

ставу, определенному путем приближенного расчета по схеме $Q-e$. В то же время, количество групп SO_3H в сополимере не соответствует содержанию в нем альдегидных групп, а заметно меньше. Это указывает на сохранение значительного числа альдегидных групп, которые могут быть использованы для дальнейшей модификации.

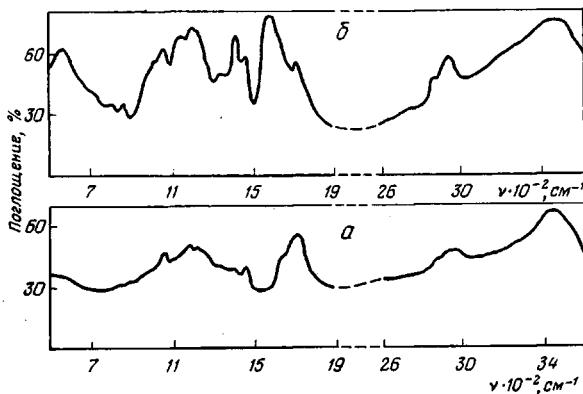


Рис. 2. ИК-спектры сульфированного сополимера АР и АК:
а – Н-форма; б – Нa-форма

По данным ИК-спектроскопии, исследованные сульфированные сополимеры (в Н- и Нa-формах – рис. 2) содержат неизменные альдегидные группы (наличие полосы поглощения при 1700 см^{-1}).

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
20 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Haschke, Monatsh. Chem., 103, 525, 1972.
2. B. З. Анненкова В. М. Анненкова, Л. М. Добрынина, Высокомолек. соед., Б17, 427, 1975.
3. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 119.
4. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
5. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Б. М. Поляцкина, Ж. прикл. химии, 23, 521, 1950.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 603.

УДК 541.64 : 539.3 : 547 (391.1+322)

О ВЛИЯНИИ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИАМИДНОЙ ПОДЛОЖКИ НА ЭФФЕКТ МАТРИЧНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Соловьева К. С., Авербух Б. С., Голубев В. Н.,
Петровский П. В., Федин Э. И., Цетлин Б. Л.*

Ранее было показано, что прививочная сополимеризация винилиденхлорида (ВДХ) и акриловой кислоты (АК) из их паровых смесей на полиамидах имеет матричный характер, в соответствии с которым состав образующихся сополимерных цепей и чередование в них мономерных звеньев задается чередованием пептидных и метиленовых групп в макромолекулах полиамидов [1–3]. В этих работах в качестве подложек были

использованы различные полиамиды в виде вытянутых волокон и были высказаны соображения о том, что наблюдаемая регулярность в формировании сополимерных цепей определяется не только природой полиамидных молекул, но и ориентированной фибрillярной структурой волокон. При этом исходили из известного факта, что полимеризация ВДХ и АК из паровой фазы на вытянутых волокнах и пленках имеет ориентированный характер [4, 5], и из предположения, что с эффектом ориентированной полимеризации связана регулярность построения сополимерных цепей при их образовании в слое адсорбированных на волокнах молекул ВДХ и АК, относительные концентрации которых задаются подложкой.

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке правильности такого предположения путем сопоставления состава и структуры цепей сополимеров ВДХ и АК, образующихся на вытянутых полиамидных волокнах, и аналогичных сополимеров, образующихся в тех же условиях на неориентированных подложках-порошках.

Сополимеризацию ВДХ и АК на образцах различных полиамидов осуществляли ранее описанным методом из паровой смеси мономерных соединений, содержащей около 0,01 мол. % АК [1]. Привес образцов составлял ~10 вес. %. Порошки полиамидов получали высаживанием полимеров из их растворов в муратиной кислоте водно-акетоновой смесью [6]. Сополимеры выделяли из привитых образцов гидролизом подложки в растворах HCl. Их состав определяли методом ИК-спектроскопии, используя найденную ранее зависимость между величиной K (отношением интенсивностей полос 1410 и 1720 см^{-1}) и составом сополимеров [3] $K=6,78 M_{\text{AK}}$, где M_{AK} – мольная доля звеньев АК в сополимере. Для получения ИК-спектров сополимеры растворяли в ТГФ и из раствора получали пленку полимера упариванием растворителя непосредственно на окошке из КBr. Регулярность чередования звеньев ВДХ и АК в сополимерных цепях определяли методом ЯМР ^{13}C ; спектры растворов сополимеров в ТГФ снимали на спектрометре «Брукер НХ-90» (22,635 МГц) в режиме Фурье-преобразования.

