

нии (4), то в числителе войдет слагаемое  $t \cdot N / 2$  (один привесок на два звена цепи). Тогда  $4t / (r + t / 2) = 5,5$ , что значительно менее 17,5 — соответствующего отношения для полиэтилена. Это дает объяснение (качественное) существенному различию в величине  $\alpha$  для полистирола и полиэтилена по отношению к их низкомолекулярным аналогам.

Дальнейший прогресс в понимании природы температурного коэффициента парциального удельного объема полимеров связан с измерениями  $\alpha$  в других гомологических рядах. В данное время авторы ведут работу в этом направлении.

Авторы сердечно благодарят В. Н. Цветкова за участие в обсуждении работы и ряд ценных замечаний.

### Выводы

1. Выяснен характер изменения парциального удельного объема и его температурного коэффициента  $\alpha = (1/\bar{v}) \cdot (d\bar{v}/dT)$  в ряду нормальные парафины — низкомолекулярные полиэтилены.

2. Флуктуационная единица цепи, подвижность которой определяет величину  $\alpha$ , состоит в полиэтилене из 4—5 звеньев, что, примерно, вдвое меньше статистического сегмента цепи.

3. Обсуждена сравнительная роль гибкости цепи и подвижности вращения ее боковых привесков в величине  $\alpha$  атактических полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., 8, 1316, 1966.
2. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., А9, 2431, 1967.
3. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, J. Polymer Sci., C23, 309, 1968.
4. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Докл. АН СССР 179, 1396, 1968.
5. И. Н. Сердюк, В. Е. Эскин, Вестник ЛГУ, 1969, № 16, 67.
6. K. Uebelgeiter, H. I. Orthmann, G. Sorg, Makromolek. Chem., 8, 21, 1952.
7. G. V. Schulz, M. Hoffman, Makromolek. Chem., 23, 220, 1957.
8. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 3, 196, 1963.
9. A. Schmidt, A. I. Kovacs, Compt. rend., 255, 677, 1962.
10. A. Bondi, J. Phys. Chem., 58, 929, 1954; J. Polymer Sci., A2, 3159, 1964.
11. Polymer Handbook, ed. J. Braudrup, E. H. Immergut, John Wiley & Sons, New-York, London, Sidney, 1966, IV, 47.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
13. C. De Loze, P. Saludjian, A. I. Kovacs, Biopolymers, 2, 43, 1964.

УДК 678.01 : 53 : 678.(744 + 746)

## О ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ В СМЕСЯХ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ПОЛИВИНИЛКАПРОЛАКТАМ

**В. М. Поздняков, А. Н. Савицкая, И. Б. Клименко,  
Л. А. Вольф, А. И. Мес**

Среди поливиниллактамных соединений наиболее изученным является поливинилпирролидон (ПВП), обладающий высокой сорбционной способностью по отношению к веществам, которые содержат группы, способные образовывать водородные связи, например —OH, —NH<sub>2</sub>, —COOH, —SO<sub>3</sub>H.

В работе [1] на примере красителей с различным строением дана количественная характеристика сорбционной способности ПВП. Показано, что высокомолекулярные соединения, содержащие вышеуказанные группы, могут сорбироваться ПВП. Кроме того, в работах [2, 3] установлено, что при смешении водных растворов ПВП и полиакриловой кислоты (ПАК) образуется нерастворимый в воде комплекс. В работе [3] методом ИК-спектроскопии было подтверждено образование водородных связей между карбонильной группой ПВП и карбоксильной группой ПАК.

Нами была предпринята попытка установить наличие водородных связей между карбонильными группами ПВП и поливинилкапролактама (ПВК), с одной стороны, и гидроксильными группами поливинилового спирта (ПВС) — с другой.

При смешении водных растворов ПВС и ПВП, ПВС и ПВК образуются прозрачные, стабильные и не расслаивающиеся системы в широком диапазоне концентраций от 1 до 30% (в зависимости от соотношения компонентов). Система ПВС — ПВП —  $H_2O$  стабильна и при изменении температуры от 10 до 100°. Водные растворы смеси ПВС — ПВК стабильны при температуре, не превышающей 35°, вследствие высаждения ПВК из раствора.

Пленки, получаемые из смесей водных растворов ПВС и ПВП, ПВС и ПВК прозрачны и обладают повышенной хрупкостью по сравнению с пленками из чистого ПВС.

Для обнаружения межмолекулярных водородных связей использовали метод ИК-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

N-Винилпирролидон и N-винилкапролактам, синтезированные в ИОХ АН ССР, очищали 4-кратной перегонкой при пониженном давлении. Полимеризацию N-винилпирролидона проводили с использованием редокс-системы  $H_2O_2$  — аммиак [2].

