

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ЛИТИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Исмагулова С. С., Джумадилов Т. К., Бектуров Е. А.

В последнее время интенсивно исследуют комплексы полимерных эфиров с различными низкомолекулярными соединениями, в частности с солями щелочных металлов. В большинстве работ не уделяется достаточного внимания исследованию структуры комплексов и механизму комплексообразования [1–3].

В данной работе рассмотрено взаимодействие ПЭГ с некоторыми литиевыми солями (LiClO_4 , LiNO_3).

Использовали ПЭГ различной ММ ($M_n = 3 \cdot 10^2 - 1,5 \cdot 10^6$) и их низкомолекулярные аналоги – этиленгликоль, дистиленгликоль, триэтиленгликоль. Соли и растворители очищали по известным методикам. При измерении ЯМР-спектров использовали метanol квалификации х.ч. Электропроводность растворов измеряли на мосте переменного тока ВМ-509 («Тесла», Чехословакия). Спектры ЯМР ^{7}Li и ^{1}H снимали на спектрометре WP-80 («Bruker») и на спектрометре BS 457c («Tesla»).

Ранее [4] при изучении влияния ММ на связывающую способность макромолекул в системе ПЭГ – KSCN было установлено, что увеличение ММ приводит к росту ассоциации низкомолекулярных солей с полимерной молекулой.

При переходе к литиевым солям (LiClO_4 , LiSCN , LiBr , LiCl , LiNO_3 , LiBF_4) наблюдается иная картина. Так, при комплексообразовании хло-

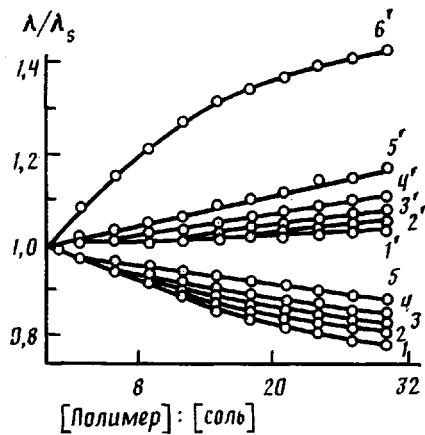


Рис. 1

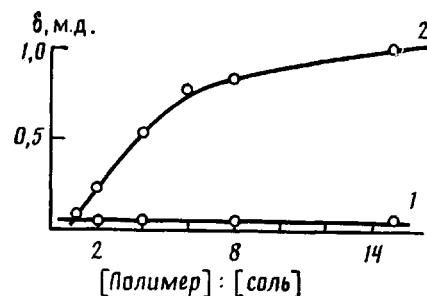


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной электропроводности λ/λ_0 от соотношения [полимер] : [соль] для различных ММ полиэтиленгликоля в системах ПЭГ – LiClO_4 с $M = 1,5 \cdot 10^6$ (1), $40 \cdot 10^5$ (2), $1 \cdot 10^5$ (3), 600 (4), 300 (5); ПЭГ – LiNO_3 с $M = 1,5 \cdot 10^6$ (1'), $6 \cdot 10^5$ (2'), $40 \cdot 10^5$ (3'), $15 \cdot 10^5$ (4'), $4 \cdot 10^5$ (5') и 600 (6') в ацетонитриле

Рис. 2. Зависимость хим. сдвига δ на ядрах ^{7}Li от соотношений ПЭГ: LiNO_3 (1), ПЭГ: LiClO_4 (2) в ацетонитриле при 298 К (ПЭГ-40 000)

рида и нитрата лития значения относительной электропроводности $\lambda/\lambda_0 > 1$, что свидетельствует о росте концентрации заряженных частиц в растворе. Увеличение концентрации ионов может быть обусловлено диссоциацией ионных пар при сольватации солей под действием ПЭГ [5, 6] и взаимодействием концевых гидроксильных групп с анионной частью ионных пар.

Наблюдаемая картина (рис. 1) предполагает, что для систем ПЭГ — LiClO_4 , ПЭГ — LiNO_3 механизм комплексообразования должен различаться. Если принять, что рост λ/λ_s происходит в результате взаимодействия типа $>\text{O} \dots \text{M}^+$, то степень возрастания относительной электропроводности должна была бы возрастать с ростом ММ полимера. Реально же наблюдается сильный рост λ/λ_s с уменьшением ММ полимера. Это может быть связано с увеличением концентрации носителей заряда за счет взаимодействия анионов соли с концевыми гидроксильными группами ПЭГ, концентрация которых возрастает с уменьшением ММ полимера.

