной группы. Кривые зависимости оптических плотностей полос поглощения от температуры представлены на рис. 2, где на оси ординат отложена оптическая плотность по отношению к таковой у полосы поглощения при 1015 $см^{-1}$, взятой за внутренний эталон, а на оси абсцисс отложена

температура, при которой производилась термообработка полиимидной пленки. Из кривых видно, что оптические плотности полос поглощения у 3280, 1645, 1550 $см^{-1}$ уменьшаются почти вдвое уже при температуре 150° С, а при 200—250° приближаются к нулю. Параллельно с исчезновением ряда полос поглощения при увеличении температуры появляется полоса поглощения у 1780 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям С=О в пятичленном цикле типа  , интенсивность которой достигает максимума при 200—250°, а при увеличении температуры до 300° и выше начинает снижаться.

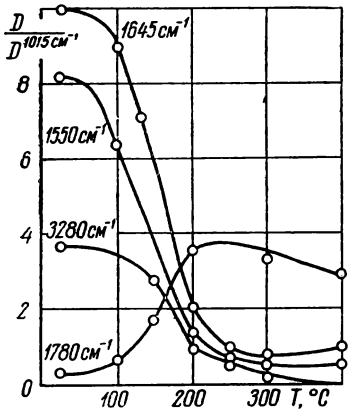
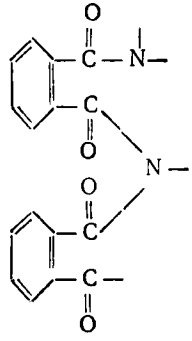


Рис. 2. Кривые зависимости оптических плотностей полос поглощения от температуры.

Исходя из этого можно предположить, что процесс имидизации в основном заканчивается уже при 200—250° С (см. рис. 1, *в*), т. е. амидные и гидроксильные группы замещаются на имидные. При изучении физико-механических свойств полиимида [3] было установлено, что при нагревании пленки до 200—250° С полимер получается не качественный, с низкой эластичностью и неудовлетворительными другими физико-механическими свойствами. Это явление, вероятно, можно объяснить образованием жестких внутримолекулярных имидных циклов. Однако дальнейшее нагревание полиимидной пленки до 300—400° С (рис. 1, *г*, *д*) приводит к новым превращениям, и свойства пленки резко улучшаются. Увеличивается ее эластичность, удлинение при разрыве увеличивается в 8—10 раз, улучшаются и другие физико-механические свойства. Это, очевидно, можно объяснить образованием межмолекулярных сшивок с разрывом пятичленных колец по следующей схеме:



Доказательством наличия таких сшивок является уменьшение интенсивности полосы поглощения у 1780 $см^{-1}$, соответствующей ва-

лентным колебаниям C=O в пятичленном цикле, и увеличение интенсивности вновь появившейся полосы поглощения у 1645 $см^{-1}$ (рис. 1, *д*). Также сильно увеличивается интенсивность полосы поглощения у 720 $см^{-1}$, (рис. 1, *г*, *д*), которая появляется после прогрева пленки от 150° С и выше. Полоса поглощения у 1015 $см^{-1}$, как уже упоминалось выше, была принята за внутренний эталон, так как интенсивность ее оставалась постоянной во всем температурном интервале.

Кроме того, в полиимидах, подвергнутых термообработке, А. Болдыревым были обнаружены в больших концентрациях стабильные N-радикалы.

Исследованный нами процесс превращения, происходящий как внутри-, так и межмолекулярно, вероятно, можно использовать для управления свойствами также других термостойких полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nishizaki, A. Fukami.— J. Chem. Soc. Japan, **67**, № 3, 474 (1964).
2. S. D. Bruck.— Polymer, **5**, № 9, 435 (1964).
3. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова.— ДАН СССР, **161**, № 3 (1965).

*А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, Н. Х. Файзи*

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЭПР И ИКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Свойства полимерных материалов, модифицированных привитой полимеризацией, зависят и от природы привитых цепей и от распределения их по объему материала, которое определяется условиями проведения этой полимеризации и конкретным механизмом процесса.

Кинетика и механизм привитой полимеризации изучены мало. Нами проводятся исследования этих процессов на высокоориентированных волокнах и пленках из различных полимеров [1—3].

В настоящем сообщении приведены результаты изучения процесса привитой полимеризации стирола на волокнах и пленках полипропилена. Для получения информации об участии свободных радикалов в процессе привитой полимеризации и о распределении привитого полимера по объему материала были использованы спектральные методы исследования — ЭПР и ИКС.

Полимеризация инициировалась ловушками—радикалами, образованными предварительным облучением полипропилена в вакууме γ-лучами $Co^{60}$.

Опыты проводились с высокоориентированными волокнами диаметром 20—35 *мк* и пленками толщиной 30 и 80 *мк*. Образцы материала обезгаживались [1—3], облучались (мощность дозы 300 *р/сек*) при комнатной температуре и давлении гелия $10^{-3}$ *мм* рт. ст., и через несколько часов после прекращения облучения, когда устанавливалась

приблизительно постоянная концентрация радикалов, образцы приводились в контакт с парами стирола, упругость которых составляла 5 *мм* рт. ст. во всех опытах.

В процессе привитой полимеризации измерялась концентрация радикалов в образце (ампула с образцом помещалась в резонатор прибора ЭПР-2 чувствительностью $10^{16}$ парамагнитных частиц на грамм) и скорость привитой полимеризации (на пружинных весах типа Мак-Бена с точностью взвешивания 0,01%). Количество привитого полимера выражено в процентах от веса исходного.

Образцы привитых волокон и пленок полипропилена исследовались методом ИКС. Инфракрасные спектры поглощения были получены на двухлучевом спектрофотометре UR-10. Для волокон использовалась методика прессования в KBr (полимер составлял 3% от веса KBr). Была использова-

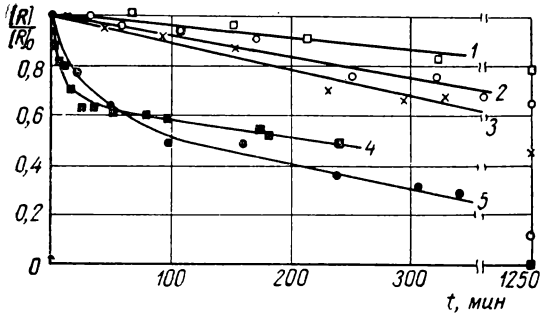



Рис. 1. Кинетика гибели радикалов полипропилена:
*1* — при 20° С, *2* — при 25°, *3* — при 30°, *5* — при 50°, *4* — в парах стирола, 30°.

на вакуумная пресс-форма с полезной площадью 1,7 $см^2$ и давлением 5 $т/см^2$. Для лучшей совместимости волокон с порошком KBr операция приготовления образца многократно повторялась до тех пор, пока спектр вещества не становился удовлетворительным.

Результаты измерения кинетики гибели радикалов в волокнах полипропилена в различных условиях представлены на рис. 1. Доза облучения 10 *Мрад*, измерения начинали через 5 *ч* после прекращения облучения, концентрация радикалов $[R]_0$ в волокне к этому моменту составляла $2 \cdot 10^{18}$ на грамм. При хранении волокон в вакууме концентрация радикалов медленно убывает во времени, скорость гибели их значительно выше (кривая *4*, рис. 1) и через сутки концентрация их падает ниже предела чувствительности прибора.

Форма сигнала ЭПР радикалов полипропилена в вакууме и в парах стирола изменяется различным образом (рис. 2). В присутствии паров стирола в спектре полипропилена появляется новая линия (вернее, уширяется линия полипропилена — рис. 2, *а*), идентифицировать которую не представляется возможным. Вероятно, появление ее связано с образованием растущих цепей полистирола. В контрольной ампуле (рис. 2, *б*) характер спектра во времени не изменяется.

Кинетические кривые процессов сорбции (рис. 3, кривая *1*), привитой полимеризации (рис. 4, кривая *1*) и гибели радикалов (рис. 1, кривая *4*) при температуре 30° С имеют одинаковый характер: с начального момента скорость процесса уменьшается, особенно в первые 15—20 *мин*.

ИК-спектры образцов привитого материала представлены на рис. 5. Отличия спектров привитых волокон от исходного обусловлены поглощением привитого полистирола (сильные полосы— 780 и 750 $см^{-1}$, сла-

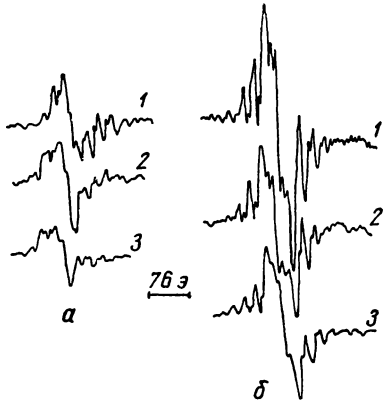



Рис. 2. Изменение во времени формы сигнала ЭПР радикалов полипропилена; доза — 10 *Мрад*:
*а*) в парах стирола: *1*—26 *мин*, *2*—170 *мин*, *3* — 240 *мин*; *б*) в вакууме: *1* — 10 *мин*, *2* — 66 *мин*, *3* — 1350 *мин*.

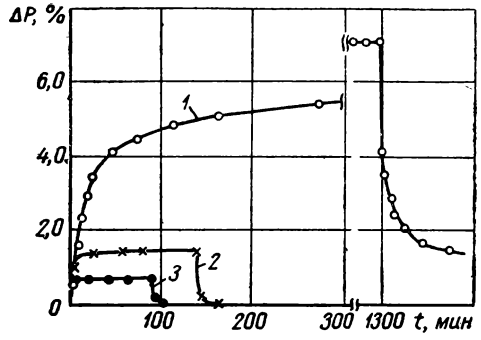



Рис. 3. Кривые сорбции стирола на полипропилене:
*1* — при 30° С, *2* — при 50°, *3* — при 80°.

бые — 1600 и 1500 $см^{-1}$). Полоса 996 $см^{-1}$, по которой обычно [4] оценивают кристаллическое состояние полипропилена, сохраняет свою интенсивность (относительно полосы 975 $см^{-1}$, выбранной в качестве

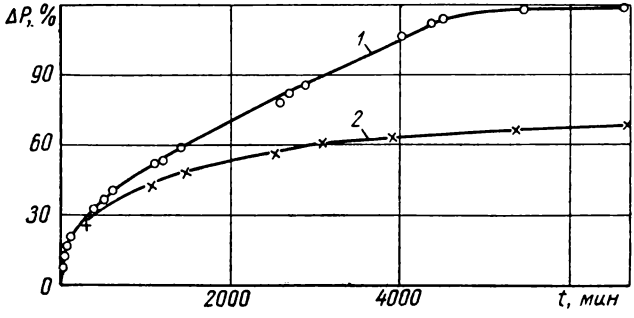



Рис. 4. Кинетические кривые прививки стирола на полипропилене, доза — 2,5 *Мрад*:
*1* — 30° С, *2* — 50°.

внутреннего стандарта). Следовательно, в наших условиях прививка стирола не влияет на кристалличность полипропилена. Повторение этих измерений на пленках привитого полипропилена подтвердило вывод о сохранении неизменной кристалличности привитого полипропилена.

Экспериментальные результаты позволяют сделать следующие заключения.

Скорость инициирования привитой полимеризации определяется диффузией мономера к радикалам волокна [1—3]. Радикалы инициируют рост цепей, которые обрываются, рекомбинируя с другими радикалами (полистирола и полипропилена). Высокоориентированные полимерные материалы структурно крайне неоднородны (от микропор до кристаллических образований) и, следовательно, имеют микрообласти с резко различными величинами коэффициента диффузии. Первоначально мономер проникает в аморфные области с наибольшим коэффициентом диффузии. Если учесть, что доля аморфного полипропилена в волокне ~ 30%, и принять, что концентрация радикалов одинакова по всему объему волокна, то, очевидно, уже в первые 20 *мин* процесс привитой полимеризации распространяется на весь объем волокна.

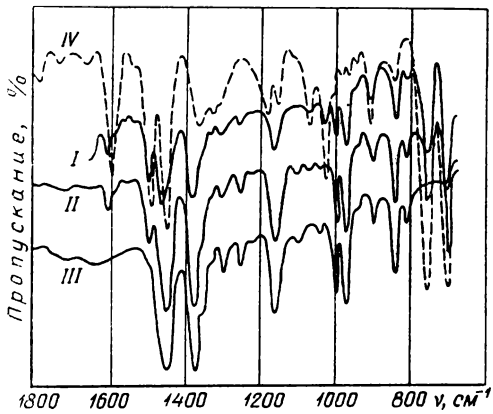



Рис. 5. Инфракрасные спектры полипропиленовых волокон:

спресованных с (I) 51,5% и (II) 19,5% привитого стирола; III — исходное волокно; IV — пленка полистирола толщиной 20 *мк*.

Дальнейшее протекание процесса определяется диффузией мономера к растущим радикалам, расположенным в областях с малым коэффициентом диффузии. При этом устанавливается градиент концентрации стирола по сечению волокна — от равновесной на поверхности до близкой к нулю в центре,— постепенно исчезающий с уменьшением концентрации радикалов.

Заметить наличие в образце обоих радикалов, исходных — полипропилена, и растущих — полистирола, было бы возможно, если б количества их были соизмеримы и значительны. Но из сказанного выше следует, что значительного количества растущих цепей полистирола не накапливается.

Сорбция стирола кристаллическими областями полипропилена практически исключена, и, как показано методом ИКС, привитой полимеризации нет в кристаллических областях. Однако радикалы полипропилена в среде стирола гибнут практически полностью. По данным работы [5], концентрация радикалов в кристаллическом полипропилене при 20° С на порядок больше, чем в аморфном. Вероятно, большая часть радикалов первоначально была расположена в кристаллических областях полипропилена, но, по мере гибели радикалов в аморфных областях в процессе привитой полимеризации, радикалы из кристаллических областей мигрировали [6] в аморфные, доступные стиролу, где приняли участие в процессе привитой полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1—3. А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова, Г. В. Ширяева, В. Л. Карпов.— ДАН СССР, 156, № 2, 372 (1964).

4. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн.— ДАН СССР, 115, 3, 552 (1957).

5. В. К. Милинчук. Канд. диссертация. ФХИ им. Карпова, Москва (1964)

6. V. Shinohara, D. Ballantine.— The Chemic. Phys., 11 (1962).

*Н. И. Гарбуз, М. Д. Балабаева, Р. Г. Жбанков*

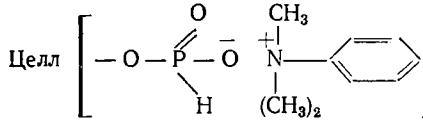
## ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ НОВЫХ ТИПОВ ФОСФОР- И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В данной работе проведено исследование методом ИК-спектроскопии фосфор- и металлсодержащих производных целлюлозы, обладающих негорючими, ионообменными и другими свойствами, с целью изучения особенностей строения этих продуктов.

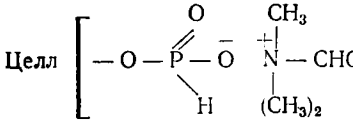
Синтез изученных соединений осуществлялся в проблемной лаборатории кафедры химических волокон Московского текстильного института под руководством проф. З. А. Роговина.

Регистрация спектров производилась на инфракрасном спектрофотометре $UR = 10$ в интервале 400—3800 $см^{-1}$. Для приготовления образцов к анализу использовались следующие методики: получение пленок путем прямого прессования с последующей пропиткой иммерсионными средами [1, 2] и запрессовка исследуемых соединений в KBr [3].

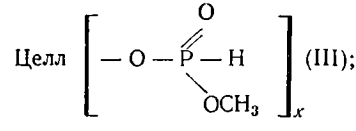
Нами изучались фосфиты и фосфаты целлюлозы, а также циклические эфиры следующего строения:



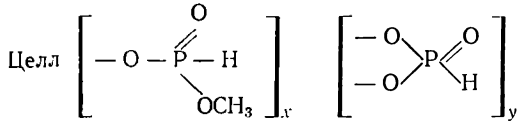

(I);



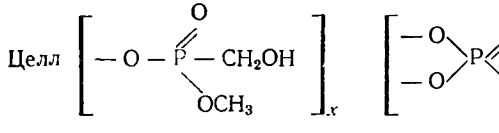

(II);



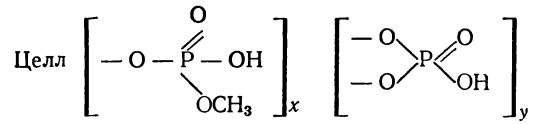

(III);



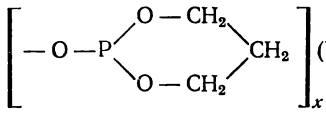

(IV);



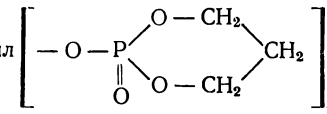

(V);



(VI);



(VII);



(VIII).

Исследованные эфиры целлюлозы были получены впервые и представляют принципиальный интерес с точки зрения синтеза ценных негорючих материалов на основе целлюлозы. Поэтому особое значение имела идентификация этих соединений и выявление их структурных различий.

Отличительным признаком строения фосфитов целлюлозы является наличие в их структуре Р—Н-групп. Идентификация этих групп химическими методами представляет значительную трудность, в то

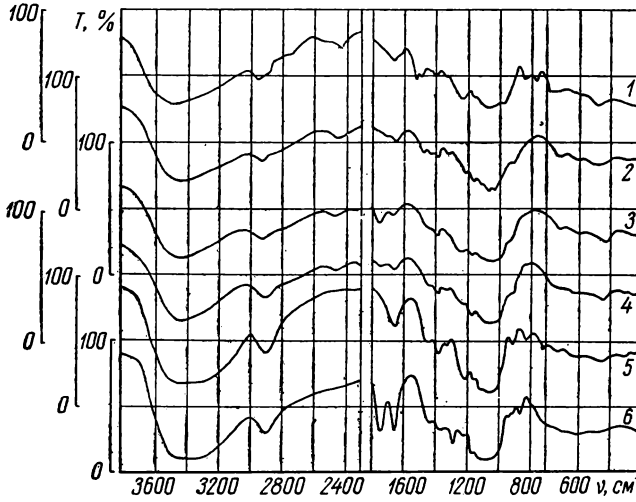



Рис. 1. Спектры эфиров целлюлозы:
фосфитов I (*1*), II (*2*), III (*3*), IV (*4*), фосфоната V(*5*) и фосфата VI (*6*).

время как метод ИК-спектроскопии позволяет определить их достаточно быстро и надежно. Как известно, валентные колебания Р—Н-связей проявляются в достаточно широком, но определенном интервале частот 2350—2440 $см^{-1}$ [4, 5]. Действительно, в спектрах изученных нами фосфитов целлюлозы (рис. 1, кривые *1*—*4*) наблюдается широкая полоса в этой области, в то время как в спектрах эфиров V и VI ее нет (рис. 1, кривые *5*, *6*).

Детальное рассмотрение спектров исследованных эфиров целлюлозы (рис. 2) позволило выявить особенности их строения. Так, сопоставление спектров фосфитов целлюлозы в области валентных коле-

баний P—H показывает, что положение максимума полосы изменяется от 2380 (эфир I) до 2440 $см^{-1}$ (эфиры III и IV). Одним из возможных объяснений различий частот валентных колебаний P—H-групп, наряду с влиянием окружения, является различие в степени их ассоциации [5].

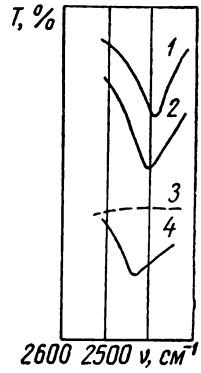
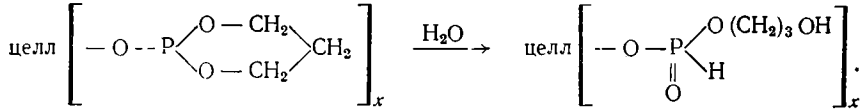


Рис. 2. Дифференциальные записи спектров фосфитов I (*1*), II (*2*), IV (*4*) и фосфата VI (*3*).

В спектрах рассматриваемых эфиров максимум полосы P=O-групп расположен в области частот этих групп, включенных в водородную связь (1200—1220 $см^{-1}$) [6]. Несколько повышенная частота валентных колебаний P=O-групп (1250 $см^{-1}$) в спектре эфира III свидетельствует об их более слабой ассоциации. Как мы только что указывали, для эфира III характерна также более высокая частота валентных колебаний P—H-групп. Следует предположить, что наличие метоксильной группы у атома фосфора по соседству с атомами кислорода и водорода препятствует включению P=O- и P—H-групп в водородную связь.

Основной целью идентификации эфиров VII и VIII было доказательство их циклического строения. Известно, что цикл, входящий в структуру данных эфиров, нестабилен и в присутствии влаги легко размыкается по схеме:




Как видно из рис. 3, в спектре эфира VII (кривая *2*) по сравнению со спектром исходной целлюлозы (кривая *1*) наблюдается ряд новых полос при 1250, 865, 780 и 725 $см^{-1}$, среди которых вызывает интерес полоса 865 $см^{-1}$. Она имеет место в спектре модельного соединения $(CH_3)_2N-P\begin{smallmatrix}O-CH_2\\O-CH_2\end{smallmatrix}CH_2$ и отсутствует в спектре близкого по структуре соединения $(CH_3)_2N-P\begin{smallmatrix}O-CH_2\\O-CH_2\end{smallmatrix}$. На основании этого следует допустить, что появление полосы 865 $см^{-1}$ обусловлено наличием в структуре эфира VII шестичленного фосфорсодержащего цикла. В спектре продукта гидролиза эфира VII (рис. 3, кривая *3*) полоса 865 $см^{-1}$ исчезает, что является дополнительным подтверждением правильного отнесения этой полосы. Присутствие сильной полосы при 1250 $см^{-1}$ в спектре эфира VII свидетельствует о частичном гидролизе этого эфира в процессе получения спектра. В спектре эфира VIII (рис. 3, кривая *4*), полученного окислением эфира VII, появляется полоса 830 $см^{-1}$ и одновременно исчезает полоса 865 $см^{-1}$. По-видимому, присоединение кислорода к этому фосфору вызывает смещение частоты колебания фосфорсодержащего цикла в длинноволновую область.

В данном сообщении рассматриваются особенности протекания реакций ионообмена целлюлозогидроксамовой кислоты, полученной различными методами, с катионами металлов. Эти впервые синтезированные продукты находят применение в качестве ионообменных тканей. Остатки гидроксамовой кислоты вводились в структуру целлюлозы двумя способами: обработкой гидроксиламином привитых сополимеров целлюлозы и эфиров целлюлозы. При получении, в частности, привитого сополимера целлюлозы с полиакрилнитрилом в спектре появляется полоса при 2240 $см^{-1}$, принадлежащая валентным колебаниям $C \equiv N$. В результате обработки исходного сополимера гидроксиламином уменьшается либо совсем исчезает полоса 2240 $см^{-1}$ (рис. 4), что свидетельствует о частичном или полном разрыве $C \equiv N$- связи. Наряду с этим наблюдается относительное увеличение поглощения в области 1660 $см^{-1}$ и появление выступа при 1580 $см^{-1}$ (рис. 5, *А*, кривые *1*, *2*). Аналогичные изменения в области 1500—1800 и 2200—2300 $см^{-1}$ наблюдаются и при обработке гидроксиламином цианэтилового эфира (рис. 5, *Б*, кривые *1*, *2*). Указанные изменения свидетельствуют об образовании целлюлозогидроксамовой кислоты [7].

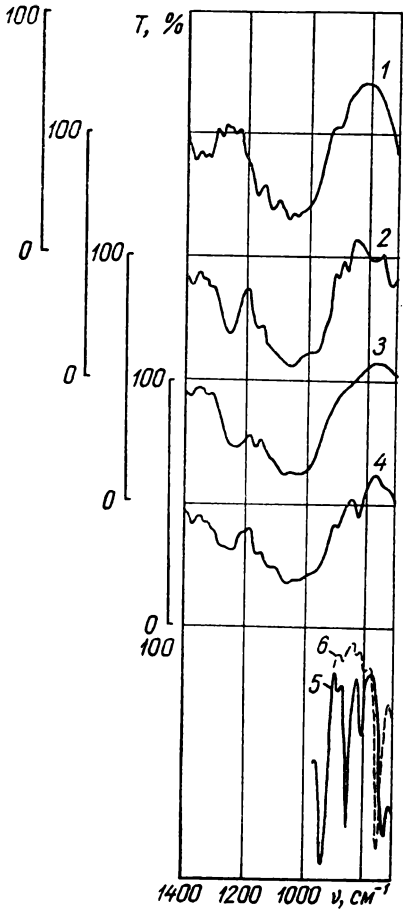
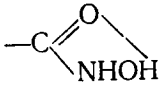



Рис. 3. Спектры исходной целлюлозы (*1*), эфира VII (*2*), продукта гидролиза эфира VII (*3*), эфира VIII (*4*) и модельных соединений $(CH_3)_2N{-}P\langle{}^{O-CH_2}_{O-CH_2}\rangle CH_2$ (5) и $(CH_3)_2N{-}P\langle{}^{O-CH_2}_{O-CH_2}|$ (6).

При обработке сополимера целлюлозы с полиакрилгидроксамовой кислотой катионом $Fe^{+++}$ механизм протекания ионообменной реакции подобен механизму таких же реакций у карбоновых кислот. Уменьшается интенсивность полосы при 1670 $см^{-1}$ и возрастает интенсивность полосы 1580 $см^{-1}$ (обработка катионом $Fe^{+++}$).

При обработке же катионом $Fe^{+++}$ целлюлозогидроксамовой кислоты, полученной из цианэтилового эфира целлюлозы и из привитого

сополимера, наблюдается сдвиг полосы 1660 $см^{-1}$ в длинноволновую область (рис. 5, *А*, *Б*). Одним из возможных объяснений сдвига частоты C=O может служить ослабление или разрыв водородной связи



в процессе ионообмена. Следует отметить различия в спектрах двух продуктов (рис. 5, *А* и *В*), имеющих сходное химическое

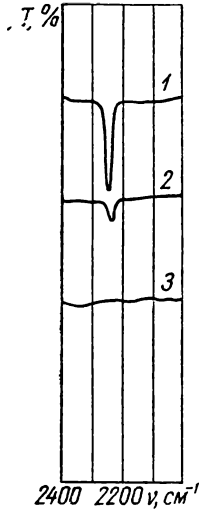



Рис. 4. Спектры поглощения сополимера целлюлозы и полиакрилнитрила до обработки (*1*) и после обработки гидроксиламином (*2*), (*3*).

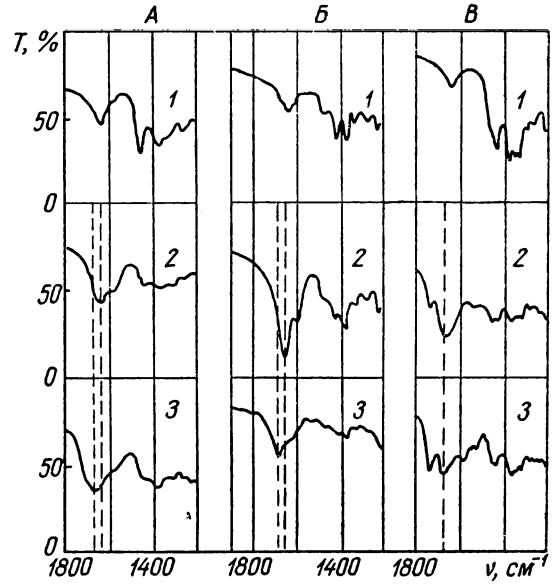



Рис. 5. Спектры поглощения:
*А* — сополимера целлюлозы с полиакрилнитрилом (*1*), ЦГК (*2*) и ЦГК, обработанной катионом $Fe^{+++}$ (*3*); *Б* — цианэтилового эфира целлюлозы (*1*), ЦГК (*2*) и ЦГК, обработанной катионом $Fe^{+++}$ (*3*); *В* — исходная целлюлоза (*1*), сополимер целлюлозы с полиакрилгидроксамовой кислотой (*2*), сополимер, обработанный катионом $Fe^{+++}$ (*3*).

строение, но полученных различными методами. Это, по-видимому, связано со структурными различиями рассматриваемых соединений — пространственным расположением остатков гидроксамовых кислот и т. п.

Таким образом, методы ИК-спектроскопии позволяют заметить особенности протекания ионообменных реакций, связанные со структурными различиями рассматриваемых соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Жбанков, Н. И. Ермоленко.— Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, 1 (1956).
2. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, Р. Марупов.— Высокомолек. соед., **11**, 1633 (1961).

3. R. T. O'Connor, E. F. Du Pre, E. R. McCall.— Anal. Chem., **29**, 988 (1957).
4. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., 1957.
5. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маянц.— Успехи химии, **7**, 30, 847 (1961).
6. Р. Г. Жбанков, Р. Марупов, У Мэй-янь, М. А. Тюганова, З. А. Роговин.— Высокомолек. соед., **5**, 9, 1292 (1963).
7. Sakai Takenshi.— Annual Rept. Fac. Pharmacy Kazanava Univ., **10**, 1, 3 (1960).

Институт физики АН БССР,
Минск

*А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина*

## АБСОРБЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТРАЦЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Уже в первых работах по исследованию продуктов полимеризации стирола с добавками антрацена было установлено, что в процессе полимеризации антрацен не остается неизменным, а частично превращается в соединения, поглощающие и флуоресцирующие в более длинноволновой области и являющиеся, по-видимому, продуктами замещения атомов водорода в *мезо*-положениях антраценового ядра на стирольные или полистирольные радикалы [1, 2]. Позднее было обнаружено, что как незамещенный антрацен [3, 4], так и многие его производные [5—7] в условиях полимеризации способны реагировать со стиролом также по типу реакции диенового синтеза. Продукт присоединения молекулы стирола к молекуле антрацена был выделен в чистом виде и идентифицирован [3] *.

Возможности для взаимодействия с мономерами возрастают, если антраценовое соединение имеет винильную группу. В результате абсорбционных и люминесцентных исследований продуктов полимеризации стирольных растворов 9-винилантрацена (9-ВА), 1-винилантрацена (1-ВА), 2-винилантрацена (2-ВА) и 2-винил-9,10-дифенилантрацена (ВДФА) были установлены [3,5—8] следующие направления взаимодействия этих соединений со стиролом: 1) присоединение молекулы стирола или полистирольных радикалов к *мезо*-положению антраценового ядра; 2) присоединение одной или нескольких молекул стирола в винильной группе винилантраценов с образованием низкомолекулярных продуктов; 3) присоединение полистирольных радикалов в винильной группе винилантраценов (сополимеризация); 4) замещение атомов водорода в *мезо*-положениях антраценового ядра на стирольные или полистирольные радикалы.

Протекание реакции 1 приводит к уменьшению молярной концентрации антраценовых соединений в продуктах полимеризации до 50—55% к исходному в случае 9-ВА и до 20—25% в случае 1-ВА и 2-ВА.

* Нами были выделены также продукты присоединения стирола к 9-метилантрацену (т. пл. 150—151, 5°) и к 9-бромантрацену (т. пл. 148, 5—149, 5°).

ВДФА по этому направлению не реагирует. Взаимодействие 2-ВА и ВДФА со стиролом за счет винильной группы идет в основном по направлению 3, и практически все количество антраценовых соединений, не прореагировавших по направлению 1, входит в состав высокомолекулярных продуктов. В случае 9-ВА молярное содержание антраценовых в высокомолекулярной части продукта полимеризации составляет лишь 5% к исходному, а в случае 1-ВА — около 10%. По направлению 4 реагирует только 1-ВА, с которым эта реакция протекает настолько легко, что в полностью заполимеризованных образцах 1,9,10-замещенные антрацена составляют основную часть антраценовых соединений, содержащихся в продуктах полимеризации. Взаимодействие одних и тех же молекул 2-ВА по направлениям как 1, так и 3 приводит к тому, что при исходной концентрации его в стироле свыше 0,1% (весового) после полимеризации образуется нерастворимый и неплавкий сшитый полимер.

В целях выяснения закономерностей поведения производных антрацена (в первую очередь, влияния структурных факторов на реакцию диенового синтеза) при полимеризации их растворов в других мономерах нами изучались продукты термической полимеризации метилметакрилата, содержащего добавки различных антраценовых соединений. Полимеризация осуществлялась нагреванием запаянных стеклянных ампул с растворами в термостате при заданном режиме. При необходимости исключения влияния кислорода на ход реакции растворы обезгаживались откачкой их (после замораживания) в вакууме ($\sim 10^{-2}$ *мм* рт. ст.). Концентрация антраценовых соединений в продукте полимеризации определялась по уменьшению поглощения в области длинноволновой антраценовой полосы [5]. Продукты диенового синтеза не мешают такому определению, так как поглощают в более коротковолновой области. Изменение содержания антраценовых соединений в результате полимеризации их метилметакрилатных растворов показано в таблице; для сравнения приведены также результаты, полученные при полимеризации стирольных растворов [7].

Как видно из таблицы, полимеризация обезгаженных метил-метакрилатных растворов производных антрацена, так же как и полимеризация стирольных растворов, приводит во многих случаях к сильному уменьшению концентрации антраценовых соединений. Сопоставление данных для метилметакрилатных и стирольных растворов показывает, что закономерности во влиянии различных заместителей на относительную степень уменьшения содержания производных антрацена имеют одинаковый характер. Чрезвычайно сильное активирующее влияние оказывает введение в *мезо*-положение антраценового ядра метильной группы. Если содержание антрацена при полимеризации его метилметакрилатных растворов снижается до 21% от исходного, то содержание 9-метилантрацена уменьшается до 1%, 9, 10-диметилантрацена — до 0,5%. Сильное уменьшение концентрации антраценовых (в 10—20 раз) наблюдается также при полимеризации мезогалогенпроизводных антрацена. В то же время практически совершенно не реагируют с метилметакрилатом по типу реакции диенового

| Вещество | Содержание его в продуктах полимеризации (в % к исходному) ** | | Вещество | Содержание его в продуктах полимеризации (в % к исходному) ** | |
|---|---|---|---|---|---|
| | в полиметилметакрилате | в полистироле | | в полиметилметакрилате | в полистироле |
| Антрацен (А) . . . | 21 | 28 | 9-(α-Оксиэтил)-А . . . | 22 | 31 |
| Антрацен * . . . . | 83 | — | 2-(α-Оксиэтил)-А . . . | 26 | 30 |
| 9-Метил-А . . . . | 1 | 2 | 9-Ацетил-А . . . . . | 80 | 42 |
| 9-Этил-А . . . . . | 22 | 14 | 1-Ацетил-А . . . . . | 12 | 5 |
| 9-Этил-А * . . . . | 82 | 25 | 2-Ацетил-А . . . . . | 20 | 3 |
| 9-*н*-Пропил-А . . . | 46 | 31 | 9-Бензоил-А . . . . . | 101 | 96 |
| 9-*н*-Пропил-А * . . | 90 | 43 | 9-Метокси-А . . . . . | 72 | 48 |
| | | | 9-Ацетокси-А . . . . | 63 | 39 |
| 2-Метил-А . . . . | 52 | 38 | 9-Бензоиламино-А . . | 15 | 18 |
| 2,3-Диметил-А . . . | 48 | 45 | 9-Диацетиламино-А . . | 105 | 87 |
| 9,10-Диметил-А . . | 0,5 | 1 | 9,10-Диацетокси-А . . | 83 | 20 |
| 9,10-Диэтил-А . . | 17 | 7 | 9-Нитро-А . . . . . | 63 | 8 |
| | | | 9-Бром-А . . . . . | 6 | 8 |
| 9,10-Диэтил-А * . . | 76 | 14 | 9,10-Дибром-А . . . | 10 | 12 |
| 9,10-Ди-*н*-Пропил-А . . . . . | 39 | 28 | 9,10-Дихлор-А . . . | 11 | 19 |
| 9,10-Ди-*н*-Пропил-А * . . . . | 97 | 50 | 9-Фенил-А . . . . . | 98 | 94 |
| 9,10-Диаллил-А . . | 12 | 6 | 9-(*п*-Бромфенил)-А . . | 100 | 94 |
| 9-Винил-А . . . . | 40 | 50 | 9,10-Дифенил-А . . . | 97 | 105 |
| 2-Винил-А . . . . | 31 | 26 | 9,10-Ди (*п*-Бромфенил)-А . . . . . | 107 | 98 |
| 2-Винил-А * . . . | 78 | — | 9,10-Ди (*п*-Анизил)-А | 71 | 82 |

* Образцы получены из растворов, насыщенных кислородом воздуха.

** Метилметакрилатные образцы получены термической полимеризацией при 120° (48 *ч*), полистирольные — при 150° (48 *ч*). Исходная концентрация антраценовых соединений 2 вес. %, кроме образцов с 2-винил-, 9-бензоил-, 9-ацетокси-, 9, 10-диацетокси-, 9-бензоил-антраценами, полученных полимеризацией 1%-ных растворов. Все растворы, кроме отмеченных двумя звездочками, перед полимеризацией обезгажены откачкой в вакууме.

синтеза мезоарилпроизводные антрацена. Аналогичные закономерности наблюдаются также при реакции производных антрацена с малеиновым ангидридом [9] и их фотохимическом окислении [10]. Как видно, во всех этих случаях относительные скорости реакций определяются, главным образом, строением антраценовых соединений, а не диенофильной компоненты.

Интересен тот факт, что в необезгаженных растворах метилметакрилата реакция диенового синтеза почти совершенно подавляется и концентрация антраценовых соединений в процессе полимеризации изменяется незначительно. При этом, в одних и тех же условиях (см. таблицу), необезгаженные растворы полимеризуются в твердый полимер, а обескислороженные растворы соединений, концентрация которых сильно уменьшается при полимеризации, дают мягкий, легко деформируемый продукт или даже вязкую массу. Чистый метилметакрилат в этих условиях полимеризуется в твердый продукт как без удаления из него кислорода, так и при предварительном обезгаживании. Эти факты указывают, что производные, способные реагировать с метилмета-

крилатом по типу диенового синтеза, тормозят реакцию полимеризации, дезактивируя метилметакрилатные радикалы. Если же в растворе присутствует кислород, то он, по-видимому, реагирует с метилмета-

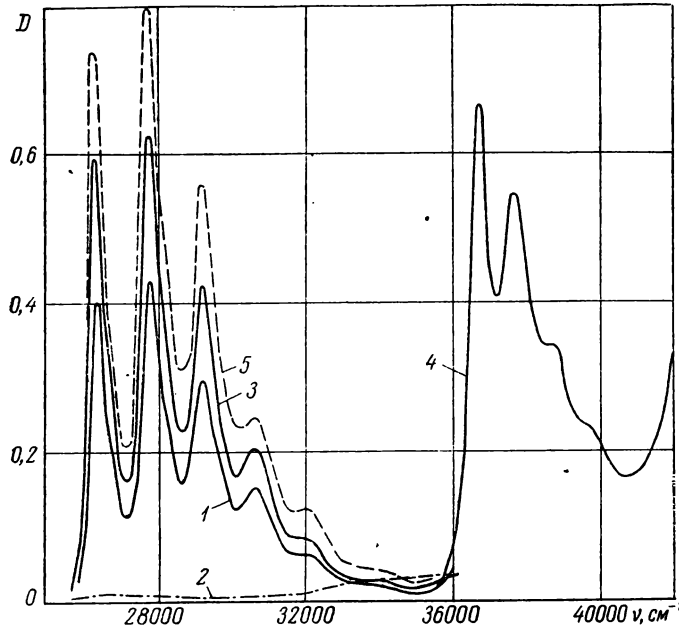



Рис. 1. Спектры поглощения продуктов полимеризации растворов антрацена в метилметакрилате:

*1* — продукт полимеризации (120°, 172 *ч*) раствора с концентрацией антрацена 5 вес.%, рассчитанная концентрация ($C_р$) $10^{-4}$ *М*; *2* — переосажденный полимер, $C_р 10^{-2}$ *М*; *3* — продукт присоединения метилметакрилата к антрацену после нагревания при 270—300° (12 *мин*), $C_р$ $10^{-4}$ *М*; *4* — продукт присоединения метилметакрилата к антрацену в этаноле, концентрация $5 \cdot 10^{-4}$*М*; *5* — антрацен, концентрация $10^{-4}$ *М*.

В *1—3* и *5* растворитель — бензол. Толщина слоя 1 *см*.

крилатными радикалами с образованием соединений, способных инициировать полимеризацию, но не способных вступать во взаимодействие с антраценовыми соединениями.

Изменение спектров поглощения в результате полимеризации иллюстрируется рис. 1, где отражены данные исследования продуктов полимеризации метилметакрилатных растворов антрацена. Отсутствие в спектре характерной для антраценовых соединений полосы поглощения в переосажденном полимере * указывает, что антрацен при полимеризации метилметакрилата с полимерными цепями не связывается.

Из растворов после переосаждения и отделения полимера многократной кристаллизацией были выделены антрацен и более раствори-

* Полимер переосаждался из бензольных растворов метиловым спиртом.

