

растворения пластифицированного ПВХ в ТГФ были рассчитаны искомые энталпии смешения ПВХ с пластификаторами которые представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, зависимости энталпии смешения ПВХ с ДОА, ДОС и ДДФ от соотношения компонентов в пределах ошибок расчета описываются одной усредняющей кривой. Аналогичный вид имеет кривая энталпии смешения ПВХ с ППА-4. Во всех случаях энталпия смешения ПВХ с пластификаторами отрицательна.

На рис. 2 приведены графики зависимости энталпии смешения ПВХ с пластификаторами в зависимости от числа  $n$  молей пластификатора, приходящихся на один условный моль ПВХ. Они представляют собой вогнутые кривые с насыщением, причем предельное значение  $\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$  равно, кДж/ул·моль ПВХ:  $-1,44$  для смешения ПВХ с ДОА, ДОС или ДДФ и  $-1,73$  для смешения полимера с ППА-4, эти величины относятся к  $n = 0,10 \pm 0,01$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rabinovich I. B., Machalov A. N., Tsvetkova L. Ya., Khlyustova T. B., Moseyeva Ye. M., Maslova V. A. Acta Polymérica, 1983, B. 4, № 8, S. 482.
2. Новоселова Н. В., Цветков В. Г., Рабинович И. Б. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1977, вып. 6, с. 68.
3. Новоселова Н. В., Цветков В. Г. В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по термодинамике органич. соед. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, с. 103.
4. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Иканина Т. В., Родионова Т. А., Суворова А. И., Эльбоям С. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1444.
5. Тагер А. А., Юшкова С. М., Бессонов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1051.
6. Кущ Н. Д., Мошинская Н. К., Буряк И. П., Кущ П. П. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 1568-77.— Опубл. в РЖХим, 1977, 14C82.
7. Пономарев А. А. Синтез и реакции фурановых веществ. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1960, с. 98.
8. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976, с. 47.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
22.II.1984

УДК 541.64:543.422.23

#### ОКСИЭТИЛИРОВАНИЕ ГОМОПОЛИАМИДОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРОЕНИЯ МЕТОДОМ ЯМР $^{13}\text{C}$

*Зайцева Е. В., Суторшина Л. М., Задоя М. А.,  
Байдакова З. М., Урман Я. Г., Алексеева С. Г.*

Оксигетилированные гомо- и сополиамиды (ОЭПА) представляют собой привитые сополимеры ПА с ПЭО [1, 2]. Они обладают более высокой гидрофильностью и эластичностью, что представляет определенный интерес для использования их в качестве волокно- и пленкообразующих полимеров в изделиях легкой промышленности для улучшения гигиенических свойств материалов.

Степень прививки ПЭО обычно характеризуют увеличением массы оксигетилированного полимера. Метод ИК-спектроскопии не дает полного представления о характере прививки и строении привитого сополимера. Этот метод был использован [3, 4] для качественной характеристики наличия привитых цепей и их роста с увеличением степени прививки.

В данной работе для придания необходимых свойств гомополиамидам — поликарбонату (ПА-6) и полидодекамиду (ПА-12) их модифицировали

этиленоксидом. Строение ОЭПА изучали с помощью метода ЯМР  $^{13}\text{C}$ , который в настоящее время успешно используется для изучения гомо- и сополиамидов [5, 6].

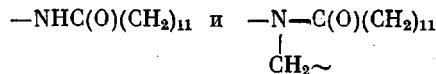
Образцы ПА-6 и ПА-12 с  $M=20 \cdot 10^3$  обрабатывали жидким этиленоксидом в запаянных ампулах при  $80^\circ$  в течение 5–20 ч. Соотношение ПА : ЭО = 1 : 1,8. По окончании реакции избыток этиленоксида испаряли, ОЭПА очищали от ПЭО экстракцией водой и высушивали. По увеличению массы сополимера по сравнению с первоначальной судили о степени прививки ПЭО  $S$ .

Для снятия спектров готовили 10%-ный раствор полимера в трифторуксусной кислоте. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  снимали на частоте 22,63 МГц на фурье-спектрометре WH-90 «Брукер» при  $\sim 60^\circ$ . Для калибровки хим. сдвигов использовали сигнал дейтеродиметилсульфоксида во внешней коаксиальной ампуле;  $\delta(\text{CD}_3)_2\text{SO} = -39,7$  м.д. относительно тетраметилсилина.

