

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 173.
2. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, «Химия», 1975, стр. 249.
3. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, Ж. техн. физики, 23, 1, 1953.
4. Г. М. Бартенев, В. Е. Гуль, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 394, 1961.
5. М. Натов, Ст. Василева, Вл. Кабаиванов, Высокомолек. соед., A11, 1291, 1969.
6. M. Natov, St. Vassileva, Angew. Makromolek. Chem., 20, 181, 255, 1971.
7. M. Natov, St. Vassileva, Plaste und Kautschuk, 23, 213, 1976.

УДК 541.64:547.458.82

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАСТВОРОВ

*Ташмухамедов С. А., Цагараев Э. Т., Сагдиева З. Г.,  
Фузаилов Ш., Гулямов М. М.*

Известно, что первичное упорядочение макромолекул в растворе во многом определяет структуру и физико-химические свойства полимерного тела, причем известную роль в этом играет природа растворителя [1]. Особенно это относится к жесткоцепным полимерам, таким, как ацетаты целлюлозы (ДАЦ) [2–4]. В отношении же привитых сополимеров важным в процессах структурообразования является влияние не только разветвленной структуры макромолекул, но и различие в термодинамическом качестве растворителя по отношению к компонентам привитого сополимера, определяющее конформацию макромолекул в растворе. Поэтому в исследованиях такого рода представляло интерес изучение растворов привитых сополимеров диацетата целлюлозы (ДАЦ) с полиакриламидом (ПАА) и поли-2-винилпиридином (П-2-ВП), содержащих функциональные группы, способные взаимодействовать с протонодонорными растворителями с образованием водородной связи или ионных пар.

Синтез исследуемых привитых сополимеров описан ранее [5, 6]. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью электронного микроскопа Tesla-242Б. Препараты готовили высушиванием капли раствора определенной концентрации на угольной подложке с последующим оттением платиной. Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде с временем истечения растворителя ~100 сек. Величины  $[\eta]$  находили двойной экстраполяцией  $\eta_{ud}/c$  и  $\ln \eta_{отн}/c$  к  $c \rightarrow 0$ . Сорбционные измерения проводили на вакуумной сорбционной установке Мак-Бена при 25°. В качестве растворителей использовали ледянную уксусную кислоту.

Как показывает рис. 1,а, в случае уксуснокислых растворов ДАЦ агрегирует в виде фибриллярных структур, что соответствует данным работы [7]. В работе же Козлова и Герт [8] было показано, что ацетаты целлюлозы, несмотря на нерегулярное строение своих макромолекул, способны кристаллизоваться и образовывать высшие формы кристаллических структур, если имеет место набухание их в полярных жидкостях при повышенных температурах, способствующее ослаблению водородных связей макромолекул за счет взаимодействия молекул жидкости с гидроксильными группами АЦ. Поэтому в протонодонорном растворителе, каковым является уксусная кислота, взаимодействие молекул последней с гидроксильными группами ДАЦ является фактором, определяющим конформацию макромолекул, и, тем самым, структуру полимера.

Для растворов ПАА наблюдается образование структур, формирующихся наподобие типа «лист папоротника» (рис. 1, б).

