

Выводы

Изучен процесс структурообразования в пленках меламино-формальдегидной смолы К-421-02 и показано, что при формировании пленок происходит перестройка надмолекулярных структур без химических превращений полимера.

Научно-исследовательский институт
лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию
31 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Калякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин., Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 6, 20.
2. М. И. Калякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин., Высокомолек. соед., А10, 2618, 1968.
3. М. И. Калякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин., Механика полимеров, 1968, 771.
4. М. И. Калякина, Диссертация, 1967.
5. З. М. Мещерякова, С. И. Вирезуб, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 387, 1967.
6. И. И. Оперчук, А. В. Морозов, С. И. Омельченко, Н. Г. Виденина, Высокомолек. соед., Б10, 281, 1968.
7. А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Высокомолек. соед., 2, 1703, 1960.
8. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, изд-во «Химия», 1967.
9. В. M. Schaw, J. Soc. Chem. Industr. transact., 66, 147, 1947.
10. Z. Dityruch, H. Rejhova, V. Ulbrich. Chem. listy, 49, 869, 1955.
11. Л. П. Крылова, И. С. Каличева, Г. Н. Шемякина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 6, 47.
12. В. Е. Александровский, В. В. Бардин, Е. С. Бойчинов, М. И. Булатов и др., Физико-химические методы анализа, изд-во «Химия», 1964, стр. 24.

УДК 541.(64+8):543.422.4

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНДИОЛА В *n*-ГЕКСАНЕ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ

*Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, Т. А. Савченко,
А. А. Тагер*

Хорошо известно, что фазовое расслоение растворов полимеров может происходить как при охлаждении, так и при нагревании, т. е. существуют верхние и нижние критические температуры смешения (ВКТС и НКТС) [1—3]. Процессы агрегации макромолекул или уже существующих в растворе надмолекулярных структур, предшествующие расслоению системы, сопровождаются изменением термодинамических функций и возрастанием избыточного релеевского рассеяния света [4, 5]. Однако эти данные, отражающие изменения структуры гомогенного раствора, происходящие задолго до фазового расслоения, не позволяют выявить конкретный характер сил межмолекулярных взаимодействий вблизи критической температуры.

Представлялось интересным попытаться применить к исследованию системы полимер — растворитель в области фазового расслоения метод ИК-спектроскопии, поскольку известна высокая чувствительность колебаний функциональных групп к молекулярным взаимодействиям, особенно к водородным связям.

Настоящая работа посвящена спектроскопическому изучению растворов олигомерного полиоксипропилендиола (ПОПД) в *n*-гексане. Такой выбор объекта исследования обусловлен существованием у этой системы ВКТС, лежащей в приемлемой с методической точки зрения области температур, и наличием у ПОПД гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей.

Для исследования был взят образец олигомерного ПОПД с молекулярным весом 500, характеризующийся узким молекулярно-весовым распределением [6].*

Перед исследованием полизифир очищали, вводя в него высушенный активированный уголь. Через несколько суток отфильтрованный полизифир пропускали через колонку с прокаленной окисью алюминия и снова отфильтровывали. Растворители — *n*-гексан и четыреххлористый углерод — тщательно сушили и перегоняли. Их коэффициенты преломления и температуры кипения соответствовали литературным.

ИК-спектры поглощения изучали в области валентных колебаний гидроксильной группы $\nu(\text{OH})$. Спектры записывали на дувлучевом спектрометре UR-20 с призмой из LiF. Для изучения влияния температуры на спектры в интервале от 25 до 80° использовали специальные кюветы. При каждой температуре раствор термостатировали в течение часа, затем производили запись его спектра.

Диаграмма состояния системы ПОПД — *n*-гексан, полученная по методу Алексеева [7], приведена на рис. 1. Видно, что эта система характеризуется ВКТС, равной 44°, и критической концентрацией 37 %. Для спектроскопического изучения были взяты растворы с концентрацией ПОПД 10 и 37 %. В спектрах этих растворов в области $\nu(\text{OH})$, снятых при нескольких температурах (рис. 2), наблюдаются две полосы поглощения, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям свободных и связанных водородными связями гидроксильных групп.

