

Выходы

1. Определена основность поливиниламина (ПВА) в водных растворах ($pK = 9,4 \pm 0,2$).
2. Выделены в твердом виде продукты взаимодействия ПВА с солями Zn, Cd, Cu, Ni, Co^{2+} и Co^{3+} . По данным анализа осадков соотношение азота к ионам Zn и Cu $\approx 2 : 1$, к ионам Cd, Ni и $Co^{2+} \approx 4 : 1$ и $Co^{3+} \approx 5 : 1$.
3. Измеренные магнитные восприимчивости и спектры отражения полученных полихелатов и аммиакатов свидетельствуют о близости электронных состояний металлов в этих соединениях.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
15 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия координационных соединений, под ред. Бейлара, Изд. иностр. лит., 1960.
2. A. Katchalsky, J. Mazur, R. Spitznik, J. Polymer Sci., 23, 513, 1957.
3. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 146.
4. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
5. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, М. Э. Розенберг, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 968.
6. P. P. Reynolds, W. O. Keupon, J. Amer. Chem. Soc., 69, 911, 1947.
7. Ф. Гельфрих, Иониты, Изд. иностр. лит., 1962.
8. П. Селвуд, Магнетохимия, Изд. иностр. лит., 1958.
9. M. Simek, O. Navratil, Chemicke listy, 53, 1276, 1959.
10. К. М. Саладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
11. И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, Изд. АН МССР, Кишинев, 1962.

УДК 678.01:53:678.744

ВЛИЯНИЕ ОСАДИТЕЛЕЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова

Было установлено, что изо- и синдиотактический полиметилметакрилат (ПММА) способен кристаллизоваться при набухании в 4-гептаноне [1—3]. Согласно рентгенографическим данным молекулярные цепи полимера в кристаллическом состоянии имеют спиральное строение. По данным работы [4] изотактический ПММА имеет спираль 5_2 , в работе [5] предполагается, что цепь ПММА свернута в спиральную конформацию 5_1 .

В предыдущих работах [6, 7] нами было показано, что кристаллизация стереорегулярных ПММА проявляется в колебательных спектрах в виде появления новых полос поглощения, расположенных у 1580, 1560 и 450 см^{-1} . Поскольку эти полосы наблюдаются и в растворах полимера (хлороформ, бензол, четыреххлористый углерод), то это позволило считать, что в растворе сохраняются упорядоченные надмолекулярные образования. Эти образования наблюдали и в поляризационном микроскопе. В работе [8] отмечалось, что ПММА, высаженный из раствора метанолом, не способен к кристаллизации. Это объяснялось образованием водородной связи.

В настоящей работе нами проведено спектроскопическое изучение влияния на кристаллизацию ПММА таких различных осадителей, как ме-

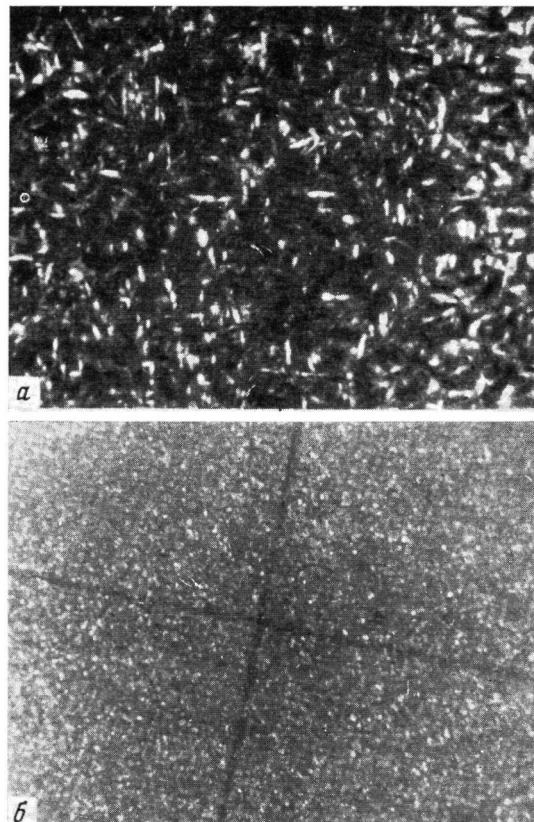


Рис. 4. Картинны закристаллизованных пленок, полученных из ПММА, осажденного гексаном (а) и метанолом (б), наблюдаемые в поляризационном микроскопе

танол и гексан. Образцы стереорегулярного ПММА были получены способом, описанным в [8]. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10. Был приготовлен $\sim 2\%$ -ный раствор аморфного изотактического ПММА в хлороформе. Из одной части раствора полимер высаживали гексаном, из другой — метанолом. После высушивания из этих образцов были приготовлены пленки. ИК-спектры таких аморфных пленок были различны. В спектре образца, высаженного гексаном, наблюдается полоса 865 см^{-1} (рис. 1). В спектре образца, высаженного метанолом, эта полоса отсутствует.