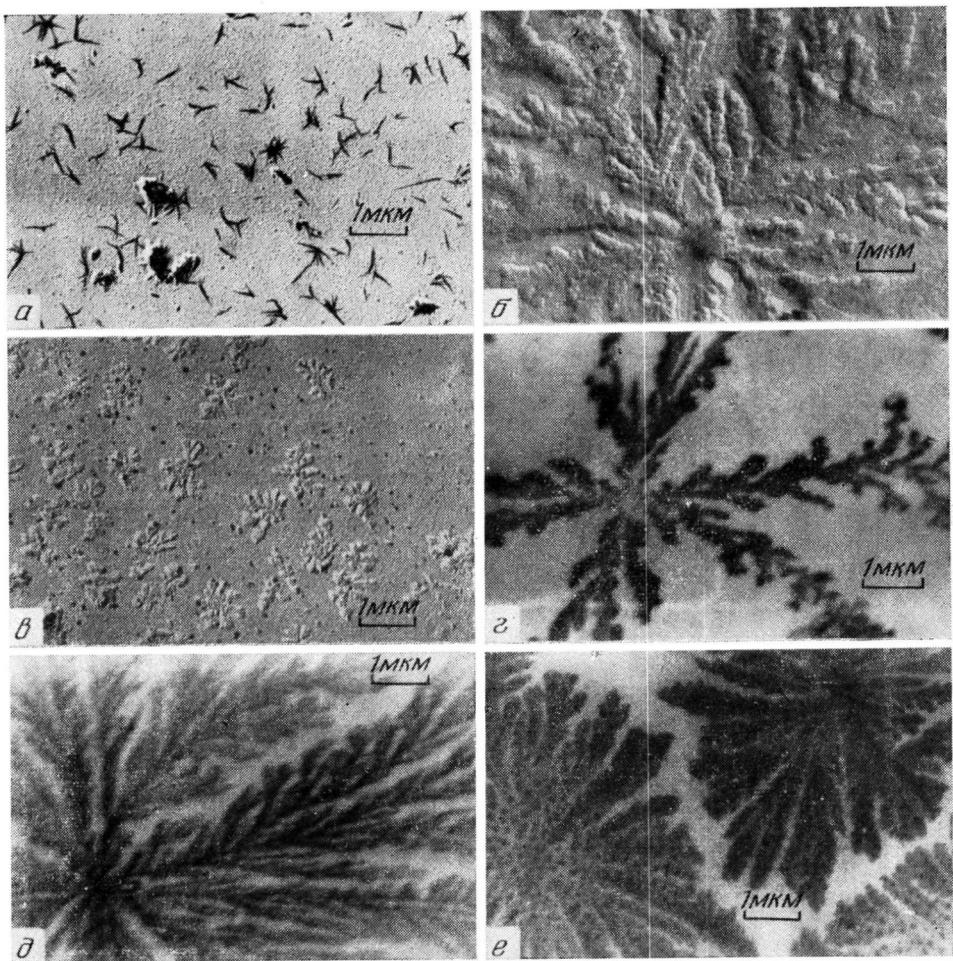


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии: АЦ (а), ПАА (б), их привитых сополимеров ДАЦ – ПАА, содержащих 46,3% ПАА (с) и ДАЦ – П-2-ВП, содержащих 14 (д, е) и 24% П-2-ВП (е);  $c=0,1$  (а, е); 0,01 (б, г); 0,001 (с) и 0,05% (д)

Для привитого сополимера ДАЦ – ПАА (рис. 1, е) сохраняются основные морфологические особенности структуры ПАА. Следовательно, для привитых сополимеров данного типа в процессах структурообразования существенна не разветвленная структура макромолекул, а способность растворителя к избирательному взаимодействию с привитым компонентом. Еще более резко эти эффекты выражены для привитых сополимеров ДАЦ – П-2-ВП. Рис. 1, г – е четко показывает формирование структур типа дендритов с явно выраженным центром роста, которые укрупняются с повышением концентрации полимера и становятся более совершенными при увеличении содержания привитого компонента. Следует отметить, что и на оптических микрофотографиях пленок, отлитых из 1%-ных растворов, также наблюдалось наличие тонких спонговидных фибрill и структур дендритного типа с центром роста.

Из работ [9–11] следует, что при взаимодействии карбоновых кислот с алифатическими аминами возникают молекулярные комплексы двух типов – молекулярный комплекс с водородной связью и ионная пара, которые находятся между собой в равновесии, а в работе [12] показано образование комплекса с водородной связью между 2-ВП и уксусной кислотой. Отсюда следует, что конформационное состояние макромолекул привитых

сополимеров подобного типа будет определяться прежде всего избирательным взаимодействием молекул уксусной кислоты с привитыми цепями. Подтверждением этому служат данные по вязкости растворов. Как видно из рис. 2, в ДМФ, являющимся хорошим растворителем ДАЦ и П-2-ВП,  $[\eta]$  изменяется слабо с изменением состава сополимеров. Совершенно иная картина наблюдается для растворов сополимеров в уксусной кислоте:  $[\eta]$  сополимера ДАЦ – П-2-ВП резко возрастает с увеличением содержания

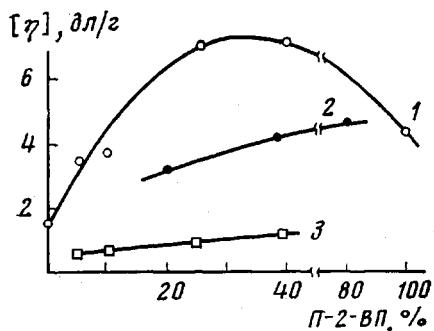


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  растворов сополимеров ДАЦ – П-2-ВП от содержания П-2-ВП:  
 1 — привитые сополимеры в уксусной кислоте; 2 — механическая смесь ДАЦ–П-2-ВП (1 : 1);  
 3 — привитые сополимеры в ДМФ

Рис. 3. Концентрационная зависимость параметров  $\chi_{12}$  в системе ДАЦ – П-2-ВП в уксусной кислоте при содержании П-2-ВП 22,1 (1), 39,7 (2) и 100% (3)

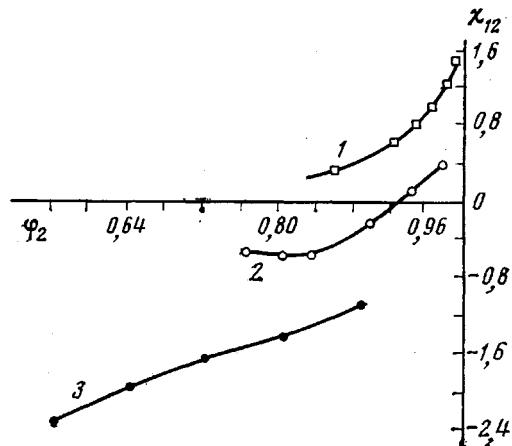


Рис. 3

привитого компонента, превышая  $[\eta]$  исходного ДАЦ в несколько раз, а также  $[\eta]$  механической смеси ДАЦ и П-2-ВП, что свидетельствует о разворачивании боковых цепей в результате связывания молекул уксусной кислоты.