мый в спирте и петролейном эфире продукт, который после хроматографирования на окиси алюминия был получен в виде прозрачных нефлуоресцирующих кристаллов с т. пл. 70—72°. Определение молекулярного веса по Расту в камфоре дало величину 276, что́ хорошо

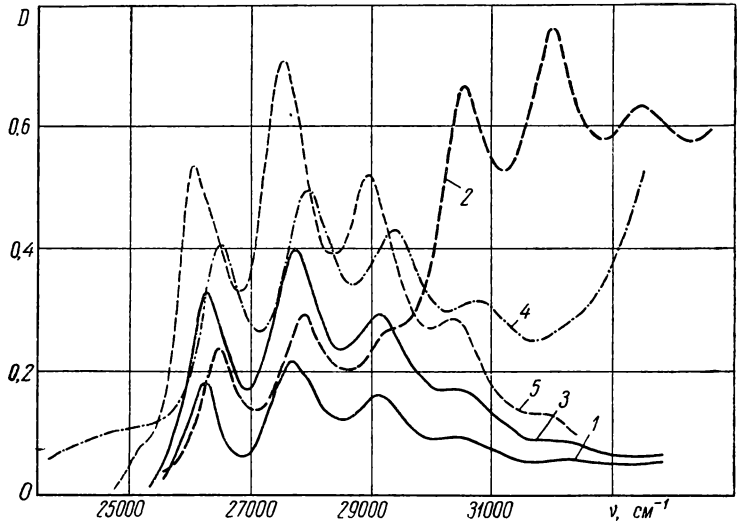
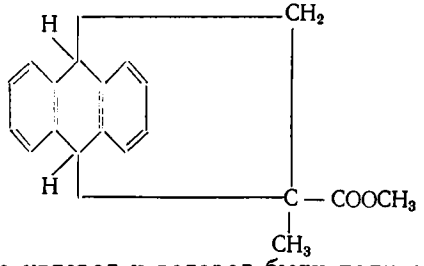



Рис. 2. Спектры поглощения продуктов полимеризации растворов 2-винилантрацена в метилметакрилате:

Полимеризация обескислороженных растворов: *1* — переосажденный полимер в бензоле, $C_p$ 1,1 · $10^{-4}$ *M*; *2* — этанольный экстракт остатка от упаривания раствора после отделения переосажденного полимера, $C_p$ 9,2 · $10^{-4}$ *M*. Полимеризация необескислороженных растворов: *3* — переосажденный полимер в бензоле, $C_p$ $10^{-4}$ *M*; *4* — этанольный экстракт остатка от упаривания раствора после отделения переосажденного полимера, $C_p$ 9 · $10^{-4}$ *M*; *5* — 2-винилантрацен в бензоле, концентрация $10^{-4}$*M*.

согласуется с молекулярным весом продукта присоединения одной молекулы метилметакрилата к одной молекуле антрацена (278):




При анализе на углерод и водород были получены следующие результаты:

Найдено %: C 81,54; 81,65; H 6,53; 6,63.

$C_{19}H_{18}O_2$. Вычислено, %: C 81,99; H 6,52.

Спектр поглощения выделенного вещества сильно смещен относительно спектра поглощения антрацена в коротковолновую сторону (см. рис. 1) и аналогичен спектру аддукта антрацена со стиролом [3]. Продукт присоединения метилметакрилата к антрацену при нагревании выше 260° разлагается с выделением антрацена. После нагревания заплавленного капилляра с навеской аддукта при 270—300° в течение 12 *мин* образовался антрацен в количестве 81% от теоретического, что́ было определено по интенсивности появившейся в резуль-

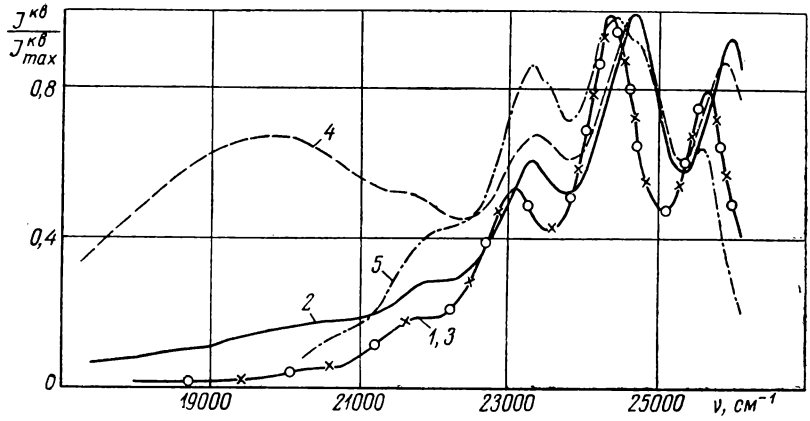



Рис. 3. Спектры флуоресценции продуктов полимеризации растворов 2-винилантрацена в метилметакрилате.

Полимеризация обескислороженных растворов: *1* — переосажденный полимер в бензоле; *2* — этанольный экстракт остатка от упаривания раствора после отделения переосажденного полимера. Полимеризация необескислороженных растворов: *3* — переосажденный полимер в бензоле; *4* — этанольный экстракт остатка от упаривания раствора после отделения переосажденного полимера; *5* — 2-винилантрацен в этаноле.

тате нагревания новой полосы поглощения, совпадающей по своему положению и виду с длинноволновой полосой поглощения антрацена (рис. 1).

Полимеризация метилметакрилатных растворов винилантраценов, так же как и полимеризация стирольных растворов, приводит к насыщению винильной группы, о чем свидетельствует сходство спектров поглощения и флуоресценции получающихся продуктов с соответствующими алкилпроизводными антрацена (см., например, рисунки 2 и 3). Однако, в отличие от стирола, взаимодействие 2-винилантрацена с метилметакрилатом не дает сшитого полимера даже при концентрации 2-ВА 1%. 2-ВА и в этом случае сополимеризуется со стиролом с образованием высокомолекулярных продуктов, но, по-видимому, присоединение полиметилметакрилатных радикалов к *мезо*-связям антраценового ядра более затруднено, чем полистирольных, и сшивания цепей не происходит. Следует отметить, что в спектре поглощения низкомолекулярных продуктов полимеризации обескислороженных растворов неожиданно обнаружена структурная полоса в области поглощения производных нафталина (рис. 2). Не исключено, что в этом случае дей-

ствительно образуются соединения, содержащие нафталиновые ядра, например в результате присоединения метилметакрилата к боковому кольцу антраценового ядра или к винильной группе 2-ВА и углеродному атому в положении 1 (или 3) антраценового ядра. В спектрах продуктов полимеризации необескислороженных растворов этой полосы нет, но имеются полосы поглощения и флуоресценции (рисунки 2 и 3), смещенные в сторону меньших частот относительно соответствующих спектров 2-замещенных антрацена. Их появление, по-видимому, связано с образованием каких-то кислородсодержащих производных антрацена.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Krenz. — Trans. Farad. Soc., **51**, 172 (1955).
2. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. М. Котон.— ЖФХ, **31**, 1532 (1957).
3. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина.— Высокомолек. соед., **5**, 79 (1963).
4. Е. А. Андрееещев, Е. Е. Бароии, Е. С. Викторова, К. А. Ковырзина, И. М. Розман, В. М. Шония.— Высокомолек. соед., **5**, 1482 (1963).
5. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина.— Высокомолек. соед., **3**, 570 (1961).
6. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина.— Высокомолек. соед. (сб. «Карбоцепные соединения»), **4**, 170 (1963).
7. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина.— Высокомолек. соед. (сб. «Карбоцепные соединения»), **4**, 179 (1963).
8. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина.— Высокомолек.. соед., **7**, 175 (1965).
9. А. С. Опищенко. Диеновый синтез. Изд-во АН СССР, М., 1963.
10. Т. М. Вембер, Л. А. Киянская, А. С. Черкасов.— ЖОХ, **33**, 2342 (1963).

Государственный оптический
институт, Ленинград

*В. И. Дакин. В. Л. Карпов*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РАДИОЛИЗА БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

В настоящее время большое практическое значение приобрело радиационно-химическое модифицирование полимеров в присутствии низкомолекулярных добавок. Для модифицирования, в частности, применяются сенсибилизаторы сшивания полимеров, среди которых наиболее эффективны полифункциональные мономеры (ПФМ), преимущественно сложные эфиры аллилового спирта. В данном сообщении приводятся результаты исследования методом ЭПР некоторых полимеров, облученных в присутствии сенсибилизаторов радиационного сшивания.

Пространственная сетка полимера, радиационно модифицируемого при сенсибилизаторе сшивания, образуется в результате первичного акта радиолиза и вторичных реакций химически активных частиц, в том числе и радикалов, в облучаемой системе. Поэтому было важно изучить прежде всего характер активных частиц, которые образуются

при радиолизе чистых ПФМ, используемых в качестве сенсибилизаторов сшивания.

Облучение твердых ПФМ, а также их композиций с полимерами, проводилось быстрыми электронами с энергией 1,8 *Мэв* в вакуумированных ампулах из стекла «Луч». Мощность дозы составляла 3 *Мрад/мин*. Спектры ЭПР записывались непосредственно в процессе облучения, а также после прекращения его, на спектрометре, аналогичном описанному в [1]. Были изучены парамагнитные частицы, образующиеся при облучении некоторых ПФМ следующих групп:

1) аллильные производные — триаллиловый эфир циануровой кислоты (ТАЦ), *NN*-диаллилмеламин (ДАМ), триаллиловый эфир фосфорной кислоты (ТАФ), диаллиловый эфир себациновой кислоты (ДАС), аллиловый эфир винилуксусной кислоты (АВА);

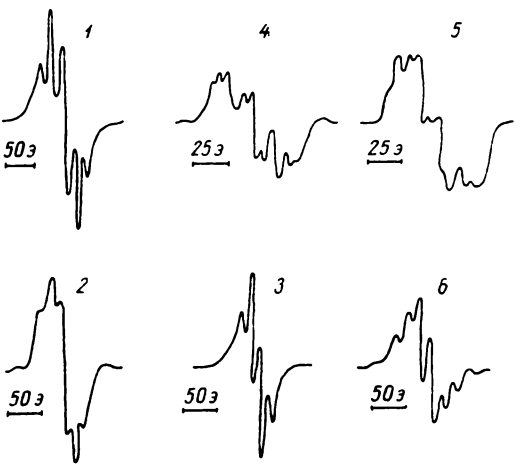



Рис. 1. Спектры ЭПР облученных производных аллилового спирта:

*1* — ТАЦ, ТАФ, ДАС, АВА при 100° К (100° К); *2* — ДАМ при 100° К (100° К); *3* — ТАФ, прогрет до 180° К (100° К); АВА, прогрет до 180° К (180° К); ДАМ при 300° К (300° К); *4* — ДАС, прогрет до 240° К (100° К); *5* — ТАЦ, прогрет до 230° К (100° К); *6* — ТАЦ, прогревался 2 *ч* при 273° К (100° К).

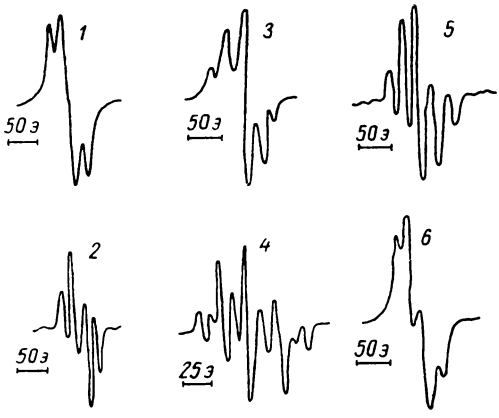
2) аллильно-винильные производные — аллиловый эфир акриловой кислоты (АА), аллиловый эфир метакриловой кислоты (АМА), аллиловый эфир кротоновой кислоты (АК). Для сравнения с АМА был записан спектр ЭПР облученного диметакрилового эфира этиленгликоля (ДМЭГ).

На рис. 1 приведены спектры ПФМ первой группы, облученных при 100° К дозами в 20—30 *Мрад*, а также подвергнутых после облучения прогреву до указанных температур (цифры в скобке здесь и на следующих рисунках обозначают температуру, при которой записан спектр).

Все изученные соединения дают при облучении при 100° К пятилинейный спектр, который можно приписать аллильному радикалу $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$ на основании анализа СТС и ширины спектра [2]. При более высоких температурах пятилинейный спектр переходит либо в четырехлинейный (ТАФ, АВА, ДАМ], либо в спектр с числом линий СТС $> 5$, представляющий собой, по-видимому, сумму четырех- и шестилинейного спектров — в случае ДАС, или сумму четырех- и семилинейного спектров — в случае ТАЦ. После достаточно длительного выдерживания при 273° К спектр облученного ТАЦ переходит в семилинейный.

Можно предположить, что четырехлинейный спектр наблюдается вследствие накопления при размораживании образцов аллильного радикала R—O—CH—CH=$CH_2$, где R — остальная часть молекулы ПФМ.

Этот радикал может образовываться после присоединения (полимеризации) ПФМ к некоторому инициирующему радикалу с последующей передачей цепи через мономер («деградационная» передача цепи).




На рис. 2 показаны спектры облученных аллильно-винильных мономеров при дозах 10—20 *Мрад*, а также прогретых после облучения образцов.

Рис. 2. Спектры ЭПР облученных сложных эфиров аллилового спирта и ненасыщенных кислот:
*1* — АА при 100° К (100° К); *2* — АА, прогрет до 180° К (100° К); *3* — АМА при 100° К (100° К); *4* — АМА, прогрет до 200° К (100° К); *5* — ДМЭГ при 100° К (100° К); *6* — АК при 100° К (100° К).

По-видимому, при 100° К спектр облученного АА, состоящий из трех линий, можно приписать радикалу

$$CH_2=CH-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C=CH_2.$$

Пятилинейный спектр облученного АМА дает радикал

$$CH_2=CH-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{CH_2}{\|}}{C}=CH_2;$$

аналогичный пятилинейный спектр дает ДМЭГ.

При облучении АК наблюдается четырехлинейный спектр радикала

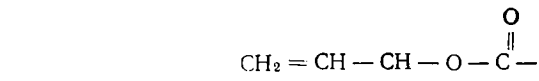
$$CH_2=CH-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-CH_2.$$

Следовательно, при низкотемпературном радиолизе изученных аллильно-винильных мономеров происходит отщепление водорода от винильной группы.

Изменение вида спектра облученного АА при размораживании, как можно предполагать, происходит вследствие вторичных реакций (перенос свободной валентности, присоединение к двойным связям) первоначально образованного радикала с накоплением радикалов типа

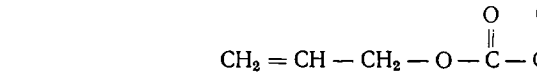
$$CH_2=CH-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH-CH_2-R$$

или



Четырехлинейный спектр непосредственно наблюдается при облучении АА при 170° К.

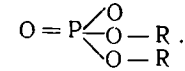
Характерный переход пятилинейного спектра облученного АМА в девятилинейный при повышении температуры можно объяснить образованием продуктов присоединения АМА по метакрильной группе к реакционноспособным радикалам, имеющимся в системе:



Этот радикал сразу образуется при облучении АМА при 190° К.

У АК при повышении температуры сохраняется низкотемпературный четырехлинейный спектр и только улучшается разрешение.

Таким образом, радиолиз чистых ПФМ, по-видимому, состоит из следующих стадий. Поглощенная энергия излучения вызывает отрыв аллильной группы ($CH_2$=CH—$CH_2$) в аллильных ПФМ и отрыв атома водорода от винильной группы в аллильно-винильных ПФМ. Аллильные и винильные радикалы могут рекомбинировать, участвовать в передаче свободной валентности и, с меньшей вероятностью, присоединяться к двойным связям нерадиолизованного ПФМ. Более реакционноспособными в реакции присоединения к двойной связи ПФМ могут быть другие радикальные фрагменты, которые образуются после первичного акта радиолиза, например, радикал — остаток фосфорной кислоты при радиолизе ТАФ



Следует отметить, что винильный радикал может выполнять двойную функцию: как передатчик свободной валентности и,— после акта передачи,— непосредственно как мономер, присоединяющийся к образовавшейся свободной валентности.

В качестве объектов исследования радиолиза композиций полимеров и ПФМ нами были выбраны, прежде всего, системы, для которых совместимость компонентов была показана механическими, термодинамическими и другими методами, причем эти системы характеризуются интенсивным процессом сшивания при облучении.

Примерами таких бинарных систем являются: поливинилхлорид (ПВХ) + ТАЦ, ПВХ + ДАС [3, 4]; полиизобутилен (ПИБ)+ АМА, ПИБ + АА [5]; полипропилен (ПП) + АМА [6].

Были также исследованы облученные системы ПВХ + АМА, ПВХ + ТАФ, относительно которых нет литературных данных.

На рис. 3, *1* приведен спектр композиции ПВХ + ТАЦ, облученной дозой ~ 30 *Мрад* при 100° К. Аналогичный спектр получен при облучении той же композиции при 300° К, а также при облучении

ПВХ + ДАС в интервале 100—260° К. Наблюдаемый спектр, по-видимому, следует приписать радикалу R—O—CH—CH=$CH_2$, который может образоваться при одновременном отрыве атома водорода от аллильной группы и атома хлора от макромолекулы ПВХ (с выделением HCl). Очевидно, что в таком случае создаются благоприятные условия для рекомбинации радикала ПФМ и макрорадикала ПФХ. При $T° \geqslant 100°$ К не исключена реакция полимеризации ПФМ с переносом цепи через аллильную группу. Облучение композиции ПВХ + АМА (рис. 3, *2* и *3*) дозами 20—30 *Мрад* приводит при 100° К к образованию метакрильного радикала, в то время как при 300° К возможно образование аллильного радикала (выделен на рисунке из суммарного спектра пунктиром), в результате полимеризации АМА по аллильной группе с «деградационной» передачей цепи.

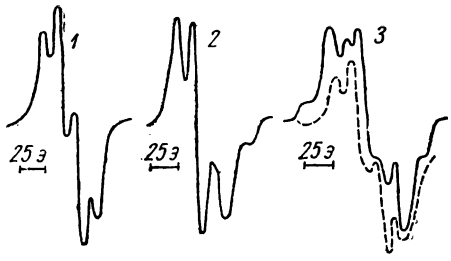



Рис. 3. Спектры ЭПР облученных композиций ПВХ и ПФМ:
*1* — ПВХ + ТАЦ (15 вес.%) при 100° К (100°К) и при 300° К (300° К); ПВХ + ДАС (15 вес.%) при 100° — 260° К; *2* — ПВХ + АМА (~30 вес. %) при 100 °К (100° К); *3* — ПВХ + +АМА(~30 вес.%) при 300° К (300° К).

В системах ПИБ+АМА и ПИБ + АА (рис. 4, *1* и *2*) в процессе облучения дозами порядка 10—20 *Мрад* даже при 100° К наблюдается присоединение ПФМ по метакрильной (акрильной) группе, вероятно к макрорадикалу, что́ отражается в спектре в виде дополнительного расщепления СТС. Можно предполагать, что при низких температурах эта реакция состоит из двух взаимосвязанных стадий: 1) отрыв атома водорода от макромолекулы метакрильным (акрильным) радикалом и 2) присоединение ПФМ по винильной группе к образовавшемуся по первой стадии макрорадикалу. При размораживании образцов, в частности системы ПИБ+ + АМА, наблюдается хорошо разрешенный спектр радикального продукта присоединения ПФМ, на который накладывается дублет от макрорадикала ПИБ (рис. 4, *3*), а при размораживании композиции ПИБ + АА остается триплет (рис. 4, *4*).

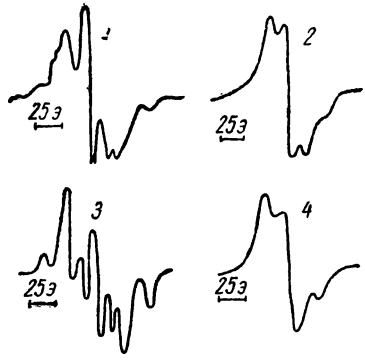



Рис. 4. Спектры ЭПР облученных композиций ПИБ, ПП и ПФМ:
*1* — ПИБ + АМА (15 вес.%) при 100 К (100° К); *2* — ПИБ + АА (~20 вес.%) при 100°К (100° К); *3* — ПИБ + АМА (15 вес.%), прогрет до 240° К (100° К); *4* — ПИБ + АА(~20 вес.%), прогрет до 190° К (190°К).

В облученной при 100° К композиции ПП + АМА, как и в системе ПИБ + АМА, но в меньшей степени, происходит присоединение АМА к макрорадикалам по метакрильной группе.

Облучение полимеров в присутствии ПФМ приводит к изменению концентрации макрорадикалов по сравнению с чистыми полимерами, облучаемыми в тех же условиях. Подобное изменение наблюдается, например, в результате пост-реакции в системе ПИБ + АМА (15 вес.%), облученной дозой 30 *Мрад* (рис. 5). Такой реакцией, по-видимому, является передача свободной валентности радикалом ПФМ на полимер, что приводит при температурах, близких к температуре стеклования ПИБ, к увеличению концентрации макрорадикалов по сравнению с чистым ПИБ.

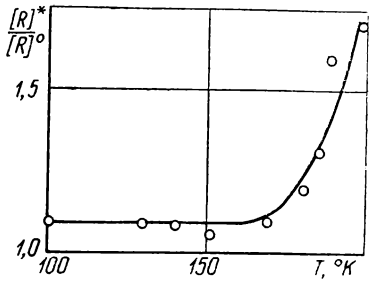



Рис. 5. Зависимость относительной концентрации радикалов ПИБ в облученной системе ПИБ + АМА (15 вес.%) от температуры.
[R]*/[R]° — отношение концентраций макрорадикалов ПИБ в образцах с добавкой АМА и без нее.

Увеличение концентрации макрорадикалов наблюдается также непосредственно в процессе облучения композиций, если макрорадикалы могут стабилизироваться при температуре облучения (рис. 6).

На основании полученных данных можно предположить следующий механизм радиационного сшивания полимеров с помощью ПФМ типа сложных эфиров аллилового спирта.

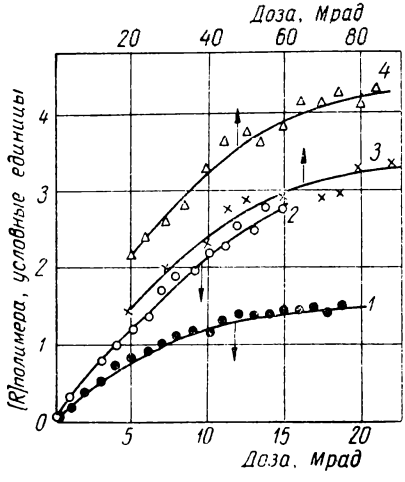



Рис. 6. Накопление макрорадикалов в ПВХ, ПП и их композициях с ПФМ в зависимости от дозы:
*1* — ПВХ; *2* — ПВХ + ТАФ (15 вес.%); *3* — ПП; *4* — ПП + АМА (~20 вес.%).

Энергия излучения, как непосредственно поглощенная ПМФ, так и переданная к ПФМ от полимерной матрицы, вызывает радиолиз ПФМ, причем характер образующихся мономерных радикалов зависит не только от типа мономера (аллильный или аллильно-винильный ПФМ), но в некоторой степени и от полимерной матрицы, в которой он находится. В смешанных, аллильно-винильных ПФМ радиолиз происходит обычно по винильной группе, однако в определенных условиях, зависящих от типа матриц, температуры облучения, возможен радиолиз и по аллильной группе. Образовавшиеся мономерные радикалы способны отрывать атомы водорода от макромолекулы основного полимера (особенно при вторичном и третичном атомах углерода), вызывая тем самым образование макрорадикалов, к которым может присоединяться ПФМ, т. е. в определенных условиях может происходить полимеризация ПФМ. Осуществление реакции отрыва атома водорода от макромолекулы и реакции присоединения

одной и той же молекулой ПФМ создает благоприятные условия для образования поперечных связей. Полученные данные не позволяют, однако, сделать заключение, что в присутствии молекул ПФМ при облучении полимера образуются качественно новые типы макрорадикалов.

Большую роль в процессе сшивания могут играть также реакции рекомбинации макрорадикалов и радикалов ПФМ, в частности, сравнительно устойчивых радикалов типа R—O—CH—CH=$CH_2$.

Авторы глубоко благодарны К. Г. Яновой за помощь при работе на спектрометре ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Молин, А. Т. Карицкий, А. Г. Семенов, Н. Я. Бубен, В. Н. Шаишев.— Приборы и техника эксперимента, **6**, 73 (1960).
2. B. Smaller, M. S. Matheson.— J. Chem. Phys., **28**, 1169 (1958).
3. S. H. Pinner.— Nature, **183**, 1108 (1959).
4. М. Н. Штединг, В. Л. Карпов.— Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, с. 297.
5. Y. Odian, B. S. Bernstein.— J. Pol. Sci., **B2**, 819 (1964).
6. J. E. Machurek, M. H. Stein. Proceedings of a Conference on the Application of Large Radiation Sources in Industry (Salzburg), vol. I, Vienna, 1963, p. 24.

Физико-химический институт
им. Карпова, Москва

*Л. И. Комарова, Б. В. Локшин*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ

Ранее [1] нами были исследованы инфракрасные спектры фенолформальдегидных полимеров новолачного и резольного типов, дифенилоксидформальдегидного полимера, а также полимеров на основе формальдегида и 1,1-бис (4-оксифенил)-циклогексана, α,ω-дифенилгексана, α-ω-дифенилоктана и α,ω-дифенилдекана в процессе отверждения и термодеструкции. Было показано, что при отверждении и термодеструкции полимеров указанного типа наблюдаются следующие процессы: 1) конденсация метилольных групп с образованием эфирных мостиков при 70—100° С; 2) распад эфирных мостиков и увеличение сшивок полимера при 150—180° С; 3) перегруппировка водородных связей при нагревании; 4) процессы окисления $CH_2$-группы до C=O и дальнейшая деструкция полимера с образованием хиноидных и кислотных групп.

В настоящей работе продолжено исследование процессов отверждения и деструкции полимеров, полученных на основе формальдегида и фенолфталеина и *п*-крезола.

Образцы приготовлялись в виде пленки на пластинках из NaCl из раствора в ацетоне и метаноле. Для устранения процессов окисления

часть образцов приготовлялась в виде пленки, зажатой между двумя полированными пластинками из NaCl.

На рис. 1 изображены инфракрасные спектры полимера на основе фенолфталеина и формальдегида, полученные после последовательной термообработки образца. Из ИК-спектров видно, что нагревание при

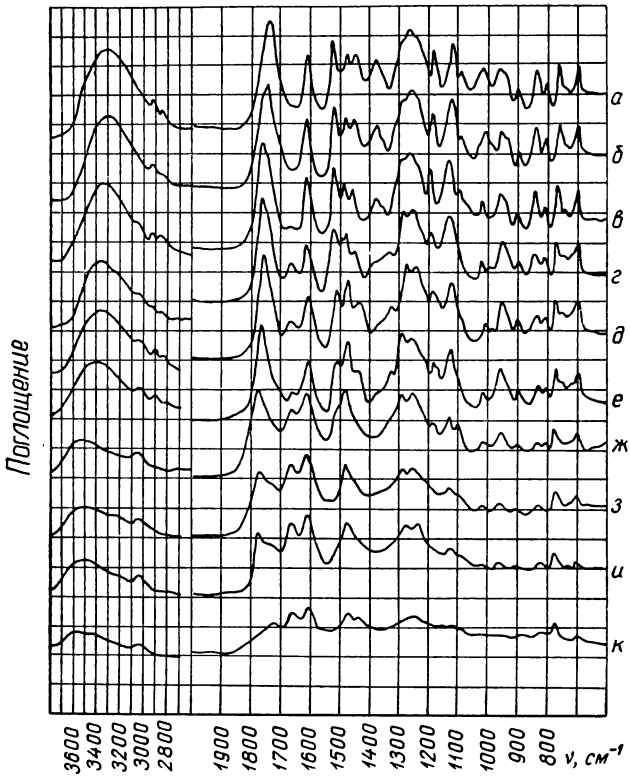



Рис. 1. ИК-спектры полимера на основе фенолфталеина и формальдегида, подвергнутого последовательной термообработке:

*а* — исходный полимер; *б* — 70°, 12 *ч*; *в* — 100°, 12 *ч*; *г* — 150°, 10 *ч*; *д* — 180°; 8 *ч*; *е* — 250°; 12 *ч*; *ж* — 300°, 4 *ч*; *з* — 330°, 3 *ч*; *и* — 330°; 7 *ч*; *к* — 450° — 1 *ч*.

70° С в течение 12 *ч* заметно уменьшает интенсивность полосы 1000 $см^{-1}$, характеризующей валентные колебания С—О-связи метилольной группы $CH_2OH$; одновременно появляется полоса у 1060 $см^{-1}$, обусловленная валентным колебанием С—О простой эфирной связи. После нагревания при 100° в течение 12 *ч* полоса у 1000 $см^{-1}$ практически пропадает, а полоса 1060 $см^{-1}$ имеет максимальную интенсивность. При дальнейшем нагревании при 150° интенсивность полосы 1060 $см^{-1}$ заметно падает, а после нагревания при 180° эта полоса исчезает. Одновременно с этим падает и интенсивность полосы 830 $см^{-1}$, обусловленной

внеплоскостными деформационными колебаниями двух рядом стоящих СН-групп бензольного кольца. Учитывая приведенную картину изменений ИК-спектра, можно сделать вывод, что для данной и ранее рассмотренных смол процесс конденсации метилольных групп протекает аналогично, т. е. при 70—100° метилольные группы конденсируются в эфирные, а при 150—180° последние распадаются, увеличивая число сшивок в полимере.

Из изменений в ИК-спектрах полимера на основе фенолфталеина и формальдегида видно, что термообработка заметно влияет на водородные связи полимера. Уже начиная с 70° заметно падает интенсивность полосы 3350 $см^{-1}$. При термообработке при температурах 70—150° падение интенсивности этой полосы валентных колебаний ОН в основном связано с конденсацией метилольных групп. Но изменения в форме и интенсивности полосы 3350 $см^{-1}$, наблюдаемые при последующем повышении температуры нагревания, несомненно должны быть связаны с конденсацией и перегруппировкой фенольных гидроксилов. Этот факт подтверждается и тем, что полоса валентного колебания С=О лактонного цикла при нагревании смещается от 1740 к 1760 $см^{-1}$. Такое смещение полосы указывает, что структура полимера после термообработки меняется таким образом, что С=О-группа лактонного цикла перестает принимать участие в образовании водородных связей. При увеличении температуры нагревания не только падает интенсивность полосы 3350 $см^{-1}$, но появляется полоса у 3550 $см^{-1}$. Это указывает на образование нового типа водородных связей. На основании отнесения полосы 3350 $см^{-1}$ к полимерному типу водородных связей, а полосы 3550 $см^{-1}$ — к димерному [2] можно сделать вывод, что термообработка приводит к разрыву имеющихся полимерных водородных связей, а новая конфигурация цепей способствует образованию димерных водородных связей.

По резкому падению интенсивности полосы валентного колебания ОН можно заключить, что происходит конденсация фенольных ОН-групп. Если учесть появление новых полос в области 1250 $см^{-1}$, где проявляются валентные колебания связи О—С (Ar), то можно предположить, что конденсация фенолов приводит к образованию ароматических эфиров.

Изменения, наблюдаемые в ИК-спектре полимера на основе фенолфталеина и связанные с окислением и деструкцией полимера, в точности аналогичны изменениям, наблюдаемым для других фенолформальдегидных полимеров. Процесс окисления начинается с окисления метиленового мостика $CH_2$ до С=О-группы, что́ сопровождается появлением в спектре полосы 1650 $см^{-1}$. Параллельно с увеличением последней полосы заметно уменьшаются, а затем и исчезают полосы валентных колебаний $CH_2$-группы в областях 2926 и 2850 $см^{-1}$. При температурах 250—300° и выше происходят более глубокое окисление полимера и его деструкция. В ИК-спектре эти процессы отмечаются появлением полосы валентных колебаний карбоксильной группы С=О. При температурах выше 330° начинает падать интенсивность полосы 1760 $см^{-1}$ — происходит разложение лактонного цикла.

Следующим объектом исследования было диметилольное производное *п*-крезола. Для этого вещества основные изменения в ИК-спектре при термообработке такие же, как и для других фенолформальдегидных полимеров, т. е при температурах 70—130° происходит конденсация

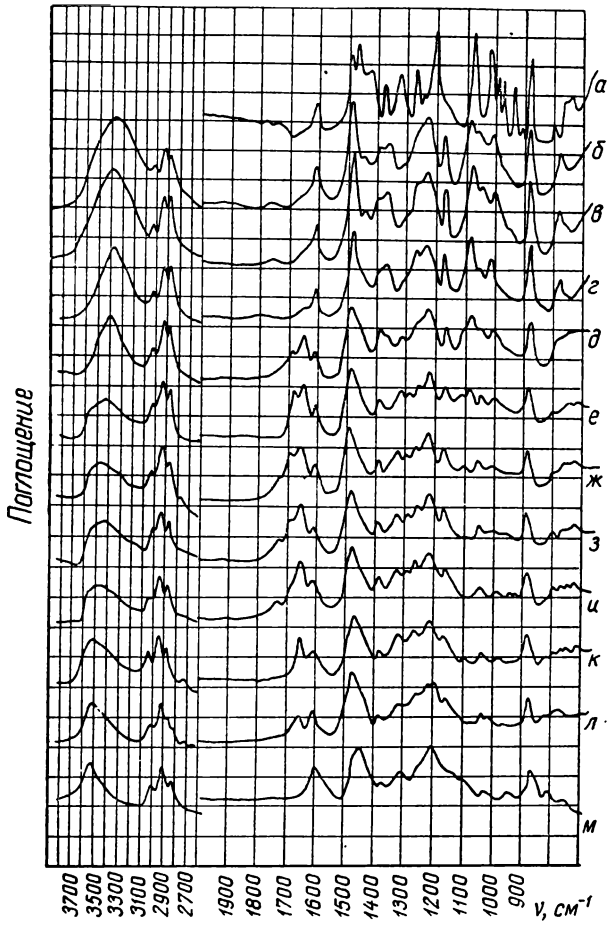



Рис. 2. ИК-спектры полимера из 2,6-диоксиметил-*п*-крезола, подвергнутого последовательной термообработке:
*а* — исходный мономер; *б* — 100°, 6 ч; *в* — 130°, 3 ч; *г* — 130°, 10 ч; *д* — 150°; 10 ч; *е* — 180°, 10 ч; *ж* — 200°, 3 ч; *з* — 200°, 10 ч; *и* — 230°; 3 ч; *к* — 300°, 1 ч; *л* — 300°, 6 ч; *м* —330°, 6 ч.

метилольных групп, в спектре исчезает полоса 1000 $см^{-1}$ и образуются простые эфирные мостики — появляется полоса 1060 $см^{-1}$ (рис. 2). При температурах 130—180° полоса 1060 $см^{-1}$ исчезает, что̀ связано с разрушением эфирных мостиков. Как и в других фенолформальдегидных полимерах, термообработка смолы на основе диметилольного производного *п*-крезола вызывает перегруппировку и конденсацию ОН-

групп фенольного гидроксила (рис. 2). Судя по спектрам, окисление и деструкция этого полимера проходят так же, как и для других уже рассмотренных фенолформальдегидных полимеров.

Особенностью данного вещества, в отличие от других фенолформальдегидных полимеров, является то, что при нагревании до 150° в спектре появляются две полосы — у 1650 и 1680 $см^{-1}$. Они обнаруживаются как после нагревания в воздухе, так и для образца, зажатого между двумя пластинками, где контакт с воздухом полностью исключен. Для других фенолформальдегидных полимеров полосы в области 1600—1800 $см^{-1}$ появлялись только при нагревании образцов в атмосфере, содержащей кислород. Для образцов, зажатых между пластинками и не имеющих контакта с кислородом воздуха, изменений в области 1600—1800 $см^{-1}$ не наблюдалось при нагревании вплоть до температуры 300°.

Полосы у 1650 и 1680 $см^{-1}$ появляются при температуре 150°, когда начинается разложение эфирных мостиков. При этой же температуре наблюдается резкое изменение в характере поглощения полосы 3300 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям фенольных групп. На основании этих фактов мы сделали предположение, что разложение эфирных мостиков происходит через образование хинометидных структур. Поскольку образования последних в других смолах не наблюдалось, появление таких групп в данном случае должно объясняться особенностями строения рассматриваемого полимера. Они состоят в том, что полимер из диметилольных производных *п*-крезола содержит $CH_3$-группу в *пара*-положении, а также в данном соединении все *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца заняты. В случае фенолформальдегидных полимеров, где есть свободные СН-группы в *орто*- и *пара*-положениях, образовавшиеся при разложении эфирного мостика реакционноспособные хинометидные группы быстро вступают в реакцию, увеличивая сшивку полимера за счет свободных СН-групп; возможно, поэтому наблюдать полосы хинометидных структур в ИК-спектрах этих полимеров не удается. Для полимера же из диметилольного производного *п*-крезола нет свободных СН-групп в *орто*- и *пара*-положениях и образовавшиеся при разложении эфирных мостиков хинометидные группы существуют в стабильном состоянии и наблюдаются в ИК-спектре. Последующая термообработка приводит к уменьшению полос 1650 и 1680 $см^{-1}$. Одновременно продолжает падать интенсивность полосы 3300 $см^{-1}$. Падение интенсивности полосы валентных колебаний ОН может быть вызвано конденсацией фенольных гидроксилов с образованием ароматических эфирных связей. Возможно, не последнюю роль в этой реакции играют хинометидные группы. Интересно отметить, что при введении в смолу из диметилольной производной *п*-крезола метилольных производных фенолфталеина — соединения со свободными СН-группами в орто-положении бензольного кольца, количество хинометидных групп уменьшается, что проявляется в заметном снижении интенсивности полос 1650 и 1680 $см^{-1}$. Это подтверждает сделанное заключение, что разложение простых эфирных мостиков происходит через хинометидные группы.

Таким образом, можно заключить, что для полимеров на основе формальдегида и фенолфталеина, а также формальдегида и *n*-крезола основные процессы при отверждении и термодеструкции те же, что и для ранее рассмотренных фенолформальдегидных полимеров [1]: 1) при 70—100° происходит конденсация метилольных групп с образованием эфирных мостиков, 2) при 150—180° распадаются простые эфирные мостики (через образование хинометидов), 3) при термообработке, начиная с 70°, происходит перегруппировка, а затем и конденсация фенольных гидроксилов, 4) процессы окисления начинаются с окисления $CH_2$-групп до C=O.

Дальнейшая термообработка и окисление приводят к деструкции с образованием хиноидных и кислотных групп.

## ЛИТЕРАТУРА

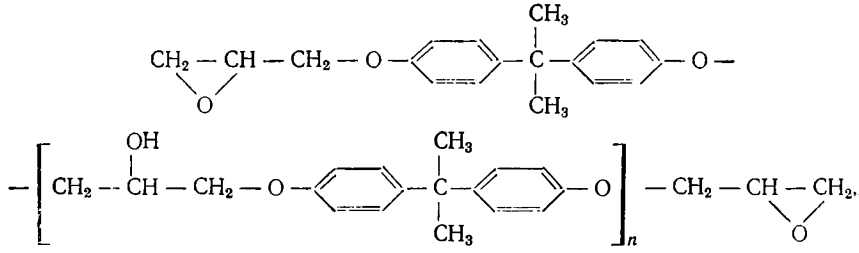
1. Л. И. Комарова, Б. В. Локшин, В. А. Сергеев и В. В. Коршак.— Материалы XVII Всесоюзного совещания по спектроскопии. М., (1965).
2. F. A. Smith, E. C. Creitz.— J. Res. Nat. Bur. Stand., **46**, № 2, 145 (1951).

ИНЭОС АН СССР, Москва

*В. П. Бакаева, З. С. Егорова, В. Л. Карпов*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Из эпоксидных смол наиболее важными и изученными являются смолы, синтезированные из эпихлоргидрина и дифенилолпропана, которым приписывается следующая формула [1, 2]:



где значения *n* меняются от 0 до 15.

Избыток дифенилолпропана приводит к возрастанию *n* и повышению точки плавления продукта, продукт при этом жидкий.

Объектами нашего исследования были твердые эпоксидные смолы такого типа с молекулярным весом 1000 и эпоксидным числом 9—12. Исследовался механизм структурных изменений в эпоксидных смолах под воздействием ионизирующих излучений.

Смолы в виде порошка облучали потоком быстрых электронов с энергией в 200 *кэв* и плотностью 0,0143 *ма/см*$^2$ и γ-лучами $Co^{60}$ (мощность дозы 84—2100 *р/сек*).

Дозы варьировались в пределах 20—1500 *Мрад*.

Облучение проводили на воздухе и в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст.) при комнатной температуре.