На рис. 1 представлены результаты оксиэтилирования ПА-6 и ПА-12 в зависимости от продолжительности реакции. Видно, что реакция оксиэтилирования изучаемых гомополиамидов протекает идентично. Степень оксиэтилирования в течение первых десяти часов реакции практически одинакова. При более длительной обработке полиамидов этиленоксидом степень оксиэтилирования ПА-12 несколько выше, что объясняется, по-видимому, большей доступностью модифицирующего агента к реакционным центрам из-за уменьшения межмолекулярного взаимодействия.

На рис. 2 представлены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПА-12 до и после оксиэтилирования. Спектр ПА-12 описан в литературе [5]. В спектре оксиэтилированного ПА-12 помимо пиков (в м.д.)  $a(24,6-27,9)$ ,  $b(32,72)$ ,  $c(41,75)$ ,  $j(178,60)$ , характерных для атомов углерода обычного полиамидного звена (см. ниже структурную формулу), наблюдаются новые сигналы:  $d(47,09)$ ,  $e(48,60)$ ,  $f(65,65)$ ,  $g(67,24)$ ,  $h(68,67)$  и  $i(178,17)$ . Для их отнесения использовали данные по влиянию замещения у атомов азота на положение сигналов  $^{13}\text{C}$  в спектрах мочевиноформальдегидных смол [7] и полиилениминов [8], а также спектр полииленгликоля с  $M_n \sim 400$  в трифторуксусной кислоте. Следует отметить, что, как было установлено, в растворе в трифторуксусной кислоте концевые гидроксильные группы полностью этерифицированы. Однако для дальнейших рассуждений и расчетов это не имеет принципиального значения.

В спектре оксиэтилированного ПА-12 два сигнала СО-групп ( $j$ ,  $i$ ) с  $\Delta\delta \approx 0,5$  м.д. следует приписать двум типам полиамидных звеньев:



Присутствие последних в цепи полиамида подтверждается также сигналами  $d$  и  $e$ , которые можно отнести к метиленовым группам при третичном атоме азота. Сигналы  $f$ ,  $g$  и  $h$  характерны для цепи ПЭО. Следовательно, строение оксиэтилированного ПА-12 можно описать формулой

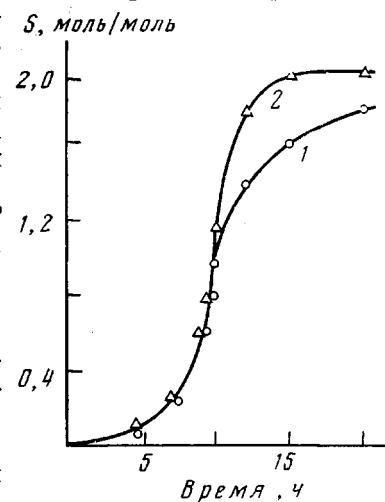
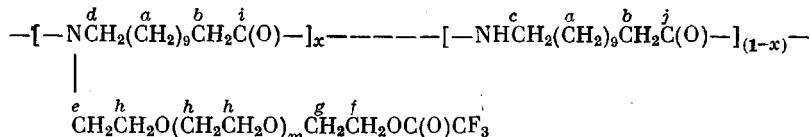


Рис. 1. Кинетика реакции оксиэтилирования ПА-6 (1) и ПА-12 (2)