Изучение систем ПЭГ — LiClO_4 и ПЭГ — LiNO_3 методом ЯМР ($[\text{Li}^+] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) показало (рис. 2), что в системе ПЭГ — LiClO_4 наблюдается изменение хим. сдвига ядер лития с ростом соотношения ПЭГ : Li^+ , тогда как для ПЭГ — LiNO_3 значения хим. сдвига ядер ^{7}Li практически не зависят от ПЭГ : Li. Это свидетельствует о том, что в системе

**Хим. сдвиги протонов в спектрах ПМР систем
олигоэтиленгликоль — LiNO_3 в CD_3CN**

Система	T°	δ (м. д.) на ядрах		
		$^1\text{H}'(\text{OH})$	$^1\text{H}''(\text{OH})$	$^1\text{H}(\text{CH}_2)$
ЭГ	25	2,85	—	3,50
	60	2,62	—	3,50
ЭГ+ LiNO_3	25	3,82	—	3,60
	70	3,45	—	3,60
ДЭГ	25	2,47	—	3,52
	40	2,45	3,32	3,53
	60	2,37	3,07	3,54
	80	2,20	2,90	3,55
ДЭГ+ LiNO_3	25	4,00	—	3,60
ТЭГ	25	3,02	—	3,60
	40	2,98	—	3,60
	60	2,75	—	3,60
	80	2,60	—	3,60
ТЭГ+ LiNO_3	25	3,90	—	3,60
	45	3,80	—	3,60
	50	3,72	—	3,60
	70	3,55	—	3,60
	80	3,42	—	3,60
ПЭГ-300	25	3,02	—	3,50
	70	2,75	—	3,52
ПЭГ-300+ LiNO_3	25	4,32	—	3,60
	70	4,06	—	3,62

Примечание. ЭГ — этиленгликоль, ДЭГ — диэтиленгликоль, ТЭГ — триэтиленгликоль, ПЭГ-300 — полиэтиленгликоль с $M=300$.

ПЭГ — LiNO_3 комплексообразование осуществляется по иному механизму, чем в системе ПЭГ — LiClO_4 .

Были также изучены спектры ПМР комплексов LiNO_3 с ПЭГ-300 и их низкомолекулярными аналогами (таблица). Сравнение сигналов протонов OH-групп ПЭГ-300 и низкомолекулярных аналогов в присутствии LiNO_3 в дейтерированном ацетонитриле показало, что хим. сдвиг протона OH-групп во всех случаях претерпевает сильное смещение в слабопольную область под влиянием соли ($[\text{OH}] = 1,33$ моль/дм³, $[\text{OH}] : [\text{Li}] =$

=2,35 : 1). Рост температуры приводит к смещению сигнала протона в область сильного поля и указывает на разрушение водородной связи. Обнаружено также, что в системе ДЭГ – LiNO₃ наблюдаются два, по площади приблизительно одинаковых, сигнала, изменяющихся с температурой. Это свидетельствует о том, что приблизительно половина OH-групп участвует в образовании внутримолекулярных, другая половина – в образовании межмолекулярных водородных связей. Вероятно, при внутримолекулярном взаимодействии, формируются пятичленные циклы, как предполагается в работе [7]. При комплексообразовании ДЭГ с LiNO₃ вместо двух сигналов в сильнопольной области появляется синглет в области слабых магнитных полей, что свидетельствует об образовании однотипной сетки водородных связей с участием NO₃⁻-групп.

Таким образом, проведенные исследования показали, что литиевые соли образуют комплексы с ПЭГ за счет взаимодействия катиона с донорными атомами цепи и путем образования водородных связей между концевыми OH-группами полимера и анионом соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fast Ion Transport in Solids. N. Y., 1979. P. 136.
2. Бектуров Е. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата, 1983. С. 208.
3. Джумадилов Т. К., Бектуров Е. А. // Химия и физическая химия мономеров и полимеров. Т. 67. Алма-Ата, 1987. С. 89.
4. Кенжегалиев Р. М., Джумадилов Т. К., Бектуров Е. А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 38.
5. Awano H., Ono K., Murakami K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. № 6. P. 1715.
6. Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Шупик А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1653.
7. Philippova O. E., Topchieva J. P., Kuchanov S. J., Kuzaev A. J. // J. Macromol. Sci. A. 1986. V. 23. № 10. P. 1195.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
18.VII.1988

УДК 541.64:539.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЖИДКОСТНОГО ПРОНИЦАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРЕЙЗОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В.,
Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В.

Для понимания механизма действия жидких сред на крейзинг полимеров важными вопросами являются характеристика структуры крейзов, возникающих при деформировании полимеров в жидкых адсорбционно-активных средах (AAC), и установление ее взаимосвязи с условиями деформирования. Известно, что крейзы, образующиеся в стеклообразных и кристаллических полимерах при деформировании в AAC, распространяются перпендикулярно оси растяжения [1–3]. Противоположные стенки крейзов соединены тяжами ориентированного полимера – фибрillами, расположеннымими параллельно оси вытяжки. В настоящее время большинство исследований структуры крейзов основано на модельных представ-