Молекулярно-структурные изменения эпоксидных смол, происходящие при действии ионизирующих излучений, изучали методом инфракрасной спектроскопии. Одновременно снимали термомеханические кривые, определяли растворимость в кипящем ацетоне, проводили масс-спектрометрический анализ газов, выделяющихся при облучении.

Для снятия спектров ИКС готовили таблетки путем прессования с KBr по известной методике [3, 4].

## Результаты исследования

На рис. 1 сплошной линией представлен спектр необлученной эпоксидной смолы, который совпадает со спектрами эпоксидных смол такого типа, приведенными в литературе [5].

Таблица 1

| Частота | Отнесение полосы и литературный источник | $D/D_{1620}$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | γ- Источник (*Мрад*) | | | | Ускоритель (*Мрад*) | | |
| | | 0 | 50 | 200 | 400 | 100 | 400 | 1000 |
| 830 | а) Цис-эпокси-группы | Воздух 1,69 | — | 1,66 | 1,48 | 1,7 | 1,44 | — |
| | б) Внеплоскостн. деформац. колебания С—Н для 1,4-замещения бензольного кольца [5, 16, 17] | Вакуум 1,69 | 1,32 | — | 1,21 | 1,63 | 1,4 | 1,26 |
| 920 | Транс-эпокси-группы [5] | 0,19<br>0,19 | —<br>0,2 | 0,075<br>— | 0,08<br>0,095 | 0,184<br>0,186 | 0,126<br>0,108 | —<br>0 |
| 1040 | Деформационные колебания ОН [16] | —<br>1,26 | 1,18<br>— | 1,04<br>0,82 | —<br>— | 1,22<br>1,08 | 1,03<br>0,96 | —<br>0,89 |
| 1185 | С—ОС-валентные колебания | —<br>1,57 | —<br>1,0 | 1,38<br>— | 1,12<br>0,95 | 1,72<br>1,35 | 1,22<br>1,11 | —<br>0,98 |
| 1240—60 | Эпоксиды [5, 16, 17] | —<br>2,26 | —<br>22 | 2,2<br>— | 1,65<br>1,31 | 2,3<br>1,88 | 1,82<br>1,56 | —<br>1,37 |
| 1520 | С=С в бензольном кольце [16] | 2,53<br>— | —<br>2,5 | 2,22<br>— | 2,2<br>— | 2,5<br>2,5 | 2,1<br>1,9 | —<br>2,03 |
| 1620 | С=С, 2-ая резонансная полоса [16] | 1<br>1 | 1<br>1 | 1<br>1 | 1<br>1 | 1<br>1 | 1<br>1 | 1<br>1 |
| 1720—50 | С=О [16] | —<br>0 | 0<br>0 | 0,074<br>— | 0,148<br>— | 0,06<br>0,069 | 0,074<br>0,057 | —<br>0,08 |
| 3450 | Валентные колебания ОН [5, 16, 17] | 0,49<br>— | 0,5<br>— | 0,62<br>— | 0,65<br>0,55 | 0,6<br>0,64 | 0,51<br>0.7 | —<br>0,92 |

В табл. 1 дана интерпретация этого спектра и отношение оптических плотностей основных полос поглощения к полосе 1620 $см^{-1}$, ко-

торая выбрана в качестве внутреннего стандарта, как полоса бензольного кольца.

При сравнении спектров облученных смол с исходными были замечены следующие изменения (см. рис. 1 и табл. 1): уменьшение интенсивности полос 830, 920, 1240—1260 $см^{-1}$ (колебания соответствующие

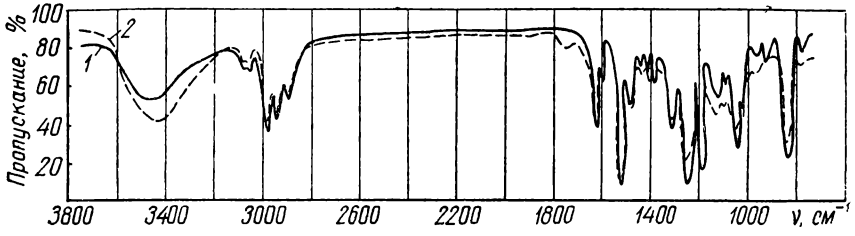



Рис. 1. ИКС эпоксидной смолы без отвердителя:

*1* — необлученной, *2* — облученной γ-лучами $Co^{60}$ до дозы 1000 *Мрад*, вакуум.

эпоксидным кольцам), уменьшение интенсивности полосы 1185 $см^{-1}$ (простая эфирная связь). Также замечено уменьшение интенсивности дублета 1370 и 1390 $см^{-1}$, который относится к деформационным колебаниям $CH_3$-группы. Кроме того, при облучении появляется новый пик 1720 $см^{-1}$ (соответствует колебанию карбонильной группы) и заме-

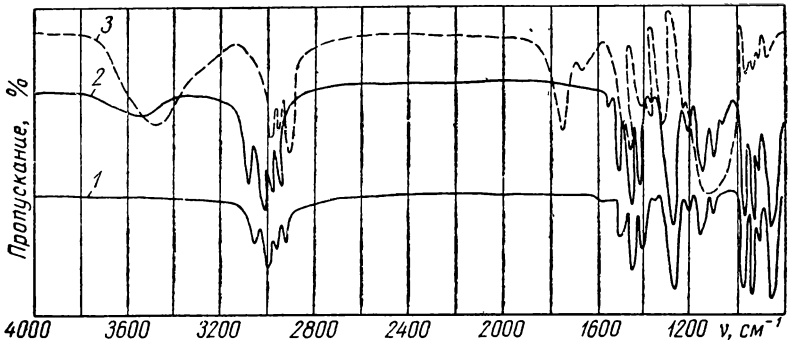



Рис. 2. ИКС эпихлоргидрина:

*1* — необлученного; 2 — облученного γ-лучами $Co^{60}$ до дозы 15 *Мрад*, вакуум; *3* — облученного до дозы 400 *Мрад*, вакуум.

чены увеличение интенсивности полосы 3450 $см^{-1}$ (валентные колебания гидроксильных групп) и сдвиг в низкочастотную область.

Указанные изменения молекулярной структуры эпоксидных смол, подвергнутых действию ионизирующих излучений, не зависят от условий облучения (вакуум, воздух) и типа источника.

Для выяснения механизма вышеуказанных изменений в эпоксидных смолах снимались спектры модельных соединений — эпихлоргидрина и дифенилолпропана, а также — химическим путем — кинетика отверждения эпоксидной смолы. При облучении эпихлоргидрина было замечено образование полос 1720 и 3450 $см^{-1}$, которых нет в необлу-

ченном эпихлоргидрине (рис. 2). При этом первая полоса не появляется при облучении до дозы 15 *Мрад*, а только при более высоких дозах.

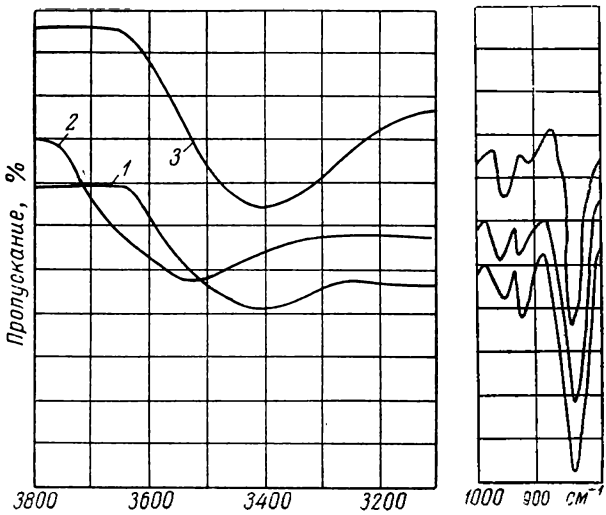



Рис. 3. Кинетика отверждения эпоксидной смолы гексаметилендиамином.

*1* — через 1,5 ч после добавки отвердителя, *2* — через 20 ч, *3* — через 18 сут.

Образование же гидроксильных групп наблюдается и при дозе 15 *Мрад*, а далее интенсивность этой полосы еще больше усиливается и увеличивается сдвиг в низкочастотную область.

При отверждении эпоксидных смол химическими реагентами (рис. 3) так же, как и при действии на них излучений, уменьшается интенсивность полосы 920 $см^{-1}$ и возрастает интенсивность полосы 3450 $см^{-1}$.

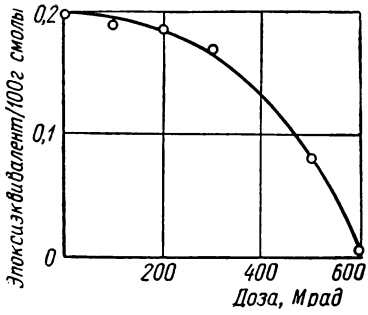



Рис. 4. Изменение эпоксиэквивалентов с дозой облучения.

Вероятно, при действии ионизирующих излучений на эпоксидные смолы происходит их отверждение, как и при действии химических реагентов, путем раскрытия эпоксидных колец и образования гидроксильных групп.

На рис. 4 представлено изменение эпоксидных групп при разных дозах облучения.

Содержание эпоксидных эквивалентов в облученных образцах на 100 *г* смолы определялось по оптической плотности полосы 920 $см^{-1}$ методикой, предложенной для отвержденных эпоксидных смол [6—9]. В необлученной смоле эпоксиэквивалент определялся химическим путем по методике [10].

Радиационный выход — 3,11 эпоксидной группы на 100 *эв* энергии.

Объяснить изменения молекулярной структуры эпоксидных смол при действии ионизирующих излучений можно, привлекая другие методы исследования.

Из рассмотрения термомеханических кривых и растворимости смол в ацетоне в зависимости от дозы облучения видно, что в эпоксидных смолах происходит сшивание (падение растворимости и повышение температуры размягчения) (рисунки 5, 6). Перегиб на термомеханической кривой при дозе 500 *Мрад* говорит о том, что в указанных смолах наряду со сшиванием протекает и процесс деструкции, сопровождающийся газовыделением при нагревании. Дальнейший переход термомеханической кривой в прямую, параллельную оси температур, говорит о том, что в смоле уже образовалась пространственная структура и деформация не наблюдается.

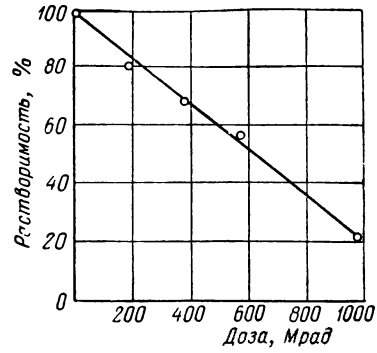



Рис. 5. Изменение растворимости смолы в кипящем ацетоне в зависимости от дозы сблучения.

Данные (в %) масс-спектрометрического анализа газов, выделяющихся при облучении смол (табл. 2), показывают, что наряду с выделением

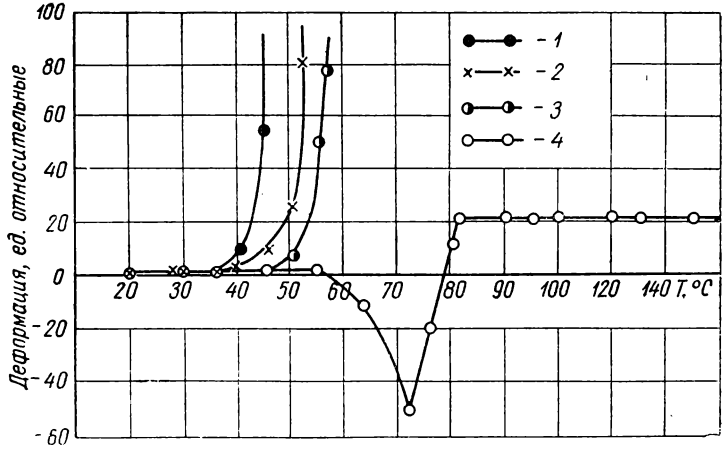



Рис. 6. Термомеханические кривые эпоксидной смолы, облученной γ-лучами $Co^{60}$:

*1* — без облучения; *2* — 50 *Мрад*, вакуум; *3* — 300 *Мрад*, вакуум; *4* — 500 *Мрад*, вакуум.

$H_2$, $CH_4$, $C_2H_6$ (за счет чего могут образовываться радикалы, приводящие к сшиванию эпоксидных смол) начинают выделяться продукты с более тяжелой массой (106 и выше). Выделение последних наблюдает-

Таблица 2

| Наименование газа | Доза, *Мрад* | | |
|---|---|---|---|
| | 50 | 100 | 600 |
| $H_2$ | 93,5 | 72 | 22,5 |
| $CH_4$ | Следы метана | 2 | 4 |
| $C_2H_6$ | 3,5 | 18 | 24 |
| $C_3H_8$ | — | — | 30,5 |
| Продукты с мол. в 55—67 | — | — | 8,5 |
| Продукты с мол. в 69, 71, 93, 106 и выше | 1 | 2 | 11,5 |

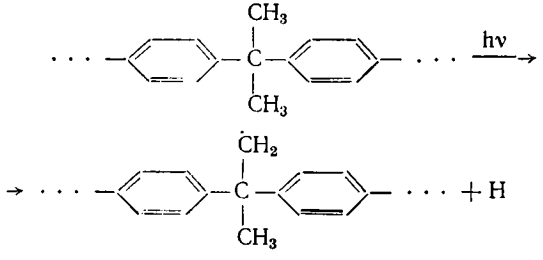
ся только после подогревания масс-спектрометрической ампулы. (Перед облучением проводили обезгаживание ампул при $T = 60°$).

Тяжелые массы, имеющиеся в продуктах газовыделения, вероятно, являются продуктами деструкции эпоксидных смол.

На основании изложенного можно предположить, что в эпоксидных смолах протекают такие процессы: сшивание, деструкция и раскрытие эпоксидных колец.

I. Сшивание происходит, вероятно, по следующему механизму:

1. Первичным актом действия излучения на эпоксидные смолы является отрыв атома водорода от метильной группы с образованием такого радикала:




(1)

В пользу этого говорит образование триплетов при снятии спектров ЭПР облученных дифенилолпропана и эпоксидной смолы (рис. 7), которые имеют общую часть — скелет дифенилолпропана.

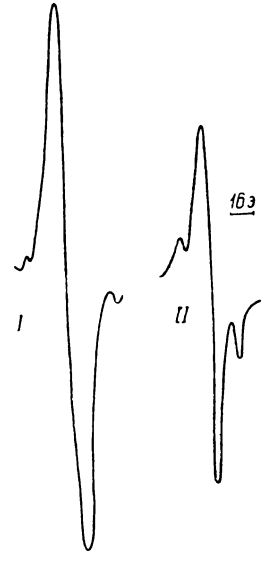
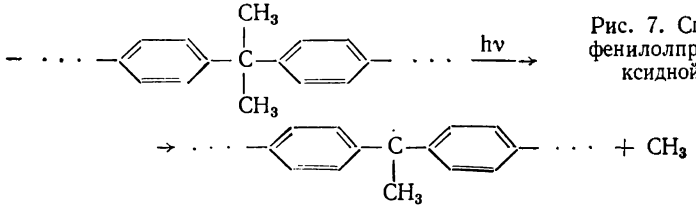



Рис. 7. Спектры ЭПР дифенилолпропана (I) и эпоксидной смолы (II).

2. При действии излучения может также отрываться метильная группа и образовываться радикал такого вида:




(2)

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6\uparrow \qquad \dot{C}H_3 + H \rightarrow CH_4\uparrow$$

Это предположение подтверждается усилением интенсивности центральной синглетной линии (особенно в дифенилолпропане) за счет

наложения на триплет синглетной линии, причем ширина ее равна 7э, как у углей и систем с сопряженными двойными связями [11—13].

Синглет шириной 5э наблюдали также при термической деструкции дифенилолпропана и эпоксидной смолы с четвертичным меченым центральным атомом углерода [14]. Наличие метана и этана в продуктах масс-спектрометрического анализа согласуется с приведенным механизмом.

Образовавшиеся по уравнениям (1) и (2) радикалы далее могут вступать в реакции друг с другом, образуя поперечные связи.

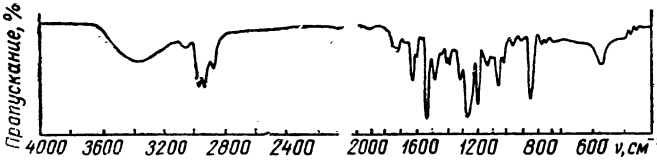
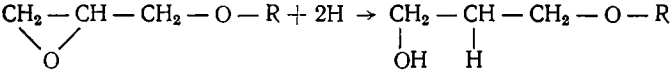


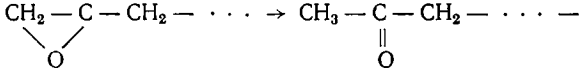

Рис. 8. ИКС продукта декструкции, полученного при экстракции облученной эпоксидной смолы, отвержденной гексаметилендиамином.

3. Водород, образовавшийся в результате реакции 1, возможно, действует подобно восстановителям, применяемым для отверждения эпоксидных смол, разрывая напряженное эпоксидное кольцо:

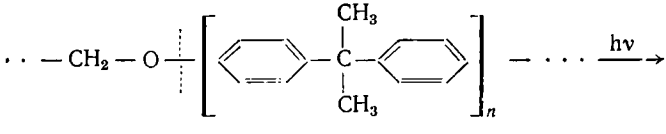


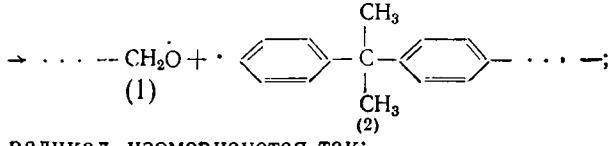
Этим объясняется исчезновение эпоксидных групп при облучении.

4. Кроме того, под действием излучения может происходить изомеризация [15] эпоксидных групп, чем и объясняется образование в эпихлоргидрине карбонильных групп по реакции

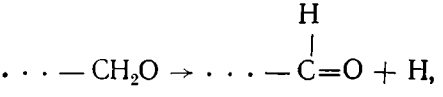


II. Деструкция, вероятно, происходит по простым эфирным связям:

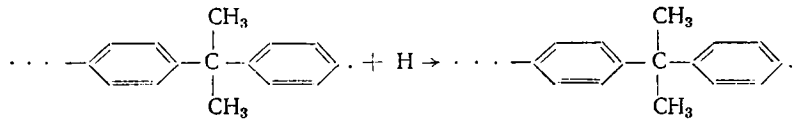




далее 1-ый радикал изомеризуется так:



а 2-ой радикал соединяется с водородом или участвует в образовании поперечных связей:



Это подтверждается уменьшением интенсивности полосы простой эфирной связи и образованием в спектрах облученных смол полосы 1720 $см^{-1}$ в продуктах деструкции (рис. 8).

III. Сдвиг в низкочастотную область полосы 3450 $см^{-1}$ (колебания гидроксильных групп) говорит о том, что при облучении эпоксидных смол также образуются водородные связи.

## Выводы

1. Методом ИКС наряду с другими методами обнаружено, что при действии ионизирующих излучений на эпоксидные смолы происходят процессы сшивания, деструкции и раскрытия эпоксидных колец.
2. Предложен возможный механизм этих процессов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Chemistry and Industry, 1957, May, 18, pp. 616—621.
2. С. И. Омельченко. Эпоксидные смолы, Киев, 1962.
3. S. Forziati, F. H. Stone a. oth.— J. Research Natl. Bur. Standarts, **45**, 109 (1950).
4. И. Кесслер. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. «Мир», М., 1964.
5. Progress in Infrared Spectroscopy. Vol. 1. Abram Davis, N. J., 1962.
6. Analitical Chemistry, **28**, № 1, 86 (1956).
7. D. Ramsay.— J. Amer. Chem. Soc., **74**, 72 (1952).
8. I. Kolthoff, J. Mitchell.— J. Org. Anal., 1, 129 (1953).
9. Plastics Technology, **7**, N 2, 27 (1961).
10. Аналитическая химия полимеров. Под ред. Г. Клайка. М., 1963, стр. 126—137.
11. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд.— Высокомолек. соед., № 2, 1494 (1960).
12. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, А. А. Смукин, А. Э. Калмансон.— Ж. структурной химии, 1, 103 (1960).
13. И. И. Чхеидзе, В. В. Воеводский.—ДАН СССР, 130, 1291 (1960).
14. В. Д. Моисеев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, Е. И. Зенова, В. В. Гурьянова.— Пласт. массы, 6, 11 (1962).
15. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская и М. С. Акутин.— ДАН СССР, **135**, 5, 1147 (1960).
16. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., 1963.
17. А. Кросс. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1961.

*Л. В. Бондарева, З. А. Жандарева, Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, М. В. Шаблыгин*

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Известно [1], что термостабильность поливинилового спирта (ПВС) и волокна из него в значительной степени зависит от наличия в цепи полимера слабых звеньев, обусловленных присутствием реакционноспособных функциональных групп, а также от наличия примесей кислых и щелочных соединений. Так, например, протекание декструктивных процессов в ПВС обусловливается тем, что в молекулах этого полимера могут присутствовать 1—2 гликолевые группы, узлы разветвления, карбонильные группы и др.

Изменение окраски ПВС и изделий из него при термообработке можно объяснить образованием системы сопряженных двойных связей или появлением в основной цепи групп $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ и $-(C=C)_n-C-$ [2],

являющихся результатом протекания процессов деструкции, дегидратации и окисления.

Как указывалось ранее [3], в результате процессов деструкции, дегидратации и последующего окисления ПВС значительно ухудшаются свойства волокна из него, а присутствие в ПВС примесей инициирует процесс распада полимера.

Введение малых добавок фосфорсодержащих органических соединений цианизопропилового и изопропилового эфиров пирокатехинфосфористой кислоты (ЦИЭФ и ИЭФ), трифенилфосфита (ТФФ) приводит к значительному улучшению свойств ПВС и волокна из него. Лучшими стабилизирующими свойствами обладает ЦИЭФ. В работе высказано предположение, что названные соединения являются не только антиоксидантами, но и ингибиторами процесса дегидратации.

Для изучения механизма действия стабилизаторов применялись методы ИКС и УФС. Работы проводились на приборах UR-10 и СФ-4. Для исследования готовились пленки из ПВС толщиной 0,01—0,05 *мм* с различным содержанием стабилизатора ЦИЭФ (1, 2, 3, 4, 5% от веса полимера). Полученные пленки подвергались термообработке при температуре 210° в течение 2, 5, 10, 20, 30 *мин*.

УФ-спектры нестабилизированного и непрогретого полимера имеют полосы поглощения в области 275—280 и 210—230 *ммк*. Первая полоса обычно связывается с поглощением карбонильной группы кетонного характера, вторая относится к α-, β-непредельным кетонам [4]. Кето-группы способствуют образованию кето-спиртов, которые легко разрушаются кислотами.

Кето-группы способствуют щелочному расщеплению и деструкции [4].

После прогрева, как уже указывалось выше, пленки приобретают желтую окраску, а в спектрах поглощения в области 330 *ммк* появля-

ется полоса, растущая по интенсивности с увеличением продолжительности прогрева, и, как видно из рис. 1, *а*, в общем повышается фон поглощения.

Спектр поглощения стабилизатора ЦИЭФ состоит из одного максимума в области 270 *ммк*, который совпадает с полосой поглощения самого полимера (рис. 2). Поэтому при введении стабилизатора в полимер поглощение увеличивается в этой области.

После прогрева пленки из стабилизированного полимера (2% ЦИЭФ) полосы поглощения в области 230 и 330 *ммк*, ответственные за хромофорные группы —C—и (C=C)$_n$—C—, исчезают, а полоса поглощения в области 270 *ммк* уменьшается по интенсивности. Уменьшение

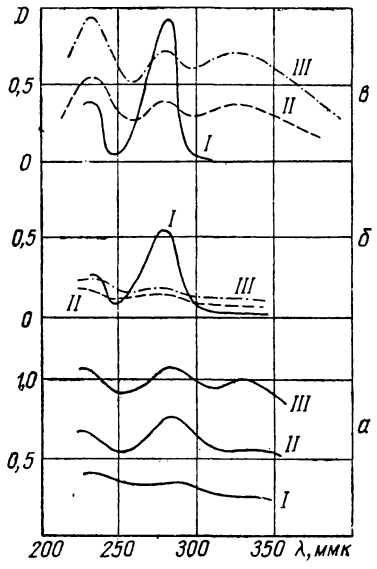



Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения пленки из ПВС: *а* — исходный образец, *б* — с 2% ЦИЭФ, *в* — с 5% ЦИЭФ; I — до прогрева, II — прогрев 5 *мин* при 210° С, III — прогрев 10 *мин* при 210° С.

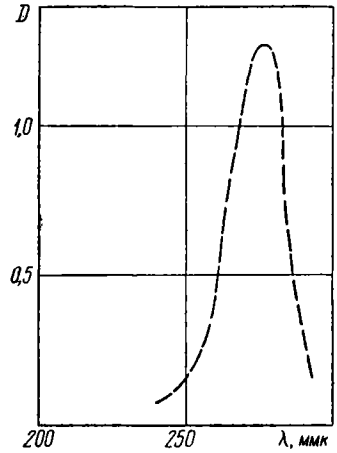



Рис. 2. УФ-спектр стабилизатора ЦИЭФ.

поглощения последней полосы связано с расходом стабилизатора (см. рис. 1, *б*). Повышение концентрации стабилизатора (свыше 2% от веса полимера) приводит к возрастанию поглощения в области 230 и 330 *ммк* (рис. 1, *в*), т. е. избыточное количество действует как инициатор процессов распада полимера (как и всякая примесь кислого характера). Инфракрасные спектры стабилизированного и нестабилизированного ПВС приведены на рис. 3.

Из сравнения полос поглощения видно, что у стабилизированного ПВС уменьшается поглощение в области 1570 $см^{-1}$, характерное для ацетата натрия.

Для исходных образцов ПВС с меньшим содержанием ацетата натрия поглощение в этой области имеет меньшее значение, что̀ дает

право отнести поглощение у 1570 $см^{-1}$ к остаточным ацетатным группам ПВС.

Повышение интенсивности полосы поглощения у 1144 $см^{-1}$ говорит о том, что под действием стабилизатора несколько повышается степень высокоупорядоченности полимера.

Прогрев нестабилизированного полимера ведет к росту поглощения в области 1600 $см^{-1}$, что связано с возникновением C=C-сопряженных связей, а прогрев стабилизированного полимера приводит к резкому уменьшению интенсивности полос поглощения для колебаний групп C=C и исчезновению полос поглощения стабилизатора.

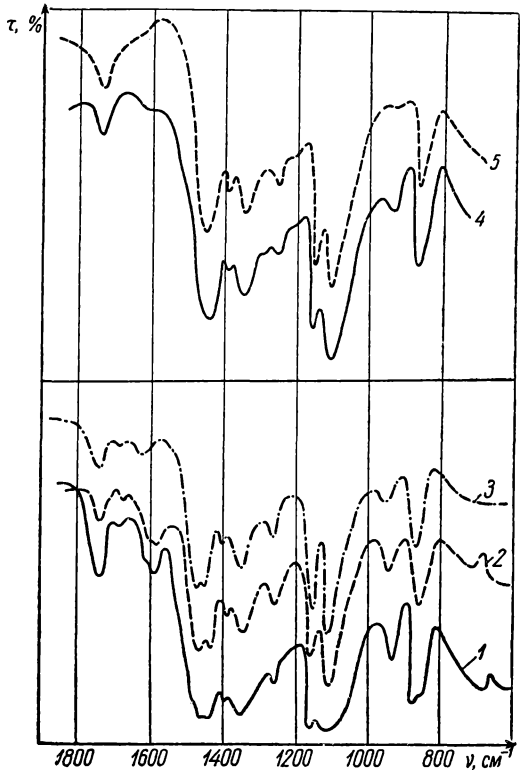



Рис. 3. ИК-спектр поглощения пленки из ПВС. Без стабилизатора: *1* — до прогрева, *2* — прогревалась 5 *мин* при 210° С, *3*— прогревалась 20 *мин* при 210°; с 2% ЦИЭФ: *4* — до прогрева, *5* — прогревалась 5 *мин* при 210°.

Согласно многим исследованиям [5], полоса 916 $см^{-1}$ характерна для атактического и синдиотактического полимера, и нет ее в спектре изотактичес-

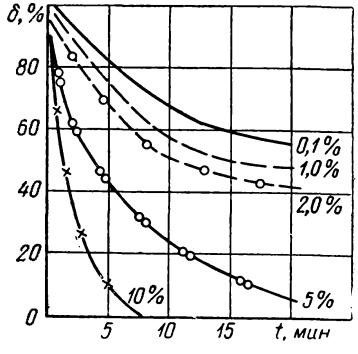



Рис. 4. Уменьшение интенсивности поглощения в области 916 $см^{-1}$ в зависимости от времени прогрева для разного содержания стабилизатора.

кого полимера. Как видно из данных рис. 3, для исследуемого ПВС обнаружена полоса 916 $см^{-1}$. Прогрев полимера при температуре 210° в продолжение разного времени не ведет к ее исчезновению.

В то же время прогрев стабилизированного ПВС вызывает полное исчезновение полосы 916 $см^{-1}$, причем с повышением содержания стабилизатора интенсивность поглощения падает резче, что видно из рис. 4.

Очевидно, что прогрев данного полимера с определенной упорядоченностью не может менять степень его тактичности. Можно заклю-

чить, что данное поглощение связано с соответствующими участками синдиотактической последовательности, которая нарушается при прогреве в присутствии стабилизатора.

Следует подчеркнуть, что при полном исчезновении этого поглощения полоса у 1144 $см^{-1}$ не имеет максимального значения (обычно наблюдаемого при прогреве без стабилизатора), что связано со сравнительным уменьшением порядка аморфизации полимера при прогреве.

Однако полной симбатности между ростом интенсивности полосы поглощения у 1144 $см^{-1}$ и падением ее для полосы 916 $см^{-1}$ при прогреве нет, что указывает на *различную природу* этих полос. Не исключено, что это следствие возможного изменения характера межмолекулярного взаимодействия в ПВС, вызванного стабилизатором.

Полученные результаты свидетельствуют, что ИК-спектры ПВС не могут быть интерпретированы только в свете рассмотрения двухфазной модели полимера, при которой поглощение у 1144 $см^{-1}$ относят к кристаллической фазе, а у 916 $см^{-1}$ — к аморфным участкам полимера.

## Выводы

1. Изучены ИК- и УФ-спектры стабилизированного и нестабилизированного ПВС.
2. Показана возможность взаимодействия полимера и примесей в нем со стабилизатором.
3. Показано, что введение стабилизатора изменяет структуру полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные, т. I. Изд-во АН СССР, 1961.
2. К. Е. Перепелкин, О. О. Бородина, Н. К. Шмаков.— Химические волокна, № 4 (1962).
3. Л. Г. Токарева, З. А. Жандарева, Н. В. Михайлов.— Химические волокна, № 5, 12 (1966).
4. Klarke, Blout. — J. Pol. Sci., 5, 419 (1946).
5. F. Kiyashi, M. Takani.— J. Pol. Sci., 2A, № 5, 2327 (1964).

ВНИИ волокна, Мытищи

*М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Д. Н. Шигорин*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИАМИДОВ

Настоящая работа посвящена спектроскопическому исследованию ряда низкомолекулярных соединений, содержащих амидные группировки, с целью установления связи между реакционной способностью и энергией межмолекулярного взаимодействия Н-связей, возникающих между амидными группами. Сравнительно высокие значения энергий Н-связей для соединений с этими группами могут приводить к значительным перераспределениям электронной плотности молекул, изме-

нять их подвижность, влиять на состояние переходного комплекса, что в конечном итоге сказывается на кинетических характеристиках процесса полимеризации. В последнее время появились сообщения, в которых показано влияние Н-связи на кинетические факторы процесса полимеризации ненасыщенных соединений [1]. Ранее нами было высказано предположение [2] о возможной роли Н-связи в повышении склонности к полимеризации слабонапряженных циклов в присутствии более напряженных. Из многих работ известно, что с увеличением размера кольца лактама возрастает его реакционная способность при смещении полимеризационно-деполимеризационного равновесия в сторону образования полимера. Термохимическими исследованиями в ряду лактамов [3] по определению изменений энтропии и энтальпии процесса полимеризации показано, что с повышением размера цикла возрастают изменения энтропийного члена и абсолютных значений изменения энтальпии, и это полностью совпадает с наблюдаемым на практике повышением полимеризационной способности при увеличении размера кольца. Следует отметить, что термохимические данные определяются суммарными эффектами и величина энтальпии складывается из напряженности (энергия искажения валентных углов, энергия отталкивания атомов при циклическом состоянии молекулы и т. д.), а также из разности в энергиях межмолекулярного взаимодействия мономера и полимера. Известно, что амидная группировка может находиться в двух — *цис-* и *транс*-конфигурациях, различие которых хорошо проявляется в ИК-спектрах. Сопоставление большого числа соединений с заведомо *транс-* или *цис*-расположением амидной группировки позволило произвести ряд отнесений, в частности: *транс*-форме отвечают поглощение у 1550 $см^{-1}$ (амид II) и полоса поглощения у 3300 $см^{-1}$ (валентные колебания N—H-групп, возмущенных Н-связью), *цис*-расположение характеризуется поглощением у 3200 $см^{-1}$ (валентные колебания для N—H-группы двойниковых ассоциатов). Среди некоторых возражений против таких отнесений следует остановиться на том факте, что для 6—8-членных циклов лактамов с преимущественно *цис*-расположением амидной группировки наблюдается заметное поглощение у 3300 $см^{-1}$ и в то же время отсутствует полоса поглощения амид II, что ставит под сомнение существование некоторого количества *транс*-ассоциатов для этих лактамов [5, 4].

Целью настоящей работы было уточнение некоторых спектроскопических особенностей лактамов, определение изменения энергии межмолекулярного взаимодействия для этого ряда амидов и им соответствующих полиамидов и выявление возможной роли межмолекулярного взаимодействия Н-связи при активации слабонапряженных систем в присутствии более напряженных циклов.

На рис. 1 представлен ИК-спектр 9-членного цикла каприлолактама. Для расплавленного и кристаллического состояния характерно наличие только *транс*-ассоциатов, о чем говорит отсутствие поглощения у 3200 $см^{-1}$. С разбавлением в $CCl_4$ монотонно падает интенсивность полосы поглощения амид II у 3300 $см^{-1}$, т. е. наблюдается *транс-цис*-изомеризация. При концентрации $C \leqslant 0{,}15$ $М/л$ полоса амид II уже

полностью исчезла, и в то же время поглощение у 3300 $см^{-1}$ продолжало наблюдаться. Дальнейшее разбавление растворителем приводит к обычному, хорошо изученному смещению равновесия в сторону диссоциированных молекул. Факт возрастания относительной интенсивности поглощения у 3300 $см^{-1}$ с увеличением размера цикла, что связано с уменьшением доли *цис*-димеров, и сохранения поглощения у 3300 $см^{-1}$ для разбавленных растворов 9-членного цикла дает возможность предположить существование для 6—8-членных циклов некоторого количества молекул с *цис*-расположением амидной группировки, но при $n$ -мерной их ассоциации. Последнее будет справедливо, если поглощение у 3300 $см^{-1}$ можно связать не только с *транс*-$n$-мерами,

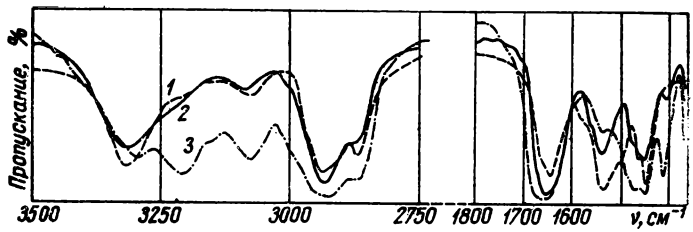



Рис. 1. ИК-спектры поглощения 9-членного цикла каприлолактама:
*1* — кристалл, *2* — расплав, *3* — раствор в $CCl_4$ ($C$ = 1,5 $М/л$).

но и с $n$-мерами при *цис*-расположении амидной группировки. Совпадение частот для этих группировок при их различном расположении связано с примерно одинаковой энергией Н-связи, которая меньше для $n$-меров, чем для димеров; это коррелируется с наблюдаемыми сдвигами частот исследуемых N—H-колебаний под воздействием Н-связи. Другим подтверждением описываемого отнесения могут служить ИК-спектры 5—8-членных лактамов в растворах соединений, содержащих электронодонорные группы (лактоны, ацетон). Так, достаточно разбавленный раствор 5-членного лактама с заведомо *цис*-расположением амидной группировки дает сильное поглощение у 3300 $см^{-1}$, которое обусловлено N—H-группами лактама, возмущенными группами C=O-растворителя. Окончательное отнесение поглощения у 3300 $см^{-1}$ можно сделать после дополнительных исследований.

Для характеристики величины энергии Н-связи в ряду лактамов нами использованы сравнительные спектроскопические данные по частотам и интенсивностям полос поглощения, относящимся к валентным N—H-колебаниям в области 3 микрон. Как было показано, для лактамов характерно существование нескольких типов ассоциатов, энергия которых может быть различной. Для определения суммарной энергии для всех типов ассоциатов нами использована методика, предложенная А. В. Иогансеном, основанная на измерении относительного увеличения интегральной интенсивности для N—H-валентных колебаний под влиянием Н-связи. Определение значений энергии проверено автором на широком круге соединений, что̀ говорит об универсаль-

ности данной методики; ее использование в наших целях оказалось очень удобным, так как исключались ошибки при разделении перекрывающихся полос поглощения при измерении суммарного значения интегральной интенсивности поглощения в области 3200—3300 $см^{-1}$, которое ответственно за все виды ассоциатов.

На рис. 2 представлены зависимости изменения энергии Н-связи для всех ассоциатов и данные для относительного смещения полос поглощения для *цис*-двойниковых ассоциатов. Можно заключить, что с ростом размера цикла монотонно падает межмолекулярная Н-связь за счет уменьшения как энергии образования двойниковых образований, так и доли их в общем балансе ассоциатов. Действительно, расплавленное состояние 9-членного лактама характеризуется *n*-мерными ассоциатами, а для 5-членного цикла наблюдаются *цис*-димеры, энергия Н-связи которых больше, чем для *n*-меров.

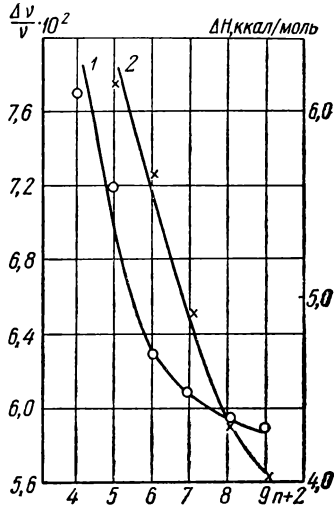



Рис. 2. Изменение общей энергии межмолекулярной Н-связи в ряду лактамов и относительного смещения для *цис*-ассоциатов:
*1* — относительное смещение N—H-колебаний, *2* — изменение энергии Н-связи.

Для характеристики относительного изменения энергии Н-связи в ряду соответствующих полиамидов нами измерены частоты полос поглощения для валентных N—H-колебаний, возмущенных Н-связью и свободных от ее влияния. Измерения частот проводились для расплавленного состояния, где наблюдалось существование небольшого количества молекул, свободных от влияния Н-связи. Из данных по частотам, приведенных в табл. 1, можно заключить, что энергия Н-связи

Таблица 1

**Частоты колебаний карбонильной группы в ряду аминокислот $HOOC(CH_2)_n NH_2$**

| Число $CH_2$-групп, *n* | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_{C=O}$ | 1610 | 1634 | 1643 | 1643 | 1660<br>1663 | 1647 | 1647 | 1645 |

для линейных, нециклических цепей сохраняет примерно одинаковое значение при увеличении числа $CH_2$-групп полиметиленовой цепочки. Небольшое различие наблюдается для ряда полиамидов с четным и нечетным числом $CH_2$-групп в цепи полимера. Для полиамидов, полученных из лактамов или аминокислот (полипептидное чередование с

нечетным числом $CH_2$-групп), характерно несколько большее смещение частот. Нами измерены энергии Н-связи для двух амидов с открытой цепью — $H_3C$ — $(CH_2)_n$ — CONH — $(CH_2)_3$ — $CH_3$, $n = 2$, 3 — по методике А. В. Иогансена. Значение этой величины — 6,3—6,4 *ккал/моль* — имеет одинаковый порядок с величиной энергии для 5-членного цикла и отличается на 2 *ккал/моль* от величины энергии *Н*-связи, определенной Трифаном и Терензи спектроскопическим методом для ряда полиамидов и полиуретанов [6]. Завышенное значение этой величины (8,36 *ккал/моль*) для полимеров, вероятно, связано с фактом образования мономерных молекул амидов при повышенных температурах, поскольку, кроме реакции с разрывом межмолекулярных Н-связей для полимеров, протекают параллельные реакции деполимеризации. При образовании полимеров из низкомолекулярных циклов происходит *цис-транс*-изомеризация амидной группировки для 5—8-членных циклов с разрывом межмолекулярной Н-связи для мономера и образования таковой для полимера. Возникает разность в энергии межмолекулярного взаимодействия, которая входит в качестве составляющей в изменение свободной энергии при полимеризации. Монотонное изменение абсолютных значений этой разности по мере увеличения размера цикла совпадает с ходом изменения энтальпии циклов, определенных термохимическим путем С. М. Скуратовым [3].