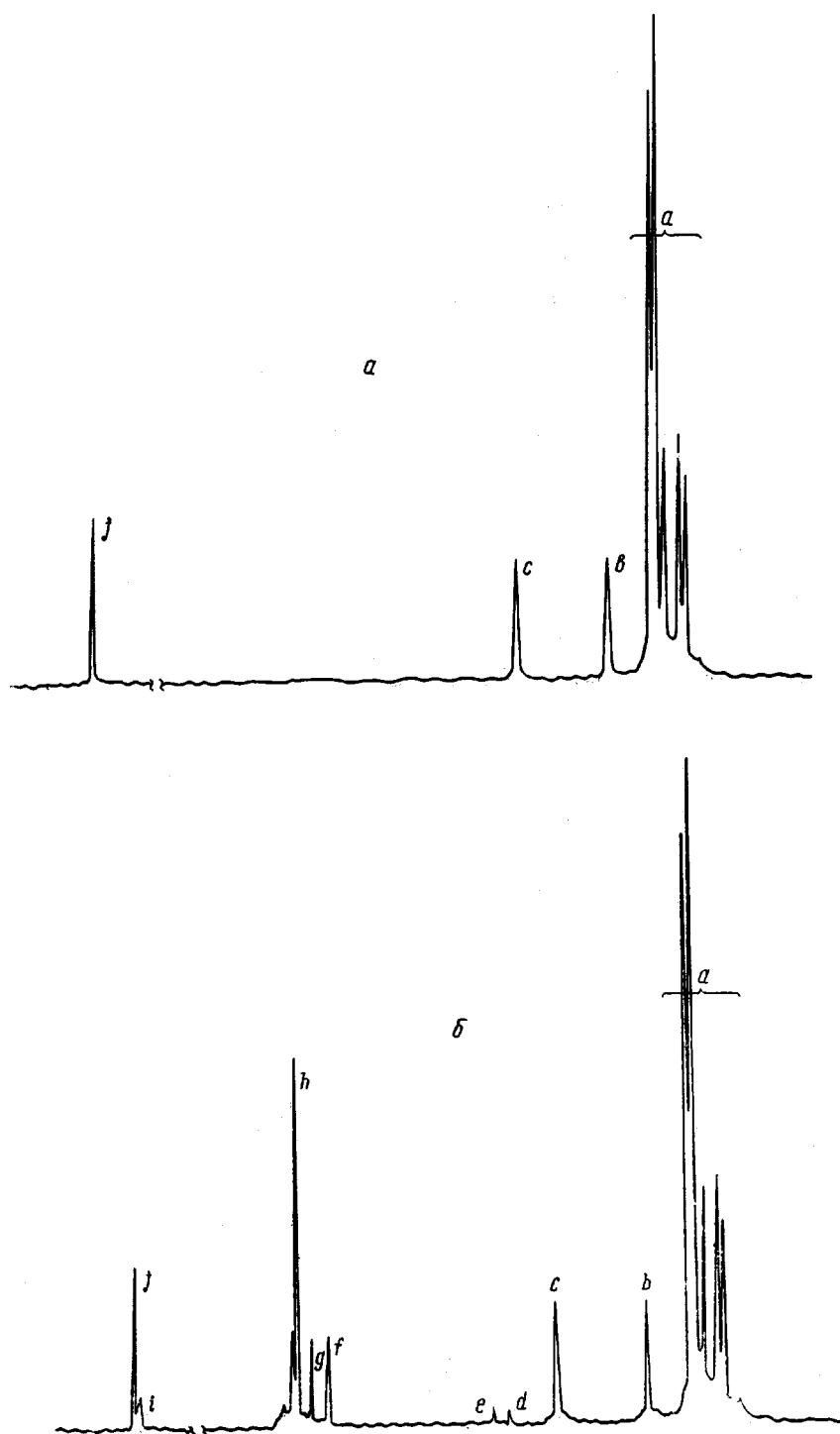


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПА-12 (а) и оксигетилированного (30 вес. %) ПА-12 (б)

Аналогичные сигналы наблюдали в спектре оксиэтилированного ПА-6. По площадям сигналов можно определить долю третичных атомов азота, т. е. долю оксиэтилированных звеньев  $x$  в цепи полиамида и длину боковой привитой цепи ПЭО  $m+2$ . Результаты определений для образцов ПА с различной степенью оксиэтилирования представлены в таблице.

Общий состав полимеров, характеризуемый количеством этиленоксида (в молях) на звено ПА, найденный по спектрам, совпадал с рассчитанными из привеса. При определении структурных параметров цепи по различ-

Структурные параметры оксиэтилированных полиамидов по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$

Полиамид	Степень оксиэтилирования по привесу		Структурные параметры цепи	
	ПЭО : ПА, вес. %	ПЭО : ПА, моль/моль	$x$ , мол. %	$m + 2$
ПА-12	15,7	0,7	9,5	3
	30,0	1,3	16,5	5
	58,5	1,7	17,7	6
ПА-6	35,9	0,9	9,0	7
	58,0	1,5	14,0	9

ным сигналам в спектре имелись некоторые расхождения. Причиной несоответствия могла быть погрешность количественных измерений по площадям сигналов, связанная с возможным различием времени релаксации атомов углерода во фрагментах цепи с неодинаковой подвижностью, например в узлах ветвления и в основной цепи, в узлах ветвления и на концах боковой цепи.

Полученные результаты позволяют, однако, проследить за изменением параметров  $x$  и  $(m+2)$  в результате прививки ПЭО к ПА-6 и ПА-12. В ходе оксиэтилирования ПА идет одновременное увеличение числа центров ветвления и наращивание боковой цепи ПЭО. Известно [1], что при соединение этиленоксида к азоту амидной группы вначале приводит к образованию этилольного производного, а образовавшийся первичный гидроксил более активно реагирует с этиленоксидом, чем амидная группа полимера, и поэтому предпочтительнее идет рост боковой цепи ПЭО.

