

11. Гершенгорн Г. И. В кн.: Информационный сб. тр. вычислительного центра Иркутск. гос. ун-та, 1966, вып. 1, с. 59.
12. Tidwell P. W., Mortimer G. A. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, p. 369.
13. Кузнецов Е. В., Дивгун С. М., Бударина Л. А., Аввакумова Н. Н. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977, с. 38.

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
23.X.1982

УДК 541.64.539.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ПОЛУЧЕННОГО НА ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН – ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Трубицына С. Н.

Ранее [1] были описаны закономерности радикальной полимеризации N-винилпирролидона (ВП), протекающей в полярной среде (вода) при умеренных температурах (15–22°) на инициирующей системе ВП – персульфат калия. Настоящая работа посвящена изучению строения образующегося в этих условиях поливинилпирролидона (ПВП-1) и полимера, синтезированного в водном растворе ВП при 60° в присутствии ДАК в качестве инициатора (ПВП-2).

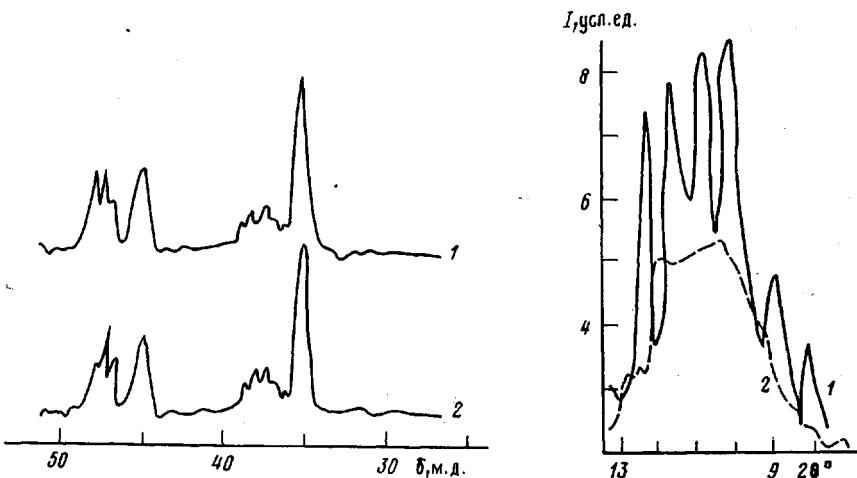


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C ПВП-1 (1) и ПВП-2 (2)

Рис. 2. Дифрактограммы ПВП-1 (1) и ПВП-2 (2)

Структуру нефракционированных ПВП-1 ($M=0,13 \cdot 10^6$) и ПВП-2 ($M=0,2 \cdot 10^6$), очищенных от примесей многократным переосаждением из водного раствора в ацетон и высушившихся в вакууме до постоянного веса, определяли по результатам рентгенографических, электронно-микроскопических и спектральных исследований. Дифрактограммы записывали на дифрактометре ДРОН-2, используя медное излучение, фильтрованное никелем; дифракционные кривые приводили к одинаковой интенсивности первичного пучка и к одинаковой толщине образца. Спектры ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре XL-100 фирмы «Вариан» на частоте 25,16 МГц в D_2O при 80°,

ИК-спектры — на спектрофотометре UR-20 в таблетках с КBr. Электронно-микроскопическое исследование препаратов, приготовленных из 0,1 и 1%-ных водных растворов полимеров методом «теплового крепления» [2], осуществляли на приборе «Tesla BS-242» при прямом электронно-оптическом увеличении ~3400.

В ЯМР ^{13}C -спектрах ПВП-1 и ПВП-2 (рис. 1) при одновременном присутствии трех сигналов в области 47–48 м.д. и пяти сигналов в области 35,9–38,9 м.д., соответствующих третичному атому углерода и атому углерода в метиленовом фрагменте в различных стереорегулярных триадах [3], наблюдаются заметные различия в интенсивностях пиков в области 47–48 м.д. Принимая во внимание данные работы [3], согласно которым пики при 48,3 и 47,1 м.д. характеризуют соответственно изотактические (*i*) и

