

О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
 ПОЛИВИНИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА  
 С РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

К. А. ОРДУХАНЯН, В. Д. ТОНОЯН и Р. В. БАГДАСАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 24 VII 1973

Исследовано межмолекулярное взаимодействие поливинилметилового эфира (ПВМЭ) с различными растворителями ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Методом ИКС показано, что макромолекула ПВМЭ способна образовывать водородные связи с соседними молекулами полимера, хлороформа и воды. Рассчитаны константы ассоциации.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 2.

В настоящей работе исследуется характер межмолекулярных взаимодействий типа полимер—полимер и полимер—растворитель ПВМЭ в ряде растворителей методом ИКС.

Исследования гидродинамических свойств молекул ПВМЭ в растворах [1] показали, что в ацетоне образуются ассоциаты, приводящие к росту характеристической вязкости. В инертном растворителе—четырёххлористом углероде, не наблюдается изменения молекулярных характеристик. Высказывается предположение об определяющей роли водородной связи в образовании ассоциатов.

Поливинилметилловый эфир получен низкотемпературной полимеризацией в толуоле, средне-весовой молекулярный вес порядка  $\sim 10^6$ . ИК спектры поглощения в области  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  записаны на приборе Hilger H-800,  $5000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$  —на спектрофотометре ИКС-14 (призма Ф-1).

Сравнение спектров ПВМЭ в различных растворителях показало, что полоса симметричных валентных колебаний эфирной группы ( $\nu_s = 1080\text{ см}^{-1}$ ) чувствительна к межмолекулярному взаимодействию. На рис. 1 представлена область валентных колебаний эфирной группы ПВМЭ в различных растворителях. В инертном растворителе—четырёххлористом углероде, полоса ассиметричных валентных колебаний группы— $\text{C—O—}$   $1100\text{ см}^{-1}$  сравнима по интенсивности с полосой  $\nu_s$ . С увеличением способности растворителя к образованию водородных связей растёт интенсивность полосы  $\nu_s$   $1080\text{ см}^{-1}$ , наибольшая ее интенсивность соответствует раствору ПВМЭ в воде.

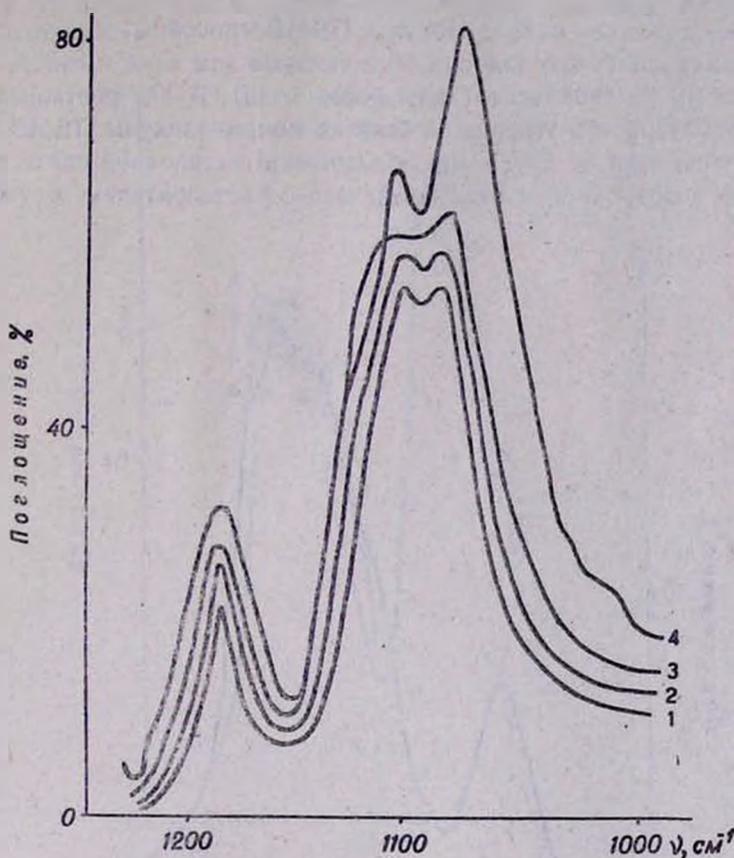


Рис. 1. ИК спектр поливинилметилового эфира в области валентных колебаний эфирной группы в различных растворителях: 1 — в четыреххлористом углероде, 2 — в бензоле, 3 — в хлороформе, 4 — в воде.