Из-за низкой прозрачности гексана в толстых слоях в области 3200—3600 cm^{-1} оказалось невозможным получить спектры разбавленных растворов ПОПД, что необходимо для выяснения природы водородных связей. Поэтому нами дополнительно были изучены спектры растворов ПОПД в CCl_4 в широком интервале концентраций. Из рис. 3 видно, что в спектре разбавленного раствора ПОПД в CCl_4 также присутствуют две полосы поглощения. Их относительная интенсивность остается неизменной при увеличении концентрации ПОПД вплоть до 0,5 %. Повышение температуры раствора приводит к перераспределению интенсивности полос в пользу высокочастотной. Все это позволяет отнести

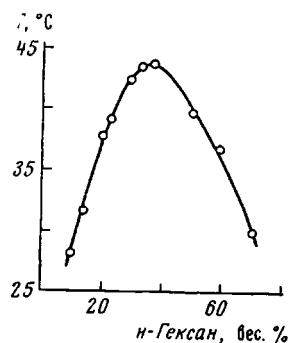


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПОПД — *n*-гексан

полосу 3590 cm^{-1} к колебаниям свободных гидроксильных групп, а полосу 3482 cm^{-1} к группам OH, вовлеченым во внутримолекулярную водородную связь [8]. При увеличении концентрации ПОПД в CCl_4 выше 0,5 % полоса связанных OH-групп смещается в сторону низких частот, становится асимметричной, возрастают ее интегральная интенсивность и полуширина. Изменения спектральных параметров этой полосы означают, что при концентрациях выше 0,5 % возникают межмолекулярные водородные связи, т. е. происходит ассоциация молекул ПОПД. При этом уменьшается не только число свободных гидроксильных групп, но также и связанных внутримолекулярной водородной связью.

Результаты, полученные при изучении спектров растворов ПОПД в CCl_4 , без сомнения, могут быть перенесены на систему ПОПД — *n*-гексан, который, как и CCl_4 , является аprotонным неполярным растворителем. Следовательно, можно утверждать, что при концентрациях ПОПД 10 % и выше существенную роль играют взаимодействия, обусловленные межмо-

* Авторы выражают благодарность В. Н. Кузнецова за предоставленный образец.