Другим подтверждением нашего предположения о влиянии изменения величины энергии межмолекулярного взаимодействия при полимеризации на энергетические характеристики этого процесса служит изучение реакций поликонденсации при получении полиамидов исследуемого ряда из соответствующих аминокислот. Эти реакции характеризуются, в противоположность полимеризационным процессам с раскрытием цикла лактама, большим эндотермическим эффектом [7]. Для малых по размерам аминокислот $H_2N(CH_2)_nCOOH$, $n = 1, 2, \ldots$ при поликонденсации кроме образования линейных полиамидов наблюдаются параллельные реакции с образованием циклических амидов. Для аминокислот с большим числом $CH_2$-групп поликонденсационный процесс протекает только с образованием линейных полимерных систем. Хорошо известно, что кристаллическое состояние аминокислоты характеризуется сильным диполь-дипольным взаимодействием ионных структур аминокислоты типа — $(CH_2)_n$ — $COO^-$... $^+H_3N$ — — $(CH_2)_n$ —.

Таблица 2

**Частоты валентных колебаний N — H-связей в ряду полиамидов $[-NH(CH_2)_n\ CO-]_m$**

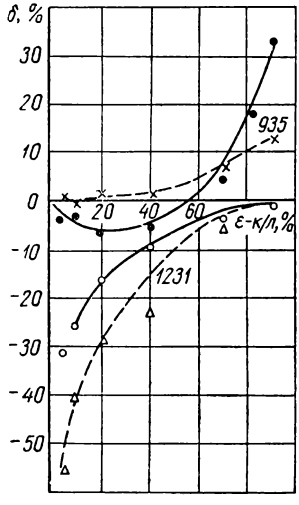
| Число $CH_2$-групп, $n$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_{C=O}$ . . . . . | 3310 | 3305 | 3305 | 3300 | 3310 | 2996 | 3310 | 3312 | 3295 |
| $\nu_{acc}$ тв. состояния . | — | — | — | 3310 | 3320 | 3310 | 3320 | 3320 | 3310 |
| $\nu_{acc}$ расплава . . | — | — | — | 3450 | 3450 | 3450 | 3455 | 3455 | 3455 |
| $\Delta\nu$ . . . . . | — | — | — | 140 | 130 | 140 | 135 | 135 | 145 |

В табл. 2 приведены данные для частот в максимумах поглощения для групп C=O, ИК-спектры которых получены при запрессовке аминокислот в KBr и порошок политетрафторэтилена. Видно, при сравнении с лактамами, что частоты этих колебаний смещены еще дальше в длинноволновую область, что может быть связано с еще большими возмущениями их из-за межмолекулярного взаимодействия. С увеличением числа $CH_2$-групп возрастают частоты колебаний этой группы, что, вероятно, связано с падением энергии межмолекулярного взаимодействия. К сожалению, пока нет данных термохимических исследований для всего ряда аминокислот, в частности для молекул с малым числом $CH_2$-групп. Однако уже сейчас представляется возможным заключить, что и в этом случае образования полимера разница в энергиях межмолекулярного взаимодействия может объяснить и эндотермичность реакции, и рост полимеризационной способности для больших по размерам аминокислот. Действительно, энергия межмолекулярного взаимодействия для аминокислот больше, чем для полимеров, и она несколько снижает свое значение при увеличении длины метиленовой цепочки у аминокислоты. Таким образом, большие циклические системы становятся менее выгодными по энергетическим соображениям, так как энергия H-связей для них меньше, чем для полимеров. Для малых по размерам аминокислот наблюдается протекание параллельных реакций, поскольку энергия H-связей для малых циклов становится соизмеримой с энергией этого типа в полимере.

В последнее время появился ряд работ, в которых путем совместной полимеризации плохо и хорошо полимеризующихся мономеров удалось получить сополимеры в условиях, при которых гомополимер слабонапряженного цикла не может быть получен. В работе А. В. Волохиной [8] показано такое активирующее действие ε-капролактама на α-пиперидон, в результате чего в полученном сополиамиде даже при 160° С обнаруживалось до 15% валерамидных звеньев (предельная температура для этого цикла 100° С). Подобный факт активации наблюдается для полимеризации бициклического лактама гексагидро-*п*-аминобензойной кислоты [9] при его сополимеризации с капролактамом и энантолактамом, которые являются напряженными системами. Согласно последней работе, при гомополимеризации этого цикла равновесие смещено в сторону образования мономера; в этих же условиях небольшое количество активирующих циклов в реакционной среде приводит к образованию сополиамида больших молекулярных весов с хорошими волокнообразующими свойствами. Нами было высказано предположение [2], что на активационный процесс влияет образующаяся межмолекулярная H-связь между молекулами активирующего и активируемого циклов.

Как уже обсуждалось ранее, при переходе от раствора к расплаву у 5—9-членных циклов происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения в области 3 микрон, при уменьшении интенсивности поглощения у 3200 $см^{-1}$ и увеличении такового у 3300 $см^{-1}$. Это связано с уменьшением относительного содержания *цис*-двойниковых ассоциатов. Сопоставление ИК-спектров лактамов в этих двух состояниях

позволило в других областях спектра найти ряд полос поглощения, коэффициенты поглощения которых также меняются при переходе от раствора к расплаву. Эти изменения могут быть связаны либо с конформационными переходами, либо с самим фактом изменения энергии Н-связи. Здесь мы не обсуждаем подробно вопрос отнесений такого рода, рассмотрение которого требует отдельной работы. Для исследования взаимного влияния мономеров были сняты ИК-спектры их различных смесей и определены отклонения от закона Ламберта для некоторых полос. Для пары ε-капролактам — α-пиперидон наиболее интересными полосами оказались 935 $см^{-1}$ — пиперидон и 1231 $см^{-1}$ — капролактам. Для этих почти неперекрывающихся полос поглощения удалось измерить изменения коэффициентов поглощения даже при малых (5—10%) содержаниях анализируемого лактама.




На рис. 3 приведены кривые изменения коэффициента поглощения в зависимости от состава смеси. С ростом концентрации молекул ε-капролактама коэффициент поглощения для полосы 935 $см^{-1}$ начинает возрастать, что̀, вероятно, связано с уменьшением энергии Н-связи

Рис. 3. Кривые изменения коэффициента поглощения для полос α-пиперидона (935 $см^{-1}$) и ε-капролактама (1231 $см^{-1}$).

Сплошная линия — расплав, пунктирная — раствор в $CCl_4$ ($C = 3$ $М/л$).

для α-пиперидона, так как поглощение этой полосы возрастает при переходе от раствора к расплаву. Этим можно объяснить смещение равновесия для этой системы в сторону образования полимера, поскольку получается некоторый выигрыш энергии за счет увеличения разности энергий Н-связей для мономеров и полимеров. Следует отметить, что при разбавлении каждого из указанных циклов в $CCl_4$ в концентрированных системах коэффициент поглощения названных полос остается практически без изменения. Характер кривых рисунка дает возможность утверждать, что в смеси лактамов, кроме связей ε—ε и α—α, существуют связи типа ε—α. Действительно, в области малых содержаний анализируемого компонента изменение коэффициента поглощения происходит наиболее резко, так как вероятность образования Н-связи со «своим» циклом по концентрационным соображениям гораздо меньше, чем с «чужим». В результате резко возрастает концентрация таких «возмущенных» молекул. Если бы не было связей типа ε—α, то при возможном влиянии ε—ε- и α—α-ассоциатов друг на друга (когда бы они имели место) отклонения от закона Ламберта давали бы прямолинейную зависимость.

На рис. 4 приведен участок ИК-спектра расплавленной смеси би-

циклического лактама с каприлолактамом в соотношении 1 : 1. Отчетливо видно уменьшение доли для *цис*-димеров, о чем говорят и отсутствие необходимого поглощения у 1420 $см^{-1}$ (полоса, аналогичная амиду II для *цис*-двойниковых ассоциатов), и возрастающая интенсив-

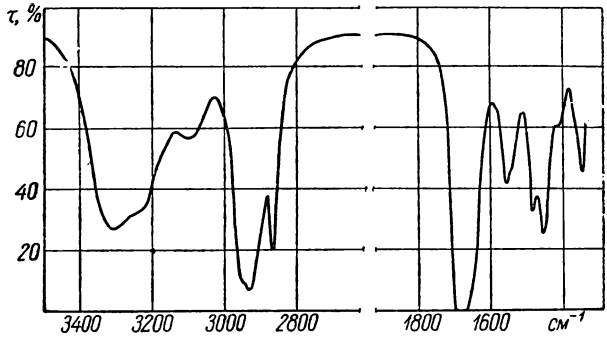



Рис. 4. ИК-спектры поглощения смеси лактамов — бициклического и каприлолактама в соотношении 1 : 1.

ность поглощения у 3300 $см^{-1}$. Следует отметить, что кинетический фактор присутствия быстрополимеризующейся системы также влияет, вовлекая в растущую цепь плохо полимеризующиеся звенья. Действительно, факт активации, приводящий к образованию высокополимерных систем, не наблюдается для пары ненапряженных циклов.

## Выводы

1. Произведены некоторые уточнения в отнесении полос поглощения, характерных для колебания амидной группировки.
2. Показана роль водородной связи в определении величины и знака теплот реакций при образовании полиамидов из лактамов и аминокислот.
3. Рассмотрены возможные причины активации слабонапряженных циклов за счет снижения энергии межмолекулярного взаимодействия для мономера и смещения полимеризационно-деполимеризационного равновесия в сторону образования полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин.— Высокомолек. соед., **1**, 506 (1959); **6**, 149, 1150 (1960).
2. Н. В. Михайлов, М. Б. Шаблыгин, А. В. Волохина.— Высокомолек. соед., 5, 1756 (1963).
3. В. П. Колесов, И. Е. Пауков, С. М. Скуратов.— Ж. физ. хим., **36**, 770 (1962).
4. М. В. Шаблыгин, Д. Н. Шигорин., Н. В. Михайлов.— Ж. прикл. спектроск., **3**, 55 (1965).
5. N. Ogata.— J. Pol. Sci., **A1**, 3151 (1963).
6. Trifan, Terenzy.— J. Pol. Sci., **28**, 443 (1958).

7. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. М. Скуратов, А. К. Бонецкая.— Труды международного симпозиума по макромолекулярной химии, М., 1960, стр. 465.
8. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Н. В. Михайлов, О. П. Рокачевская.— Высокомолек. соед., **5**, 206 (1963).
9. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев.— Высокомолек. соед., **7**, 1092 (1965).

ВНИИ волокна, Мытищи

*З. С. Егорова, Н. А. Словохотова, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, Э. Э. Финкель, Л. В. Митрофанова*

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОГО СШИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК

В литературе был предложен способ увеличения выхода процесса радиационного сшивания (сенсибилизации) некоторых полимеров [5] путем введения в них до облучения в качестве добавки полифункционального мономера.

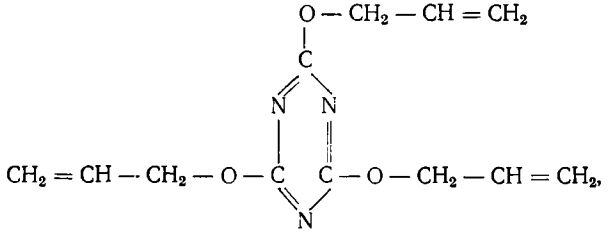
Одиан и Бернстайн [1] установили, что наиболее эффективными сенсибилизаторами радиационного сшивания полиэтилена являются аллилакрилат, аллилметакрилат, дивинилбензол, диметакриловый эфир этиленгликоля.

Целью данной работы являлось изучение методом инфракрасной спектроскопии молекулярно-структурных изменений при радиационном сшивании полиэтилена в присутствии различных полифункциональных полимеризующихся добавок.

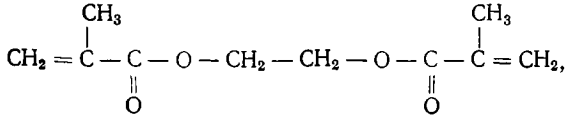
### Экспериментальная часть

В качестве сшивающих полифункциональных добавок применяли следующие соединения:

триаллиловый эфир циануровой кислоты (ТАЦ)



диметакриловый эфир этиленгликоля (ДМЭГ)



диаллиловый эфир малеиновой кислоты (ДАМ)

$$CH_2=CH-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH=CH_2.$$

Полифункциональные мономеры в количестве 3—20 вес.% к полиэтилену вводили в полимер, пропитывая его раствором добавки в толуоле или четыреххлористом углероде, после чего порошок высушивали на воздухе до удаления растворителя и отжимали пленки на прессе при 120° С и давлении 130 *кг/см*$^2$. Приготовленные пленки толщиной 0,050—0,130 *мм* полиэтилена с полифункциональными мономерами облучали на воздухе и в атмосфере гелия γ-лучами $Co^{60}$ в дозах 5—25 *Мрад*. Мощность дозы соответствовала 0,6 *Мрад* в час. Ввиду большой летучести мономеров (особенно ДАМ) облучение пленок композиций полиэтилена с мономером проводили между стеклами толщиной 2 *мм*. ИК-спектры измерены на спектрофотометре UR-10 в области 2200—700 *см*$^{-1}$.

## Результаты и их обсуждение

Наличие в ТАЦ трех аллильных групп обусловливает его возможную эффективность в процессе радиационного сшивания полиэтилена. По ИКС (рис. 1) было найдено, что при действии γ-излучения на ТАЦ в дозах до 5 *Мрад* уменьшается интенсивность полос 825, 935, 995, 1650 *см*$^{-1}$. Первая из них приписывается внеплоскостным колебаниям триазинового кольца, а две другие обязаны деформационным колебаниям С—Н в винильных двойных связях [2]. Полоса 1650 *см*$^{-1}$ соответствует колебанию связей С=С в винильной группе. Уменьшение интенсивности полос, относящихся к винильным двойным связям, указывает на то, что происходит полимеризация по двойным связям в аллильной группе. Кроме того, уменьшается интенсивность полосы 1143 *см*$^{-1}$ (асимметричные валентные колебания — С—О—С—) и полосы 1570 *см*$^{-1}$, относящейся к колебаниям триазинового цикла. Появляется полоса ~ 1720 *см*$^{-1}$ (валентные колебания карбонильной группы) даже в атмосфере гелия. При увеличении дозы облучения до 25 *Мрад* полосы винильных связей еще больше уменьшаются. Это показывает, что двойные связи в винильных группах продолжают расходоваться

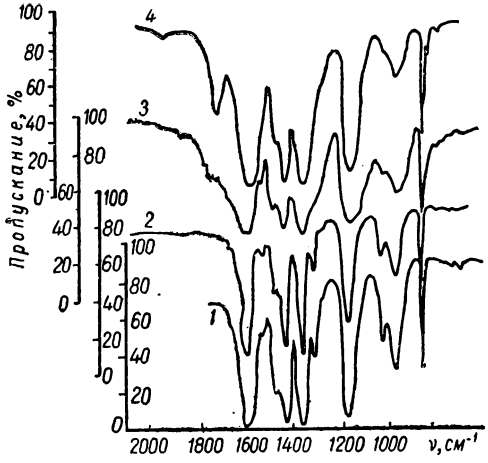



Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения ТАЦ:
*1* — без облучения; *2* — 5 *Мрад*, гелий; *3* — 25 *Мрад*, гелий; *4* — 100 *Мрад*, гелий.

на полимеризацию. С увеличением дозы облучения значительно уменьшается интенсивность полос 825, 1143 и 1570 $см^{-1}$ и растет интенсивность полосы 1720 $см^{-1}$. Уменьшение полос поглощения, характерных для цианурового кольца (825 и 1570 $см^{-1}$) и эфирных групп (1143 $см^{-1}$), а также появление при облучении полосы карбонильной группы (1720 $см^{-1}$) подтверждают изомеризацию ТАЦ в изоциануровую форму.

ИКС (рис. 2) ДМЭГ в основном подтверждает его структуру. Наличие полосы поглощения в области 1730 $см^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями С=О-группы в сложных эфирах, частота которой несколько снижена за счет сопряжения с двойными связями С=С. В об-

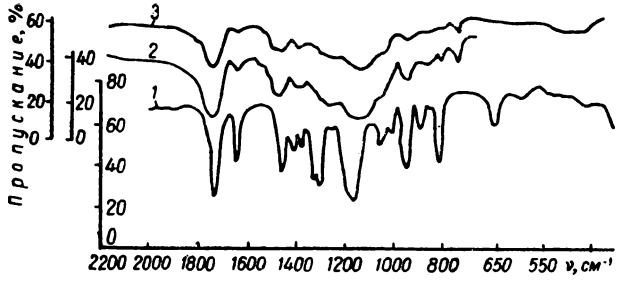
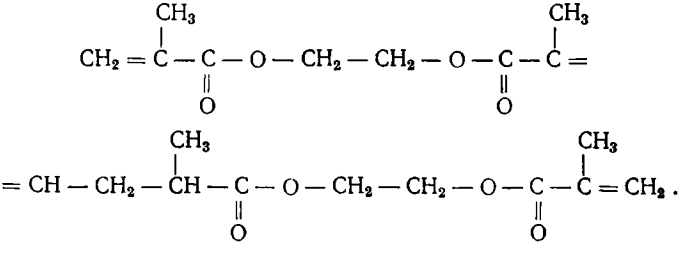



Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения ДМЭГ:
*1* — без облучения; *2* — 5 *Мрад*, вакуум; *3* — 50 *Мрад*, воздух.

ласти 1640—1645 $см^{-1}$ имеется полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям связи С=С в винилиденовой группе $R_1R_2C{=}CH_2$. Полоса поглощения, обусловленная деформационными колебаниями связи С—Н в этой группе лежит в области 940 $см^{-1}$, как это обычно и наблюдается в ИКС эфиров метакриловой кислоты [3].

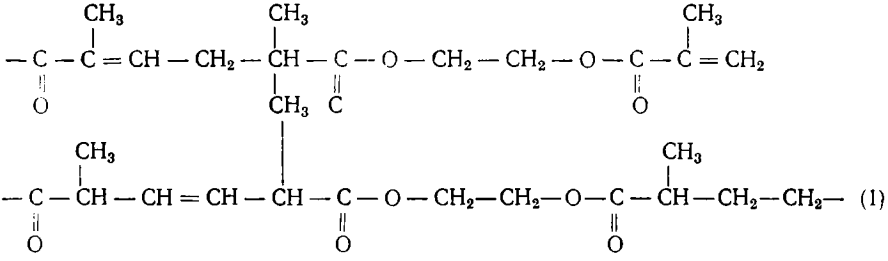
Эфирным связям С—О соответствуют интенсивные полосы поглощения в области 1150—1180 $см^{-1}$. В ИКС ДМЭГ присутствует интенсивная полоса поглощения в области 820 $см^{-1}$, характерная для внеплоскостных деформационных колебаний С—Н в соединениях типа $R_1R_2C{=}CHR_3$. Это показывает, что в исходном ДМЭГ содержится достаточно большое количество димера, по-видимому, следующей структуры:



Полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями связей С=С в группе $R_1R_2C{=}CHR_3$, должна лежать в области 1650 $см^{-1}$, однако она всегда несколько смещена в сторону меньших частот, вслед-

ствие сопряжения с двойной связью в группе C=O [4]. Следовательно, полоса поглощения в области 1645 $см^{-1}$ является сложной, в поглощение здесь вносят вклад колебания как концевых, так и внутренних двойных связей, сопряженных с C=O.

При облучении ДМЭГ до дозы 5 *Мрад*, как в вакууме, так и на воздухе, значительно уменьшается интенсивность полос поглощения 820, 940 и 1645 $см^{-1}$. Появляется полоса 750 $см^{-1}$ (деформационные колебания C—H *цис* в соединениях типа RHC=CHR) средней интенсивности и полоса в области 960—970 $см^{-1}$ (деформационные колебания C—H *транс* в $RHC=CHR_1$), которая сливается с полосой 940 $см^{-1}$, и только при больших дозах облучения становится отчетливо видно, что максимум этой полосы сдвигается в область 970 $см^{-1}$. На основании этих данных можно предположить, что в процессе облучения ДМЭГ полимеризуется по месту его концевых двойных связей, в результате чего он переходит из жидкого состояния в твердое. Кроме того, по-видимому, внутренние двойные связи типа $R_1R_2C=CHR_3$ изомеризуются в виниленовые двойные связи —CH=CH— с *транс-* и *цис*-расположением атомов водорода:



(1)

В ИКС поглощения (рис. 3) необлученных пленок из композиции полиэтилена с 20 вес.% ДМЭГ уменьшается интенсивность полос поглощения в областях 820 и 1645 $см^{-1}$ по сравнению с ИКС ДМЭГ. Это показывает, что уже в процессе изготовления пленок на прессе, где температура достигает 130° С, происходит миграция внутренних двойных связей по реакции (1). Этот факт подтверждается также расширением полосы поглощения в области 940 $см^{-1}$— у нее появляется второй максимум в области 966 $см^{-1}$.

В ДАМ на одну молекулу приходятся три двойные связи C=C: две концевые винильные и одна в середине виниленовая, сопряженная с карбонильной группой. Такое строение ДАМ подтверждает ИКС поглощения (рис. 4). В области 1650—1655 $см^{-1}$ имеется полоса, относящаяся к валентным связям C=C в винильной группе. Полосы деформационных колебаний C—H в этой группе лежат в области 935 и 995 $см^{-1}$. Эфирным связям C—O соответствует интенсивная полоса 1170 $см^{-1}$, а связям C—O при карбонильной группе — полоса в области 1220—1300 $см^{-1}$. Полоса 1735 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям карбонильной группы C=O в сложных эфирах, частота которой несколько снижена за счет сопряжения с двойными связями C=C. В спектре ДАМ имеется полоса 820 $см^{-1}$, которая относится к деформа-

ционным колебаниям *цис*-виниленовой связи, сопряженной с группой C=O.

В исходном состоянии ДАМ — жидкость; при облучении ее дозой до 25 *Мрад* она затвердевает до резиноподобной массы (несколько уменьшается интенсивность полосы 1650 $см^{-1}$).

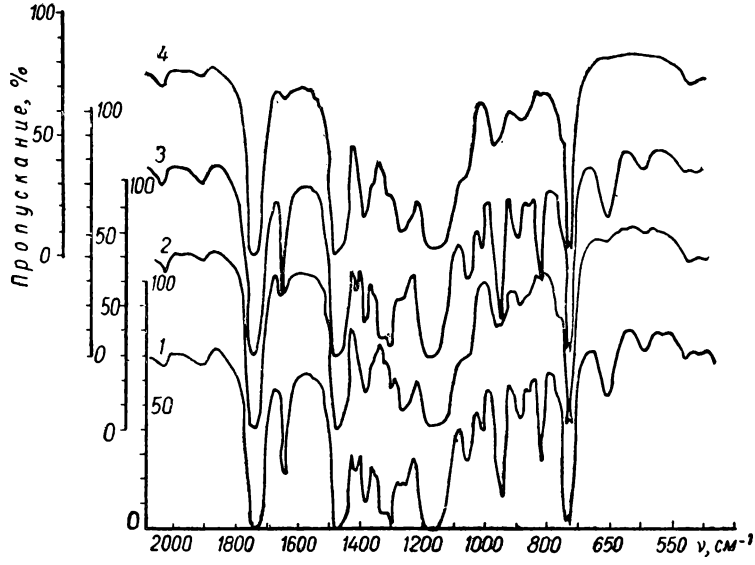



Рис. 3. Инфракрасный спектр поглощения образцов полиэтилена с добавкой ДМЭГ (20 вес.%):
*1* — необлученный образец для 5 *Мрад*, гелий; *2* — 5 *Мрад*, гелий; *3* — необлученный образец для 25 *Мрад*, гелий; *4* — 25 *Мрад*, гелий.

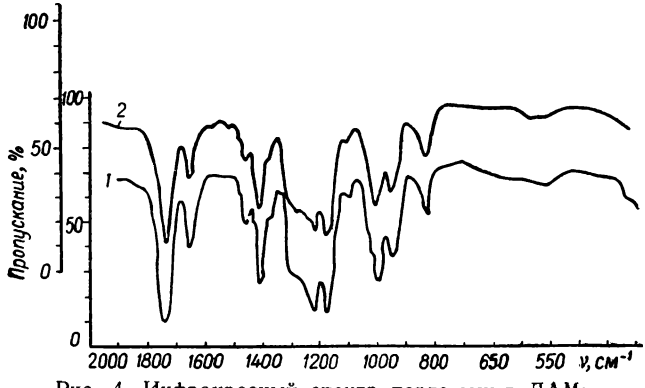



Рис. 4. Инфракрасный спектр поглощения ДАМ:
*1* — без облучения; *2* — 25 *Мрад*, воздух.

Действие γ-излучения на композиции полиэтилена с ДМЭГ (см. рис. 3), ДАМ (рис. 5) и ТАЦ (рис. 6) вызывает те же изменения в молекулярной структуре добавки, что и при облучении чистой добавки.

Это отчетливо видно по ИКС облученных добавок: уменьшается интенсивность полос, характерных для различного рода двойных связей (полосы 935, 995, 1650 $см^{-1}$ в ТАЦ и ДАМ, 940, 1640, 750, 820, 970 $см^{-1}$ в ДМЭГ, 820 $см^{-1}$в ДАМ).

Кроме того, в случае ТАЦ и композиции полиэтилена с ним уменьшается интенсивность полос, характерных для цианурового кольца (825, 1570 $см^{-1}$) и кислородных мостиков

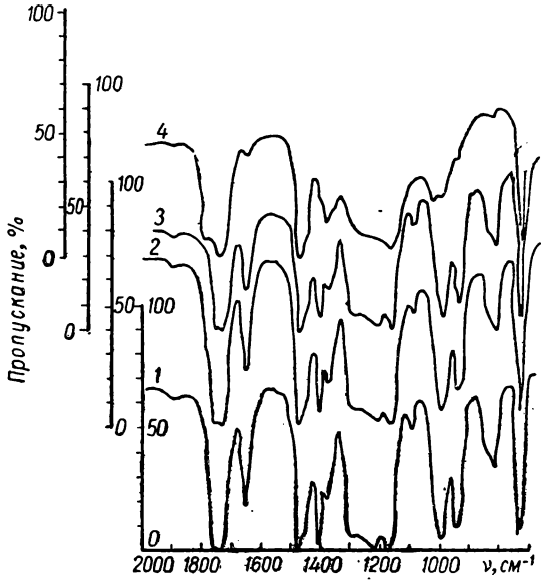



Рис. 5. Инфракрасный спектр поглощения образцов полиэтилена с добавкой ДАМ (20 вес.%):
*1* — необлученный образец для 5 *Мрад*, гелий; *2* — 5 *Мрад*, гелий; *3* — необлученный образец для 25 *Мрад*, гелий; *4* — 25 *Мрад*, гелий.

(1143 $см^{-1}$) и появляется полоса карбонильной связи в области 1720 $см^{-1}$, что свидетельствует о происходящей наряду с расходом двойных связей изомеризации цианурового кольца. Эти изменения заметны уже при дозе 5 *Мрад*. Облучение на воздухе уменьшает интенсивность всех указанных полос, но в меньшей степени, чем в атмосфере гелия. Это можно объяснить конкуренцией окислительных реакций, идущих при облучении полимера на воздухе. Двой-

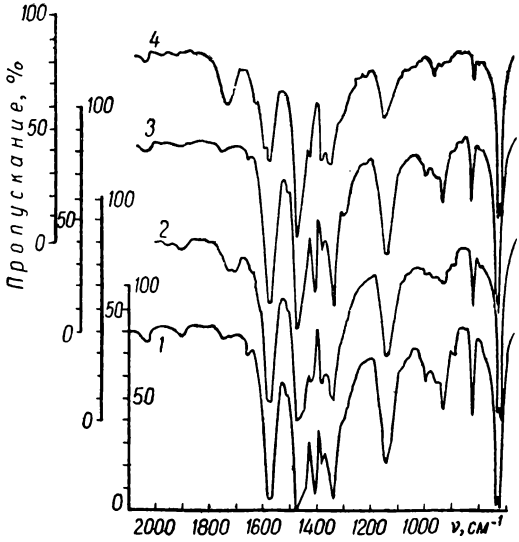



Рис. 6. Инфракрасный спектр поглощения образцов полиэтилена с добавкой ТАЦ (6 вес.%):
*1* — необлученный образец для 5 *Мрад*, гелий; *2* — 5 *Мрад*, гелий; *3* — необлученный образец для 25 *Мрад*, гелий; *4* — 25 *Мрад*, гелий.

ные связи введенных в полимер добавок могут расходоваться при облучении указанных композиций как на полимеризацию моле-

кул добавок, так и на реакции их со свободными радикалами, образующимися при облучении в полимере. Действительно, рассчитанный по изменению оптической плотности полосы 935 $см^{-1}$ расход двойных связей в ТАЦ при облучении его в полимерной матрице более эффективен, чем при облучении ТАЦ в чистом виде. Так, при облучении дозой до 5 *Мрад* чистого ТАЦ количество двойных связей уменьшается вдвое, а при облучении той же дозой ТАЦ в полиэтилене — в 2,5 раза. При увеличении дозы до 25 *Мрад* количество двойных связей в чистом ТАЦ уменьшается в 4 раза, а в ТАЦ в полиэтилене — в 6 раз.

Таким образом, нами показано, что независимо от индивидуальности строения соединений, вводимых в полимер при облучении, уменьшается количество двойных связей добавки, что̀ обусловлено как полимеризацией самих мономеров, так и взаимодействием их с полимером — присоединение к свободным макрорадикалам полимера; это ведет к увеличению выхода реакции радиационного сшивания. Следует отметить, что сенсибилизация реакции радиационного сшивания с помощью полифункциональных соединений заметна только в области доз до 25—50 *Мрад*. При более высоких дозах, когда основное количество двойных связей уже израсходовано, реакции радиационного сшивания композиции полиэтилена с добавкой протекают так же, как и в чистом полиэтилене.

## Выводы

1. Показано, что полифункциональные добавки (ТАЦ, ДМЭГ, ДАМ), содержащие двойные связи, под действием γ-излучения вовлекаются в процессы полимеризации и сополимеризации с полиэтиленом с образованием поперечных мостиков между молекулами полимера, увеличивая выход радиационного сшивания.

2. ТАЦ при действии γ-излучения полимеризуется по двойным связям, а также изомеризуется в соответствующий эфир изоциануровой кислоты.

3. ДМЭГ заметно полимеризуется при хранении и, особенно интенсивно, при термообработке в процессе изготовления пленок из полиэтилена с добавкой этого полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Odian, B. S. Bernstein.— Nucleonics, **21**, № 1, 80 (1963); G. Odian, B. S. Bernstein.— J. Pol. Sci., **A2**, 2835 (1964).

2. B. H. Clampitt, D. E. German a. J. R. Galli.— J. Pol. Sci., **27**, 515 (1958); D. E. German, B. H. Clampitt a. J. R. Galli.— J.Pol. Sci., **38**, 433 (1959).

3. H. T. Davison, G. R. Bates.— J. Chem. Soc., 2607 (1953).

4. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., 1963.

5. З.С. Егорова, В.Л. Карпов, С.С.Лещенко, Л.В. Митрофанова, Н. А. Словохотова, Э. Э. Финкель.— Труды Н.-и. института кабельной промышленности, вып. IX. «Энергия», 1964, стр. 162.

*Л. А. Шуманов, И. А. Туторский, Б. А. Догадкин*

# СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИИЗОПРЕНОВ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

При формировании структуры вулканизата большое значение имеют явления, связанные с изменением молекулярной структуры участков цепей эластомера. Диеновые полимеры в процессе вулканизации способны к таким химическим превращениям, как *цис-транс*-переходы, миграция двойной связи по цепи, образование гетероциклических сульфидов. Эти явления вносят существенный вклад в изменение физико-механических свойств вулканизата.

Изменения молекулярной структуры участков цепей вулканизата поддаются только спектральному изучению — ввиду нерастворимости вулканизата применение других методов затруднено.

Целью настоящей работы является количественное изучение изменений молекулярной структуры *цис*-полиизопрена (натурального каучука) в процессе его вулканизации в присутствии дибензотиазолилдисульфида (альтакса).

Наиболее значительные изменения в спектрах серных вулканизатов на основе натурального каучука — это появление новой полосы при 965 $см^{-1}$ и уменьшение интенсивности полосы при 840 $см^{-1}$, соответствующей деформационным С—Н-колебаниям тризамещенной двойной связи [1—3, 5, 6]. Основное внимание ученых, исследующих структуру полиизопренов при вулканизации, привлекала полоса при 965 $см^{-1}$. Шеппард и Сазерленд [2] нашли, что интенсивность ее пропорциональна количеству связанной серы. Голуб [4] показал, что в серных вулканизатах эта полоса может быть обусловлена перемещением двойной связи, появлением новой сопряженной двойной связи и образованием гетероциклических сульфидов.

Следует отметить, что все вышеуказанные исследования были выполнены на смесях, содержащих большие дозы серы (4 ÷ 15 в. ч. на 100 в. ч. каучука).

Нами была поставлена задача исследовать изменение содержания *цис*-двойных связей полиизопренов в реальных условиях вулканизации при дозах серы 1 ÷ 4 в. ч. на 100 в. ч. каучука.

Смеси, содержащие натуральный каучук, серу, альтакс как с активаторами вулканизации (ZnO и стеариновая кислота), так и без них готовились на микровальцах при температуре валков 50 ÷ 70° С. Вулканизацию смесей между пленками диацетата целлюлозы проводили в электропрессе при 143 ± 2° С и гидравлическом давлении 150 *ат*. После вулканизации образцы для съемки спектров экстрагировали ацетоном для удаления диацетата целлюлозы. Полученные таким образом пленки имели толщину от 15 до 50 *мк*.

На рис. 1 приведен спектр натурального каучука. В качестве меры изменения содержания *цис*-двойных связей было выбрано изменение отношения $D_{840}/D_{1378}$, где: $D_{840}$ — оптическая плотность полосы 840 $см^{-1}$, измеренная от базовой линии, проведенной между

точками 790 и 910 $см^{-1}$; $D_{1378}$ — оптическая плотность полосы 1378 $см^{-1}$, измеренная от базовой линии, проведенной от точки 1900 $см^{-1}$.

Спектры снимались на спектрографах *UR*-10 и ИКС-14.

Изменение отношения оптических плотностей было сопоставлено с уменьшением содержания *цис*-двойных связей, которое определялось

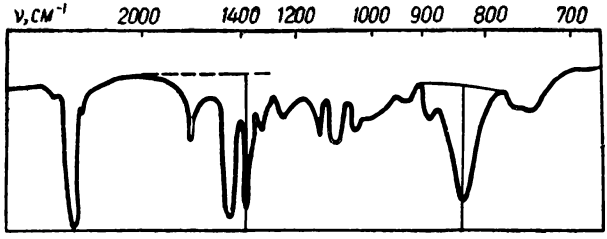



Рис. 1. Инфракрасный спектр пленки натурального каучука.

химическим методом. В раствор натурального каучука в $CCl_4$ были введены различные, точно определенные количества пербензойной кислоты, растворенной в хлороформе. Затем были отлиты пленки на кристаллах NaCl и сняты спектры. Зависимость между величиной отношения $D_{840}/D_{1378}$ и количеством *цис*-двойных связей, прореагировавших с пербензойной кислотой, приведена на рис. 2.

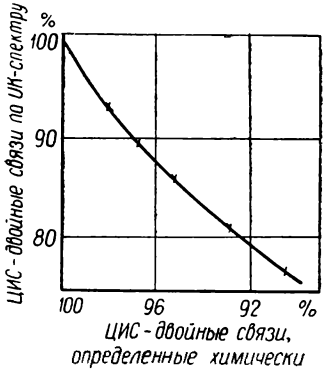



Рис. 2. Уменьшение *цис*-непредельности по поглощению полосы 840 $см^{-1}$ для натурального каучука с расходом двойных связей при взаимодействии с пербензойной кислотой.

Аналогичные результаты получил Голуб [7] при сопоставлении данных по содержанию *цис*-двойных связей, определенных методами инфракрасной спектроскопии и ЯМР.

Величины отношения $D_{840}/D_{1378}$ для невулканизованных пленок различных смесей незначительно отличались, что, вероятно, связано с окислением при вальцевании.

Для каждого образца определялась степень поперечного сшивания набуханием в бензоле.

Типичные кинетические кривые уменьшения количества *цис*-двойных связей (уменьшения *цис*-непредельности) для смесей, содержащих серу, альтакс и активаторы, и для смесей без активаторов имеют общий характер. На рис. 3 приведена зависимость степени набухания и убыли *цис*-групп от времени вулканизации для смеси состава: натуральный каучук — 100 в. ч., сера — 2 в. ч., альтакс — 3 в. ч. На рис. 4 приведены те же величины для смеси состава: нату-

ральный каучук — 100 в. ч., сера — 2 в. ч., альтакс — 3 в. ч., ZnO — 5 в. ч., стеариновая кислота — 2 в. ч.

В течение первых 15—20 *мин* наблюдается незначительное уменьшение содержания *цис*-двойных связей; в это же время идет интенсивное сшивание. В последующие 20—50 *мин* происходит основное умень-

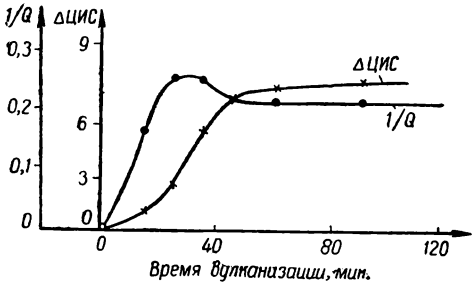



Рис. 3. Зависимость степени набухания и уменьшения *цис*-непредельности от времени вулканизации для смеси НК, S, альтакса без активаторов.

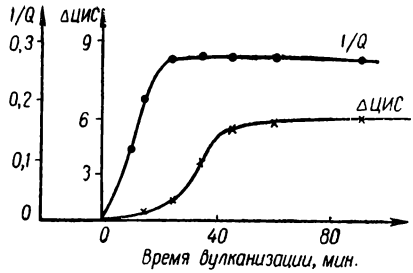



Рис. 4. Зависимость степени набухания и уменьшения *цис*-непредельности от времени вулканизации для смеси НК, S, альтакса с активаторами.

шение количества *цис*-двойных связей. Степень поперечного сшивания у смесей с активаторами вулканизации почти не меняется, а у смесей без активаторов наблюдается деструкция межмолекулярных связей, что находит свое отражение в данных набухания (см. рис. 3). После 50—60 *мин* вулканизации количество *цис*-двойных связей почти не меняется; не меняется и степень поперечного сшивания.

Как в смесях, содержащих окись цинка и стеариновую кислоту, так и в смесях без активаторов вулканизации, увеличение содержания серы снижает количество *цис*-двойных связей, достигаемое к 90 *мин* вулканизации. На рис. 5 приведены зависимости убыли *цис*-непредельности от квадратного корня из концентрации введенной серы.

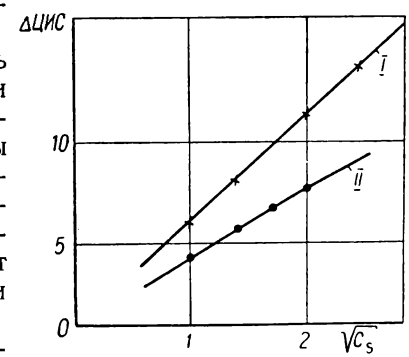



Рис. 5. Зависимость уменьшения *цис*-непредельности (к 90 *мин* вулканизации) от количества введенной в каучук серы:
*I* — для смесей без активаторов,
*II* — для смесей с активаторами.

Прямая *I* относится к смесям, содержащим различные дозировки серы и 3 в. ч. альтакса. Прямая *II* построена для смесей, содержащих, помимо серы и альтакса, 5 в. ч. окиси цинка и 2 в. ч. стеариновой кислоты. В обоих случаях глубина модификации *цис*-полиизопреновых цепей пропорциональна квадратному корню из концентрации введенной серы.

Введение активаторов уменьшает глубину изменения *цис*-непредельности (см. рис. 4).

Общее уменьшение интенсивности полосы 840 *см*$^{-1}$ может быть вызвано *цис-транс*-изомеризацией, сшиванием по месту двойных связей, миграцией двойной связи с образованием *транс*-групп —CH= =CH—, а также присоединением к двойным связям атомов серы с образованием циклических сульфидов.

