

остается близким к начальному, а если бы происходила преиущественная циклизация одной из изомерных форм, наблюдалось бы обогащение оставшихся амидокислотных звеньев другим изомером. В исходной ПАК содержание изомеров совпадает с найденным ранее для других ПАК на основе диангидрида тетракарбоксифенилоксида [4] (*m, m* – 40%; *m, n* – 45%; *n, n* – 15% ; в целом соотношение *pара*:*мета* составляет 0,38 : 0,62). В течение имидизации, даже на стадии, когда амидные группы остаются только в структурах *m*- и *n*-, по-прежнему отношение *pара*:*мета* сохраняется ~0,4 : 0,6. Таким образом можно заключить, что *pара*- и *мета*-изомерные звенья ПАК обладают одинаковой склонностью к участию в реакции термической циклодегидратации и наблюдаемое замедление имидизации не связано с изомерным составом исходной ПАК.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4 X 1979

#### Литература

1. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A9, 2185, 1967.
2. И. С. Милевская, Н. В. Лукашева, А. М. Ельяшевич, Высокомолек. соед., A21, 1302, 1979.
3. С. Г. Алексеева, С. В. Виноградова, В. Д. Воробьев, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Т. Н. Спиринна, Я. Г. Урман, Л. И. Чудина, Высокомолек. соед., B18, 803, 1976.
4. В. М. Денисов, В. М. Светличный, В. А. Зубков, А. И. Колыцов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Высокомолек. соед., A21, 1498, 1979.

---

УДК 541.64:542.934

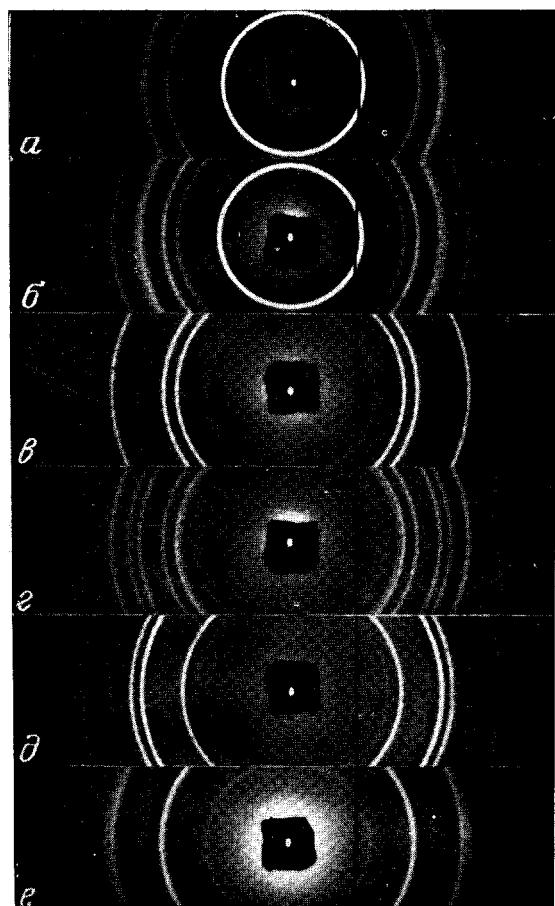
### ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Литвинов И. А., Артамонова С. Д., Николаев Г. М.,  
Аксенов С. И., Кеппен В. А., Жук Д. С.

В работе [1] приведены данные о синтезе и некоторых свойствах кристаллического линейного полиэтиленимина (КЛПЭИ) и показано, что физико-механические и физико-химические свойства КЛПЭИ значительно отличаются от свойств аморфного линейного полиэтиленимина (АЛПЭИ), содержащего в структуре полимерной цепи 2–3% разветвлений [2]. Так, несмотря на малую степень разветвления, АЛПЭИ в безводном состоянии аморфен, в то время как КЛПЭИ высококристалличен и плавится при 69°. КЛПЭИ в сравнении с АЛПЭИ обладает большей плотностью и прочностью.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования гидратации КЛПЭИ с молекулярной массой 40 000 методами ЯМР-спинового эха и рентгенографического анализа. Условия высушиивания, увлажнения и гомогенизации образцов аналогичны условиям, приведенным в работе [3]. Прежде всего было установлено, что в безводном КЛПЭИ наблюдается резонанс от протонов с единичным временем спин-спиновой релаксации  $T_2$ , соответствующим протонам  $\text{CH}_2$ -групп цепи. Сложная кривая спада спинового эха от протонов безводного АЛПЭИ [4] разлагается на два компонента, отличающихся на порядок по  $T_2$  и соответственно по подвижности протонов (протоны амино- и  $\text{CH}_2$ -групп).