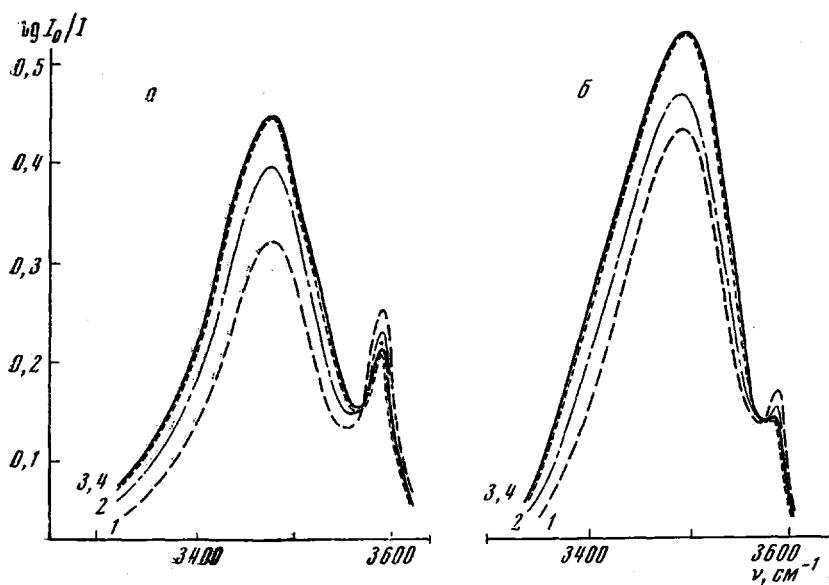


Рис. 2

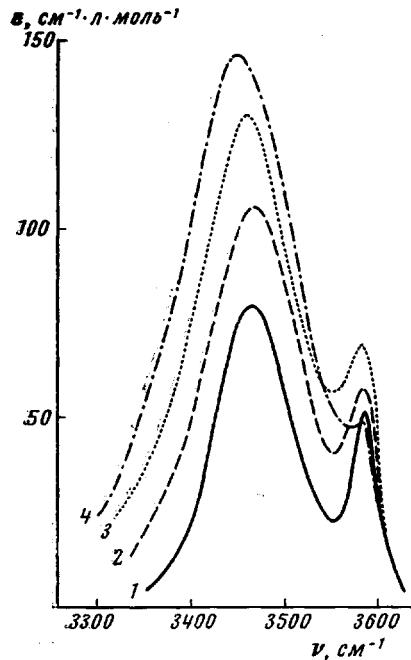


Рис. 3. ИК-спектры растворов ПОПД в CCl_4 при концентрациях:
1 — 0,01; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 40%

Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы связанных OH-групп в растворах ПОПД в n -гексане от температуры при $c = 10$ (1) и 37% (2)

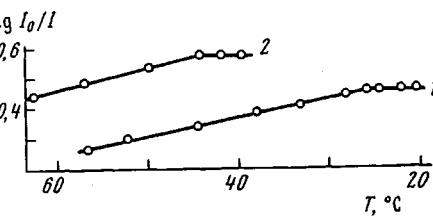


Рис. 3

Рис. 4

лекулярными водородными связями. Теперь, возвращаясь к рис. 2, наблюдаемое возрастание интенсивности полосы связанных OH-групп с уменьшением температуры раствора можно объяснить увеличением числа, и, по-видимому, размеров ассоциатов ПОПД, образующихся за счет межмолекулярных водородных связей.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что возрастание интенсивности полосы около 3480 cm^{-1} при охлаждении раствора (рис. 2) происходит лишь до определенной температуры, зависящей от концентрации ПОПД в гексане. Это наглядно показано на рис. 4, на котором представлена зависимость оптической плотности полосы связанных OH-групп от

температуры. Видно, что температуры, при которых оптическая плотность полосы становится неизменной, в точности отвечают температурам фазового расслоения растворов ПОПД в гексане при концентрациях 10 и 37 %. Следовательно, при уменьшении температуры раствора и приближении к температуре фазового расслоения монотонно возрастает степень ассоциации молекул ПОПД, достигая предельного значения при критической температуре смешения.

Выводы

1. Изучена диаграмма состояния системы полиоксипропилендиол — *n*-гексан и проведены спектроскопические исследования растворов двух концентраций полиоксипропилендиола в *n*-гексане в области температур 25—80°. Показано, что интенсивность полосы поглощения связанных OH-групп возрастает при понижении температуры вплоть до температуры фазового расслоения раствора данной концентрации.

2. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в макромоменном растворе ассоциатов, при определенном числе и размере которых система расслаивается.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
3 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. I. Freedman, I. S. Rowlinson, *Polymer*, 1, 20, 1960.
2. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А9, 1814, 1967.
3. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
4. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964; А. А. Тагер, В. М. Андреева, J. Polymer Sci., C16, 1145, 1967.
5. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968; А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Л. В. Адамова, В. М. Андреева, Т. А. Кузьмина, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., А13, 659, 1971.
6. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 1330, 1969.
7. Практические работы по физической химии, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Госхимиздат, 1961.
8. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОСТИЕ ЭФИРНЫЕ СВЯЗИ

*O. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Л. А. Перова,
Г. С. Колесников*

Среди арилалифатических полиамидов особый интерес представляют полиамиды, содержащие простые эфирные связи в макроцепи между ароматической и алифатической частью молекулы, так как наряду с хорошей теплостойкостью и стойкостью к термической и термоокислительной деструкции, они способны образовывать волокна и пленки, обладающие высокой прочностью [1].

В связи с этим представлял интерес синтез новых полиамидов из хлорангидрида 1,4-ди-(карбоксиметокси)бензола и ряда диаминов (гексаметилендиамина, *n*-фенилендиамина, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и 4,4'-диаминодифенилметана).

Описываемые в работе полиамиды синтезированы методом низкотемпературной поликонденсации в диметилацетамиде. При проведении процесса в растворителях амидного типа наряду с основной реакцией,