Для количественной оценки процесса *цис-транс*-изомеризации нами была применена методика определения содержания *цис-транс*-изомеров в полиизопреновых каучуках по изменению отношения оптических плотностей полос 2965 и 2936 *см*$^{-1}$ [8]. Анализ спектров вулканизатов в области валентных C—H-колебаний показал, что изменение интенсивности полосы при 2965 *см*$^{-1}$ со временем вулканизации лежит в предѣлах ошибки измерения. Следовательно, если *цис-транс*-изомеризация и имеет место, то в количестве, не превышающем 4—5%, что не должно сказаться на интенсивности полосы 840 *см*$^{-1}$.

Эти данные подтверждаются тем, что при 1385 *см*$^{-1}$ новой полосы не наблюдается [9].

Незначительная убыль количества *цис*-двойных связей за счет образования по ним межмолекулярных связей и миграции двойной связи, возможно, имеет место в случае смесей без активаторов вулканизации. В случае же смесей с окисью цинка и стеариновой кислотой сшивание происходит исключительно в α-положении к двойной связи. При этом миграция двойной связи с образованием *транс*- —CH=CH— групп не имеет места, ибо даже в смесях с содержанием серы 4—5 в. ч. к моменту завершения сшивания нет никаких следов появления полосы 965 *см*$^{-1}$.

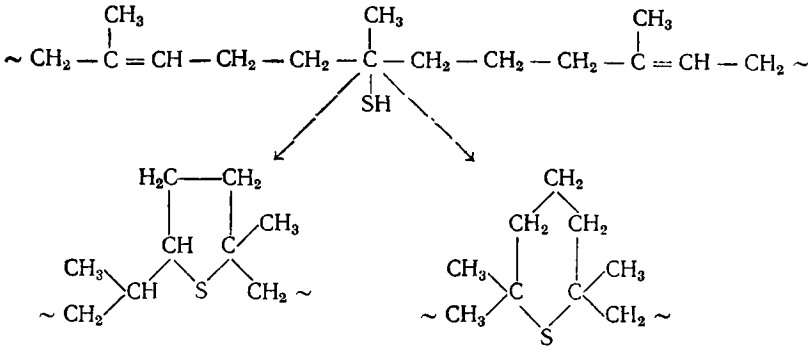
Таким образом, основным процессом, определяющим уменьшение *цис*-непредельности в интервале 20—40 *мин* вулканизации, является образование внутримолекулярных циклических сульфидов. Поскольку наиболее значительное падение содержания *цис*-двойных связей имеет место после завершения образования поперечных связей и при практически постоянном содержании связанной серы, можно сделать вывод об активной роли полисульфидной серы в процессах изменения молекулярной структуры участков цепей.

Это изменение, по-видимому, протекает по схеме взаимодействия серы из полисульфидных связей с атомами водорода из α-метиленовых групп. При этом образуются сопряженные связи [3, 4] и сероводород или полисульфиды типа $H_2S_x (x \geqslant 1)$, которые присоединяются по двойной связи с последующим образованием циклических сульфидов:

$$R-S_x-R + \sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2 \sim \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2S\,(x \geqslant 1) + \sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2 \sim .$$

$$H_2S + \sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2 \sim \rightarrow \sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{SH}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2 \sim .$$



Эти структуры были идентифицированы при взаимодействии дегидромирцена с агентами вулканизации [10].

Таким образом, наблюдаемое в наших опытах уменьшение интенсивности полосы 840 $см^{-1}$ должно быть приписано образованию циклических сульфидов и, возможно, присоединению $H_2S_x$ ($x \geqslant 1$) к *цис*-двойным связям.

## ЛИТЕРАТУРА


1. N. Sheppard, G. B. M. M. Sutherland.— Rubber Chem. Tecnhol., **19**, 66 (1940).
2. N. Sheppard, G. B. M. M. Sutherland.— Rubber Chem. Tecnhol., **21**, 799 (1948).
3. J. J. Linning, J. E. Stewart.— Rubber Chem. Tecnhol., **31**, 719 (1958).
4. J. J. Shipman, M. A. Golub.— J. Pol. Sci., **58**, N 166, No/2, 1063 (1962).
5. Н. А. Клаузен, Б. А. Догадкин.— Зав. лаборатория, **28**, 438 (1962).
6. Н. Н. Павлов, Б. А. Догадкин.— Высокомолек. соед., **3**, 613 (1961).
7. M. A. Golub, J. Heller.— J. Pol. Sci., **2**, 723 (1964).
8. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. ВНИИСК, М.—Л., 1965, стр. 86.
9. F. Ciampelli, M. Cambini.— Macromol. Chem., **61**, 250 (1963).
10. L. Bateman, R. W. Glasebrook, C. C. Moore.— J. Chem. Soc., № 6, 2846 (1958).



МИТХТ им. Ломоносова



*Л. М. Крылова, В. И. Лыгин, Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, А. В. Киселев*


## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРИРОДЫ АДГЕЗИИ ПОЛИЭФИРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Полиэфирные смолы широко применяются в качестве пленкообразующего для покрытий на различных подложках и пропиточных композиций при получении наполненных и армированных пластиков. При формировании полиэфирных покрытий на твердых подложках возникают внутренние напряжения, определяющие их долговечность [1]. Величина внутренних напряжений и характер их распределения зависят от природы подложки [2], а также от структуры наполнителей и прочнос-

ти их связи с пленкообразующим. Ранее [3] было установлено, что при введении в полиэфирную смолу наполнителей, хорошо взаимодействующих с пленкообразующим, внутренние напряжения нарастают по сравнению с ненаполненным покрытием. При обработке поверхности наполнителя модификатором, снижающим адгезию пленкообразующего к наполнителю по сравнению с адгезией к подложке, внутренние напряжения уменьшаются с увеличением содержания наполнителя.

В данной работе исследовалось влияние взаимодействия между функциональными группами макромолекул полиэфирной смолы и поверхностью кремнезема на внутренние напряжения и адгезионные свойства покрытий. Взаимодействие макромолекул с поверхностью кремнеземов исследовалось методом инфракрасной спектроскопии.

## Методика исследования

Покрытия формировались из растворов полиэфирной смолы марки ПН-1, содержащей в качестве полимеризующегося растворителя стирол. В состав полиэфирной смолы входят диэтиленгликоль, фталевый и малеиновый ангидриды. Она содержит два типа карбонильных групп. Число гидроксильных групп, входящих в ее состав и находящихся в конце цепи, а также число простых эфирных групп по сравнению с карбонильными значительно меньше, что отчетливо проявляется в спектре смолы (см. рис. 1, кр. *3*).

Взаимодействие пленкообразующего с твердой поверхностью осуществлялось при наполнении смолы кремнеземом-аэросилом с удельной поверхностью 175 $м^2/г$. При таком способе приготовления образцов количество пленкообразующего, взаимодействующего с твердой поверхностью, значительно превышает его объемное содержание, что дает возможность исследовать характер взаимодействия на границе полимер — твердое тело методом инфракрасной спектроскопии.

Примененный в данной работе метод получения образцов, в отличие от методов, предусматривающих многократное отражение луча от зеркальной поверхности, покрытой монослоем полимера [4], или пропитку мономером пористого стекла [5], более простой и прямой. Он дает возможность исследовать пленкообразующие и некоторые наполнители, применяемые в промышленности.

Адсорбция полимера проводилась из 0,5%-ных и 2,5%-ных растворов полиэфирной смолы в ацетоне с последующим разбавлением в 10 и 100 раз для получения малых заполнений поверхности кремнезема молекулами смолы. Адсорбция проводилась в течение двух суток при 18—20°С с последующим добавлением нафтената кобальта и гидроперекиси кумола и полимеризацией при 80° в течение 3 *ч*.

Обработанный смолой кремнезем прессовался под давлением 35 $кг/см^2$ в таблетки размером $10 \times 18$ $мм^2$, весом 15 $мг/см^2$. Дейтерирование и съемка спектров проводились в вакуумной кювете, описанной в [6]. Спектры записывались на инфракрасном спектрометре фирмы Цейсс UR-10. Спектры пересчитывались в шкалу оптических плотностей относительно фона поглощения и рассеяния аэросила.

Внутренние напряжения исследовались в стеклянной подложке, на границе раздела с пленкой, при формировании покрытий, наполненных и не наполненных кремнеземом. Напряжения измерялись поляризационно-оптическим методом на приборе с автоматической регистрацией разности хода [7]. Адгезия полиэфирных покрытий к поверхности стекла оценивалась по величине предельных критических напряжений, вызывающих самопроизвольное отслаивание пленки от подложки [8]. Прочность пленок на разрыв определялась на приборе Поляни при скорости нагружения, соответствующей показанию шкалы 50 *мм/мин*.

### Инфракрасные спектры граничного слоя полимер — наполнитель

Методом инфракрасной спектроскопии исследовались образцы полиэфирной смолы, наполненной модифицированным и немодифицированным аэросилом, в области полос поглощения гидроксильных и карбонильных групп, наиболее характерных для данной системы и способных к образованию водородной связи.

На рис.1 представлены спектры образцов полиэфирной смолы, наполненной аэросилом, а также взятых отдельно смолы и аэросила. В спектре аэросила (кр. *1*) наблюдается узкая полоса поглощения валентных колебаний свободных поверхностных гидроксильных групп

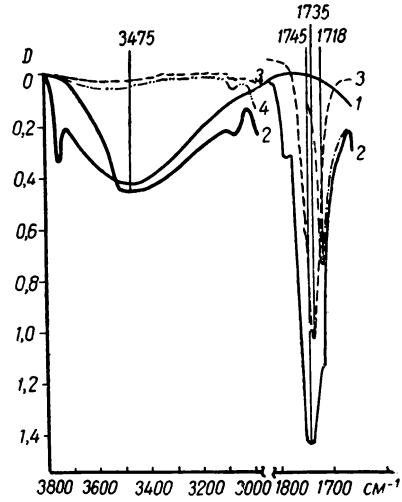



Рис. 1. Инфракрасные спектры:
*1* — немодифицированный аэросил; *2* — аэросил, обработанный 2,5%-ным раствором смолы ПН-1 в ацетоне; *3* — полиэфирная смола ПН-1; *4* — аэросил, обработанный 2,5%-ным раствором смолы ПН-1 в ацетоне, после дейтерообмена.

3750 $см^{-1}$ и широкая полоса с максимумом около 3500 $см^{-1}$, обусловленная поглощением возмущенных адсорбцией воды гидроксильных групп поверхности и связанных друг с другом водородной связью адсорбированных молекул воды [9].

Адсорбция смолы из растворов с концентрацией $< 2{,}5\%$ приводит только к уменьшению интенсивности полосы поглощения свободных гидроксильных групп аэросила. Адсорбция из растворов смолы с концентрацией 2,5% (кр. *2*) ведет к полному исчезновению поглощения свободных гидроксильных групп, что свидетельствует о взаимодействии молекул смолы с поверхностными гидроксильными группами (самая смола не поглощает в этой области). Полное исчезновение полосы поглощения свободных гидроксильных групп указывает на доступность для молекул смолы всей поверхности частиц аэросила. Это согласуется с исследованиями адгезии из растворов макромолекул многих полимеров

на поверхности наполнителей и пигментов, показавшими, что при этом образуется плотный слой макромолекул, ориентированных вдоль поверхности [10]. Взаимодействие полиэфирной смолы с аэросилом осуществляется, по-видимому, посредством водородной связи, поскольку увеличивается поглощение в области 3500 $см^{-1}$, характерной для гидроксильных групп, образующих водородную связь с карбонильными группами [11].

Участие во взаимодействии карбонильных групп полиэфирной смолы должно проявиться также и в их спектре, поскольку при вступлении карбонильных групп в водородную связь их полоса поглощения испытывает обычно смещение на 20—70 $см^{-1}$ в сторону меньших частот [12]. Действительно, в области колебаний карбонильных групп смолы, наполненной аэросилом (рис.1, кривая *2*), в отличие от ненаполненной смолы (кривая *3*), наблюдается полоса поглощения с плечом со стороны низких частот. Графическое разделение налагающихся полос позволяет выделить две из них с частотами 1745 и 1718 $см^{-1}$. Наличие в спектре полосы поглощения с частотой 1718 $см^{-1}$ показывает, что часть карбонильных групп вступает во взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами с образованием водородной связи [13]. Отсутствие сведений об изменении коэффициента поглощения взаимодействующих карбонильных групп смолы не позволяет определить количество их, участвующих во взаимодействии с поверхностью аэросила. Однако соотношение интенсивностей полос поглощения связанных и свободных карбонильных групп полиэфирной смолы, наполненной аэросилом, показывает, что число таких карбонильных групп меньше половины общего их количества в смоле. Было показано, что число взаимодействующих групп зависит от вида карбонильных групп, растворителя и геометрической структуры простых молекул [11]. В исследуемом нами случае взаимодействие полимера с поверхностью аэросила осложняется сшиванием молекул полиэфира стиролом с образованием трехмерной структуры, а также присутствием воды, способной к сильному взаимодействию как с поверхностью аэросила, так и со смолой. Хотя все поверхностные гидроксильные группы участвуют во взамодействии с молекулами смолы, нанесенной из 2,5%-ного раствора (см. рис.1, кр. *2*), плотного покрытия поверхности аэросила не образуется. Действительно, откачка образцов в вакууме приводит к уменьшению поглощения в области связанных гидроксильных групп, что указывает на наличие в пленке пор, через которые удаляются адсорбированные молекулы воды. На это же указывает и дейтерирование образцов, ведущее к полному исчезновению поглощения в области колебаний гидроксильных групп OH и появлению широкой полосы поглощения в области групп OD.

Модифицирование поверхности аэросила октадециламином (ОДА) приводит к практическому исчезновению полосы поглощения свободных гидроксильных групп 3750 $см^{-1}$ (рис. 2, кр. *1*), что свидетельствует о сильном взаимодействии их с молекулами модификатора, поскольку усиление поглощения в области 3200 $см^{-1}$ может быть обусловлено группами NH молекул модификатора, вступивших в водородную связь с поверхностными гидроксильными группами [14].

Нанесение на поверхность модифицированного аэросила полиэфирной смолы приводит к изменению спектра поглощения в области валентных колебаний групп OH и NH (рис. 2, кр. *2*). В этом случае максимум поглощения, как и в исходном образце, начинает проявляться около 3400 $см^{-1}$, что может указывать на изменение числа молекул модификатора, взаимодействующих с поверхностными гидроксильными группами в присутствии полиэфирной смолы. Нарушение связи поверхностных гидроксилов с группами NH модификатора в присутствии полиэфирной смолы, по-видимому, можно объяснить конкурирующим действием групп NH, OH и CO в образова-

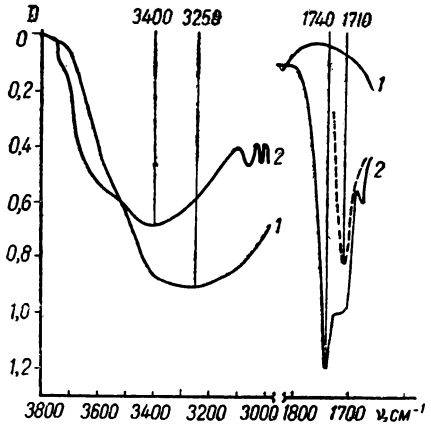



Рис. 2. Инфракрасные спектры:
*1* — аэросил, модифицированный октадециламином (ОДА), *2* — аэросил, модифицированный ОДА и обработанный 2,5%-ным раствором смолы ПН-1 в ацетоне.

нии водородной связи, ввиду того, что энергия водородной связи групп CO и OH больше, нежели групп NH и OH [14].

Об участии карбонильных групп в образовании водородной связи свидетельствует также появление полосы связанных карбонильных групп (рис. 2, кр. *2*), которые могут образовывать водородную связь как с поверхностными гидроксильными группами, так и с вытесненными смолой группами NH модификатора.

## Механические свойства покрытий

На рис. 3 показана кинетика нарастания внутренних напряжений в полиэфирных покрытиях, содержащих 2% кремнезема, немодифицированного и модифицированного октадециламином, а также в покрытиях без наполнителей. Формирование покрытий осуществлялось при 80°. Аэросил значительно увеличивает скорость отверждения покрытий,

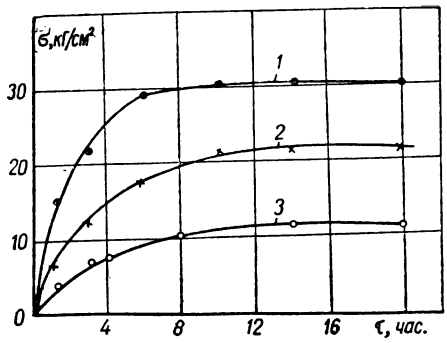



Рис. 3. Кинетика нарастания внутренних напряжений в полиэфирных покрытиях, содержащих 2% аэросила:
*1* — немодифицированного; *2* — модифицированного ОДА; *3* — в покрытиях без наполнителя.

оцениваемую по скорости нарастания внутренних напряжений до предельного значения, что свидетельствует об адсорбции полиэфирной смолы кремнеземом с образованием водородной связи. При наполнении

полиэфирных покрытий кремнеземом, модифицированным избыточным количеством ОДА в 10%, скорость отверждения увеличивается незначительно по сравнению с ненаполненными покрытиями. Такое замедление отверждения полиэфирных покрытий в присутствии модифицированного аэросила по сравнению с немодифицированным, как видно из спектральных исследований, обусловлено экранированием поверхности аэросила группами NH модификатора, ослабляющим взаимодействие смолы с аэросилом.

На рис. 4 приведены данные о влиянии процентного содержания кремнезема на прочность пленок на разрыв и внутренние напряжения в покрытиях, сформированных при 80° из растворов наполненной полиэфирной смолы. С увеличением содержания кремнезема внутренние напряжения нарастают более чем вдвое, при этом прочность пленок на разрыв соответственно уменьшается. Увеличение содержания кремнезема вызывает также нарастание адгезии полиэфирных покрытий к стеклу:

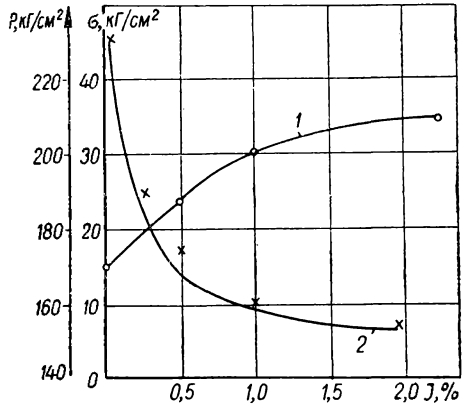



Рис. 4. Влияние процентного содержания аэросила на внутренние напряжения в покрытиях (*1*) и прочность пленок на разрыв (*2*).

| Содержание кремнезема, % | 0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 2,0 |
|---|---|---|---|---|---|
| *A*, *кГ/см²* | 40 | 90 | 108 | 110 | 150 |

Такое нарастание внутренних напряжений и адгезионных свойств покрытий, наполненных кремнеземом, обусловлено взаимодействием пленкообразующего с наполнителем, приводящим к образованию водородной связи между группами СО смолы и ОН поверхности наполнителя и к изменению структуры полимера.

При исследовании структуры полиэфирных покрытий, наполненных 0,1 и 2% кремнезема, в поляризованном свете установлено, что около частиц наполнителя образуется наиболее плотная напряженная структура, причем с увеличением содержания наполнителя свыше 2% напряженная структура занимает полностью пространство между частицами наполнителя.

Из приведенных данных следует, что частицы наполнителя адсорбируют полиэфирную смолу и изменяют ее структуру в пограничных слоях толщиной 1,5—2 *мк*, окружающих частицы кремнезема. При модифицировании поверхности кремнезема октадециламином, уменьшающим адгезию полиэфирной смолы к наполнителю, зависимость внутренних напряжений от содержания наполнителя меняется.

На рис. 5 приведены данные об изменении прочности пленок на разрыв и внутренних напряжений с увеличением в системе процентного содержания кремнезема, модифицированного 10% октадециламина. За-

висимость внутренних напряжений от содержания модифицированного кремнезема не монотонная. При небольшом содержании кремнезема в системе (0,1%) наблюдается нарастание внутренних напряжений по сравнению с ненаполненным покрытием, а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя в полиэфирной смоле внутренние напряжения уменьшаются. Резкое увеличение внутренних напряжений в покрытиях, содержащих 0,1% модифицированного кремнезема, по сравнению с пленками из ненаполненной смолы, по-видимому, обусловлено более равномерным распределением модифицированного наполнителя в системе.

Следует отметить, что частицы модифицированного наполнителя при степени наполнения 0,1—0,5% не образуют агломератов и не обнаруживаются в пленке при увеличении в 2000 раз, в противоположность частицам немодифицированного наполнителя. Уменьшение внутренних напряжений и резкое падение прочности покрытий на разрыв с увеличением в системе содержания модифицированного наполнителя связано, вероятно, с ослаблением взаимодействия полиэфирной смолы с поверхностью последнего.

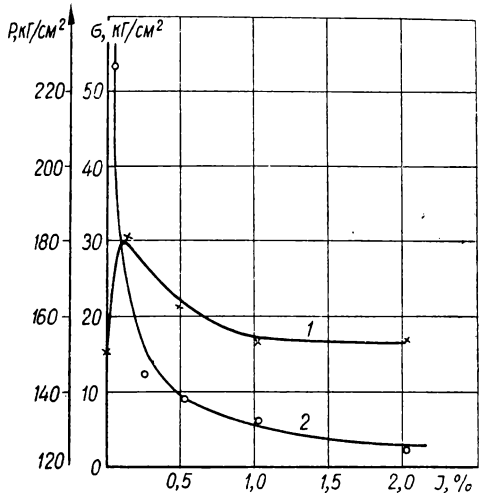



Рис. 5. Изменение внутренних напряжений (*1*) и прочности пленок на разрыв (*2*) с увеличением процентного содержания аэросила, модифицированного ОДА.

Адгезия полиэфирных покрытий, наполненных модифицированным (4% ОДА) кремнеземом при концентрации 0,5% и выше, снижается с увеличением содержания наполнителя в системе в противоположность покрытиям, наполненным немодифицированным кремнеземом:

| Содержание кремнезема, % | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 4,0 |
|---|---|---|---|---|
| $A$, $кГ/см^2$ | 110 | 100 | 90 | 35 |

Инфакрасные спектры показывают, что полиэфирные покрытия могут адсорбировать значительное количество воды с нарушением взаимодействия на границе полимер — твердое тело. Адсорбция воды приводит к релаксации внутренних напряжений в наполненных и ненаполненных покрытиях более чем в 1,5 раза.

Откачка воды, адсорбированной покрытиями из воздуха в комнатных условиях, до давления $10^{-3}$ *мм* рт. ст. вызывает нарастание внутренних напряжений в полиэфирных покрытиях. В таблице приведены данные об изменении предельных внутренних напряжений в полиэфирных покрытиях при адсорбции и удалении поглощенной из воздуха воды.

**Влияние адсорбции и десорбции паров воды на внутренние напряжения в полиэфирных покрытиях, наполненных 2% аэросила**

| $\sigma$, $кГ/см^2$ | Толщина пленки, *мк* | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 30 | 150 | 200 | 350 |
| Предельные . . . | 4,5 | 6,6 | 10,0 | 16,5 |
| Через 2 суток при 20° . . . . | 2,8 | 4,0 | 6,0 | 12,0 |
| Через 3 суток при 20° . . . . | 2,8 | 3,2 | 5,3 | 8,0 |
| После 3-часовой откачки . . . . | 4,0 | 4,5 | 6,0 | 9,0 |
| Вакуумирование в течение 6 *ч* . . . | 4,5 | 5,3 | 9,4 | 10,0 |

В результате адсорбции паров воды из воздуха внутренние напряжения в полиэфирных покрытиях снижаются в 1,5—2 раза. После 3 *ч* откачки напряжения в покрытиях толщиной меньше 100 *мк* равны первоначальному предельному их значению, в покрытиях толщиной от 100 до 300 *мк* они достигают 70% первоначального, а в покрытиях толщиной свыше 500 *мк* напряжения не возрастают даже после 6 *ч* откачки.

Из приведенных данных следует, что полиэфирные покрытия адсорбируют из воздуха значительные количества воды, что ослабляет взаимодействие на границе пленки с подложкой.

## Выводы

1. Исследованы инфракрасные спектры и механические свойств пленок полиэфирной смолы, наполненных аэросилом.

2. Исчезновение полосы поглощения свободных гидроксильных групп аэросила и появление смещенных в сторону низких частот полос поглощения групп CO полиэфира и групп OH поверхности наполнителя свидетельствуют о взаимодействии полиэфирной смолы с аэросилом с образованием водородной связи между этими группами. Такое взаимодействие приводит к увеличению внутренних напряжений, скорости отверждения и адгезии по мере повышения содержания наполнителя в полиэфирных покрытиях. При этом прочность покрытий на разрыв уменьшается. Из спектров следует, что не все карбонильные группы участвуют в этом взаимодействии, вероятно, из-за возникновения стерических препятствий, в частности вследствие сополимеризации полиэфира со стиролом с образованием трехмерной структуры.

3. Адсорбция аэросилом молекул полиэфира приводит к неравномерному распределению внутренних напряжений в наполненных покрытиях и возникновению зоны максимальных напряжений на границе полимер — наполнитель, наблюдаемой в поляризованном свете. Гидроксильные группы аэросила на границе раздела полимер — твердое тело доступны для дейтерообмена; это свидетельствует о пористости полиэфирных покрытий, способных адсорбировать из воздуха значительное количество воды, что ослабляет взаимодействие смолы с наполнителем. Скорость нарастания и релаксации внутренних напряжений зависит от толщины покрытий.

4. Модифицирование аэросила октадециламином приводит к экранированию его поверхности молекулами модификатора, группы NH кото-

рого вступают в водородную связь с поверхностными гидроксилами наполнителя. Такое экранирование ослабляет взаимодействие полиэфирной смолы с наполнителем, что приводит к уменьшению внутренних напряжений, адгезии и прочности полиэфирных покрытий. Однако внутренние напряжения и адгезия покрытий, содержащих значительное количество модифицированного аэросила (до 2%), больше, чем в ненаполненных покрытиях. В присутствии полиэфирной смолы связь групп NH модификатора с поверхностью аэросила частично нарушается. При этом карбонильные группы смолы могут образовывать водородную связь как с поверхностными гидроксильными группами наполнителя, так и с вытесненными смолой группами NH модификатора.

## ЛИТЕРАТУРА


1. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Ю. П. Смирнова.— ДАН СССР, **150**, 2, 359 (1963).
2. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Т. П. Гильман.— Колл. ж., **24**, 2, 174 (1962).
3. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. В. Патуроев.— Колл. ж., **26**, 4, 454 (1964).
4. M. Herbert, Hershenson. Infrared Absorption Spectra. N. Y. and London, 1959.
5. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, Г. А. Соколина.— Физика твердого тела, 3, в. 7, 1999 (1961).
6. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин.— Колл. ж., **25**, в. 2, 152 (1963).
7. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева.— Вестник АН СССР, 3, 39 (1962).
8. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов.— ДАН СССР, **124**, 1102 (1959).
9. А. В. Киселев, В. И. Лыгин.— Успехи химии, **31**, в. 3, 351 (1962).
10. А. В. Киселев, В. Н. Новиков, Ю. А. Эльтеков.— ДАН СССР, **149**, 1 (1963).
11. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, 1963.
12. B. I. Fontana.— I. R. Thomas.— J. Phys. Chem., **65**, 480 (1961).
13. B. I. Fontana.— J. Phys. Chem., **67**, 2370 (1963).
14. Дж. Пиментель, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. «Мир», 1964.



Институт физической химии
АН СССР, Москва



*В. Л. Карпов, Н. М. Сергеев, В. Г. Юркевич*


## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ

Метод ядерного магнитного резонанса может представить интерес при исследовании водных дисперсий полимеров как с целью получения информации о строении и физическом состоянии полимера в нативном состоянии (в латексе), так и для интерпретации кинетических процессов (полимеризация, сшивание и др.) на основании непосредственных данных о молекулярной подвижности.

Большое применение в технике полимеров в форме водных дисперсий общеизвестно. Натуральные и синтетические латексы являются при-

мерами этого класса соединений. Полимер в латексе находится в виде отдельных глобул, окруженных слоем эмульгирующих веществ, придающих гидрофильность молекулам каучука. В состав дисперсионной среды входят также стабилизаторы, антиоксиданты и другие соединения, необходимые для придания особых свойств латексу как коллоидной системе.

Применение метода ЯМР для изучения полимера в латексе открывает уникальные возможности, поскольку изучение спектров высокого разрешения позволяет отдельно исследовать компоненты системы. С точ-

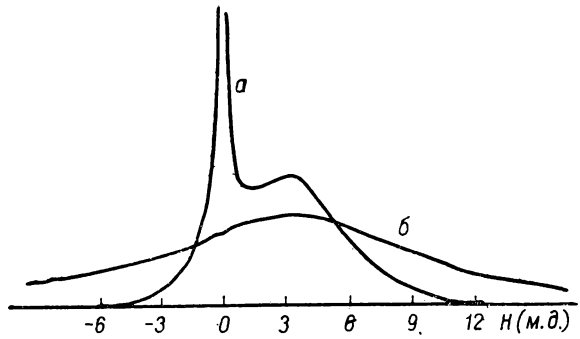



Рис. 1. Сравнение сигналов ПМР от латекса (*а*) и от полученной из него пленки натурального каучука (*б*). Химические сдвиги приведены в молярных долях относительно воды латекса.

ки зрения характера молекулярной подвижности латекс может быть отнесен к двухфазным гетерогенным системам, когда жидкость мало связана с твердой фазой и практически полностью сохраняет свою подвижность.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения спектров ЯМР $H^1$, $F^{19}$ и измерения времен спин-спиновой релаксации ($T_2$) ряда синтетических и натуральных латексов и полученных из них пленок.

Измерения спектров высокого разрешения латексов и пленок были проведены на спектрометре KIS - 25, на частоте 25 *Мгц*, по методике, описанной ранее [1]. На рис. 1 приведены спектры натурального латекса (НЛ) и пленки, полученной из него высушиванием. Спектр НЛ состоит из двух компонент — узкой линии в 2,2 *гц*, обусловленной водой, находящейся, по-видимому, в слабо связанном состоянии, и широкой линии, которая определяется протонами каучука. Полимерная линия несколько сдвинута в более сильные поля, что̀ вызвано различием в экранировании протонов полимера (группы $CH_3$, $CH_2$) и воды. Наибольшие трудности вызваны разложением кривой на два сигнала, поскольку имеется значительное перекрывание сигналов от воды и от каучука. Многочисленные измерения приводят, однако, к убедительному результату. Ширина линии $\Delta H_{1/2}$ при переходе латекс — пленка возрастает (см. табл. 1). Для подтверждения этого эффекта измерялись вре-

мена спин-спиновой релаксации $T_2$, так как известно, что существует зависимость между параметрами $\Delta H_{1/2}$ и $T_2$ (см., например, [2]):

$$\Delta H \approx \frac{1}{\gamma T_2}.$$

Измерения $T_2$ проводились на релаксометре КГУ с рабочей частотой 17,23 *Мгц* методом Хана (последовательность 90- и 180°-ных импульсов, разделенных интервалом $\tau$). На рисунках 2 и 3 приведены результаты измерения зависимости амплитуды сигнала спин-эхо для пленки (рис. 2) и для латекса (рис. 3). Зависимость lg $h$ от $\tau$ для пленки имеет

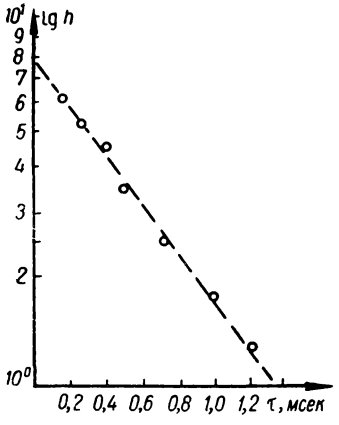



Рис. 2. Измерение времени релаксации $T_2$ в пленке натурального каучука.

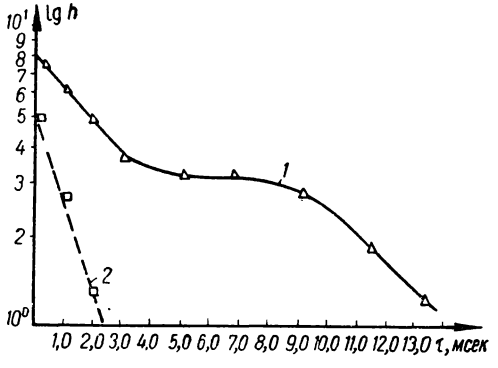



Рис. 3. Измерение времени релаксации $T_2$ в латексе:

*1* — для натурального латекса; *2* — выделенная из *1* релаксация только полимера.

линейный вид ($T_2 = 1{,}3$ *мсек*). На рис. 3 можно выделить три участка: а) до $\tau \leqslant 3$ *мсек* — участок быстрой релаксации, б) участок релаксации воды ($\tau = 3 \div 9$ *мсек*) и в) участок влияния самодиффузии ($\tau > 9$ *мсек*).

Для получения информации о релаксации $T_2$ полимера в латексе необходимо выделить линейный участок (см. рис. 3). Это приводит к значению $T_2$ (полимер в латексе) $= 3{,}5$ *мсек*. Таким образом, изменение $T_2$ при переходе латекс — пленка полностью согласуется с данными по $\Delta H$.

Поскольку в обоих методах (спектры ЯМР $H^1$ и времена релаксации протонов) получение информации осложнялось перекрыванием сигналов полимера и воды, были проведены измерения спектров ЯМР на ядрах $F^{19}$, при этом предполагалось получение эффекта в более «чистом» виде. Измерения по $\Delta H_{1/2}$ латекса СКФ-26 и пленки, полученной из этого латекса, показало, что имеется увеличение ширины линии при переходе латекс — пленка, хотя и менее существенное (см. табл.1). Данные, приведенные в табл.2, показывают, что наблюдаемый эффект — изменение ширины линии при переходе латекс — пленка (отношение $\Delta H_{1/2}$ пленки/$\Delta H_{1/2}$ латекса) определяется типом полимера. Известно, что основным механизмом, ответственным за изменение $\Delta H$,

Таблица 1

**Влияние физического состояния полимера на параметры ЯМР**

| Объект | Параметр | Состояние полимера | |
|---|---|---|---|
| | | латекс | пленка |
| НЛ | $\Delta H_{1/2}$ | 0,034 *э* | 0,085 *э* |
| НЛ | $T_2$ | $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ *сек* | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ *сек* |
| СКФ-26 | $\Delta H_{1/2}$ | 0,70 *э* | 0,83 *э* |

является сегментальное движение [2, 3]. Таким образом, потенциальный барьер сегментального движения снижается в случае, когда полимер находится в форме глобул латекса.

Естественно предположить, что подвижность цепей возрастает вследствие проникновения внутрь глобул низкомолекулярных компонент, в данном случае эмульгатора и воды. Подтверждением подобной точки зрения является данные по $\Delta H_{1/2}$ в смесях латексов с растворителями (см. табл. 2). Однако эффект сужения линии в случае композиции латекс — растворитель будет во многом зависеть от типа полимера.

Таблица 2

**Зависимость ширины линии протонного резонанса от природы полимера и растворителя**

| Объект | Параметры | |
|---|---|---|
| | $\Delta H_{1/2}$(л) (в *гц*) | $\Delta H_{1/2}$ (пл)/$\Delta H_{1/2}$(л) |
| НЛ . . . . . | 140 | 2,5 |
| НЛ + 5% $CCl_4$ . . . | 76 | — |
| СКС-30 . . . . . | 80 | 14,75 |
| СКС-30 + 5% $CCl_4$ | 80 | — |
| Наирит . . . . . | 170 | 5,6 |
| Наирит + $CCl_4$ . . . | 170 | — |

Следует также отметить, что наблюдаемый эффект изменения молекулярной подвижности при переходе от латекса к пленке, возможно, обусловливает специфическую интенсификацию радиационного сшивания каучука в латексе по сравнению с каучуком в массе [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Карпов, Н. М. Сергеев, В. Г. Юркевич.— ДАН СССР, 152, 3 (1963).
2. А. Леше. Ядерная индукция. ИЛ, М.— Л., 1963.
3. A. Odajama.— J. Phys. Soc. Japan, 14, 777 (1959).
4. В. Л. Карпов, Д. М. Сандомирский, В. Г. Юркевич, Н. М. Сергеев. Сб. «Industrial Uses of Large Radiation Sources», 1, Vienna, 1963, p. 363.

Физико-химический институт им. Карпова, Москва

# III. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К РЕШЕНИЮ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

*М. В. Шишкина*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИЭТОКСЕНОВ

Исследование инфракрасных спектров поглощения 1-этиленимино-2-оксибутена-3 (этоксена) и продуктов его полимеризации было вызвано тем, что в последние годы соединениями этого класса заинтересовались в связи с их физиологической активностью. Этоксен и полиэтоксены являются эффективными канцеролитическими препаратами.

В литературе имеется мало данных о колебательных спектрах соединений, содержащих в молекуле этиленииминный цикл. Так, в работе [1] рассмотрены инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния этиленимина в газообразном и жидком состояниях и сделано отнесение ряда частот по аналогии со спектром этиленоксида, изученного теми же авторами.

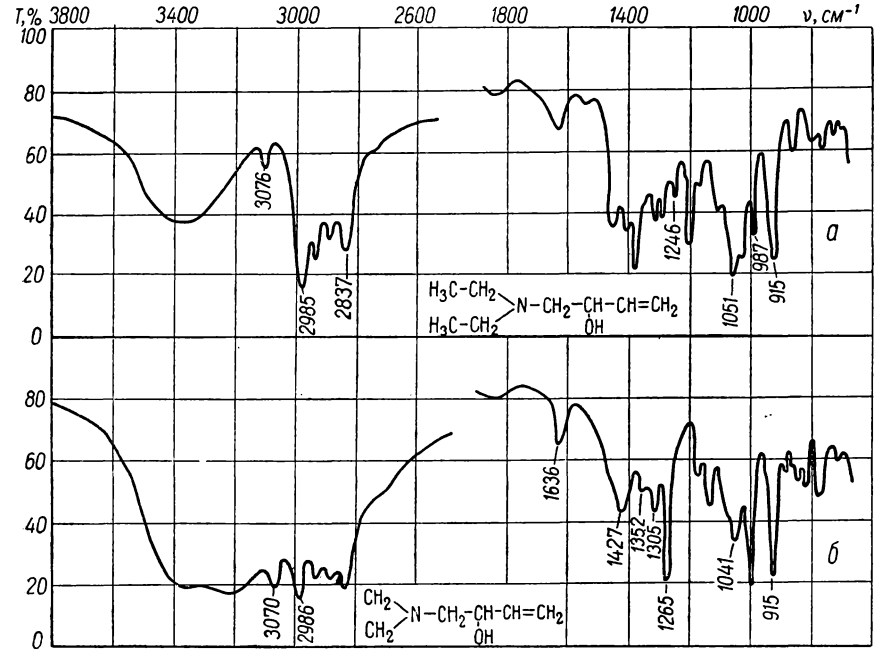
В работе [2] изучены ИК-спектры этиленимина и N-метилэтиленимина в жидком и газообразном состояниях. Отнесение основных частот сделано в результате сопоставления колебательных спектров этих соединений со спектрами этиленоксида, циклопропана и метиламина, причем отнесение некоторых частот в работах [1] и [2] не совпадает. В частности, полоса 1266 $см^{-1}$, наблюдаемая в спектрах этиленимина и окиси этилена, трактуется в работе [1] как маятниковое колебание $CH_2$-групп в том и другом кольце, а в работе [2] — как деформационное колебание связи N—$CH_3$ в спектре N-метилэтиленимина. Та же точка зрения высказана в работе [6], содержащей ИК-спектры двух N-алкилпроизводных этиленимина.

В статье [3] содержится анализ и критика предшествующих работ [1, 2, 4], посвященных исследованию колебательных частот этиленииминного кольца. По данным этой статьи, использующей сведения о степени деполяризации линий комбинационного рассеяния и ИК-спектры поглощения этиленимина и этиленоксида, упомянутая выше полоса 1266 $см^{-1}$ отнесена для иминного кольца к крутильным колебаниям $CH_2$-групп, а для этиленоксида — к симметричному пульсационному колебанию кольца. Это отнесение представляется нам наиболее приемлемым, так как оно согласуется с приводимыми ниже данными.

В настоящей работе изучались ИК-спектры этоксена и серии полиэтоксенов, полученных методом радикальной полимеризации в присутствии перекиси водорода, перекиси бензоила и других инициаторов, бравшихся в различных количествах относительно мономера *.

ИК-спектры записывались на спектрофотометре ИКС-14 с призмами NaCl и LiF. Спектральная ширина щели спектрофотометра в области 800—1300 $см^{-1}$ в среднем составляла 10 $см^{-1}$.