Представления о сильном связывании молекул уксусной кислоты привитыми цепями находят отражение и в характере изменения параметров взаимодействия Флори – Хаггинса  $\chi$ , которые рассчитывали из изотерм сорбции. Из рис. 3 видно, что значения  $\chi$  для привитых сополимеров ДАЦ – П-2-ВП уменьшаются с увеличением содержания П-2-ВП (улучшение термодинамического сродства) и, самое главное, имеет место переход от положительных значений  $\chi$  к отрицательным, что, как известно, характерно для сильно-полярных взаимодействий между компонентами раствора. Указанием на это служит непрерывное уменьшение параметров  $\chi$  для П-2-ВП с разбавлением раствора.

Подобный характер структурообразования, приводящий к образованию высокоупорядоченных структур, описан в работе [13], в которой показано, что поливинилкарбазол из растворов в хлороформе агрегирует в виде глобул, введение же в раствор тетрацианэтилена, образующего со звеньями винилкарбазола донорно-акцепторный комплекс, обусловливает выделение полимера из раствора с дендритоподобной надмолекулярной структурой.

Таким образом, для привитых сополимеров возможность формирования высокоорганизованных надмолекулярных структур связана с избирательным взаимодействием молекул протонодонорного растворителя с привитым компонентом, приводящим к разворачиванию боковых цепей и созданию определенного внутримолекулярного порядка в вытянутых боковых цепях.

Поскольку П-2-ВП является более сильным полимерным основанием, чем ПАА, наблюдаемые эффекты выражены более ярко для привитых сополимеров Дац - П-2-ВП.

Ташкентский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
4 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
2. А. Л. Волынский, Н. Б. Змиенко, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A13, 44, 1971.
3. Н. Ф. Бакеев, И. С. Лакоба, Высокомолек. соед., A14, 2443, 1972.
4. В. И. Фартунин, Г. В. Новосельская, Н. Я. Грибкова, С. В. Якубович, П. В. Козлов, Докл. АН СССР, 193, 865, 1970.
5. С. А. Ташмухамедов, П. И. Ларин, Р. С. Тиллаев, Ю. Г. Тащулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A10, 1823, 1968.
6. С. А. Ташмухамедов, Б. У. Сагдулаев, П. И. Ларин, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A16, 1395, 1974.
7. Г. С. Заспинок, Н. И. Жегалова, Высокомолек. соед., A11, 10, 1969.
8. П. В. Козлов, Е. В. Герт, Докл. АН СССР, 202, 840, 1972.
9. G. M. Barrow, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5802, 1956.
10. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, В. М. Шрайбер, Докл. АН СССР, 193, 1065, 1970.
11. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецова, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., A17, 275, 1975.
12. И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 1847, 1972.
13. S. Fakirov, H. Boudevska, N. Aneva, Makromolek. Chem., 155, 259, 1972.

---

УДК 541.64:543.422(4+23)

#### ИК-, ПМР- И ЯМР- $^{13}\text{C}$ -СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИПИПЕРИЛЕНА

**Панасенко А. А., Одиноков В. Н., Монаков Ю. Б.,  
Халилов Л. М., Безгина А. С., Игнатюк В. К.,  
Рафиков С. Р.**

При изучении микроструктуры полипиперилена исследователи сталкиваются с определенными трудностями. Это связано с тем, что аналитические полосы в ИК-спектре полипиперилена, характеризующие 1,4-цик- и 1,2-цик-, а также 1,4-транс- и 1,2-транс-звенья, попарно совпадают и лежат в области 740 и  $967 \text{ см}^{-1}$  соответственно [1]. Следовательно, методом ИК-спектроскопии можно определить лишь содержание 3,4-звеньев ( $910 \text{ см}^{-1}$ ) и суммарное содержание цис(1,2- и 1,4-) и транс(1,2- и 1,4-)-звеньев. Относительно возможности определения структуры полипиперилена методом ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ )-спектроскопии сведения в литературе отсутствуют.

Цель данной работы — исследование микроструктуры полипиперилена методами ИК-, ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ )-спектроскопии и хроматографического анализа продуктов озонолиза.

В качестве объекта исследования был взят высокомолекулярный полипиперилен с  $[\eta]=4,83$ , полученный на катализитической системе, состоящей из стеарата неодима ( $\text{NdSt}_3$ ), триизобутилалюминия (ТИБА) и диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) согласно [2].

Катализитический комплекс готовили при мольном соотношении  $\text{NdSt}_3 : \text{ТИБА} : \text{ДЭАХ} = 1 : 40 : 2$ , выдерживали 1 час при  $25^\circ$ , после чего к нему добавляли раствор транс-пиперилена в пентане и проводили полимеризацию при  $25^\circ$  в течение 10 час. Очистку транс-пиперилена и растворителей осуществляли согласно [3].

ИК-спектры пленок полипиперилена записывали на спектрометре UR-20 в области  $690-1200 \text{ см}^{-1}$ . В качестве аналитических полос использовали полосы поглоще-