Из таблицы видно, что при одинаковой суммарной степени оксиэтилирования число центров прививки в основной цепи ПА-6 несколько меньше, а длина боковой цепи несколько больше, чем в цепи ПА-12. При введении достаточно больших количеств этиленоксида на звено ПА намечается запределивание роста точек ветвления.

В ПА-12 число амидных групп в основной цепи ПЭО меньше, чем в ПА-6, но, видимо, за счет меньшего межмолекулярного взаимодействия доступность этиленоксида к активным центрам ПА-12 выше и рост прививаемых цепей ПЭО происходит по многим центрам сразу. В ПА-6 вследствие более сильного межмолекулярного взаимодействия активные центры менее доступны и увеличение степени прививки происходит в основном за счет удлинения цепи ПЭО.

Таким образом, метод ЯМР  $^{13}\text{C}$ , использованный для анализа строения оксиэтилированных ПА, показал, что прививка этиленоксида происходит по амидному азоту. Длина привитых к ПА-6 цепей ПЭО несколько больше, чем цепей, привитых к ПА-12.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Haas H. G., Cohen S. G., Oglesby A. C., Karlin E. R. J. Polymer Sci., 1955, v. 25, № 2, p. 427.
2. Зайцева Е. В. Изв. высш. учебн. заведений. Технология легкой промышленности, 1965, № 6, с. 39.

3. Зайцева Е. В., Барамбайм Н. К. Изв. высш. учебн. заведений. Технология легкой промышленности, 1974, № 5, с. 27.
4. Супоршина Л. М., Зайцева Е. В., Барамбайм Н. К. Изв. высш. учебн. заведений. Технология легкой промышленности, 1980, № 1, с. 49.
5. Kricheldorf H. R., Mühlhaup R. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 65, № 1, S. 169.
6. Алексеева С. Г., Павлова А. Е., Урман Я. Г., Доброхотова М. К., Слоним И. Я., Фрунзе Т. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1505.
7. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 776.
8. Луковкин Г. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1974.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
23.II.984

УДК 541.64:547.458.82:532.77

## МЕЗОМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВОССТАНОВЛЕННОЙ ИЗ РАСТВОРА КСАНТОГЕНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

*Морозов Н. В., Ханчик О. А., Никитина О. А.,  
Кузьмин Н. Н., Серков А. Т.*

Структура целлюлозы вплоть до самых последних работ [1] продолжает оставаться предметом дискуссии. Отчасти это обусловлено отсутствием как в природной, так и в регенерированной целлюлозе крупных высокоупорядоченных морфологических элементов (моноциклические, сферолиты и т. п.), характеризующихся регулярностью в расположении макромолекул на протяжении достаточно больших расстояний и доступных для визуального наблюдения. Продолжает обсуждаться и вопрос о возможности реализации жидкокристаллического состояния, поскольку считается [2], что целлюлоза как полужесткоцепной полимер в принципе способна к образованию мезофаз как в растворе, так и при переходе от раствора к твердому состоянию. В работе [3] сообщалось о получении гидратцеллюлозы (ГЦ), содержащей сферолиты и другие разновидности оптически анизотропных структур.

В настоящей работе исследовали ГЦ пленки, полученные из раствора ксантогената целлюлозы (содержание  $\alpha$ -целлюлозы 7,3%, NaOH – 6,5%, степень замещения 30–35) коагуляцией в смеси ДМФА и 5–15 вес.% серной кислоты. Для сравнения использовали пленки, полученные традиционным путем – коагуляцией в водно-кислотной смеси и являющиеся оптически изотропными. Структуру образцов изучали методами поляризационной микроскопии, малоуглового рассеяния поляризованного света, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции под большими углами. Пленки предварительно отмывали от низкомолекулярных примесей в дистиллированной воде в течение 1–2 ч, а гомогенность их поверхности контролировали микроскопически в неполяризованном свете.

На рис. 1, а, б представлены микрофотографии в поляризованном свете образцов ГЦ пленки соответственно на одной из начальных и на конечной стадиях коагуляции в смеси ДМФА и 15 вес.%  $H_2SO_4$ . На первом этапе возникала оптически анизотропная мелкозернистая текстура, элементы которой агрегировались в сферолиты (рис. 1, а), по мере роста заполнявшие всю поверхность образца (рис. 1, б). Внешний вид сферолитов (отсутствие характерного «мальтийского креста») указывал на сложное распределение эллипсоидов поляризуемости в этих структурах, отличное от тангенциального или радиального. По специфической форме