Если разность интенсивностей полос  $1080$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$  обозначить через  $a$ ,  $a = I_{1080} - I_{1100}$ , то степень ассоциации молекул ПВМЭ [2] будет

$$a = \frac{a}{1+a}$$

Таблица  
Константы ассоциации поливинилового эфира

Растворитель	$a$	$a$
чистое вещество	1,25	0,50
$\text{CCl}_4$	0	0
$\text{C}_6\text{H}_6$	0,10	0,09
$\text{CHCl}_3$	0,35	0,24
$\text{H}_2\text{O}$	2,50	0,71

Согласно таблице, макромолекулы ПВМЭ способны образовывать ассоциаты, скрепленные водородными связями как сами с собой, так и с молекулами растворителя (хлороформ, вода). В 1% растворах ПВМЭ в четыреххлористом углероде и бензоле макромолекулы ПВМЭ настолько удалены друг от друга, что образование водородной связи полимер-полимер невозможно, а взаимодействие с растворителем отсутствует.

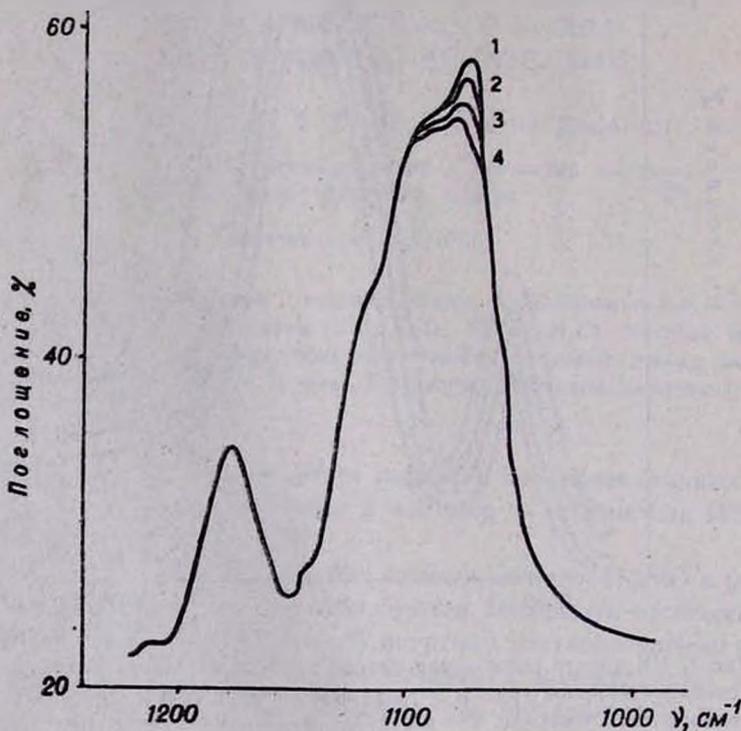


Рис. 2. ИК спектр поливинилметилового эфира: 1 —  $-33^{\circ}$ , 2 —  $0^{\circ}$ , 3 —  $+23^{\circ}$ , 4 —  $+60^{\circ}$ .

Водородная связь между молекулами полимера разрушается при нагревании чистого ПВМЭ (рис. 2). С ростом температуры от  $-33^{\circ}$  до  $+60^{\circ}$  наблюдается падение интенсивности полосы  $1080\text{ см}^{-1}$  и деформационных колебаний группы СН (рис. 3).