Результаты определения состава сополимеров ВДХ и АК, полученных сополимеризацией мономеров из паровых смесей на порошках различных полиамидов, приведены в табл. 1. Для сравнения в этой таблице даны также составы сополимеров, образующихся в аналогичных условиях на ориентированных полиамидных волокнах, и значения M_{AK} , рассчитанные исходя из представлений о матричной модели реакции. Рассмотрение данных табл. 1 показывает, что в то время как состав сополимеров, полученных

Таблица 1

Зависимость состава сополимеров винилиденхлорида и акриловой кислоты от ориентации полиамидов

Полиамид	Вид подложки				$M_{\text{AK}}(\text{выч})$	
	порошок		вытянутое волокно *			
	K^{**}	M_{AK}	K	M_{AK}		
Полигексаметилен-адипамид	2,71	0,40	2,24	0,33	0,29	
Полиэнантоамид	2,51	0,37	1,63	0,24	0,25	
Полипеларгонамид	2,17	0,32	1,36	0,20	0,20	

* По данным [3]. ** $K = \frac{D_{1720}}{D_{1410}}$

ных на вытянутых волокнах, близок к рассчитанному «матричному» составу, состав сополимеров, которые образуются на порошках, существенно от него отличается. В последнем случае сополимеры обогащены звеньями АК, причем это обогащение (отношения M_{AK} в сополимерах, получаемых на порошках, к вычисленному значению $M_{\text{AK}}(\text{выч})$) одинаково для различных полиамидов.

В табл. 2 приведены результаты исследования сополимеров ВДХ и АК, полученных на порошке и на вытянутом волокне из полиэнантоамида, методом ЯМР ^{13}C . Для сопоставления здесь приведены также данные, относящиеся к спектрам ЯМР ^{13}C , полученным для растворов в ТГФ чистой полиакриловой кислоты и статистического сополимера ВДХ и АК, содержащего 25 мол. % звеньев АК (соответствует матричному составу сополимера).

Число линий в спектре сополимера, полученного на неориентированной подложке (порошке), относящихся к группам CH_2 , CH и COOH , превосходит число линий в спектре аналогичного сополимера, который был получен на вытянутом волокне, и приближается к числу линий в спектре

Таблица 2

Характеристика спектров ЯМР ^{13}C сополимеров винилиденхлорида и акриловой кислоты, полученных на различных подложках

Вид подложки	Хим. сдвиги линий, м. д.			Вид подложки	Хим. сдвиги линий, м. д.			
	Группы сополимерных цепей				Группы сополимерных цепей			
	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}-$	$-\text{COOH}$		$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}-$	$-\text{COOH}$	
Полиэнанто-амид (порошок)	63,0	84,4	176,0	Полиакриловая кислота	62,2	98,1	176,6	
	32,0	107,5	161,9		64,5	101,7	160,9	
	29,3	106,7			41,2	107,0		
		104,0			33,3	107,7		
Полиэнанто-амид (волокно)	62,2	84,9	174,5	Сополимер ВДХ и АК статистический $M_{\text{АК}}=0,25$	29,2			
	33,8				62,7	85,0	175,3	
					51,3	89,0		
					40,8	93,1		

чистой полиакриловой кислоты. Следует отметить также, что обе линии, относящиеся к группе COOH , в спектре сополимера, полученного на порошке, так же как и в спектре чистой полиакриловой кислоты не уширены. В то же время при исследовании спектра сополимера, полученного на вытянутом волокне, ранее было отмечено значительное уширение линии, относящейся к группе COOH (хим. сдвиг 170) [2]. Это уширение было объяснено тем, что в сополимерных цепях с регулярным распределением групп $-\text{COOH}$ спектр частот сегментальных движений обогащен низкочастотными компонентами (время корреляции молекулярных движений 10^{-6} сек.). Результаты исследования спектров ЯМР ^{13}C позволяют сделать вывод о том, что в сополимерных цепях, образующихся на неориентированной полиамидной подложке, регулярность чередования мономерных звеньев отсутствует и цепи содержат участки, состоящие из одних звеньев АК.