При гидратации АЛПЭИ начинает кристаллизоваться лишь при вве-



Рентгенограммы кристаллогидратов КЛПЭИ, содержащих различное количество воды, мол. %: *a* – 0, *б* – 3, *в* – 20, *г* – 30, *д* – 50, *е* – 60

дении 0,15 моля воды [3]. В начальной стадии молекулы воды, по-видимому, включаются в свободные объемы вблизи неплотно уложенных участков цепей АЛПЭИ, не вызывая его кристаллизации. При гидратации КЛПЭИ в тех же условиях сразу же начинается формирование новой кристаллической структуры. На рентгенограммах появляются дополнительные межмолекулярные расстояния, в то время как значение  $T_2$  в ходе гидратации остается неизменным.

На рисунке представлен ряд рентгенограмм КЛПЭИ с различным содержанием воды, снятых на камере типа РКСО на излучении линии меди  $\text{Cu}K\alpha$ , фильтрованном никелем. Из рисунка видно, что уже при увеличении содержания воды в безводном полимере (рисунок, *a*) до 3 мол.% (рисунок, *b*) на рентгенограмме появляются дополнительные рефлексы, свидетельствующие о появлении другой кристаллической фазы. При дальнейшем увеличении содержания воды в полимере до 20 мол.% (рисунок, *c*) структура, характерная для безводного полимера, исчезает, и появляется новый набор рефлексов, соответствующих новой кристаллической фазе (см. вклейку).

Увеличение содержания воды в полимере до 35 мол.% сопровождается появлением двух дополнительных рефлексов (рисунок, *d*). Полимер, содержащий 50 мол.% воды (рисунок, *e*), имеет новый набор рефлексов, отличный от ранее наблюдавшихся и, следовательно, иную кристаллическую структуру. Рентгенограмма полимера, выпадающего при охлаждении горячего 1%-ного водного раствора КЛПЭИ имеет другой набор рефлексов (рисунок, *f*) и, следовательно, соответствует другой кристаллической структуре гидратированного полимера.

На основании полученных экспериментальных данных можно выделить четыре кристаллических модификации КЛПЭИ: безводную (КЛПЭИ-*I*, рисунок, *a*), имеющую наиболее интенсивные рефлексы при  $2\theta=11,6^\circ, 20,3^\circ$  и  $23,7^\circ$ ; кристаллогидрат с содержанием 20 мол.% воды (КЛПЭИ-*II*, рисунок, *c*), имеющий интенсивные рефлексы при  $2\theta=18,3^\circ, 20,3^\circ$  и  $27,5^\circ$ ; моногидрат (КЛПЭИ-*III*, рисунок, *e*), имеющий наиболее интенсивные рефлексы при  $2\theta=17,6^\circ, 23,7^\circ, 25,1^\circ$  и  $31,5^\circ$ ; кристаллогидрат с содержанием 60 мол.% воды (КЛПЭИ-*IV*, рисунок, *f*), выпадающий из 1%-ных водных растворов и имеющий интенсивные рефлексы при  $2\theta=13,5^\circ, 20,2^\circ, 27,0^\circ$  и  $28,0^\circ$ .

Появление новых кристаллических структур при внедрении воды в кристаллическую решетку безводного полимера, вероятно, связано со способностью КЛПЭИ образовывать кристаллогидраты с водой за счет водородных связей, возникающих между аминогруппами КЛПЭИ и гидроксильными группами воды.