Полимеры, представлявшие собой вязкие жидкости ($M$ = 500—700), исследовались в тонких слоях, зажатых между пластинками из




ИК-спектры поглощения:

*а* — N-диметиламино-2-оксибутена-3, слой в 0,006 *мм*; *б* — этиленимино-2-оксибутена-3 (этоксена), слой в 0,006 *мм*.

бромистого калия. Этоксен и аналог этоксена с разомкнутым циклом, N-диэтиламино-2-оксибутен-3 исследовались как в чистом виде, так и в растворах $CCl_4$. ИК-спектры двух последних соединений в слое 6 *мк* представлены на рисунке. Спектр этоксена аддитивно складывается из колебательных частот иминного цикла, винильной и гидроксильной групп. Полоса 1636 $см^{-1}$ характеризует валентное колебание C=C, а полосы 915 и 1000 $см^{-1}$ являются проявлением неплоских деформационных колебаний водородных атомов в винильной группе. В области водородных валентных колебаний винильная группа имеет две полосы поглощения на частотах 3077—3092 и 3012—3025 $см^{-1}$

* Синтез полиэтоксенов выполнялся в лаборатории спецполимеров ИНХС АН СССР под руководством А. В. Арбатского.

[7], одну из которых отчетливо можно наблюдать в приведенном спектре N-диэтиламино-2-оксибутена-3.

Вследствие напряженности цикла этиленимин имеет аномально высокие значения частот валентных колебаний $CH_2$-групп: 3070 $см^{-1}$— $\nu_{as}$ и 2990 $см^{-1}$ — $\nu_s$ [3, 5], которые наблюдаются также в спектре этоксена и практически полностью налагаются на полосы валентных колебаний винильной группы. Однако определенное нами значение коэффициента молярной экстинкции для полосы 3070—3076 $см^{-1}$ в N-диэтиламине и этоксене составляют 12 и 37 *л/моль·см* соответственно, а для полосы 2990 $см^{-1}$, являющейся одной из наиболее интенсивных в спектре этоксена ($\varepsilon$ = 62 *л/моль · см*), поглощение винильной группы составляет около 20% от поглощения этилениминного кольца.

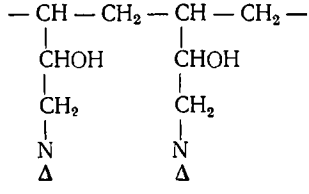
Интенсивная полоса 1265 $см^{-1}$ в спектре этоксена, о которой говорилось выше, является безусловным признаком этилениминного цикла. Она присутствует в спектрах алкилзамещенных этиленимина, приводимых в работе [5], и имеет высокую интенсивность для N-замещенных гомологов. В спектре же N-диэтиламино-2-оксибутена-3 полосы 1265 $см^{-1}$ нет, хотя в этой области появляются две другие полосы на 1200 и 1245 $см^{-1}$, связанные, по-видимому, с деформационными колебаниями $CH_2$-групп в открытой цепи (см. рисунок).

С другой стороны, в спектрах исследованных нами соединений, содержащих элемент структуры $Si - N\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$, также неизменно наблюдается полоса 1265 $см^{-1}$. Ввиду того эта полоса не может быть отнесена к деформационному колебанию внешней N—C-связи. Коэффициент молярной экстинкции полосы 1265 $см^{-1}$, определенный для этоксена, равен 127 *л/моль · см*. Стабильность частоты и формы полосы и независимость интенсивности от концентрации этоксена в $CCl_4$ также говорит о том, что это колебание не связано с атомом азота, который в молекуле этоксена может участвовать в образовании водородной связи.

Интересно отметить, что полоса 864 $см^{-1}$, относимая в работе [6] к пульсационному колебанию этилениминного цикла, в спектре диэтиламина наблюдается также и имеет заметную интенсивность.

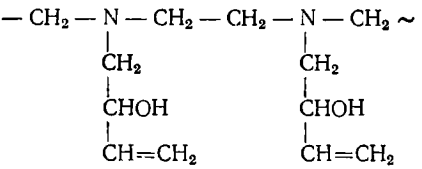
Синтез физиологически активных веществ возможен только из поли- или бифункциональных соединений. С этой точки зрения этоксен является удобным мономером, ибо полимеризация может итти как по винильной группе, так и по чрезвычайно реакционному этилениминному кольцу. Таким образом, в процессе полимеризации можно ожидать образования полимеров следующей структуры:

а) при раскрытии двойной связи —



$$
\begin{array}{ccccccc}
- & CH & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2 & - \\
 & | & & & & | & & & \\
 & CHOH & & & & CHOH & & & \\
 & | & & & & | & & & \\
 & CH_2 & & & & CH_2 & & & \\
 & | & & & & | & & & \\
 & N & & & & N & & & \\
 & \Delta & & & & \Delta & & &
\end{array}
$$

б) при раскрытии этилениминного цикла —



ИК-спектры поглощения димера этоксена и типичного полиэтоксена имеют близкий характер. В связи с тем, что в спектре полиэтоксена значительно ослабляется полоса 1265 $см^{-1}$, характеризующая этиленииминный цикл, можно считать, что полимеризация идет преимущественно с раскрытием цикла, хотя некоторое ослабление полос 915 и 1000 $см^{-1}$, наблюдаемое параллельно, указывает на то, что винильные группы также участвуют в полимеризации. Как видим, структура полиэтоксенов носит смешанный характер. Соотношение отдельных элементов структуры характеризовалось измерением оптической плотности максимума полосы 1265 $см^{-1}$ по отношению к таковой полосы 1350 $см^{-1}$, которая соответствует гидроксильной группе и третичному углеродному атому, присоединенному непосредственно к атому кислорода [8]. Ни одна из этих групп не претерпевает изменений в процессе полимеризации, так что эта полоса может быть использована в качестве внутреннего стандарта при количественных оценках. Изменение количества винильных связей оценивалось по $D$ полосы 915 $см^{-1}$, взятой по отношению к $D$ полосы 1040 $см^{-1}$, относящейся к связи С—О—Н, также не меняющейся в процессе полимеризации. Дополнительным критерием для оценки количества циклов в молекуле полоэтоксена, как это было отмечено выше, может служить полоса 2990 $см^{-1}$, которая на 80% обусловлена симметричными СН-валентными колебаниями $CH_2$-групп кольца.

Было выяснено, что полиэтоксены, имеющие в своем составе наибольшее число этилениминных циклов, обладали максимальным канцеролитическим эффектом, что показали испытания на животных с искусственно привитыми раковыми опухолями, выполненные в Институте органической химии АН Латвийской ССР.

Таким образом, используя изложенный выше прием оценки относительных интенсивностей полос 1265 и 915 $см^{-1}$, оказалось возможным осуществить контроль за полимеризацией этоксена и отобрать полиэтоксены с максимально сохраненными этилениминными циклами, ответственными за физиологическую активность.

## ЛИТЕРАТУРА


1. H. W. Thompson, W. T. Cave.— Trans. Farad. Soc., **47**, 951 (1951).
2. H. W. Hoffman, G. E. Evans a. G. Glockler.— Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 3028 (1951).
3. W. J. Potts.— Spectrochimica acta, **21**, 511 (1965).
4. R. C. Lord a. B. Nolin.— J. Chem. Phys., **24**, 656 (1956).
5. Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени и Р. И. Браз.— Ж. физ. хим., 29, 518 (1955).

6. Р. Г. Костяновский.— ДАН СССР, 135, 853 (1960).
7. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., 1963.
8. Spectrochimica acta, 17, 990 (1961).

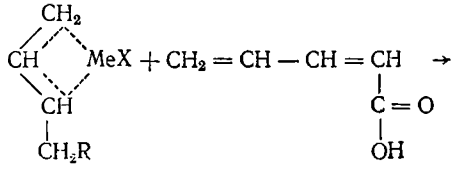
Институт нефтехимического синтеза
АН СССР, Москва

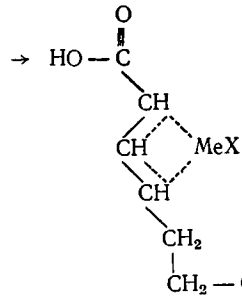
*М. П. Тетерина, Б. А. Долгоплоск*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА С ДИЕНОВЫМИ МОНОМЕРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ, ПО ИК-СПЕКТРАМ

Введение в состав полимерной цепи небольшого количества фрагментов с функциональными группами, в частности карбоксильными, гидроксильными и т. д., с целью создания полимеров с определенным комплексом свойств, представляется нам весьма важным. Это сравнительно легко осуществляется при радикальной полимеризации методом сополимеризации. Подобный путь практически исключается при применении обычных циглеровских систем, так как, во-первых, полярные мономеры с функциональными группами реагируют с алюминийорганическими соединениями, химически разрушая их или переводя их путем комплексообразования в инертное состояние, и, во-вторых, константы сополимеризации олефинов и диенов с указанными мономерами столь сильно различаются между собой, что практически не удается ввести в состав полимера необходимое количество функциональных звеньев.

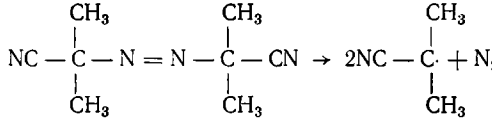
Между тем, нам кажется очень перспективным синтез стереорегулярных полимеров, особенно полимеров, полученных на основе диенов, содержащих небольшое количество указанных функциональных групп. Подобная задача не может решаться методами радикальной полимеризации, так как радикальный механизм роста цепи не обеспечивает образования стереорегулярных полимеров. В последнее время было показано, что π-аллильные системы, представляющие собой особый тип металлоорганических соединений, являются катализаторами стереоспецифической полимеризации диенов. Применение этих катализаторов делает возможным осуществление процесса сополимеризации бутадиена и других аналогичных диенов с диенами, содержащими функциональные группы. Принципиальная возможность этого определяется тем, что π-аллильные комплексы не разрушаются под влиянием полярных мономеров (кислот, спиртов и т. д.), а также тем, что вхождение в цепь полярного мономера не нарушает π-аллильной системы.





Для изучения относительной активности мономеров в процессе сополимеризации под влиянием указанных каталитических систем необходимо было разработать прямой метод определения состава сополимеров. Поскольку последний характеризовался по содержанию функциональных групп, разработка метода могла быть осуществлена на основе изучения состава сополимеров, полученных методом радикальной полимеризации.

Гомополимер метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты и его сополимеры с бутадиеном получались под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты, распадающегося при температуре 60—70° на свободные радикалы по уравнению



Полимеризация осуществлялась в растворе бензола при температуре 70°С, концентрации мономеров в бензоле 25% (вес.), концентрации возбудителя (диниза) 0,1—0,2% (вес.). Процесс сополимеризации проводился до очень небольшой глубины, что позволило рассчитать приближенно ее константы.

Для определения мономера, содержащего функциональную группу, в составе сополимера измерялась интегральная интенсивность карбоксильной полосы. Измерения производились на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 в области 1800—1500 $см^{-1}$. Спектральная ширина щели прибора в этой области составляет 8,7 $см^{-1}$.

Интегральная интенсивность вычислялась по формуле, предложенной Рамсаем [1], в предположении о Лоренцовой форме исследуемой полосы поглощения:

$$A = \frac{1}{Cd} \ln \left( \frac{T_0}{T} \right)_{max} \cdot \Delta\nu^a_{1/2} \cdot K_{Рамс},$$

где: $A$ — интегральная интенсивность, выраженная в единицах $10^4$ $см^2 \cdot моль^{-1}$;

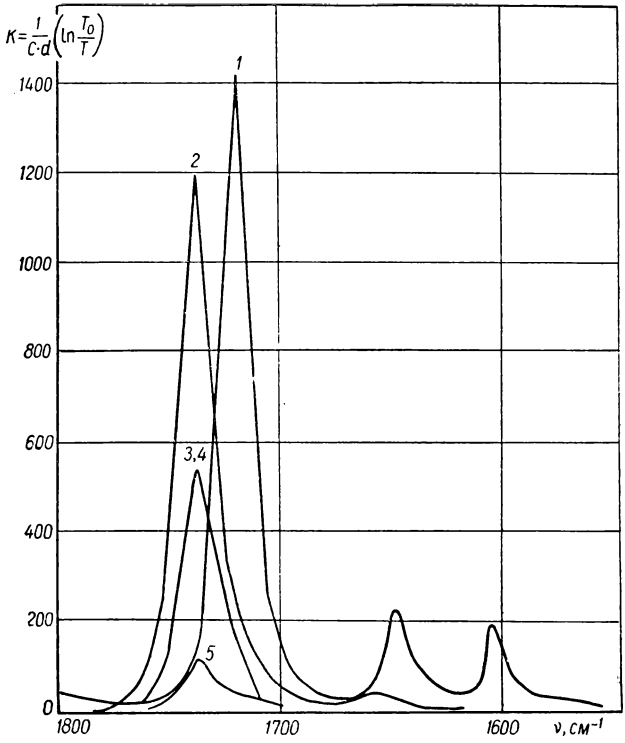
$C$ — концентрация исследуемого раствора, *моль/л*;

$d$ — толщина слоя, *см*;

$\Delta\nu^a_{1/2}$ — наблюдаемая полуширина полосы, $см^{-1}$;

$K_{Рамс}$ — поправочный коэффициент, находимый из таблицы, рассчитанной Рамсаем, позволяющий учесть влияние ширины щели на интегральную интенсивность.

В спектре метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты пик, наблюдаемый около 1720 $см^{-1}$, относится к карбонилу эфирной группы,



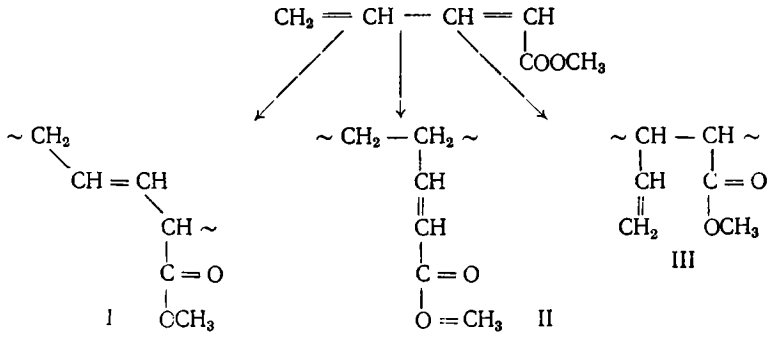

ИК-спектры метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты и полимеров, полученных на его основе:

*1* — метиловой эфир бутадиенкарбоновой кислоты (мономер); *2* — полимер метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты; *3* — смесь 50 мол. % полибутадиена и 50% поли-Ме-эфира БКК; *4* (общая с кр. *3*) — сополимер, полученный при радикальной сополимеризации, с содержанием эфира 50 мол.%; *5* — сополимер, полученный на $[NiC_4H_7Cl]_2 + NiCl_2$, с содержанием в исходной смеси мономеров 50 мол.% эфира.

сопряженному с двойной связью (см. рисунок). Полосы с максимумом поглощения 1648 и 1602 $см^{-1}$ относятся к сопряженной диеновой системе двойных связей. Под влиянием сопряжения интенсивность этих полос выше, чем у обычной двойной связи.

В спектре гомополимера метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты полосы сопряженных двойных связей 1648 и 1602 $см^{-1}$ исчезают, вместо них появляется полоса 1658 $см^{-1}$, характерная для несопряженной двойной связи. Полоса C=O смещается в сторону больших частот и наблюдается при 1737 $см^{-1}$. Такое положение характерно для

несопряженной сложноэфирной группы. Это свидетельствует о присоединении при полимеризации в положение 1,4 (по типу I), так как полимеризация по типу II (в положение 1,2) оставляет карбонильную группу в сопряжении с двойной связью, что должно было бы проявиться в снижении частоты поглощения C=O и в спектре наблюдалась бы вторая интенсивная полоса, относящаяся к двойной связи, сопряженной с карбонильной группой:



Небольшая доля молекул полимеризуется по типу III, на что указывает присутствие в гомополимере 4% 1,2-двойных связей.

Таблица 1

**Наблюдаемые в различных растворителях полуширины полос карбоксильной группы**

| Исследуемое вещество | Растворитель | $C$, моль/л | $d$, см | $\Delta\nu^{a}_{1/2}$, $см^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Метиловый эфир бутадиенкарбоновой кислоты | Бензол | 0,09 | 0,0258 | 18 |
| | » | 0,09 | 0,0048 | 18 |
| | » | 0,09 | 0,002 | 19 |
| | » | 0,09 | 0,0112 | 17 |
| | » | 0,05 | 0,0112 | 17 |
| | » | 0,05 | 0,0048 | 18 |
| | » | 0,05 | 0,0258 | 17 |
| | » | 0,12 | 0,0112 | 17 |
| | » | 0,12 | 0,0048 | 16 |
| | $CCl_4$ | 0,09 | 0,002 | 18 |
| | » | 0,09 | 0,0048 | 17 |
| | » | 0,09 | 0,0112 | 18 |
| Гомополимер метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты | Бензол | 0,17 | 0,0112 | 21 |
| | » | 0,17 | 0,0048 | 20 |
| | » | 0,17 | 0,002 | 20 |
| Смесь полибутадиена и поли-Ме-эфира БКК | | | | |
| 25% эфира | Бензол | 0,126 | 0,0258 | 19 |
| | » | 0,126 | 0,0112 | 17 |
| 50% эфира | » | 0,138 | 0,0258 | 19 |
| | » | 0,138 | 0,0112 | 19 |
| 75% эфира | » | 0,152 | 0,0048 | 20 |

Исследованы спектры растворов метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты в $CCl_4$ и бензоле (концентрации растворов и толщины слоев приведены в табл. 1). Наблюдаемая полуширина полосы и интегральная интенсивность остаются неизменными в обоих растворителях и при различных концентрациях растворов, что указывает на отсутствие взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителем. Среднее значение интегральной интенсивности составляет 3,25 ед. для растворов в бензоле и 3,47 ед. для растворов в $CCl_4$. Воспроизводимость определения составляла ~10%.

В спектрах гомополимера метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты карбонильная полоса несколько расширяется, ее полуширина составляет 20 $см^{-1}$. Интенсивность карбонильной полосы составляет 3,39 ед. Полимеры исследовались в виде растворов в бензоле, ввиду их нерастворимости в $CCl_4$. Для чистого полибутадиена интенсивность наблюдаемой карбонильной полосы (возникающей, по-видимому, за счет частичного окисления) составляет 0,04.

Для проверки выбранной методики были исследованы смеси полибутадиена и гомополимера метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты.

Результаты были следующие:

| Взято гомополимера Ме-эфира БКК (мол. %) | Получено при анализе (мол. %) |
|---|---|
| 25 | 22 |
| | 24 |
| 50 | 43 |
| | 45 |
| | 69 |
| 75 | 66 |

Кроме того, исследованы образцы сополимеров, полученных методом радикальной сополимеризации. Полуширины полос поглощения для этих сополимеров составляли 20—22 $см^{-1}$. Результаты определения таковы:

| Содержание Ме-эфира БКК в исходной смеси мономеров (мол. %) | Содержание эфира в сополимере (мол. %) |
|---|---|
| 25 | 35, 33, 23, 29, (средн. 30) |
| 50 | 47, 53 (средн. 50) |
| 75 | 61, 63 (средн. 62) |

Учитывая, что точность определения состава исходной смеси мономеров не превышает 10%, следует признать результаты анализа сополимеров вполне удовлетворительными.

Затем были исследованы сополимеры, полученные из дивинила и метилового эфира бутадиенкарбоновой кислоты на катализаторе, имеющем π-аллильную систему сопряжения,— никелькротилхлориде (с добавкой хлористого никеля). Получены следующие результаты:

| Содержание Ме-эфира БКК в исходной смеси мономеров (мол. %) | Содержание эфира в сополимере (мол. %) |
|---|---|
| 5 | 2 |
| 25 | 5 |
| 50 | 10 |

Таблица 2

**Изменение микроструктуры сополимеров**

| Объект | Содержание звеньев | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1,4-*цис* | 1,4-*транс* | | 1,2 | |
| | | Найдено | Рассчитано | Найдено | Рассчитано |
| Гомополимер Ме-эфира БКК | — | 96,0 | — | 4,0 | — |
| Полибутадиен (радик.) . . . | 23,0 | 56,0 | — | 21,0 | — |
| Сополимеры (радик.) . . . . | | | | | |
| 35% эфира . . . . . | 22,0 | 66,0 | 70,0 | 12,0 | 15,0 |
| 50% эфира . . . . . | 18,5 | 72,0 | 76,0 | 9,5 | 12,5 |
| 62% эфира . . . . . | 19,0 | 74,0 | 80,0 | 7,0 | 11,0 |
| Полибутадиен, полученный на $[NiC_4H_7Cl]_2 + NiCl_2$ . . | 92,0 | 6,5 | — | 1,5 | — |
| Сополимеры, полученные на $[NiC_4H_7Cl]_2 + NiCl_2$ | | | | | |
| 5% эфира в исх. смеси (2% в сополимере) . . . | 84,0 | 13,5 | — | 2,5 | — |
| 25% эфира в исх. смеси (5% в сополимере) . . . | 75,5 | 21,5 | — | 3,0 | — |
| 50% эфира в исх. смеси (10% в сополимере) . . | 61,0 | 35,5 | — | 3,5 | — |

Наряду с определением вхождения в сополимер мономера, содержащего функциональную группу, для каждого полимера и сополимера определялась микроструктура, т. е. соотношение звеньев, содержащих двойную связь в положении 1,2, *транс*-1,4 и *цис*-1,4. Полученные результаты (табл. 2) убедительно показывают, что, в то время как при радикальной полимеризации не изменяется микроструктура цепи входящих в сополимер звеньев (в графе «Рассчитано» даны значения, полученные для этих сополимеров путем учета микроструктуры гомополимера эфира и количества эфира, вошедшего в сополимер), сополимеры, образующиеся на π-аллильных комплексах, резко меняют свою микроструктуру. Кислородсодержащие функциональные группы оказывают такое же влияние на микроструктуру цепи, как и другие кислородсодержащие лиганды, например вода. При полимеризации под влиянием π-кротилхлорида никеля в углеводородной среде образуется *цис*-полибутадиен, в водной среде — *транс*-полибутадиен. Увеличение содержания звеньев с кислородсодержащими функциональными группами в сополимере действует аналогичным образом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Ramsay.— J. Am. Chem. Soc., 74, 72 (195

*А. Л. Гольденберг, В. М. Заплетняк, П. А. Ильченко*

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С α-БУТИЛЕНОМ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ

Сополимеризация этилена с высшими α-олефинами позволяет в широких пределах варьировать свойства полимера. Сополимеры этилена с относительно небольшими количествами α-бутилена отличаются хорошей гибкостью, прозрачностью, высокой стойкостью к растрескиванию под нагрузкой, малым содержанием низкомолекулярной составной части [1]. По характеру боковых ответвлений они ближе, чем сополимеры этилена с пропиленом, подходят к полиэтилену высокого давления, в котором, как известно, преобладают этильные ответвления [2]. Практически важно, что одинаковая степень изменения свойств сополимера достигается введением в сополимер меньших количеств α-бутилена, чем пропилена [1, 3].

В настоящей работе были исследованы сополимеры этилена с α-бутиленом с содержанием последнего до 20 мол.%.

Сополимеры были получены на комплексном металлорганическом алюминий-ванадиевом катализаторе, при давлении 760 *мм* рт. ст. и температуре 30° С в среде нормального гептана. Полимеризация проводилась в лабораторной стеклянной установке.

Первой задачей, возникающей при исследовании подобных сополимеров, является анализ их состава — основного фактора, определяющего свойства сополимера.

Метод ИК-спектров поглощения, наиболее удобный для решений этой задачи, позволяет использовать ряд полос поглощения, связанных с $CH_3$-группами: 1378, 2874, 5822, 5854 $см^{-1}$. Сопоставление показывает, что для небольших концентраций α-бутилена наиболее удобна полоса 1378 $см^{-1}$; она и использована в настоящей работе. При определении ее интенсивности, для устранения влияния наложения полосы 1369 $см^{-1}$, в пучок сравнения помещался образец (в виде клина) полиэтилена, полученного в тех же условиях, что и сополимер (рис. 1). Молярный коэффициент экстинкции был получен по спектрам нормальных парафиновых углеводородов $C_{10}$—$C_{18}$ и оказался равным $11{,}3 \pm 0{,}3$ (на одну $CH_3$-группу).

Спектры были сняты на спектрометре UR-10 при следующих условиях: программа щели —4; скорость регистрации спектра 32 $см^{-1}/мин$; время отклонения пера 50 *сек*.

Спектральная ширина щели при 1378 $см^{-1}$ составляла $\sim 6$ $см^{-1}$. Число этильных ответвлений определялось по формуле

$$\frac{-C_2H_5}{100C} = \frac{D_{1378}}{d} \cdot 41 \cdot 10^2,$$

где: $D_{1378}$ — оптическая плотность полосы сополимера при комнатной температуре; $d$ — толщина образца, *мк*.

Коэффициент $4{,}1 \cdot 10^2$ получен для $\varepsilon = 11{,}3$ с учетом того, что интенсивность полосы 1378 $см^{-1}$ при плавлении сополимера уменьшается в $\sim 1{,}4$ раза, а полуширина не меняется.

Использование низкомолекулярных соединений в качестве эталонов при анализе сополимеров может явиться причиной систематиче-

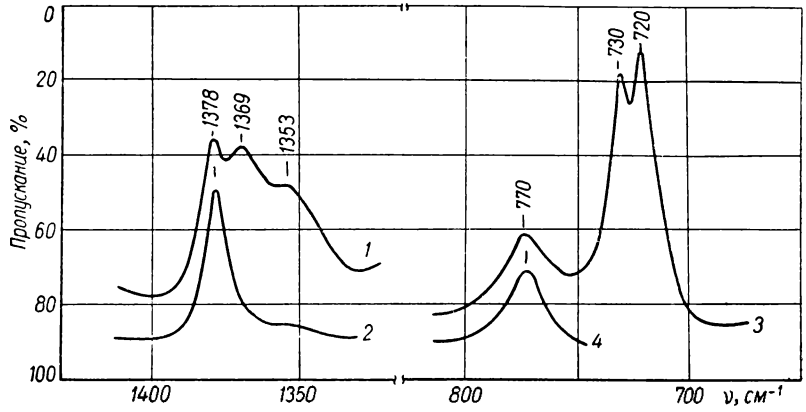



Рис. 1. Инфракрасный спектр сополимера этилена с α-бутиленом в области 1350—1400 и 700—800 $см^{-1}$:

*1*— сополимер, содержащий 1,6 $C_2H_5$ на 100 С, $d \approx 66$ *мк*; *2* — образец *1*, снятый с компенсацией при помощи полиэтилена; *3* — сополимер, содержащий 5,4 $C_2H_5$ на 100 С, $d \approx 63$ *мк*; *4*— образец *3*, снятый с компенсацией при помощи полиэтилена.

ской ошибки, а потому весьма желательно сопоставление результатов спектрального анализа с каким-либо другим независимым методом, например, изотопным [2, 4, 5], ЯМР [6].

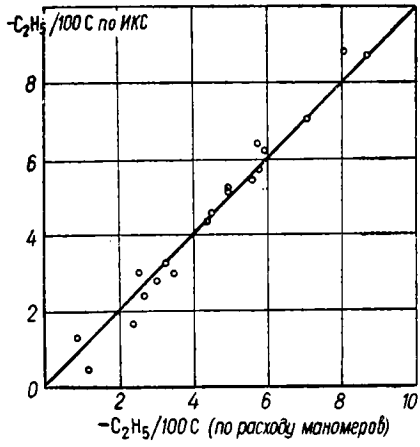



Рис. 2. Сопоставление результатов спектрального анализа сополимеров этилена с α-бутиленом с результатами определения их состава по расходу мономеров.

Нами был использован следующий метод. Процесс сополимеризации проводился в полностью герметичной полимеризационной системе при строгом термостатировании реактора. Это позволило определить состав образующегося сополимера по количеству газообразной смеси мономеров, поданной в реактор, и изменению этого количества (если таковое имело место). Концентрацию мономеров в реакторе в начальный и конечный момент определяли по составу газовой фазы (хроматографическим анализом *). Концентрацию мономеров в жидкой фазе рассчитывали по составу газовой фазы на основании литературных данных о равновесии уг-

* Его проводил Ю. М. Завьялов, которому авторы выражают свою благодарность.

леводородных систем, в нашем случае системы этилен-α-бутилен-*н*-гептан [7].

Результаты сопоставления, представленные в виде графика (рис. 2), показывают, что в довольно широком интервале концентраций α-бутилена между обоими методами имеется линейная зависимость и хорошее согласие. Это может служить известной гарантией, хотя и не абсолютной, правильности полученных результатов и, в свою очередь, позволяет определить молярный коэффициент экстинкции для полосы 770 $см^{-1}$ маятниковых колебаний $CH_2$-группы в этильных ответвлениях (см. рис. 1), который оказался равным 4,2 ± 0,2 (при спектральной ширине щели 3,2 $см^{-1}$). Как видно из рис. 3, интенсивность этой полосы практически линейно зависит от содержания этильных ответвлений в цепи. Она, примерно, втрое менее интенсивна, чем полоса поглощения 1378 $см^{-1}$, однако в значительно меньшей степени перекрыта соседней полосой (730 $см^{-1}$) и также может быть использована для анализа состава сополимеров этилена с α-бутиленом.

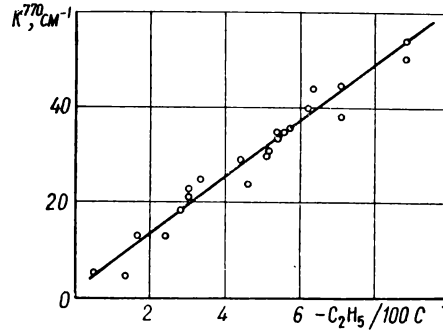



Рис. 3. Зависимость интенсивности полосы 770 $см^{-1}$ от числа этильных ответвлений. Спектрометр UR - 10, программа щели — 4, скорость регистрации — 32 $см^{-1}$ /*мин*, спектральная ширина щели — 3,2 $см^{-1}$.

Истинные контуры полос 770 и 1378 $см^{-1}$, как показывает проверка выполнения по методу Смирнова [8], имеют дисперсионную форму. У полосы 770 $см^{-1}$ относительно большая полуширина, ~ 25 ± 2 $см^{-1}$. При спектральной ширине щели в этой области 3,2 $см^{-1}$ искажения, вносимые монохроматором в форму контура, согласно [8, 9], пренебрежимо малы. Наоборот, полоса 1378 $см^{-1}$ заметно искажена. Ее наблюдаемая полуширина ~ 10 $см^{-1}$. При спектральной ширине щели ~ 6 $см^{-1}$ поправочный коэффициент для интенсивности в максимуме и для полуширины, согласно [8, 9], значительный: ~ 1,5.

Истинное значение полуширины получается равным ~ 6,5 $см^{-1}$, а молярного коэффициента экстинкции (среднего для $C_{10}$—$C_{18}$) ~ 17.

Состав сополимеров этилена с α-бутиленом в первую очередь влияет на степень кристалличности, от которой непосредственно зависит ряд важных свойств сополимера.

В связи с этим представляло интерес исследовать зависимость степени кристалличности от числа боковых ответвлений, а также сопоставить два метода определения степени кристалличности: рентгеновский и спектральный.

В спектральном методе были использованы полосы поглощения 730, 1895 и 2015 $см^{-1}$. Полоса 730 $см^{-1}$ имеет большую интенсивность, но она сильно перекрыта полосой 720 $см^{-1}$; полосы 2015 и 1895 $см^{-1}$

свободны от этого недостатка, последняя недавно была использована для сополимеров этилена с пропиленом [10].

Степень кристалличности рентгеновским методом определялась по дифракционным кривым, полученным на установке УРС-50 с ионизационной регистрацией. Расчет проводился обычным способом [11]. Как видно из рис. 4, интенсивность полос поглощения 730, 1895, 2015 $см^{-1}$ в максимуме линейно зависит от степени кристалличности,

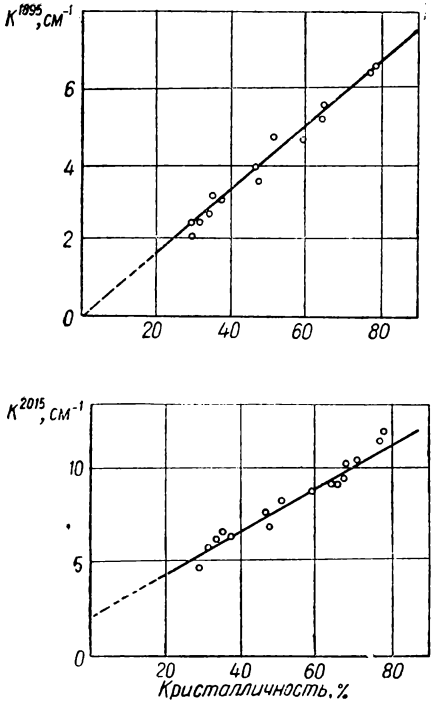



Рис. 4. Зависимость интенсивности полос поглощения 730, 1895 и 2015 $см^{-1}$ от степени кристалличности, определенной рентгеновским методом.

Условия получения спектров:

полоса 730 $см^{-1}$: спектрометр UR-10, программа щели — 4, спектральная ширина щели — 2,9 $см^{-1}$; полоса 1895 $см^{-1}$: спектрометр Хильгер «H-800», призма NaCl, ширина щели — 0,145 *мм*, спектральная ширина щели — 8,4 $см^{-1}$; полоса 2015 $см^{-1}$: спектрометр Хильгер «H-800», призма NaCl, ширина щели — 0,140 *мм*, спектральная ширина щели — 9,4 $см^{-1}$.

определенной рентгеновским методом. Это позволяет после подобной градуировки использовать их для определения степени кристалличности. Возможно, наиболее удобной является полоса 1895 $см^{-1}$, которая, в отличие от полосы 2015 $см^{-1}$, целиком связана с кристаллической фазой, а в отличие от полосы 730 $см^{-1}$ — свободна от наложения. Она позволяет обнаружить разницу в степени кристалличности в 3 абс. %.

Рис. 5 показывает, что степень кристалличности в интервале от 0 до 6 ответвлений на 100 атомов С линейно уменьшается с ростом числа ответвлений. Однако дальнейшее увеличение числа ответвлений (до 10) очень мало сказывается на степени кристалличности. Последнее наблюдается по данным как рентгеновского, так и спектрального методов. Представляет интерес более детальное изучение этого явления. Приведенная зависимость показывает, что изменение числа этильных ответвлений на единицу в интервале 0—6 изменяет степень кристал-

личности примерно на 9,5%. Было интересно сопоставить это с эффективностью действия на степень кристалличности более коротких и более длинных ответвлений. Представленная на рис. 6 зависимость степени кристалличности от длины боковых ответвлений при одинаковом числе их на 100 атомов С основной цепи показывает, что этильные ответвления значительно эффективнее метильных — примерно вдвое; при переходе к более длинным ответвлениям эффективность меняется менее резко. Подобная зависимость наблюдалась авторами совместно с Сиротой и др. [12] и для более высококристаллических сополимеров этилена с α-олефинами, полученных на окисно-хромовых катализаторах, но имевших меньшую степень разветвленности.

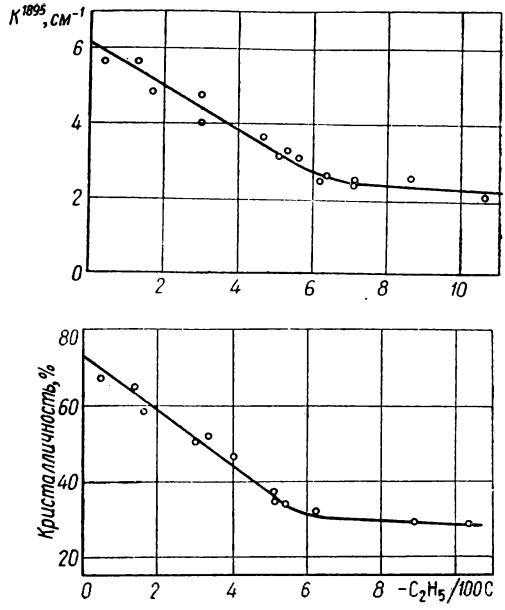



Рис. 5. Зависимость степени кристалличности сополимеров этилена с α-бутиленом и интенсивности полосы 1895 $см^{-1}$ от числа этильных ответвлений.

Условия получения ИК-спектров те же, что и для рис. 4.

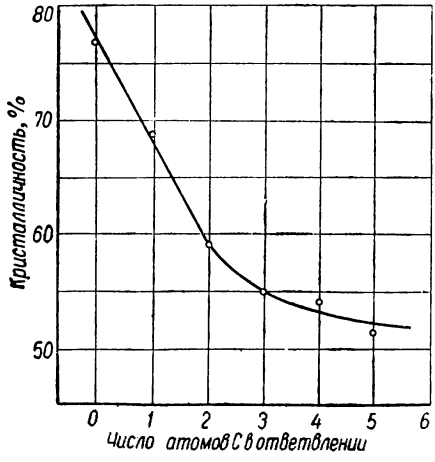



Рис. 6. Зависимость степени кристалличности сополимеров этилена с α-олефинами $C_3$, $C_4$, $C_5$, $C_6$, $C_7$ от длины боковых ответвлений.

Число боковых ответвлений — 2 на 100 атомов С основной цепи.

## Выводы

1. Данные анализа состава сополимеров этилена с α-бутиленом, проведенного спектральным методом, сопоставлены с независимыми результатами определения их состава по расходу мономеров. Получено удовлетворительное согласие обоих методов.

2. Исследована зависимость степени кристалличности сополимеров, определенной рентгеновским и спектральным методом, от числа этильных ответвлений.

3. Показано, что между интенсивностью полос поглощения 730, 1895, 2015 $см^{-1}$ и степенью кристалличности сополимеров, определенной рентгеновским методом, имеется линейная зависимость.

4. Исследована зависимость степени кристалличности сополимеров этилена с α-олефинами $C_3$, $C_4$, $C_5$, $C_6$, $C_7$ от длины боковых ответвлений.

Авторы выражают благодарность профессору В. М. Чулановскому, за внимание к работе, а также В. Е. Чириковой, И. А. Васьковской и Е. Е. Манусевич, принимавшим участие в ее экспериментальной части.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Заплетняк. Доклад на XV Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, январь 1965.
2. A. H. Willbourn.— J. Pol. Sci., **34**, 569 (1959).
3. F. P. Reding, C. M. Lovell.— J. Pol. Sci., **21**, 157 (1956).
4. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro.— La Chimica e l'industria, **39**, 733 (1957).
5. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro.— La Chimica e l'industria, **41**, 764 (1959).
6. A. Peterlin, F. Krasovek, F. Pirkmayer, I. Levstek.— Makromolekulare Chemie, **37**, 231 (1960).
7. Фазовые равновесия легких углеводородов. Гостоптехиздат, М., 1958, сс. 15—160.
8. В. Н. Смирнов.— Вестник МГУ, серия математики, механики, астрономии, физики, химии, № 1, 61 (1959).
9. D. A. Ramsay.— J. Amer. Chem. Soc., **74**, 72 (1952).
10. К. В. Нельсон, Н. В. Козлова. Сб. «Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках». Изд-во «Химия», М.—Л., 1965, стр. 53.
11. S. L. Aggarwall, G. P. Tilley.— J. Pol. Sci., **18**, 17 (1955).
12. А. Г. Сирота, Е. П. Рябиков, А. Л. Гольденберг, П. А. Ильченко, Л. Ф. Чопко.— Пластические массы, № 8, 58 (1966).

НИИ полимеризационных пластмасс,
Ленинград

*С. С. Юшкявичюте, З. А. Бейнаравичюте, Я. П. Капачаускене, Р. К. Анкундинова, Р. П. Юревичене, Ю. А. Шляпников*

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Под влиянием различных физико-химических факторов меняются свойства и структура полиэтилена, он стареет. Для замедления процессов старения в полимер вводятся специальные добавки органических веществ — стабилизаторы. Во время переработки и эксплуатации полимеров стабилизаторы расходуются за счет химических превращений, а часть их испаряется. Концентрация введенных стабилизаторов существенно влияет на процессы старения полимеров, поэтому количественное определение их является важным вопросом в химии полимеров.

В качестве стабилизаторов, т. е. антиоксидантов и светостабилизаторов, использовали органические вещества типа фенолов, аромати-

ческих аминов, производные ферроцена и некоторые красители, имеющие в области 230—350 *ммк* полосы поглощения, отличающиеся заметной интенсивностью, что позволяет определять незначительные количества стабилизаторов [1].