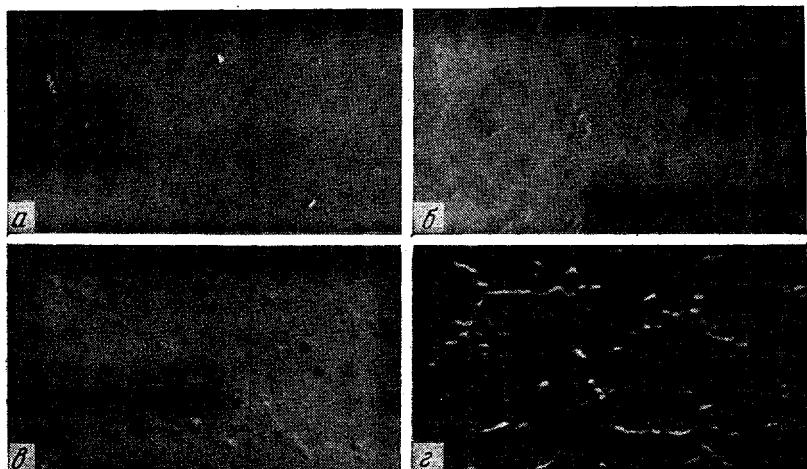


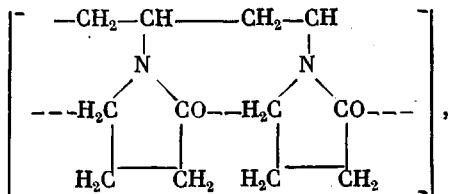
Рис. 3. Электронные микрофотографии 0,1 (а, в) и 1%-ных (б, г) водных растворов ПВП-2 (а, б) и ПВП-1 (в, г)

синдиотактические (*s*) структуры, можно предположить, что повышение интенсивности сигнала при 48,3 м.д. и уменьшение его при 47,1 м.д. в спектре ПВП-1 связаны с возрастанием содержания в нем изотактических звеньев.

Следует указать, что характерной особенностью дифрактограммы ПВП-1 (рис. 2) являются четкие, интенсивные рефлексы в области малых углов (8–13°), отражающие наличие ближней упорядоченности фрагментов полимерной цепи. В случае ПВП-2 заметного присутствия кристаллической фазы практически не обнаруживается и дифракционная картина по существу представлена кривыми рассеяния, характерными для аморфных полимеров. Как видно из рис. 3, заметная кристаллизация ПВП-1 в процессе его синтеза сопровождается образованием структур особой морфологии.

В ИК-спектрах поглощения ПВП-1 и ПВП-2 наиболее существенные различия наблюдаются в области 1130–1210 см⁻¹, полосы поглощения которой, видимо, чувствительны к химическому строению и конформации макроцепей. В ПВП-1 в указанной области имеется несколько интенсивных, а в ПВП-2 — несколько весьма слабых полос (рис. 4). Поскольку спектральные пики в области 1130–1210 см⁻¹ характеризуют связанные колебания связей С—О простой эфирной группы, а свободная электронная пара при атоме кислорода карбонильной группы ВП благоприятствует специальному взаимодействию ее с периферическим атомом водорода посредством водородной связи [4], можно предположить существование

в макроцепях ПВП-1 и ПВП-2 своеобразных структур типа «циклических эфиров»



образующихся за счет Н-связи между карбонильной группой и атомом водорода СН₂-группы соседних пирролидоновых колец при их благоприятном расположении. Вероятность таких сочетаний в ПВП-2 чрезвычайно

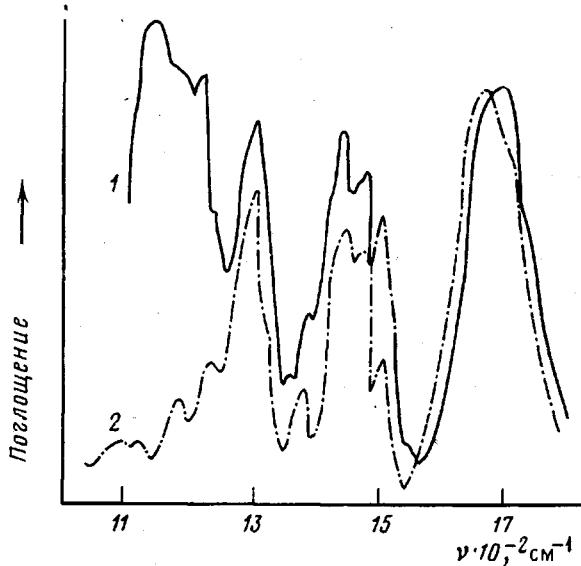


Рис. 4. ИК-спектры поглощения ПВП-1 (1) и ПВП-2 (2)

низка из-за отсутствия строгой регулярности в строении его макроцепей. Высокое же упорядочение в макроцепях ПВП-1 (рис. 3) существенно увеличивает возможность образования «циклических» структур, определяющих в известной мере подвижность цепи и ее конформационное состояние.