В литературе описаны эквимольный кристаллогидрат АЛПЭИ [4] и кристаллогидрат КЛПЭИ, содержащий 15 мол.% воды [5], с молекулярной массой полимера менее 2000. Согласно полученным данным, вышеуказанный кристаллогидрат КЛПЭИ можно рассматривать как смесь кристаллогидратов КЛПЭИ-*I* и *II*, а моногидрат АЛПЭИ как моногидрат КЛПЭИ-*III*. По данным ЯМР-спинового эха различие в свойствах моногидратов КЛПЭИ и АЛПЭИ проявляется в том, что структура моногидрата КЛПЭИ начинает разрушаться только при добавлении 1,8 мол.% воды на звено полимера, что приводит к появлению отличных по подвижности протонов, в то время как структура моногидрата АЛПЭИ начинает разрушаться уже при содержании 1,5 мол.% воды на мономерное звено [3]. Кроме того, моногидрат КЛПЭИ плавится при  $87^\circ$ , а температура плавления моногидрата АЛПЭИ падает с  $75$  до  $65^\circ$  при увеличении молекулярной массы полимера с 2000 до 16 000, поскольку при увеличении молекулярной массы растет доля разветвленных звеньев АЛПЭИ [2]. В дополнение к известным кристаллическим формам нам удалось получить новую модификацию КЛПЭИ-*IV*, а также наблюдать переход всех полученных кристаллических модификаций из одной формы в другую при

изменении содержания воды в полимере. В дальнейшем предполагается продолжить исследование кристаллических модификаций гидратированного КЛПЭИ.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию.  
8 X 1979

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

### Литература

1. В. А. Кеппен, Д. С. Жук, Сб. Полимерные амины: синтез, свойства, практическое применение, ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1979.
2. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарик, Н. А. Клещева, Д. С. Жук, Высокомолек. соед., А20, 1505, 1978; П. А. Гембицкий, Докторская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1978.
3. С. И. Аксенов, Г. М. Николаев, Н. А. Клещева, П. А. Гембицкий, Биофизика, 21, 44, 1976.
4. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарик, Д. С. Жук, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1898.
5. T. Saegusa, Pure Appl. Chem., 39, 1974.

УДК 541.64:539.2:

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ИХ СТРУКТУРУ

Морозов Ю. Л., Моисеенко В. М., Занегин В. Д.,  
Альтер Ю. М., Прибылова Л. М.

В работе [1] было показано, что полиуретановые эластомеры, полученные на основе олигоуретандиаминов [2] микрогетерогенны. Было сделано предположение, что природа обнаруженной микрогетерогенности заключается в сегрегации гибких диеновых группировок от жестких полярных блоков.

В данной работе представлены результаты исследований ряда олигодиэпоксидов и олигодиаминов (табл. 1), являющихся исходными продуктами для получения полиуретановых эластомеров. Изучение структуры этих олигомеров позволит понять природу микрогетерогенности в соответствующих полимерах.

Рентгеноскопические исследования проводили на установке УРС-55У. Излучение  $\text{Cu K}_\alpha$ , фильтрованное никелевым фильтром.

ИК-спектры олигомеров в растворах  $\text{CCl}_4$  снимали на ИК-спектрометре UR-20. Концентрацию растворов варьировали от 5 до 0,1%. При расчете оптических плотностей внутренним эталоном служила полоса поглощения  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая веерным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп [3].

Характерной особенностью строения олигомеров, приведенных в табл. 1, является чередование гибких и жестких блоков, где роль гибких блоков играют неполярные фрагменты  $[(\text{C}_4\text{H}_8)_x(\text{C}_5\text{H}_8)_y(\text{C}_6\text{H}_6)_z]$  ( $x=10-12$ ,  $y=14-16$ ) и  $-(\text{CH}_2)_6$  и малополярные  $[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n$  ( $n=12-13$ ), а роль жест-

ких блоков играют фрагменты  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{R}-\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}-\text{NH}- \\ || \\ \text{CH}_3 \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}-\text{NH}-\text{C} \\ || \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , где