Опыты проводились с пленкой полиэтилена высокого давления толщиной 0,1 *мм*, изготовленной с различными стабилизаторами. УФ-спектры стабилизированной и нестабилизированной пленок (рис. 1) мало отличаются,

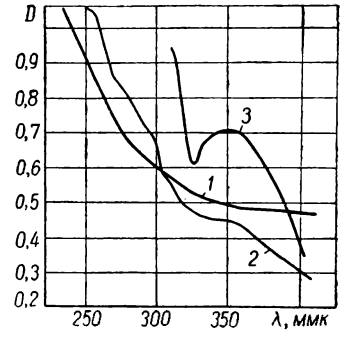



Рис. 1. УФ-спектры поглощения полиэтиленовых пленок:
1 — нестабилизированная пленка; 2 — пленка с метилбензоилферроценом, 3 — спектр метилбензоилферроцена в гептане.

и потому количественное определение стабилизатора непосредственно в пленке затруднено. ИК-спектры стабилизированной и нестабилизированной пленок также практически совпадают. Ввиду этого для точного количественного определения стабилизаторы необходимо извлечь из пленок. Это осуществлялось отгонкой в вакууме и экстракцией.

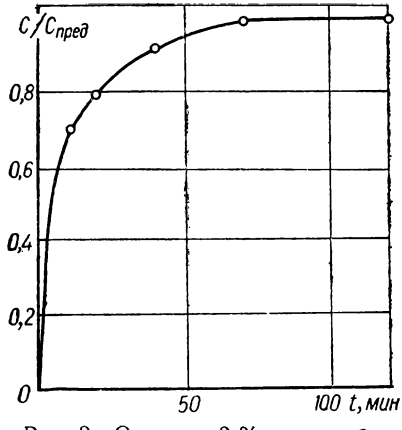



Рис. 2. Отгонка 2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенола) из полиэтилена при $T = 120°$ С.

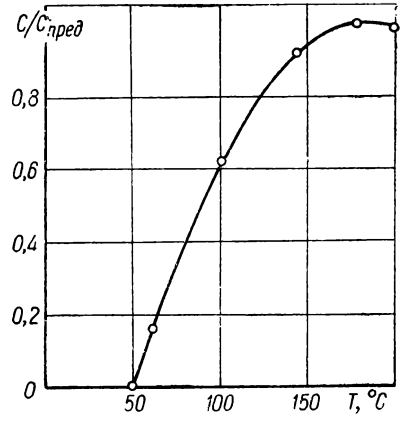



Рис. 3. Отгонка 2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенола) из полиэтилена в зависимости от температуры.
Продолжительность отгонки — 30 *мин*.

Наиболее удобным методом извлечения антиоксидантов является их отгонка в вакууме. Отгонка стабилизаторов проводилась в вакуумной установке при давлении $10^{-1}$ —$10^{-2}$ *мм* рт. ст., в специальном стеклянном сосуде. Во время отгонки образец нагревался при постоянной температуре, а стабилизатор собирался на охлажденной части реакционного сосуда [1]. Температура охлаждения, в зависимости от летучести стабилизаторов, была — 60° С (сухой лед) и +10° (смесь

спирта с водой). Выделившийся стабилизатор отмывали растворителем (гептаном, этиловым спиртом, уксусной кислотой) со стенок сосуда и раствор подвергали спектральному анализу. Концентрация стабилизатора определялась по величине максимума поглощения.

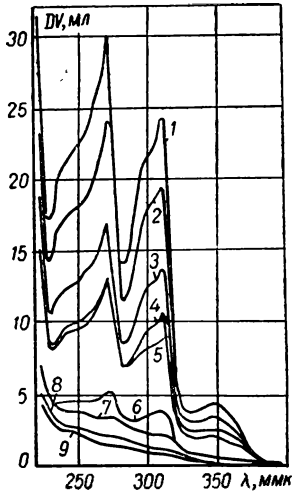



Рис. 4. Спектры поглощения продуктов окисления полиэтилена, содержащего фенил-β-нафтиламина (неозон D).

Длительность окисления: *1* — 0 *мин*, *2* — 60 *мин*, *3* — 120 *мин*, *4* — 240 *мин*, *5* — 300 *мин*, *6* — *347 мин*, *7* — *358 мин*, *8* — 368 *мин*, *9* — 378 *мин*. Температура окисления 200°, концентрация ингибитора $[IH]_0$ — 0,03 *моль/кг*, вес образца — 50 *мг*, $P_{O_2}$ = 300 *мм* рт. ст.

Опыты показали, что при отгонке стабилизатора его УФ-спектр не меняется. Количество выделившегося стабилизатора зависит от времени отгонки (рис. 2) и от температуры нагревания образца (рис. 3). Оптимальным было выбрано время отгонки 30 *мин*, а температура процесса подбиралась в зависимости от летучести стабилизатора (см. таблицу). Время и температуру отгонки антиоксиданта следует выдерживать с точностью $\pm$ 1 *мин* и $\pm$ 0,5° С соответственно. Это имеет особенно большое значение для медленно улетучивающихся антиоксидантов.

**Температура отгонки стабилизаторов до 90% при продолжительности отгонки 30 мин**

| Наименование стабилизатора | *T*°, С |
|---|---|
| 1. Дифениламин | 50 |
| 2. 2, 6-ди-трет-бутил-4-метилфенол | 50 |
| 3. α-нафтол | 50 |
| 4. 2, 4, 6-три-третичнобутилфенол | 70 |
| 5. 2,2′-тио-бис (4-метил-6-трет-бутилфенол) | 140 |
| 6. Фенил-β-нафтиламин | 140 |
| 7. Фенил-α-нафтиламин | 140 |
| 8. Пропилгаллат | 140 |
| 9. 2,2′-метилен-бис (4-метил-6-трет-бутилфенол) | 150 |
| 10. 2,2′-метилен-бис (4-хлор-6-трет-бутилфенол) | 200 |
| 11. N-фенил-N′-циклогексил-*п*-фенилдиамин | 200 |
| 12. 2,6-бис-(2′-окси-5′-метил)-4-метилфенол | 200 |
| 13. Динафтол-*п*-фенилендиамин | 200 |

Малолетучие стабилизаторы и красители извлекались из полиэтилена экстракцией.

Вышеизложенный метод применялся для исследования расхода антиоксидантов во время окисления полиэтилена (рисунки 4 и 5), для количественного определения стабилизаторов и красителей, вве-

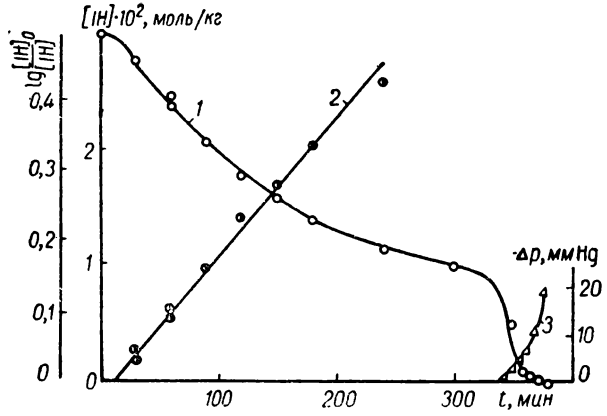



Рис. 5. Изменение концентрации фенил-β-нафтиламина в периоде индукции окисления полиэтилена (*1*); то же в координатах lg ($[IH]_0/[IH]$) — время (*2*); поглощение кислорода в ходе окисления (*3*).

Концентрация ингибитора рассчитана по спектрам поглощения (рис. 4).

денных в производственную пленку полиэтилена из раствора, для определения вымывания стабилизаторов водой из пленок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева.— Высокомолек. соед., **4**, 1228 (1962).

ИХиХТ АН Лит. ССР,
Вильнюс

*И. В. Андреева, М. М. Котон, Е. И. Покровский*

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ АЛЬДЕГИДНЫХ ГРУПП И ЛАКТОНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В ПОЛИМЕРАХ МЕТАКРОЛЕИНА *

Полимеры акролеина и его производных, полученные при использовании ионных катализаторов, как правило, отличаются по свойствам от полимеров, образующихся в присутствии инициаторов радикального типа. Различие в свойствах полимеров связано с образованием различных структур, которые исследовались как спектральным, так и химическим методами.

Инфракрасные спектры поглощения снимались на приборе «Нипон — Бунко» DS-301 с призмами NaCl в области от 4000 до 660 $см^{-1}$. Были получены спектры растворов в пиридине при концентрациях ~0,4 *моль/л* и толщине кювет 0,010 *см*, а также таблеток с KBr.

* В работе принимали участие Ю. П. Гетманчук и Л. Я. Мадорская.

## Структура полиметакролеинов, полученных с инициаторами радикального типа

Инфракрасные спектры полимеров метакролеина, полученных в присутствии инициаторов радикального типа, имеют характеристические полосы поглощения для альдегидных групп 1725 и 2720 $см^{-1}$ (рис. 1).

Широкая область поглощения в интервале 900—1100 $см^{-1}$ указывает на наличие конденсированных тетрагидропирановых колец [1], а полоса поглощения у 3640 $см^{-1}$ — на наличие гидроксильных групп.

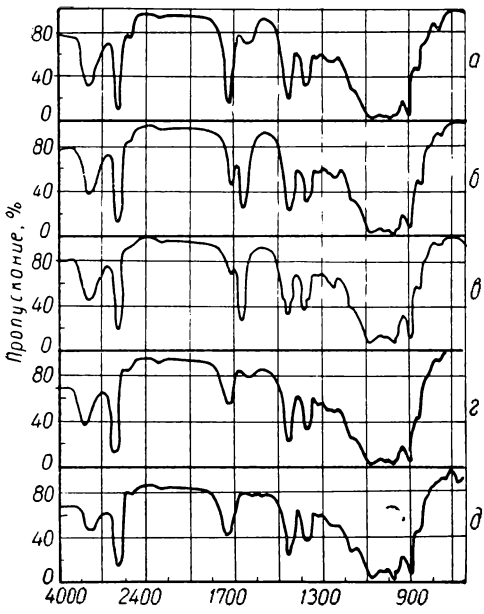



Рис. 1. ИК-спектры высокомолекулярного полиметакролеина, полученного в присутствии $K_2S_2O_8/AgNO_3$, снятые в таблетках с KBr:

*а* — полимер непереосажденный; *б* — полимер со следами солей серебра; *в* — полимер, переосажденный из диметилформамида; *г* — полимер, переосажденный из пиридина; *д* — полимер, переосажденный из кипящего пиридина.

Содержание свободных альдегидных групп, определенных нами на образцах высокомолекулярного полиметакролеина, по данным ИК-спектроскопии, оказалось значительно меньше теоретического.

Однако количественное содержание альдегидных групп хорошо совпадает с результатами анализов, проведенных на указанных образцах полимеров химическими методами [2].

В результате дальнейшей модификации высокомолекулярного полиметакролеина, путем проведения различных реакций на альдегидных группах полимера, нами было установлено содержание альдегидных групп, близкое к теоретическому. Следовательно, в высокомолекулярном полиметакролеине альдегидные группы наряду со свободным состоянием находятся также в другой, закрытой форме.

На основании данных ИК-спектроскопии, а также возможности модификации практически всех теоретически возможных альдегидных групп [3] сделано предположение, что альдегидные группы пребывают в виде полуацетальноэфирных группировок, состоящих из блоков конденсированных тетрагидропирановых колец с гидроксильными группами на концах.

Наличие структуры из блоков конденсированных тетрагидропирановых колец подтверждается спектром ПМР (см. рис. 6). По данным

ПМР, полоса в области 4,8 τ указывает на присутствие ацетальной структуры $\overset{O}{\diagdown}\underset{|}{CH}\overset{O}{\diagup}$. Кроме того, при самой тщательной сушке полимера и спектральной чистоте растворителя нам не удалось добиться исчезновения полосы в области 4,0 τ, соответствующей гидроксильным группам.

Таким образом, в свою очередь, эти данные подтверждают наличие циклических группировок альдегидных групп полуацетально-эфирного характера. Циклическая структура $I^a$ (см. ниже формулу) на высокомолекулярных полимерах метакролеина установлена нами впервые [4]. Низкомолекулярный полиметакролеин, как было показано в работе Шульца и Керна [5], содержит только открытые альдегидные группы, т. е. не имеет циклической структуры, хотя последняя и была ими доказана для акролеина [6].

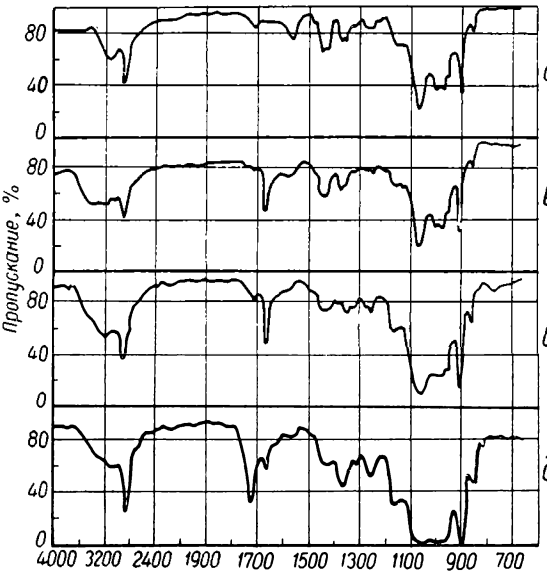



Рис. 2. ИК-спектры полимеров, рассмотренных на рис. 1, снятые в растворе пиридина:
*а* — полимер непереосажденный; *б* — полимер непереосажденный, со следами серебра; *в* — полимер, переосажденный из диметилформамида; *г* — полимер, переосажденный из кипящего пиридина.

На спектре непереосажденного полимера, кроме вышеуказанных полос поглощения, имеется полоса у 1630 и 1665 $см^{-1}$.

Поглощение в области 1665 $см^{-1}$, как нами показано ранее [7], связано с образованием комплексов на альдегидных группах. Последнее особенно заметно в спектрах полимеров, получаемых в первые часы полимеризации и при употреблении в качестве инициатора при полимеризации больших количеств солей (рис. 1, *б*).

По спектру полиметакролеина, переосажденного из раствора в диметилформамиде (рис. 1, *в*), видно уменьшение содержания свободных альдегидных групп в полимере, при одновременном появлении полосы поглощения у 1668 $см^{-1}$, что может быть объяснено частичным взаимодействием альдегидных групп с растворителем.

На достаточно сильное взаимодействие диметилформамида с CN-группой в пленках полиакрилонитрила и появление полос поглощения у 1664 $см^{-1}$ указывает Клеменко [8]. Возможно, это происходит ввиду наличия водородных связей между растворителем и альдегидными

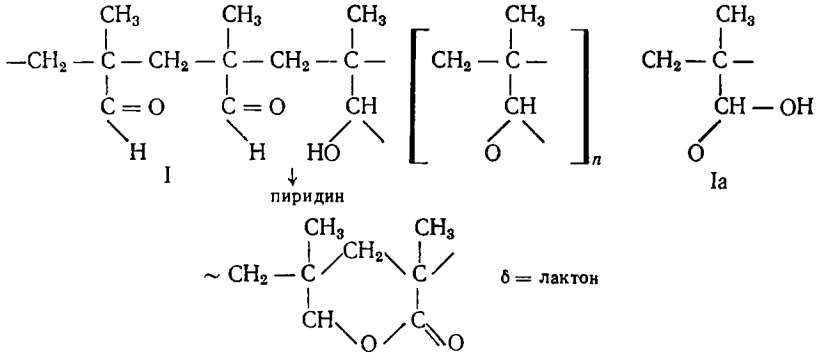
группами. На спектрах полимеров метакролеина в растворе пиридина (рис. 2) наблюдалось исчезновение полос поглощения у 1724 и 2720 $см^{-1}$, характерных для свободных альдегидных групп (см. рис. 2, *а*).

Как видно из двух последующих спектров, линии поглощения в области 1665—1668 $см^{-1}$, соответствующие альдегидным группам, находящимся в комплексе, не исчезли.

Переосаждение из кипящего пиридина приводило к изменению в структуре полимера.

Таким образом, количественное определение альдегидных групп методом ИК-спектроскопии могло быть проведено только по спектрам непереосажденных полимеров в таблетках с KBr.

Как выяснилось в дальнейшем, исчезновение полос у 1724 и 2720 $см^{-1}$ связано с началом взаимодействия альдегидных групп под влиянием пиридина по реакции окислительно-восстановительного диспропорционирования с образованием лактонов:




Частичное прохождение реакции Тищенко на альдегидных группах в полиметакролеине под действием пиридина обнаружено методом ИК-спектроскопии (рис. 2, *д*) и в дальнейшем подтверждено этим методом (рис. 3) и методами химического анализа.

Для доказательства наличия δ-лактонной структуры нами использовано явление исчезновения указанных полос поглощения в ИК-спектрах полимеров, снятых в растворе пиридина.

При этом полоса поглощения образовавшихся лактонов (в результате прохождения реакции Тищенко) не исчезала (см. рис. 3, *2*). Наличие δ-лактонной структуры в полимере также спектрально подтверждено моделью низкомолекулярного δ-лактона (рис. 3,*3*) и моделью высокомолекулярного δ-лактона (рис. 3, *4*), специально полученного нами на полимере метакролеина.

Химическими методами исследования установлена (рис. 4), во-первых, общая тенденция к уменьшению количества альдегидных групп, содержащихся в образце полимера по мере обработки его кипящим пиридином; во-вторых, наличие лактонов подтверждается одинаковым количеством карбоксильных групп, получаемых при проведении реакции Канниццаро на образцах полимера, обработанных пиридином.

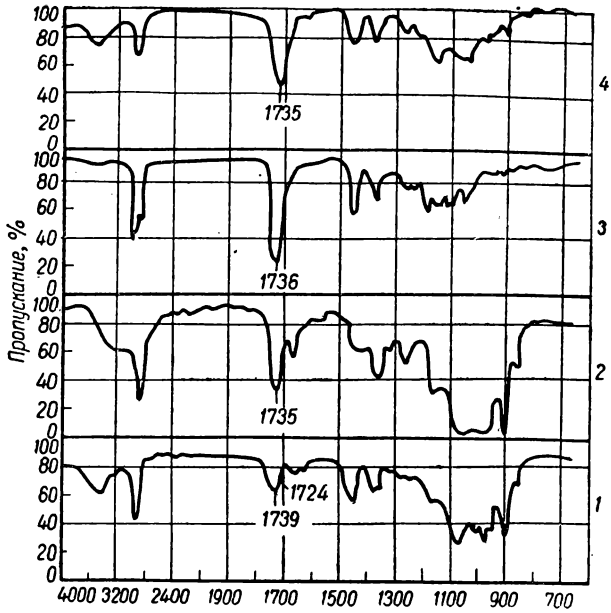



Рис. 3. ИК-спектры полиметакролеина с измененной структурой под действием пиридина и моделей лактонов: *1* — полиметакролеин, переосажденный из кипящего пиридина (в таблетке с КВг); *2* — полиметакролеин, переосажденный из кипящего пиридина (в растворе пиридина); *3* — низкомолекулярный δ-лактон (в слое между пластинами); *4* — высокомолекулярный полиметакролеин, модифицированный по реакции Тищенко (в таблетке с КВг).

Таким образом, по-видимому, сам пиридин или примеси, которые содержатся в каталитических количествах, вызывают в той или иной степени реакцию Тищенко, несколько изменяющую структуру полимера.

## Полимеры метакролеина, полученные с катализаторами анионного типа

Структура полиметакролеинов, полученных в присутствии катализаторов анионного типа [9], резко отличается от структуры полимеров, полученных с радикальными инициаторами [4].

В структуре первых полимеров также имеются свободные альдегидные группы. ИК-спектры этих полимеров (рис. 5) имеют характерные полосы поглощения как в 1725, так и у 2720 $см^{-1}$. Притом эти полосы поглощения не исчезают на спектрах полимеров в растворе пиридина, как это было в случае полимеров радикального типа. Последнее свидетельствовало об ограниченной возможности реакции диспропорционирования альдегидных групп в указанных полимерах, что в дальнейшем частично подтвердилось химическим методом исследования.

Для количественного определения свободных альдегидных групп в полимерах метакролеина методом ИК-спектроскопии в качестве эталонных соединений были взяты масляный и пропионовый альдегиды.

Измерения проводились вначале для образцов полиметакролеинов, полученных с катализаторами анионного типа, по спектрам в растворе пиридина. Ко-

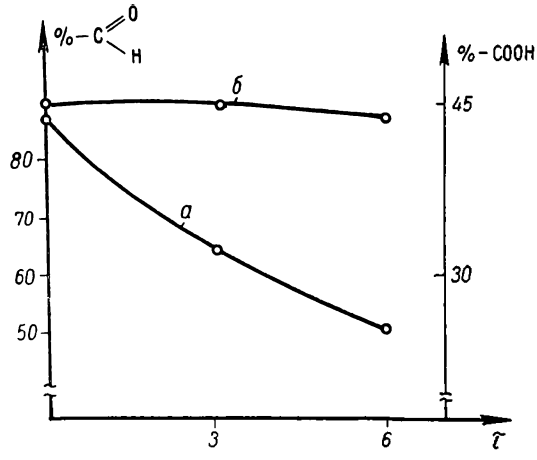



Рис. 4. Изменения количества альдегидных групп и содержание карбоксильных групп в образце полиметакролеина по мере обработки его кипящим пиридином:

*а* — содержание карбонильных групп; *б* — содержание карбоксильных групп.

эффициенты для полос поглощения 1725 и 2770 $см^{-1}$ соответственно равны 380 и 60. По этим коэффициентам проанализирован ряд указанных образцов полиметакролеина.

Ради возможности проведения расчета по спектрам полимеров в таблетках с KBr из указанных выше образцов с определенным уже количеством альдегидных групп по спектрам в растворе пиридина сняты спектры в таб-

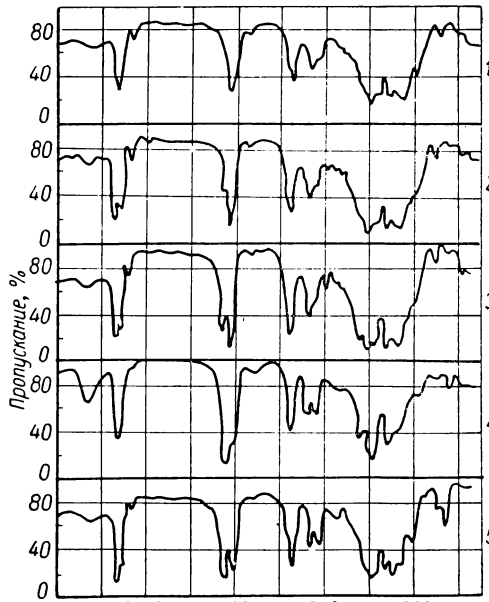



Рис. 5. ИК-спектры полимеров α-алкилзамещенных акролеинов, полученных в присутствии катализаторов анионного типа (в таблетках с KBr):

*1* — полиметакролеин (Na-нафталин) — 10°; *2* — полиметакролеин (Na-нафталин) 0°; *3* —полиметакролеин (Na-нафталин) + 20°; *4* — полиметакролеин (Na металл.) + 20°; *5* — поли- α - этилакролеин (Na-нафталин) + 20°.

летках и определено отношение коэффициентов для полос поглощения 1725, 2720 и 1370 $см^{-1}$. В дальнейшем на серии образцов полиметакролеинов, имеющих разную структуру, было установлено, что интенсивность полосы 1370 $см^{-1}$ остается постоянной независимо от структуры

полимера и может служить внутренним эталоном. Полоса 1370 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям $CH_3$-и $CH_2$-групп.

На спектре рис. 5, *1* имеется полоса при 1640 $см^{-1}$, соответствующая двойным связям. Полоса при 900 $см^{-1}$ соответствует изопропенильной группе, серия полос от 950 до 1100 $см^{-1}$ — конденсированным тетрагидропирановым циклам [1]. Полосы поглощения 3640 $см^{-1}$, соответствующей гидроксильным группам, практически нет. С увеличением тем-

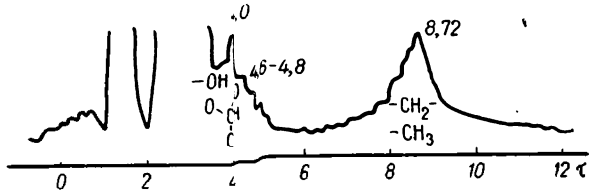



Рис. 6. Спектр ПМР на частоте 40 *мгц*.
Высокомолекулярный полиметакролеин, полученный в присутствии $K_2S_2O_8/AgNO_3$ в растворе пиридина.

пературы полимеризации на спектрах заметно появление новых полос при 1750 и 1150 $см^{-1}$ (для α-этилакролеина также и при 1255 $см^{-1}$), характерных для предельных сложных эфиров и лактонов. По полосе 1750 $см^{-1}$ было определено приблизительное содержание лактонной структуры в образцах полиметакролеина. Однако появляющаяся полоса поглощения при сравнении с низкомолекулярными модельными лактонами соответствует γ-лактону.

На основании этого мы предполагаем протекание реакции Тищенко в условиях анионной полимеризации. Если это будет подтверждено другими методами, тогда, очевидно, механизм реакции полимеризации другой.

## ЛИТЕРАТУРА


1. G. Schamber. Zeutnes. Monatsch. **83**, 1502 (1962).
2. W. M. D. Bryant, D. S. Smith. J. Am. Chem. Soc., **37**, 57 (1935).
3. М. М. Котон, И. В. Андреева, Л. Я. Мадорская.— XII научная конференция ИВС. Тезисы докладов, 1965.
4. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук.— Высокомол. соед., № 8, 1389 (1966) 4, № 10, 1537 (1962).
5. W. Kern, R. Schulz. Angew. Chem., **69**, N 5, 133 (1957).
6. R. C. Schulz. Kunststoffe, **47**, 303, 157; R. C. Shulz, K. Meyersen, W. Kern. Makromolek. Chem., **54**, 156 (1962).
7. И. В. Андреева, Э. М. Рогозина, П. Ф. Андреев. Радиохимия VII, № 1, 83 (1965).
8. И. Б. Клеменко. Высокомол. соед., **5**, № 10, 1520 (1963).
9. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. Н. Покровский, А. И. Кольцов, В. А. Филатова. Высокомол. соед., **7**, № 12, 2039 (1965).

*Г. С. Солодовникова, К. В. Нельсон, Т. А. Фокина*

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ββ′-ДИХЛОРДИЭТИЛФОРМАЛЯ С НЕКОТОРЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Реакции радикальной и ионной теломеризации являются эффективным и перспективным методом синтеза новых синтетических материалов, и в последнее время они находят широкое применение в промышленности органического синтеза.

Однако большинство работ в этой области направлено на выделение и изучение либо первичных продуктов присоединения телогена и таксогена, либо продуктов со степенью полимеризации не больше 6. К тому же еще почти не изучена возможность применения этих реакций для синтеза каучуков и пластмасс. Продукты теломеризации могут быть использованы в синтезе высокомолекулярных соединений следующим образом:

1) в качестве бифункциональных мономеров с небольшой степенью полимеризации (до 6);

2) теломеры «среднего» молекулярного веса с концевыми функциональными группами с помощью различных «удлинителей» или «сшивающих агентов» используются для образования звеньев цепи высокомолекулярного соединения.

Синтез подобного рода «форполимеров» и каучуков на их основе является новой, развивающейся отраслью промышленности. Примером таких каучуков могут служить уретановые каучуки и тиоколы.

В настоящей работе исследовались теломеры «среднего» молекулярного веса с концевыми функциональными группами на основе диенов и олефинов.

Процессом теломеризации называется реакция полимеризации непредельных соединений в присутствии веществ, обрывающих рост полимерного радикала и поставляющих концевые группы молекулам полимера. Эта реакция может быть выражена следующей схемой:

$$xy + n\,(CH_2 = CH - CH = CH_2) \xrightarrow{t} x\,(CH_2 - CH = CH - CH_2)_n y.$$

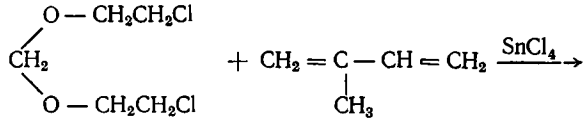
Таксогеном называется молекула, образующая цепь (мономер). Телоген — вещество, поставляющее концевые группы. Теломер — продукт реакции.

Первоочередной задачей в области теломеризации является выбор бифункционального телогена, поставляющего концевые группы молекулам теломера. Строение телогена является одним из факторов, определяющих микроструктуру цепи, реакционную способность концевых групп и скорость теломеризации. В качестве бифункциональных телогенов были использованы и изучены химическим и спектроскопическим методами представители различных классов органических соединений, имеющие подвижные атомы или группы атомов, способные давать комплексы с катализаторами Фриделя — Крафтса. В результате поисков был выбран и изучен следующий телоген:

1. Дихлорсодержащий ацеталь:

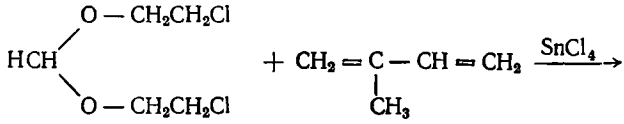
$Cl-CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-Cl$ (ββ′-дихлордиэтилформаль).

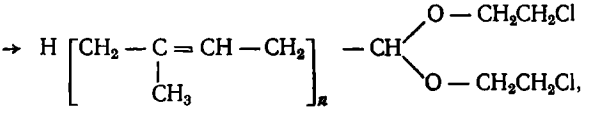
Изучалась ионная теломеризация ββ′-дихлордиэтилформаля с изопреном, дивинилом и стиролом. Целью этого этапа работы явилось получение полимеров со средним молекулярным весом до 4000, имеющих на концах цепи атомы хлора. Наиболее подробно изучалась теломеризация изопрена с ββ′-дихлордиэтилформалем. Допустима одна из следующих схем реакции теломеризации:



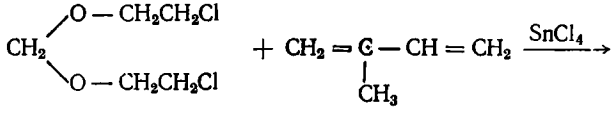
$$ClCH_2CH_2-O-CH_2-[CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2]_n-O-CH_2CH_2Cl, \quad (I)$$

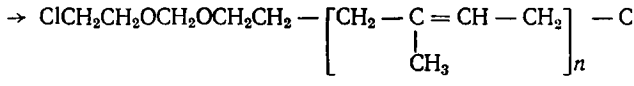
или





(II)





(III)

Присоединение в изопреновой части молекулы полимера, помимо положения 1,4, может идти в положение 1,2 или 3,4. Для выяснения возможных направлений реакции полученные продукты теломеризации были исследованы как химическими методами, так и способом инфракрасной спектроскопии. По-видимому, реакция идет по направлению (I). В случае такого протекания реакции на концах цепи должны быть эфирные группировки $-CH_2-O-CH_2-CH_2Cl$ с характерной группой —С—О—С, а в случае прохождения реакции по схеме (II) здесь должны быть ацетальные группировки —О—С—О. С целью выяснения направления реакции теломеризации были сняты спектры теломеров и соответствующих моделей — ββ′-дихлорэтилового эфира (хлорекса) и ββ′-дихлордиэтилформаля. Спектры были получены на инфракрасном спектрофотометре **UR-10** с призмой KBr в области 600—700 $см^{-1}$, с призмой NaCl в области 700—1800 $см^{-1}$ и с призмой LiF в области 2700—3100 $см^{-1}$. Образцы теломера исследовались в

пленках, а модельные соединения в растворе сероуглерода (рис. 1). В спектрах теломера, ββ′-дихлордиэтилформаля и хлорекса наблюдаются характерные полосы: 1122 $см^{-1}$ (асимметричное валентное колебание С—О—С в группе — $CH_2$— —О—$CH_2$) [1], а также полоса 677 $см^{-1}$ — колебание связи С—Cl. Последняя полоса свидетельствует о наличии в теломере группировки — $CH_2$—$CH_2$—Cl, что согласуется со спектрами хлорекса и формаля, а также с данными работы [2]. Вместе с тем отсутствие в спектре теломера полосы 2775 $см^{-1}$ (валентное колебание СН в группе О—$CH_2$—О) [3], которая наблюдается в спектре формаля, но не появ-

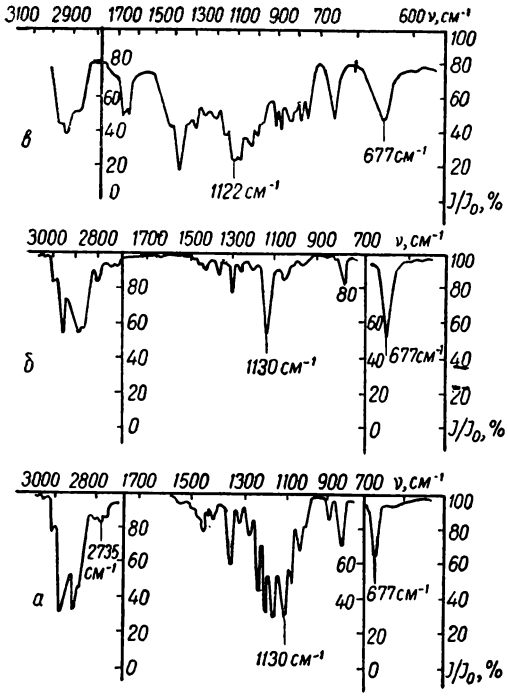



Рис. 1. ИК-спектры:
*а* — ββ′-дихлордиэтил формаля (в $CS_2$); *б* — ββ′-дихлорэтилового эфира (в $CS_2$); *в* — продукта ионной теломеризации ββ′-дихлордиэтилформаля с изопреном (в пленке).

ляется в спектре хлорекса, свидетельствует о присоединении концевых групп в теломере по типу хлорекса, т. е. о направлении реак-

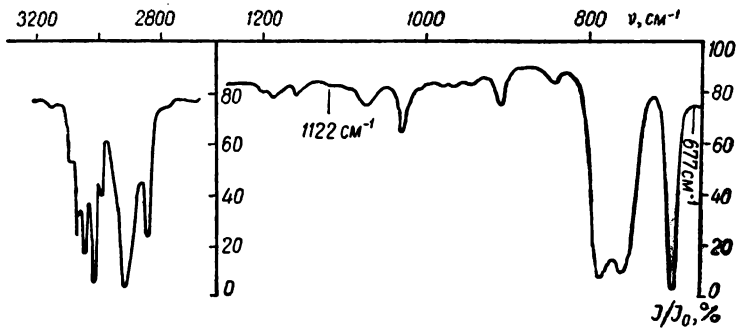



Рис. 2. ИК-спектр полимера, полученного взаимодействием хлорекса со стиролом (в пленке).

ции (I). Для выяснения возможности протекания реакции по схеме (III) были изучены спектры модельного соединения — хлористого аллила, теломера, полученного взаимодействием ββ′-дихлордиэтилформа-

ля со стиролом, а также продукта реакции хлорекса со стиролом Если в результате взаимодействия хлорекса со стиролом происходит теломеризация, продукт реакции должен содержать на концах группировку — О — —$CH_2$—$CH_2$—Cl, что спектроскопически проявилось бы в появлении полос 1122 и 677 $см^{-1}$. Однако, как видно из рис. 2, в спектре нет таких полос. Это свидетельствует, что процесс теломеризации не прошел, и, по-видимому, имела место ионная полимеризация стирола. Следовательно, хлор в группе —О—$CH_2$—$CH_2$—Cl не является подвижным, и процесс теломеризации происходит за счет разрыва связи —О—С—О в формале. Полоса 677 $см^{-1}$, наблюдаемая в спектре теломе-

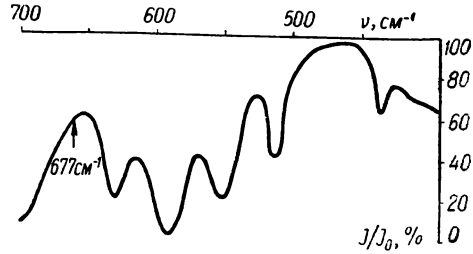



Рис. 3. ИК-спектр хлористого аллила.

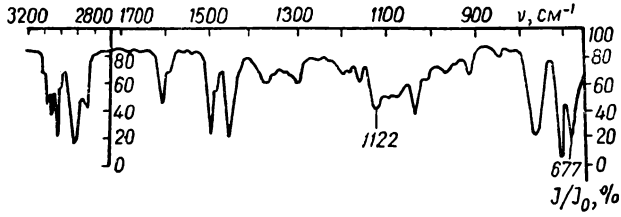



Рис. 4. ИК-спектр продукта ионной теломеризации ββ′-дихлордиэтилформаля со стиролом (в пленке).

ра и приписываемая группе —$CH_2$—$CH_2$—Cl, не наблюдается в спектре хлористого аллила (рис. 3). Следовательно, аллильный хлор в теломере отсутствует, что указывает на невозможность протекания реакции

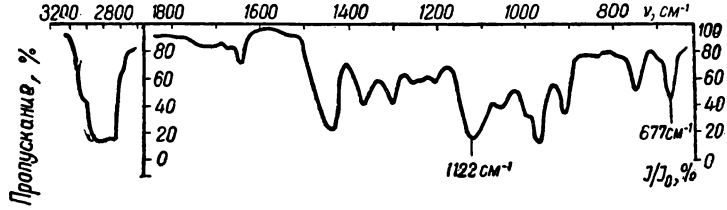



Рис. 5. ИК-спектр продукта ионной теломеризации ββ′-дихлордиэтилформаля с дивинилом (в пленке).

по схеме (III). Образцы тщательно переосаждались, чтобы избавиться от примесей, полосы поглощения которых могли привести к ошибочному толкованию результатов.

Содержание 1, 2 и 3, 4 звеньев в изопреновой части полимера определялось полуколичественно по полосам 910 и 887 $см^{-1}$ и в сумме

составляло от 10 до 14% в различных образцах. Исследованы полимеры, синтезированные при различных молярных соотношениях между таксогеном изопреном и телогеном ββ′-дихлордиэтилформалем, от 10 : 1 до 1 : 1. При увеличении количества изопрена (10 : 1) наряду с процессом теломеризации имеет место ионная полимеризация диена. Выбраны оптимальные условия соотношения таксогена и телогена 5 : 1 в случае изопрена, 4 : 1 в случае дивинила, 5 : 1 в случае стирола. В спектрах продуктов теломеризации ββ′-дихлордиэтилформаля с дивинилом и стиролом (рисунки 4, 5) имеются полосы поглощения 1122 и 677 $см^{-1}$, что̀ свидетельствует о направлении реакции теломеризации по схеме (I).

## Выводы

1. Изучены продукты ионной теломеризации — дихлордиэтилформаля с изопреном, дивинилом и стиролом — в присутствии катализатора $SnCl_4$.

2. Изучен механизм реакции ββ′-дихлордиэтилформаля с дивинилом, изопреном и стиролом, а также продукты реакции. Установлено, что теломеризация происходит за счет разрыва связи —О—С—О— в формале, а не за счет подвижности хлора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Дункан, В. Горди и др., п/ред. Веста. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, М., 1959.

2. А. Г. Зелинская, А. В. Иогансен, Г. Н. Романцова.— Изв. АН СССР, сер. физ., 26, 1272 (1962).

3. А. Кросс. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. ИЛ, 1961.

Институт синтетического каучука.

*М. М. Кусаков, Е. А. Прокофьева,*
*Н. А. Шиманко, М. В. Шишкина*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *п*-АЛЛИЛФЕНОКСИБЕНЗОЛА И *п*-ФЕНОКСИСТИРОЛА С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНЫХ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Настоящее исследование, посвященное изучению методами абсорбционной спектроскопии строения продуктов димеризации мономеров, являющихся *п*-производными дифенилоксида, представляет собой дальнейшее развитие работы по изучению спектральными методами структуры самих мономеров, доложенной на VIII Европейском конгрессе по молекулярной спектроскопии в Копенгагене [1]. Мономеры и продукты их димеризации были синтезированы в Институте нефтехимического синтеза АН СССР, под руководством М. Г. Руденко, И. Г. Турянчиком и С. М. Ярошевской [2].

Ультрафиолетовые спектры поглощения получены на регистрирующем спектрофотометре EPS - 2. Вещества исследовались при комнат-

ной температуре в виде эквимолярных растворов в хлороформе (концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*). Инфракрасные спектры получены на спектрофотометре UR-10 со щелевой программой 4. Твердые вещества снимались в таблетках KBr в весовом соотношении 1 : 200. Жидкие вещества исследовались в слоях толщиной 5 *мк*.