Винилкапролактам полимеризовали в этиловом спирте с использованием динитрила-2-азо-бис-изомасляной кислоты в качестве инициатора [4].

ПВС представляет собой продукт щелочного омыления поливинилацетата со степенью полимеризации 1400.

Образцы были приготовлены в виде пленок, отлитых на поверхности ртути из водных растворов полимеров и их смесей с различным соотношением компонентов. Пленки сушили в вакууме при 30° в течение 24 час. Толщина пленок не превышала 15 мк.

ИК-спектры поглощения снимали на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А в области 750—1800 (призма NaCl) и 2700—3600  $cm^{-1}$  (призма LiF).

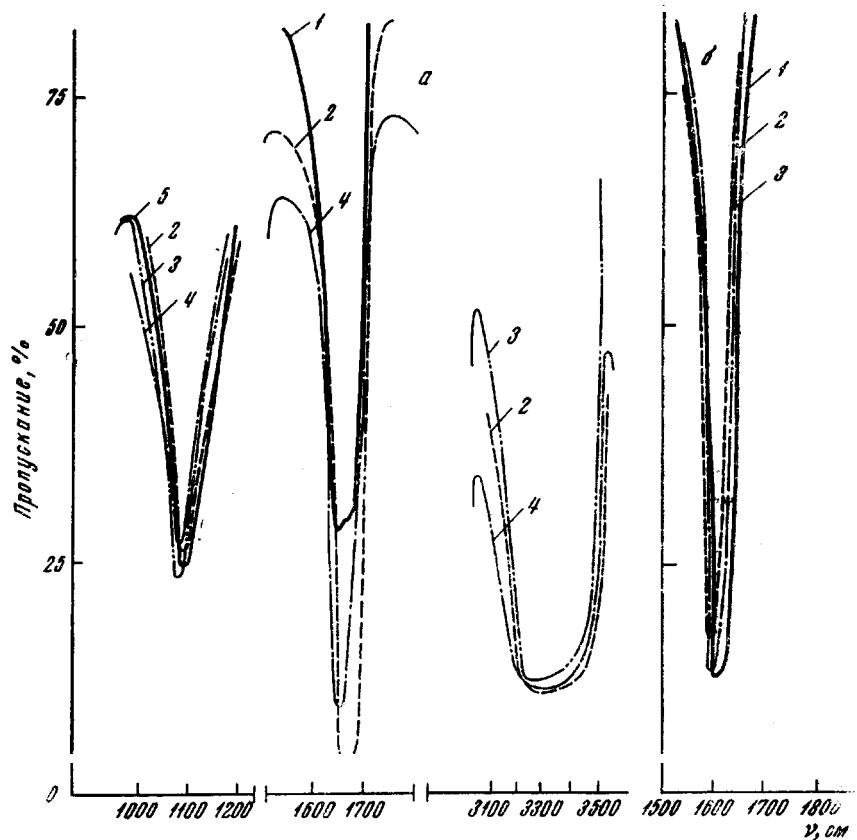
### Обсуждение результатов

Признаком водородной связи в смеси ПВС — ПВП в ИК-спектре является смещение полос валентных колебаний карбонильной и гидроксильной групп в сторону более низких частот. На рисунке, а представлены участки ИК-спектров исследованных образцов. Полоса со сложным контуром (1680—1650  $cm^{-1}$ ) в ИК-спектре образца 1 отнесена к валентным колебаниям карбонильной группы ПВП и деформационным колебаниям δ OH-группы сорбированной ПВП воды [3, 5]. Сложное строение этой полосы можно объяснить, по-видимому, одновременным присутствием свободных и связанных карбонильных групп (частоты колебаний 1680 и 1665  $cm^{-1}$  соответственно) и δ OH-групп гигроскопической воды — 1650  $cm^{-1}$  [6, 7].

Наличие в пленках ПВП связанной воды подтверждается также полосой OH (3425  $cm^{-1}$ ).

Из рисунка, а следует, что центр полосы  $\nu (C=O) = 1665 cm^{-1}$  в спектрах образцов 2 и 4 закономерно смещается в длинноволновую область, одновременно изменяется контур полосы. В спектре образца 2 центр полосы соответствует частоте 1657  $cm^{-1}$ , по измененному контуру можно судить об уменьшении количества свободных карбонильных групп.