Более активный процесс возникновения указанного выше вида водородной связи в ПВП-1 характеризуется как резким повышением интенсивности спектральных пиков в области 1130–1210 см⁻¹, так и заметным батохромным смещением полосы поглощения его СО-группы: для ПВП-2 — 1680, для ПВП-1 — 1700 см⁻¹. При этом интенсивность полос валентных колебаний карбонильной группы ПВП, находящейся преимущественно в свободном состоянии в случае ПВП-2 или ассоциированном в случае ПВП-1, практически одна и та же, что позволяет отнести Н-связь к внутримолекулярному типу.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что ПВП-1, синтезированный в специфических условиях комплексного инициирования, характеризуется в основном регулярным строением полимерных цепей. Следует отметить, что своеобразная морфология ПВП-1, реализуемая при синтезе, оказывает существенное влияние на физико-химические свойства полимера. В частности, установлено, что сорбционная емкость ПВП-1 к молекулярному иоду в 1,5–2 раза выше по сравнению с

ПВП-2. Установленный факт вполне понятен и объясним, если исходить из возможного существования в ПВП-1 пористых структур, аналогичных структурам ориентированных в жидких средах полимеров [5].

В заключение необходимо указать на отсутствие в спектре комплекса ПВП-1 с иодом полос, относящихся к колебаниям связей С—О эфирной группы ($1130-1210 \text{ см}^{-1}$). Это может быть обусловлено резким падением прочности водородной связи при образовании комплекса с молекулярным иодом в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ismailov I., Trubicina S. N., Askarov M. A. In: Прерг. Internat. Symp. Macromolec. Florence, 1980, v. 2, p. 146.
2. Усманов Х. У., Разикув К. Х. Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка. Ташкент: Фан, 1974, с. 270.
3. Cheng H. N., Smith T. E., Vitus D. M. Polymer Letters, 1981, v. 19, № 1, p. 29.
4. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 171.
5. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 882.

Ташкентский политехнический
институт им. Беруни

Поступила в редакцию
28.X.1982

УДК 541.64:536.4

О СВОЙСТВАХ ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПОЛИУРЕТАНА

**Волкова А. В., Домкин В. С., Демина А. И., Страхов В. В.,
Каган Г. И., Васильев Б. В.**

Для ряда полимеров, среди которых Вундерлих [1] упоминал и полиуретаны (ПУ), в процессе термообработки протекают химические реакции, в частности реакции, связанные с полимеризацией и сопровождающиеся образованием более совершенных кристаллов. Напряженные участки макромолекул в аморфных областях частично-кристаллических полимеров по результатам, изложенным в работе [1], характеризуются повышенной химической активностью, они селективно разрываются, и это облегчает протекание химических реакций. Вундерлих [1] отмечает, что связанное с этим процессом уменьшение ММ оказывает на свойства образцов меньшее влияние, чем улучшение совершенства кристаллов.

Конкретные сведения о влиянии указанных реакций на электрические и другие свойства ПУ в литературе отсутствуют. Кроме того, согласно работе [1], не для всех ПУ характерны описанные явления, и выявление конкретных рецептур ПУ, поведение которых аналогично описанному, представляет самостоятельный интерес.

Цель настоящей работы — выяснение принадлежности ПУ, синтезированного на основе полибутилгликольдицианата и изомеров толуилендиизоцианата (20 : 80), к числу полимеров с упомянутыми особенностями, а также изучение влияния термообработки на механические и электрические свойства ПУ.

Механические свойства оценивали по скорости распространения ультразвуковых волн, квадрат которой, как известно, определяет модуль упругости. Скорость измеряли импульсно-фазовым методом на частоте 0,66 МГц с относительной погрешностью не более 1%.

Электрическое удельное объемное сопротивление измеряли на приборе TR-84.

Для оценки степени внутримолекулярного сопряжения изучали УФ-спектры ПУ в разбавленных растворах в ДМФ на приборе СФ-16, по которым определяли и ширину запрещенной зоны энергетического спектра электронов.

Сравнительную оценку молекулярной массы ПУ проводили по характеристической вязкости, измеренной с помощью капиллярного вискозиметра с относительной погрешностью не более 4%.