Было изучено строение продуктов термической димеризации *п*-аллилфеноксибензола и катионной димеризации *п*-феноксистирола

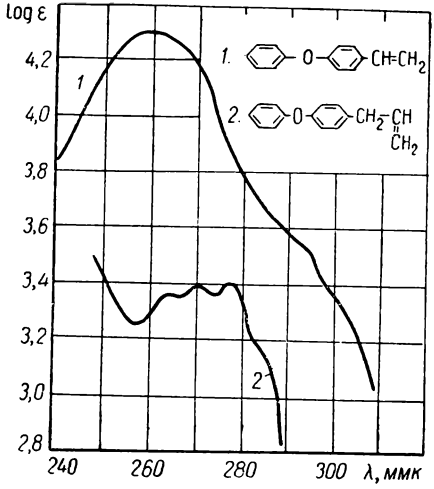



Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения:
*1* — *п*-феноксистирола, *2* — *п*-аллилфеноксибензола

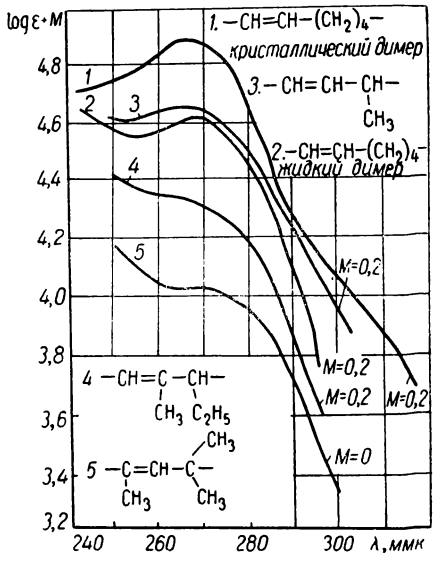



Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения:

*1* — кристаллического продукта термической димеризации *п*-аллилфеноксибензола; *2* — жидкого продукта термической димеризации *п*-аллилфеноксибензола; *3* — 1,3-ди-(*п*-феноксифенил) -3-метил-пропена-1 (получен димеризацией *п*-феноксистирола в уксуснокислом растворе серной кислоты при 20°); *4* — 1,3-ди-(*п*-феноксифенил)-2-метил-пентена-1 (получен димеризацией β-метил-*п*-феноксистирола в 63%-ном водном растворе серной кислоты); *5* — 2,4-ди-(*п*-феноксифенил)-2,4-диметил-пентена-2 (получен димеризацией α — метил-*п*-феноксистирола в 63%-ном водном растворе серной кислоты).
Формулами на этом рисунке и на всех последующих обозначено строение алкенового мостика; дифенилоксидные группы не изображены.

и его α-, β-, α, β- и β, β-замещенных гомологов и установлено влияние на ход синтеза различных катализаторов, их концентрации, а также температурного режима процесса.

Из рассмотрения ультрафиолетовых спектров поглощения винил- и аллилзамещенного дифенилоксида (рис. 1) видно, что сопряжение двойной связи с ароматическим ядром дифенилоксида приводит к исчезновению колебательной структуры и возрастанию на порядок интенсивности поглощения, причем спектр *п*-феноксистирола определяется, в основном, поглощением стирольной группировки. Можно предположить, что это связано с неэквивалентностью колец дифенилоксида (см. ниже). В ультрафиолетовых спектрах всех димеров неизменно присутствует высокоинтенсивная полоса поглощения 260—270 *ммк* стирольного типа (рис. 2). Это дает основание считать, что

основным продуктом синтеза в обоих процессах является димер, в котором имеет место сопряжение двойной связи с ароматическим ядром дифенилоксида.

В инфракрасных спектрах исследованных соединений был обнаружен ряд полос, наблюдаемых также и в спектре дифенилоксида: 694, 750, 800, 875, 1200, 1500 и 1600 $см^{-1}$ (рис. 3, *а*, *б*). Как известно, полосы 694 и 750 $см^{-1}$ характеризуют фенильные группы, причем совпадение частот с характеристическими и одинаковые интенсивности этих полос указывают на отсутствие взаимодействия между кольцами в дифенилоксиде, установленное также рядом других методов [3—8]. Наиболее вероятной для дифенилоксида считают такую структуру, при которой одно кольцо компланарно, а другое перпендикулярно плоскости валентных связей С—О—С, причем валентный угол кислорода близок к 120°. Это

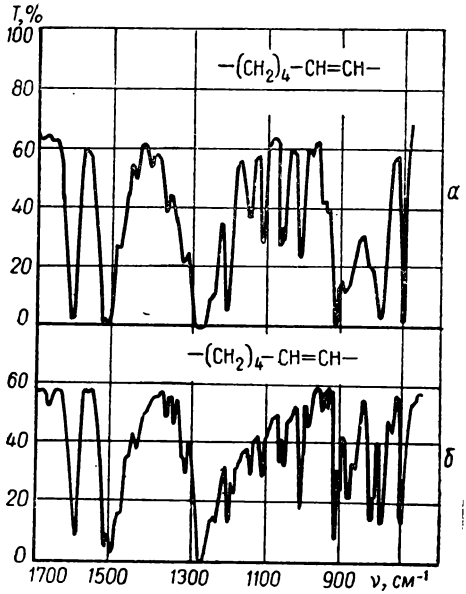



Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения:

*а* — жидкого продукта термической димеризации *п*-аллилфеноксибензола (слой произвольный); *б* — кристаллического продукта термической димеризации *п*-аллилфеноксибензола (таблетки KBr).

строение молекулы приводит к электрической и химической неэквивалентности колец дифенилоксида.

В спектрах исследуемых димеров эта неэквивалентность проявляется и в том, что симметричные и асимметричные колебания связей С—О первого и второго колец отвечают разным частотам: асимметричные — 1245 и 1200 $см^{-1}$ и симметричные —875 и 800 $см^{-1}$, причем эта особенность четко обнаруживается во всех случаях (рис. 4, *а*, *б*, *в*). В инфракрасных спектрах димеров наблюдается полоса 830 $см^{-1}$, характеризующая неплоское деформационное колебание водородных атомов *п*-замещенного бензольного ядра. Эта полоса указывает на отсутствие изомеризации и на образование димеров с *пара*-положением дифенилоскидных ядер.

В результате термической димеризации *п*-аллилфеноксибензола были получены как жидкие, так и кристаллические продукты. В инфракрасных спектрах поглощения этих димеров неизменно присутствует полоса 965 $см^{-1}$, соответствующая неплоскому деформационному колебанию атомов водорода, находящихся в *транс*-положении относительно С=С-связи. Соответствующее колебание *цис*-формы должно

наблюдаться на частоте 690 $см^{-1}$, являющейся наряду с полосой 745 $см^{-1}$ характеристичной для монозамещенного бензольного ядра. Полоса 965 $см^{-1}$, оцененная относительно соседнего дублета 1020—1030 $см^{-1}$, весьма интенсивна в кристаллическом димере, в то время как в жидком димере того же строения интенсивность ее значительно падает (см. рис. 3, *а*, *б*). При этом интенсивность полосы 690 $см^{-1}$ в жидком димере возрастает относительно полосы 745 $см^{-1}$. Это дает основание предположить, что кристаллические продукты термической димеризации *п*-аллилфеноксибензола являются *транс*-изомерами относительно этиленовой связи, тогда как жидкие продукты представляют собой смесь *цис*- и *транс*-форм. Следует отметить, что ультрафиолетовый спектр кристаллического димера, не отличаясь практически от спектра жидкого по контуру полосы, а также по положению максимума (266 *ммк*), значительно превосходит его по интенсивности ($\varepsilon_{крист}$ = 46000 — 49 000, $\varepsilon_{жидк}$ = 27 000—29 000), что

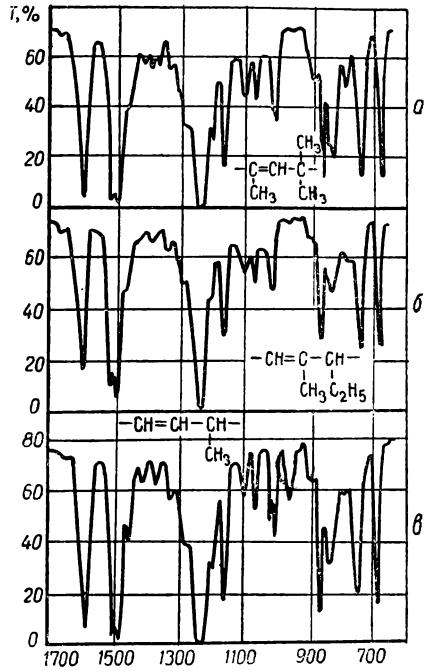



Рис. 4. Инфракрасные спектры димеров (слой произвольный):

*а* — 2,4-ди-(*п*-феноксифенил)-2,4-диметил-пентена-2; *б* — 1,3-ди-(*п*-феноксифенил)-2-метилпентена-1; *в* — 1,3-ди-(*п*-феноксифенил)-3-метил-пропена-1.

также говорит в пользу установленного характера пространственных изомеров (см. рис. 2, *1* и *2*).

При исследовании продуктов катионной димеризации *п*-феноксистирола и его гомологов было установлено, что характер их ультрафиолетовых спектров существенно зависит от условий синтеза (применяемого катализатора и температуры). При использовании в качестве катализатора 7,5—40%-ного уксусного раствора серной кислоты и при температуре синтеза 20° были получены продукты, спектры поглощения которых содержали четко выраженный максимум 266 *ммк* (см. рис. 2, *3*). Это указывает на наличие в димерной молекуле двойной связи, сопряженной с ароматическим ядром. Димеры, полученные в более жестких условиях (при катализаторе 63—75%-ном водном растворе серной кислоты и температуре 100—160°), характеризовались спектрами, заметно разнящимися от предыдущих (см. рис. 2, *4* и *5*). В этих спектрах нет максимума, причем, как правило, значительно снижена интенсивность поглощения. Очевидно, в последнем случае, помимо димеризации, имеет место гидродимеризация с образованием линейного

димера и некоторого количества гидрированного линейного димера. В инфракрасных спектрах рассматриваемых димеров полоса 965 *см*$^{-1}$, характеризующая *транс*-форму связи CH=CH, имеет низкую интенсивность, причем полоса 690 *см*$^{-1}$ не усиливается, так что допустить присутствие *цис*-формы этой связи невозможно (рис. 4, *в*). Ослабление полосы 965 *см*$^{-1}$ этиленовой связи можно увязать лишь с наличием димеров, имеющих насыщенные мостики. В самом деле, в области валентных C—H-колебаний всех димеров наблюдается полоса асимметричного колебания 2935 *см*$^{-1}$ $CH_2$-групп, даже и тогда, когда последние не входят в структуру алкенового мостика. Далее оценка величины оптической плотности *D* полосы 2935 *см*$^{-1}$ относительно *D* полосы валентного колебания C—H-связи бензольных колец 3040 *см*$^{-1}$ показывает, что каждый из этих димеров имеет некоторую долю избыточных $CH_2$-групп, появляющихся в результате гидродимеризации.

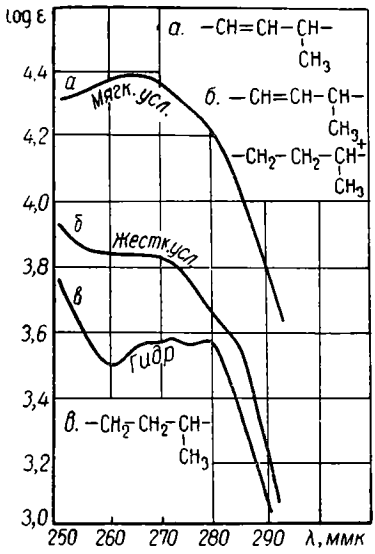


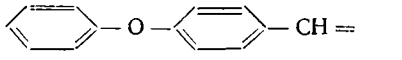
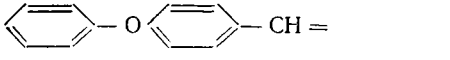
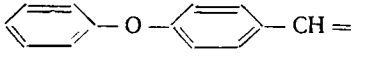
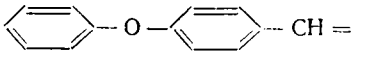
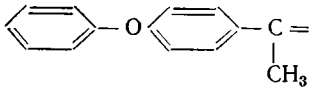

Рис. 5. Ультрафиолетовые спектры поглощения 1,3-ди- (*п*-феноксифенил)-3-метил-пропена-1.

На рис. 5 представлены ультрафиолетовые спектры поглощения продуктов димеризации *п*-феноксистирола, полученных: в уксуснокислом растворе серной кислоты при 20° (*а*), в 63%-ном водном растворе серной кислоты при 140° (*б*) и димера, полученного гидрированием чистого димера *а* (*в*). Как и следовало ожидать, спектр гидрированного димера является точным воспроизведением спектра *п*-фенокситолуола при удвоенной интенсивности относительно последнего. Количественное определение содержания гидрированного продукта в димере *б*, проведенное по двум точкам — 266 и 280 *ммк* — в его спектре, соответствующим максимумам в спектрах димеров *а* и *в*, привело к удовлетворительному совпадению с данными, полученными М. Г. Руденко и И. Г. Турянчиком по йодным числам. Содержание димеров определено: ненасыщенного по иодному числу 53, по УФ-спектру — 45%, насыщенного по иодному числу 47, по УФ-спектру — 55%.

По инфракрасным спектрам поглощения удалось получить некоторые дополнительные данные о структуре алкенового мостика в исследуемых димерах и установить: присутствие цепи $(CH_2)_4$ — по полосе 722 *см*$^{-1}$, а также изолированных $CH_2$ - групп — по полосе 780 *см*$^{-1}$; $CH_3$ -групп, изолированных и гемдиметильных,— по полосе 1380 *см*$^{-1}$ и по дублету 1385—1365 *см*$^{-1}$ соответственно. Характер замещения типа CH=C—$CH_3$ не может быть однозначно установлен в связи с наложением полос деформационного колебания =CH алкенового мо-

стика и *пара*-замещенных бензольных колец дифенилоксида (см. таблицу).

**Строение димеров и их спектральная характеристика**

| Структура димера | Характеристика частоты, $см^{-1}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\nu_{C=C}$ | $\delta_{=CH}$ | $\delta_{CH_3}$ | $\nu_{(CH_2)n}$ |
|  | 1656 | 1419, 966 | — | 721 |
|  | 1655 | 1420, 965 | 1385 | 780 |
|  | 1670 | 1420, 970 | 1375 | — |
|  | 1650 | 1420, 830 * | 1380 | — |
|  | — | 1415, 830 | 1385—1365 | — |

* Совпадает с полосой *п*-замещенного бензольного кольца.

## Выводы

1. Исследованы ультрафиолетовые и инфракрасные спектры поглощения продуктов термической димеризации *п*-аллилфеноксибензола и катионной димеризации *п*-феноксистирола и его гомологов.

2. Установлено, что в обоих случаях образуются димеры, содержащие двойную связь, сопряженную с ароматическим ядром дифенилоксида.

3. Обнаружено, что при катионной димеризации *п*-феноксистирола и его гомологов в присутствии концентрированной серной кислоты и при высоких температурах, помимо димеризации, имеет место гидродимеризация.

4. По спектрам димеров подтверждена неэквивалентность фенильных колец, характерная для молекулы дифенилоксида.

5. Установлены особенности пространственной изомерии в продуктах термической димеризации *п*-аллилфеноксибензола. Показано, что кристаллические димеры являются *транс*-изомерами, тогда как жидкие представляют собой смесь *цис*-и *транс*-форм.

6. Показана возможность использования ультрафиолетовых спектров поглощения для количественного анализа продуктов катионной димеризации *п*-феноксистирола.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Abstr. Papers 8th Europ. Congress Mol. Spectr., Copenhagen, 347 (1965).
2. И. Г. Турянчик, М. Г. Руденко.— Изв. АН СССР, сер. хим., № 12 (1965).
3. A. Gerniani, R. Passerini, G. Righi.— Bolletino scientif. della facolta di chimica industriale, **12**, 114 (1954).
4. J. E. Katon, W. R. Feairheller.— J. Mol. Spectr., **13**, 72 (1964).
5. Higasi, S. Uyeo, S. Jamaguchi.— Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **23**, 788 (1944).
6. K. Higasi, S. Uyeo.— Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, 87 (1939).
7. H. Shimizu, S. Fujiwara, J. Morino.— J. Chem. Phys., **34**, 1467 (1961).
8. J. E. Katon, W. R. Feairheller, E. R. Lippincott.— J. Mol. Spectr., **13**, 72 (1964).
9. О. Н. Толкачев, Ю. С. Цизин, М. А. Белоусова и Н. А. Преображенский.— ЖОХ, **31**, № 9, 2987 (1961).



Институт нефтехимического синтеза
АН СССР, Москва



*М. М. Кусаков, Л. М. Перекальская*


## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

В последнее время метод ИК-спектроскопии широко применяется к изучению особенностей строения комплексных соединений, получаемых, в частности, при взаимодействии галоидов и хлоридов металлов с различными органическими веществами. Исследование ИК-спектров поглощения этих соединений позволяет установить характер взаимодействия донорных и акцепторных молекул (химическое взаимодействие с образованием новых химических связей или образование комплекса). Кроме того, по ИК-спектрам можно установить функциональную группу, ответственную за образование донорно-акцепторной связи, а также выяснить изменения, претерпеваемые молекулой в результате координации.

Как известно, комплексы представляют собой соединения, в которых взаимодействие донорных и акцепторных молекул происходит без обычного разрыва исходных связей. Это взаимодействие осуществляется путем частичного переноса заряда от донорной молекулы

к акцепторной; образование такой «переносной» связи приводит к некоторым смещениям ИК-частот тех групп, которые участвуют в этой связи; образование комплексов приводит также к резкому усилению интенсивностей некоторых колебаний, так как перенос заряда увеличивает дипольные моменты отдельных связей.

В настоящей работе метод ИК-спектроскопии был применен к изучению особенностей строения продуктов взаимодействия полистирола и его метил- и хлорпроизводных и поливинилпиридина с галоидами и хлоридами металлов.

В последнее время в основном изучаются ИК-спектры комплексов, в которых в качестве донорных используются относительно простые молекулы. Среди них как доноры для получения комплексов часто применяются бензол и пиридин.

В этой работе исследованы ИК-спектры молекулярных соединений, полученных на основе полимеров. Задача состояла в выяснении характера воздействия одних и тех же акцепторов — галоидов и хлоридов металлов — на полимеры с аналогичной структурой: полистирол и поливинилпиридин.

Исследованные соединения были получены Ю. И. Василенко в Ленинградском институте полимеризационных пластмасс. Методами УФ-спектроскопии и ЭПР он показал, что продукты взаимодействия галоидов и хлоридов металлов с полистиролом и поливинилпиридином представляют собой комплексы с переносом заряда.

ИК-спектры соединений регистрировались на приборе UR-10 с четвертой щелевой программой в области 400—3500 $см^{-1}$; для приготовления образцов использовалась методика KBr-таблеток с концентрацией исходных полимеров $\sim 0{,}5\%$ и комплексов $\sim 1\%$.

В ряду полистирола исследовались спектры исходного полистирола, поливинилтолуола, поливинилксилола, полимонохлорстирола и продуктов их взаимодействия с бромом, $SbCl_5$ и $SnCl_4$, причем в случае полистирола содержание брома варьировалось от 30 до 90%.

Спектры образцов полистирола со средним содержанием брома (30—40%) резко отличаются от спектра исходного полистирола (рис. 1, *а* и *б*). В спектрах продуктов, обработанных бромом, появляются новые интенсивные полосы: 825, 1009, 1073 и 1409 $см^{-1}$. Бензольные полосы в области 1600 $см^{-1}$ значительно снижают свою интенсивность. Общий характер спектра становится сравнимым со спектром исходного полимонохлорстирола; вместе с тем спектры полистирола со средним содержанием брома в основном идентичны приводимому в работе [1] спектру полипаробромстирола. Основываясь на этих данных, можно прийти к выводу, что взаимодействие с бромом на первых стадиях приводит к бромированию бензольного кольца полистирола в *пара*-положении.

В ИК-спектрах образцов полистирола с высоким содержанием брома (70—90%) (рис. 1, *в*) происходят новые изменения. В области неплоских деформационных С—Н-колебаний наряду с полосой 918 $см^{-1}$ появляется интенсивная полоса 882 $см^{-1}$; в области плоских деформационных С—Н-колебаний — наряду с полосой 1010 полоса 1033 $см^{-1}$,

а полоса 1073 смещается к частоте 1112 $см^{-1}$; изменяется характер спектра и в области валентных колебаний связей бензольного кольца 1400—1600 $см^{-1}$. Все эти изменения, особенно изменения в области де-

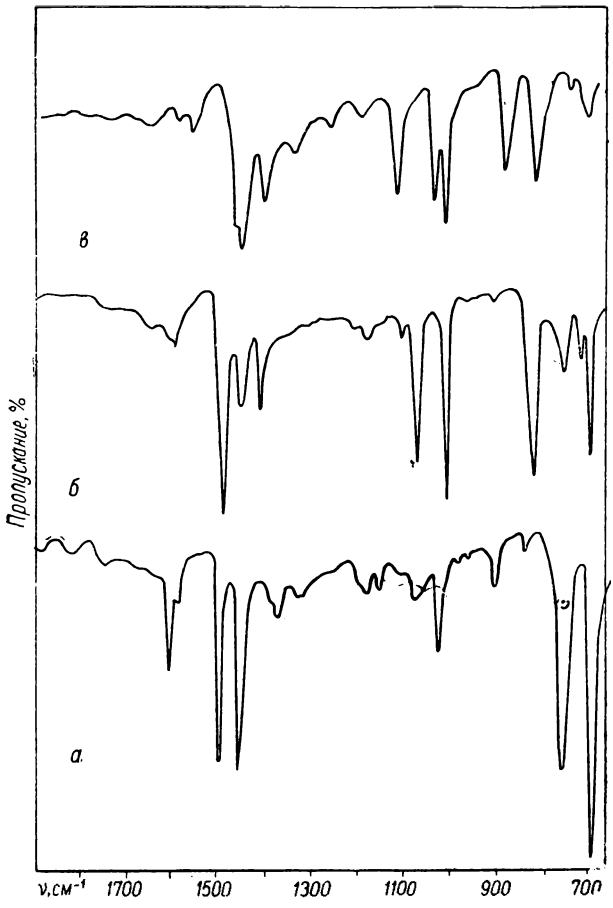



Рис. 1. ИК-спектры полистирола и продуктов взаимодействия его с бромом:
*а* — исходный полистирол, *б* — полистирол + 40% $Br_2$, *в* — полистирол + 80% $Br_2$.

формационных С—Н-колебаний, можно наиболее достоверно объяснить дальнейшим бромированием бензольного ядра с образованием три (1, 2, 4)- и тетра (1, 2, 4, 5)-замещенных.

Спорным является отнесение частоты 1073 $см^{-1}$. В работе [1] полосы 1010 и 1073 $см^{-1}$ относят соответственно к симметричному и антисимметричному плоским деформационным колебаниям водородных атомов в полипаробромстироле. Авторы другой работы [2], в которой исследуются ИК-спектры галогентолуолов, интенсивную полосу 1073 $см^{-1}$ в спектре паробромтолуола относят к валентному колебанию

С—Br-связи. То же самое относится к полосе 1095 $см^{-1}$ в спектре полимонохлорстирола.

В настоящее время трудно сказать что-либо определенное в пользу того или другого отнесения этих полос. Если полоса 1073 $см^{-1}$ действительно соответствует валентному колебанию С—Br-связи, то неясно, почему она смещается к 1112 $см^{-1}$ в дибром- и трибромзамещенном бензольном кольце полистирола; если же это антисимметричное колебание С—Н в *пара*-замещенном бензольном кольце полистирола, то неясно также, почему нет этой частоты в полипараметил- и полипараизопропилстиролах. С другой стороны, трудно понять, почему в области 1000—1150 $см^{-1}$ с уменьшением числа водородных атомов появляются сильные полосы 1011, 1033, 1112 $см^{-1}$.

После обработки полистирола пятихлористой сурьмой в спектре появляются слабые полосы 826, 1017, 1095 $см^{-1}$, характерные для полимонохлорстирола, так что взаимодействие со $SbCl_5$ обусловливает частичное хлорирование бензольного кольца, вызванное, по-видимому, разложением пятихлористой сурьмы в процессе взаимодействия.

При использовании $SnCl_4$ в качестве акцептора не наблюдалось никаких изменений в спектре обработанного образца по сравнению со спектром исходного полистирола.

Полимонохлорстирол, поливинилтолуол и поливинилксилол при взаимодействии с бромом и $SbCl_5$ ведут себя подобным же образом. Спектры обработанных бромом полимонохлорстирола и полиметилстиролов в основном идентичны спектру полистирола с высоким содержанием брома, так что и здесь происходит бромирование с образованием три- и тетразамещенных. $SbCl_5$ и $SnCl_4$ не вызывают существенных изменений в спектре полимонохлорстирола.

Взаимодействие полиметилстиролов со $SbCl_5$, как и в случае полистирола, приводит к появлению в спектрах слабых полос, характеризующих галогенированные продукты; таким образом, полиметилстиролы также частично хлорируются.

Иначе обстоит дело при обработке полиметилстиролов $SnCl_4$. Взаимодействие с этим акцептором приводит к новому эффекту в спектрах, не наблюдавшемуся ни в одном из предыдущих случаев. Этот эффект (рис. 2, *а* и *б*) проявляется в значительном усилении интенсивности полосы валентных колебаний бензольного кольца — в поливинилтолуоле интенсивность полосы 1610 $см^{-1}$ увеличивается в 2,2 раза, в поливинилксилоле полоса 1618 $см^{-1}$ усиливается в 2,6 раза. Заметного смещения этих и других полос, а также появления новых полос не наблюдалось.

Представляется вероятным, что такое значительное усиление полосы валентных колебаний связей бензольного кольца связано с образованием достаточно стабильного комплекса за счет $\pi$-электронов бензольного кольца. Тот факт, что ни в полистироле, ни в полимонохлорстироле подобного явления не наблюдается, находится в согласии с представлением о том, что введение метильных групп, обладающих донорными свойствами, повышает электронную плотность бензольного кольца и усиливает его донорные свойства.

Известно также из предыдущих работ [3, 4], что образование комплексов бензолом и метилбензолами с бромом и йодом вызывает незначительные изменения в ИК-спектрах, проявляющиеся в основном в усилении интенсивности полносимметричных скелетных колебаний бензола в области 1000 $см^{-1}$; в работе [5] по комплексам бензолов со $SbCl_5$ отмечено коротковолновое смещение внеплоскостных деформационных колебаний С—Н бензольного кольца на 20—30 $см^{-1}$ и появление некоторых очень слабых полос вследствие понижения симметрии

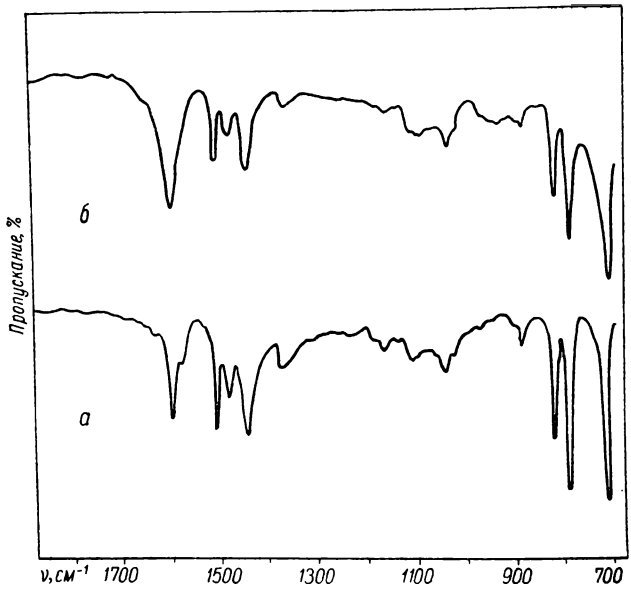



Рис. 2. ИК-спектры поливинилтолуола и продуктов взаимодействия его со $SnCl_4$:
*а* — исходный поливинилтолуол, *б* — поливинилтолуол + 68% $SnCl_4$.

молекулы бензола в комплексе; однако усиления полосы валентных колебаний связей кольца в области 1500—1600 $см^{-1}$ не отмечено ни в одной из работ.

Результаты, полученные при изучении комплексов полиметилстиролов со $SnCl_4$, показывают, что включение метилзамещенных бензольных ядер в полимерную цепочку может изменить донорные свойства π-электронов кольца и привести к новому проявлению эффекта комплексообразования в ИК-спектрах. Что касается полистирола, а также полиметилстиролов при взаимодействии их с бромом и $SbCl_5$, то вполне возможно, что π-комплексы образуются и в этих системах, но взаимодействие здесь настолько слабое, что оно не влияет существенно на колебание атомов и не проявляется в ИК-спектрах; кроме того, это слабое взаимодействие маскируется обычным химическим бромированием и хлорированием бензольных колец.

Взаимодействие поливинилпиридина с галоидами и хлоридами металлов, наблюдаемое по ИК-спектрам, совершенно иное, чем у полистиролов. Обработка поливинилпиридина различными акцепторами — $J_2$, $Br_2$, JBr и хлоридами металлов — Ti, Sn, Sb, Fe, Al — приводит к однотипным изменениям в спектрах. Эти изменения состоят в следующем. В области 1400—1600 $см^{-1}$, в которой наблюдаются валентные колебания C=C и C=N- связей пиридинового кольца (рис. 3, *а*), поливинилпиридин имеет четыре резких полосы: 1438,

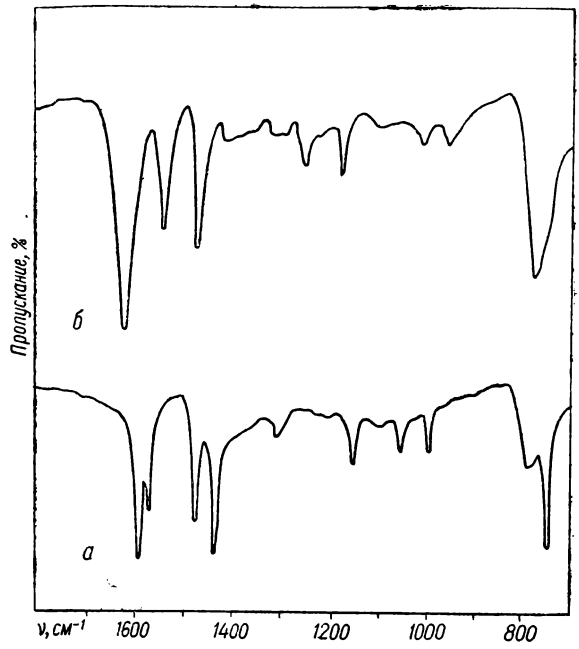



Рис. 3. ИК-спектры поливинилпиридина и продуктов взаимодействия его со $SnCl_4$:
*а* — исходный поливинилпиридин, *б* — поливинилпиридин + 80% $SnCl_4$.

1475, 1570 и 1592 $см^{-1}$. Взаимодействие с акцепторами (см. рис. 3, *б*, $SnCl_4$ — акцептор) резко меняет картину спектра в этой области: вместо полос 1570 и 1592 $см^{-1}$ появляются интенсивная широкая полоса 1620 $см^{-1}$, превышающая интенсивность полосы 1592 $см^{-1}$ почти втрое, и новая резкая полоса 1540 $см^{-1}$. В области неплоских деформационных C=H-колебаний кольца исходный поливинилпиридин имеет интенсивную полосу 748 $см^{-1}$ и менее сильную — 790 $см^{-1}$. Если исходить из частичной аналогии со спектром α-пиколина в этой области, то можно считать, что атом азота в поливинилпиридине находится в *орто*-положении по отношению к алкильной цепочке полимера. В спектрах обработанного поливинилпиридина во всех случаях появляется одна широкая полоса в этой области приблизительно на 770 $см^{-1}$. Изменяется и характер спектра в области деформационных колебаний кольца 1000—

1200 $см^{-1}$ (вместо полос 995, 1050 $см^{-1}$, соответствующих пульсационным колебаниям пиридинового кольца, и полосы 1150 $см^{-1}$ появляются полосы средней интенсивности: 950, 1003, 1172, 1247 $см^{-1}$).

Все отмеченные изменения в спектрах при взаимодействии поливинилпиридина с акцепторными веществами можно интерпретировать как результат образования комплексов в этих системах.

С хлоридами металлов образуются наиболее прочные комплексы, так как наблюдаемые изменения в спектрах в этом случае выражены особенно четко. Комплексообразование происходит через донорно-акцепторное взаимодействие, осуществляемое неподеленной парой электронов атома азота пиридинового кольца. Смещение частот колебаний пиридинового кольца к более высоким значениям отмечается во многих работах по комплексам пиридина [6, 7, 8] и объясняется упрочнением связей C=N в результате изменения гибридизации валентного состояния атома азота при образовании донорно-акцепторной связи за счет неподеленных электронов [9]. Следует отметить, что в приводимых работах в основном рассматривается повышение частоты пульсационного колебания кольца пиридина 990 $см^{-1}$. В поливинилпиридине этот эффект выражен менее отчетливо, и отмеченное выше значительное смещение полосы валентных колебаний кольца и резкое усиление ее интенсивности при комплексообразовании связаны, по-видимому, с влиянием полимерной структуры на пиридиновое кольцо.

## Выводы

1. В случае полистирола и его производных образование π-комплексов обнаружено только в системе полиметилстиролы — $SnCl_4$. Во всех остальных случаях комплексообразование, по-видимому, очень слабое и перекрывается обычным химическим взаимодействием с галоидами.

2. Наличие атома азота в бензольном кольце поливинилпиридина коренным образом изменяет его поведение при взаимодействии с акцепторными веществами, резко повышая его донорные свойства. Комплексообразование в этом случае имеет место со всеми акцепторами и приводит к упрочнению связей пиридинового кольца.

## ЛИТЕРАТУРА


1. D. Hummel, E. Lünebach.— Spectrochim. Acta, **18**, 823 (1962).
2. E. F. Mooney.— Spectrochim. Acta, **20**, 1343 (1964).
3. E. E. Ferguson, F. A. Matsen.— J. Chem. Phys., **29**, 1, 105 (1958).
4. W. Haller, G. Jura, G. C. Pimentel.— J. Chem. Phys., **22**, 720, (1954).
5. H. H. Perkampus, E. Baumgarten.— Zs. Phys. Chem., **39**, N 1/2, 1 (1963).
6. О. А. Осипов, И. М. Семенова. — ЖОХ, **33** (3), 720 (1963).
7. N. N. Greenwood, K. Wade.— J. Chem. Soc., **3**, 1130 (1960).
8. Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., **A14**, N 1, 64 (1962).
9. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров.—Опт. и спектр., **22**, 66 (1962).



Институт нефтехимического синтеза
АН СССР, Москва

# СОДЕРЖАНИЕ

## I. Исследование структуры полимеров


В. А. Каргин, О. А. Никитина, М. Б. Константинопольская, Н. А. Словохотова, З. Я. Берестнева, Исследование инфракрасных спектров различных надмолекулярных структур полиамидов . . 3

Р. Я. Сагитов, А. И. Маклаков, Изучение кристаллизации полимеров методом ядерного магнитного резонанса . . . . . 7

Т. В. Крейцер, М. В. Волькенштейн, Изучение структуры сополимеров гидроксиметилена и винилового спирта методом ИК-спектроскопии 13

В. Т. Цыба, В. А. Храновский, Ю. П. Егоров, В. М. Вдовин, В. А. Завьялов, Ю. В. Пасечник, К вопросу о конформации и некоторых спектроскопических свойствах полидиметилсилтриметилена . . . 19

Л. И. Маклаков, В. И. Коваленко, Н. П. Апухтина, А. Г. Синайский, Исследование инфракрасных спектров некоторых полиэфиров и полиэфируретанов . . . . . 23

Р. Г. Жбанков, Н. В. Иванова, К. М. Грушецкий, В. П. Комар, А. М. Прима, Инфракрасные спектры полиуглеводов и особенности их структуры . . . . . 26

В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, П. В. Козлов, Р. В. Зуева, Применение ИК-спектров к исследованию структурных изменений эфиров целлюлозы в процессе кристаллизации . . . . . 38

Ю. П. Егоров, В. А. Храновский, В. Т. Цыба, Ю. В. Пасечник, Л. П. Ковтун, Г. А. Янголь, В. И. Авраменко, Структура и инфракрасные спектры некоторых полиамидоуретанов . . . . . 43

Е. В. Коновалов, Г. А. Пучковская, Исследование инфракрасных спектров поглощения *н*-парафинов и α-олефинов в жидком и кристаллическом состоянии . . . . . 54

Е. Г. Мойся, Е. В. Моздор, И. А. Арьев, Ю. П. Егоров, Влияние структуры полимера-матрицы на электронные спектры примесных молекул . . . . . 60

С. В. Лаптий, Ю. П. Егоров, В. А. Кузьмина, К. Е. Фишман, Исследование структурных превращений в капроне под влиянием этиленгликоля и других низкомолекулярных веществ . . . . . 63

В. И. Шепелев, А. И. Маклаков, Ядерный магнитный резонанс в полимерах с сопряженными связями . . . . . 72

Л. Я. Ченборисова, А. И. Маклаков, В. С. Ионкин, Исследование пластификации некоторых полимеров методом ЯМР . . . . . 79

А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, П. М. Валецкий, Ядерный магнитный резонанс в жесткоцепных полимерах . . . . 86

Ю. В. Зеленев, Изучение молекулярной подвижности в каучукоподобных полимерах методом ЯМР . . . . . 92

Е. В. Коновалов, Г. А. Пучковская, Исследование броуновского поворотного движения молекул с длинной цепью методами инфракрасной спектроскопии . . . . . 101


## II. Исследование процессов полимеризации и изменений структуры при различных воздействиях на полимеры


Ш. Наджимутдинов, Е. П. Чернова, В. А. Каргин, Получение полиэфира и поликетона ионной полимеризацией дифенилкетена . . . 108

Е. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Исследование реакции имидизации в полиамидокислоте при помощи инфракрасной спектроскопии . . . . . 114

А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, Н. Х. Файзи, Применение методов ЭПР и ИКС для исследования процессов привитой полимеризации виниловых мономеров на полимерных материалах . . . . . 117

Н. И. Гарбуз, М. Д. Балабаева, Р. Г. Жбанков, Изучение строения новых типов фосфор- и металлсодержащих производных целлюлозы методом ИК-спектроскопии . . . . . 121

А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, Абсорбционные и люминесцентные исследования взаимодействия антраценовых соединений со стиролом и метилметакрилатом в процессе полимеризации . . . . . 126
В. И. Дакин, В. Л. Карпов, Исследование методом ЭПР радиолиза бинарных систем на полимерной основе . . . . . 132
Л. И. Комарова, Б. В. Локшин, Исследование инфракрасных спектров поглощения фенолформальдегидных полимеров в процессе отверждения и деструкции . . . . . 138
В. П. Бакаева, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, Исследование действия ионизирующих излучений на эпоксидные смолы методом инфракрасной спектроскопии . . . . . 143
Л. В. Бондарева, З. А. Жандарева, Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, М. В. Шаблыгин, Спектроскопическое исследование термоокислительной деструкции поливинилового спирта . . . . . 151
М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Д. Н. Шигорин, Исследование влияния межмолекулярного взаимодействия на реакционную способность при получении полиамидов . . . . . 154
З. С. Егорова, Н. А. Словохотова, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, Э. Э. Финкель, Л. В. Митрофанова, Спектроскопическое исследование радиационного сшивания полиэтилена в присутствии полифункциональных добавок . . . . . 162
Л. А. Шуманов, И. А. Туторский, Б. А. Догадкин, Спектральное изучение изменений структуры полиизопренов при вулканизации 169
Л. М. Крылова, В. И. Лыгин, Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, А. В. Киселев, Исследование механических свойств и природы адгезии полиэфирных покрытий методом инфракрасной спектроскопии . . . 173
В. Л. Карпов, Н. М. Сергеев, В. Г. Юркевич, Применение метода ЯМР для исследования водных дисперсий полимеров . . . . . 181

### III. Применение спектроскопических методов к решению аналитических задач химии полимеров

М. В. Шишкина, Исследование инфракрасных спектров поглощения полиэтоксенов . . . . . 185
М. П. Тетерина, Б. А. Долгоплоск, Исследование сополимеров бутадиена с диеновыми мономерами, содержащими функциональные группы, по ИК-спектрам . . . . . 189
А. Л. Гольденберг, В. М. Заплетняк, П. А. Ильченко, Исследование сополимеров этилена с α-бутиленом методами спектроскопии 195
С. С. Юшкевичюте, З. А. Бейноравичюте, Я. П. Капачаускене, Р. К. Анкундинова, Р. П. Юревичене, Ю. А. Шляпников, О возможности определения стабилизаторов в полиэтилене методом спектрального анализа . . . . . 200
И. В. Андреева, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Количественное определение свободных альдегидных групп и лактонов методом ИК-спектроскопии в полимерах метакролеина . . . . . 203
Г. С. Солодовникова, К. В. Нельсон, Т. А. Фокина, Спектроскопическое изучение структуры продуктов ионной теломеризации ββ′-дихлордиэтилформаля с некоторыми непредельными соединениями . . . . . 210
М. М. Кусаков, Е. А. Прокофьева, Н. А. Шиманко, М. В. Шишкина, Исследование структуры продуктов полимеризации *n*-аллилфеноксибензола и *n*-феноксистирола с помощью инфракрасных и ультрафиолетовых спектров поглощения. . . . . 214
М. М. Кусаков, Л. М. Перекальская, Изучение особенностей строения комплексов с переносом заряда ароматических полимеров по ИК-спектрам поглощения . . . . . 222