Следовательно, можно предполагать, что между звеньями ПВП и ПВС образовалась межмолекулярная водородная связь типа  $>\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{O}-$ . Полоса  $1082 \text{ см}^{-1}$  в спектре образца 3 соответствует валентным колебаниям группы  $\text{C}-\text{O}-$  ПВС. Образование водородной связи приводит к некоторому повышению частоты этих колебаний [8] (до  $1090 \text{ см}^{-1}$  в спектре



ИК-спектры образцов:

a — ПВП, ПВС и их смесей: 1 — ПВП; 2 — ПВС : ПВП = 50 : 50; 3 — ПВС; 4 — ПВС : ПВП = 75 : 25; 5 — ПВС : ПВП = 90 : 10; б — смесь ПВС и ПВК: 1 — ПВС : ПВК = 25 : 75; 2 — ПВС : ПВК = 50 : 50; 3 — ПВС : ПВК = 75 : 25

образца 2 и до  $1094 \text{ см}^{-1}$  в спектре образцов 4 и 5), что представляет определенный интерес, даже если учесть некоторую нехарактеристичность этой полосы.

В области валентных колебаний  $-\text{OH}$ -групп наблюдается сдвиг широкой полосы с центром при  $3334 \text{ см}^{-1}$  в спектре образца 3 в сторону более низких частот до  $3294 \text{ см}^{-1}$  в спектре образца 4, что свидетельствует об увеличении количества связанных гидроксильных групп в ПВС. На основании приведенных данных можно заключить, что спектроскопический метод подтверждает образование межмолекулярных водородных связей между ПВП и ПВС в смеси из водных растворов.

Для смеси ПВС — ПВК оказалось возможным рассмотреть только полосу валентных колебаний карбонильной группы, так как в остальной области спектр смеси полимеров представляет собой наложение отдельных полос спектров ПВС и ПВК. На рисунке, б приведена исследуемая полоса  $\nu(\text{C}=\text{O})$  спектров образцов с различным соотношением компонентов. Смещение центра полосы поглощения, соответствующей  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -колебаниям, определялось относительно образца, содержащего 25% ПВС и 75%

ПВК, так как в чистом ПВК интенсивность этой полосы очень велика и не представляется возможным получить пленку нужной толщины. На основании литературных данных [9, 10], полоса 1620  $\text{см}^{-1}$  в спектре образца 1 отнесена к  $\nu$  ( $\text{C=O}$ ). Последовательное смещение этой полосы в область низких частот характерно для спектров образцов 2 и 3. Максимальное смещение наблюдается в спектре образца 3, для которого  $\nu$  ( $\text{C=O}$ ) = 1597  $\text{см}^{-1}$ .

## Выходы

Спектроскопическим методом подтверждено образование межмолекулярной водородной связи между поливинилпирролидоном и поливиниловым спиртом, а также между поливинилкапролактамом и поливиниловым спиртом для образцов, полученных из водных растворов смесей.

Ленинградский институт текстильной  
и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
4 VII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Scholtan, Makromolek. Chem., 11, 131, 1953.
2. Methoden der organischen Chemie (Houben — Weil), Band XIV; Makromolekulare Stoffe, 1961, p. 1106.
3. F. Boyer-Kawenok, Compt. rend., C263, 278—281, 1966.
4. Resins, Rubbers, Plastics Yearbook, 1963, Part I. Information for industry, Washington.
5. J. Oster, E. Immergut, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1393, 1954.
6. В. Н. Никитин, Диссертация, 1966.
7. С. Кримм, С. Лянг, Д. Сатерленд, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 325.
8. В. С. Коробков, Сб. Применение молекулярной спектроскопии в химии, изд-во «Наука», 1966, стр. 160.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 293.
10. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд-во «Химия», 1965, т. I, стр. 532.

---

УДК 678.744

## АЦЕТАЛИ ПОЛИГИДРОКСИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Л. В. Кузьмина, Т. В. Крейцер, О. М. Климова*

Ранее нами было установлено, что бутирали на основе сополимеров виниленгликоля (ВГ) и винилового спирта (ВС) обладают более высокой по сравнению с поливинилбутиралями теплостойкостью и было высказано предположение о том, что рост теплостойкости обусловлен наличием в цепи сополимера незамещенных  $\alpha$ -гликолевых гидроксильных групп [1]. В настоящей работе представлены результаты определения основных свойств ряда ацеталей (формалей, бутиралей, бензалий) сополимеров ВГ с ВС, бутиралей сополимера виниленкарбоната (ВК) и ВС\*, а также бутираля оксиэтилового эфира поливиниленгликоля (ПВГ).

---

\* Метод синтеза сополимера ВА и ВС описан в [2].