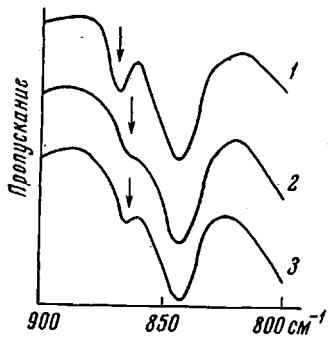


Рис. 1

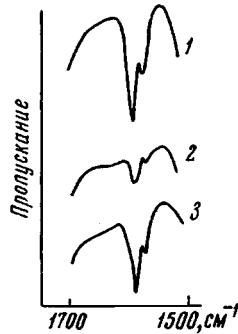


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры поглощения аморфных пленок ПММА в области $800-900 \text{ см}^{-1}$:

1 — высажен гексаном; 2 — метанолом; 3 — снова переосажден гексаном

Рис. 2. ИК-спектры поглощения пленок ПММА в области $1500-1700 \text{ см}^{-1}$:

1 — высажен гексаном и закристаллизован 4-гептансоном; 2 — высажен метанолом и закристаллизован; 3 — высажен метанолом, а затем гексаном и закристаллизован. Толщина образца $\sim 15 \mu$

вует или уменьшается по интенсивности. При кристаллизации таких образцов в первом случае появляются интенсивные полосы «кристалличности» (1560 и 1580 см^{-1}), во втором — эти полосы слабые или совсем отсутствуют (рис. 2). Таким образом, образец, высаженный метанолом, в отличие от образца, высаженного гексаном, кристаллизуется слабо или вообще не кристаллизуется. Эти результаты были подтверждены рентгенографическим методом* (рис. 3) и наблюдениями в поляризационном микроскопе (рис. 4, см. вклейку к стр. 172). Если образец, высаженный метанолом, снова переосадить гексаном, то способность его к кристаллизации частично восстанавливается (рис. 2 и 3); в спектре такого аморфного образца снова появляется полоса 865 см^{-1} . При кристаллизации ПММА полоса 865 см^{-1} пропадает или уменьшается по интенсивности.

Покажем, что при взаимодействии ПММА с метанолом действительно имеет место предполагавшееся ранее [8] возникновение водородных связей. На рис. 5 представлена полоса поглощения групп $\text{C}=\text{O}$ ПММА 1730 см^{-1} в исходной пленке и в той же пленке, набухшей в метаноле. Видно, что при набухании в метаноле наблюдается новая полоса поглощения $\sim 1710 \text{ см}^{-1}$, интенсивность полосы 1730 см^{-1} при этом уменьшается. Аналогичная картина наблюдается и при добавлении метанола в раствор ПММА. Подобные изменения в спектре показывают, что часть групп $\text{C}=\text{O}$ полимера вступает в водородную связь с гидроксилами метанола. В высущенной от метанола пленке водородная связь исчезает, в

* Выражаем благодарность Л. А. Волковой, которой были получены рентгенограммы.

спектре наблюдается только одна полоса 1730 см^{-1} , характеризующая колебание невозмущенных групп $\text{C}=\text{O}$.