Результаты исследования ИК- и ЯМР ^{13}C -спектров, свидетельствующие об отсутствии в случае неориентированной подложки эффекта передачи «кода» полиамида сополимерным цепям за счет обогащения последних звеньями АК, можно, по нашему мнению, объяснить следующим образом. Пептидные группы соседних полиамидных цепей в случае неориентированного состояния полимера на границах кристаллитов и в аморфных участках могут быть смешены друг относительно друга и образовывать пары, которые способствуют дополнительной сорбции молекул АК между пептидными группами благодаря взаимодействию диолов. Это, как нам кажется, и является причиной обогащения сополимеров звеньями АК и отсутствия матричного эффекта. В макромолекулах сополимера, содержащих повышенное число звеньев АК, очевидно, имеется определенное число участков цепей, состоящих из двух и более соседних звеньев АК. Поэтому

в спектре ЯМР ^{13}C появляются линии, характерные для спектра чистой полиакриловой кислоты и отражающие возможность различного сочетания между собой звеньев АК («голова к хвосту» и «голова к голове»). Спектр статистического сополимера АК и ВДХ, полученного сополимеризацией в массе и отличающегося меньшим содержанием звеньев АК, беднее линиями и, в частности, содержит лишь одну линию, отвечающую группе $-\text{COOH}$ (табл. 2). Это связано, по-видимому, с тем, что при таком составе относительно мало участков, в которых звенья АК непосредственно соединены друг с другом.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, показывают, что в эффекте матричной сополимеризации ВДХ и АК на полиамидах, задающих состав сополимерных цепей и чередование в них мономерных звеньев, решающую роль играет ориентированная фибрillлярная структура подложки, способствующая упорядочению процесса формирования сополимерных цепей в адсорбционном слое. Подобное влияние ориентации подложек наблюдалось ранее при изучении эффекта стереорегулярной полимеризации в адсорбционных слоях [7].

Центральный научно-исследовательский
институт хлопчатобумажной промышленности

Поступила в редакцию
28 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, В. Н. Голубев, Докл. АН СССР, 201, 881, 1971.
2. В. Н. Голубев, П. В. Петровский, В. И. Робас, К. С. Соловьева, Э. И. Федин, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 219, 104, 1974.
3. Б. С. Авербух, В. Н. Голубев, К. С. Соловьева, Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., А17, 2411, 1975.
4. Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., 8, 2611, 1968.
5. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 131.
6. S. Gogolewski, Polymer, 14, 463, 1973.
7. А. В. Власов, Л. И. Малахова, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Высокомолек. соед., Б11, 557, 1969.

УДК 541.64 : 547.861.3

СОПОЛИМЕРНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ПИПЕРАЗИНА

*Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Савин В. А.,
Алкаева О. Ф.*

В литературе имеются немногочисленные сведения о полисилоксануретанах на основе кремнийорганических бисхлорформиатов и диаминов, полученных низкотемпературной поликонденсацией в растворе [1] и межфазной поликонденсацией [2]. Данные о синтезе и свойствах сополимерных силоксануретанов (ССУ) на основе олигомерных бисхлорформиатосилоксанов отсутствуют. Между тем, синтез таких ССУ методом межфазной поликонденсации представляет определенный интерес, так как позволяет получать линейные растворимые сополимеры с широким набором свойств.

В данной работе приведены некоторые экспериментальные данные об образовании и свойствах таких ССУ на основе пиперазина и кремнийсодержащих бисхлорформиатов в условиях совместной межфазной поликонденсации.