Таким образом, при высаждении ПММА метанолом в ИК-спектре происходят изменения — по полосам 1730 и 1710 см^{-1} видно образование во-

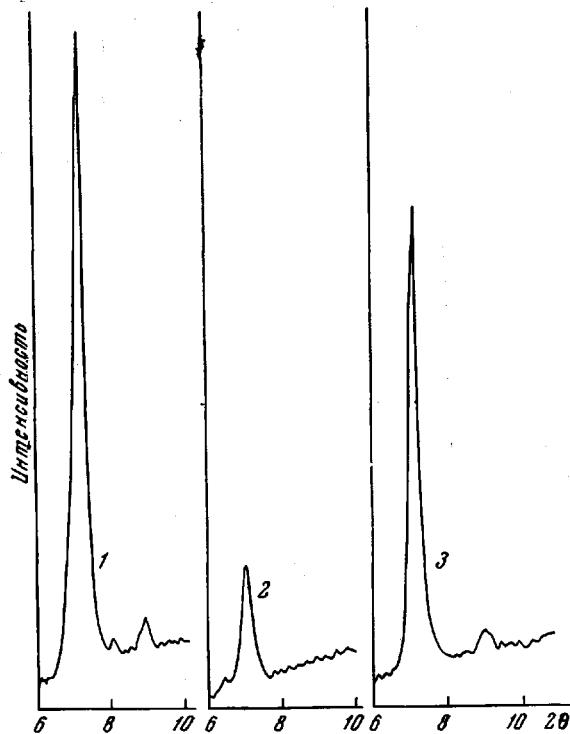


Рис. 3. Рентгенограммы закристаллизованного ПММА, полученного после осаждения гексаном (1), метанолом (2), а затем гексаном (3). Толщина образцов $\sim 50 \mu$

дородной связи, при этом исчезает полоса 865 см^{-1} , которая не восстанавливается и после удаления метанола. Полоса 865 см^{-1} может служить индикатором на способность ПММА к кристаллизации — образцы, в спектрах которых наблюдается эта полоса (высаженные гексаном), хорошо кристаллизуются; образцы, в спектрах которых эта полоса отсутствует, не кристаллизуются (высаженные метанолом).

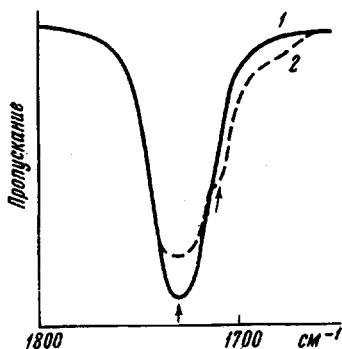


Рис. 5. Полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ ПММА до (1) и после (2) набухания пленки в метаноле

ствии с метанолом (водородная связь) происходят конформационные изменения макромолекул (разрушение спиралей), которые не восстанавливаются и после удаления метанола.

Было установлено, что метанол действует и на кристаллические образования, разрушая их. Так, набухание закристаллизованной пленки ПММА в метаноле или воде приводит к исчезновению полос кристалличности в ИК-спектре, а также к изменению рентгенограммы. Вероятно и в этом случае происходит не только разрушение кристаллических образований, но и спиралей, поскольку в спектрах таких образцов не появляется полоса 865 см^{-1} и после повторной обработки их 4-гептаноном они не кристаллизуются.

Разрушение кристаллических образований наблюдалось также при растворении закристаллизованного ПММА в полярном растворителе, например, в диметилформамиде.

В таких растворах полосы кристалличности пропадают или сильно уменьшаются по интенсивности. Этот результат представляет интерес в связи с работой [5].

Таким образом, способность ПММА к кристаллизации объясняется конформацией макромолекул в аморфном состоянии. Такое объяснение согласуется с представлениями Каргина и сотрудников [9] о том, что кристаллическая структура уже заложена в аморфном полимере и что одним из условий кристаллизации является благоприятная конформация цепей макромолекул.

Выводы

По полосе 1730 см^{-1} установлено, что ПММА образует со спиртом водородную связь. Плохая кристаллизация ПММА после осаждения его метанолом связывается с разрушением надмолекулярных образований и спирального внутримолекулярного порядка.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Fox, B. S. Garret, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroup, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1768, 1958.
2. T. G. Fox, W. E. Goode, S. Grath, C. M. Huggett, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroup, J. Polymer Sci., 31, 173, 1958.
3. R. G. Miller, B. Mills, P. A. Small, A. Turner-Jones, D. G. M. Woode, Chemistry and Industry, 1958, 1323.
4. J. D. Stroup, R. E. Hyghe, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2341, 1958.
5. A. M. Liquori, G. Anzuino, V. M. Coiro, M. D. Alagni, P. de Santis, M. Savino, Nature, 206, 358, 1965.
6. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Докл. АН СССР, 148, 624, 1963.
7. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 7, 1235, 1965.
8. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 4, 1319, 1959.
9. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.