Наибольшее донорно-акцепторное взаимодействие наблюдается в растворе ПВМЭ в воде. Поскольку наблюдение за поведением гидроксильной группы воды по полосе валентных колебаний затруднено очень сильным поглощением, мы провели исследования на обертонах колебаний ОН группы— $5000\text{—}7000\text{ см}^{-1}$ . При нагревании воды (рис. 4) наблюдается монотонное смещение полосы  $2\nu_{\text{ОН}}\ 6775\text{ см}^{-1}$  в сторону больших частот, что объясняется разрывом водородных связей вода—вода (рис. 4. кр. 1). Этот процесс для 5% раствора ПВМЭ в воде носит выра-

женный кооперативный характер (рис. 4, кр. 2) вблизи НКТС (от 30 до 40°) [1].

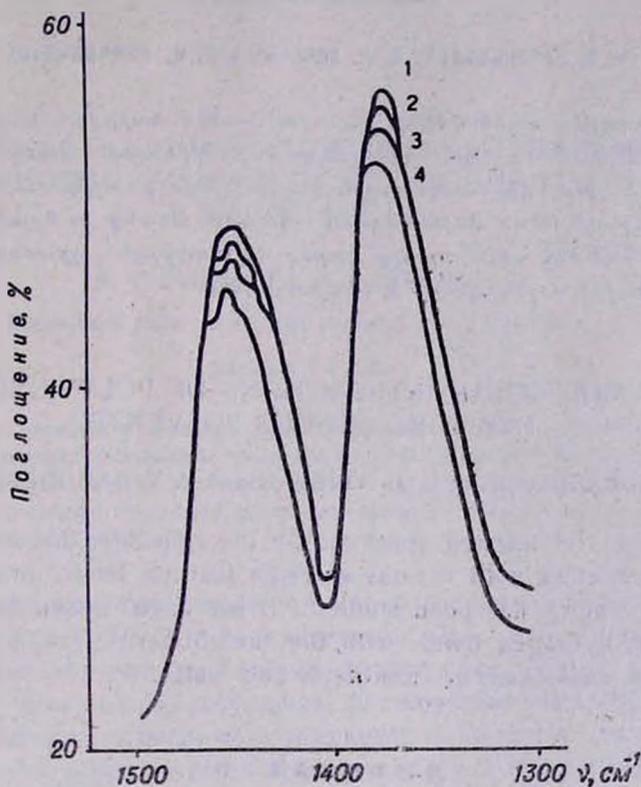


Рис. 3. Деформационные колебания СН группы: 1 — 26°, 2 — +2°, 3 — +30°, 4 — +94°.

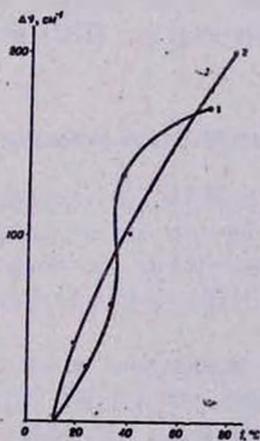


Рис. 4. Смещение частоты колебаний обертона  $\nu_{\text{ОН}}$   $6770 \text{ см}^{-1}$ : 1 — раствор ПВМЭ в воде, 2 — вода.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՄԵԹԻԼԵԹԵՐԻ ԵՎ ՏԱՐԲԵՐ ԼՈՒՄԻՉՆԵՐԻ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ  
ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ, Վ. Ժ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ք. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ինֆրակարմիր սպեկտրների մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիվինիլմեթիլեթերի (ՊՎՄԵ) տարբեր լուծիչների հետ (բենզոլ, տետրաքլորմեթան, քլորաֆորմ և ջուր) միջմոլեկուլային փոխազդման բնույթը, Հետազոտված է նաև պոլիմեր-պոլիմեր փոխազդման բնույթը առանց լուծիչների ջուրը է տրված, որ ՊՎՄԵ-ի մոլեկուլները կարող են առաջացնել ջրածնական կապեր քլորաֆորմի, ջրի մոլեկուլների և միմյանց հետ:

ON THE MOLECULAR INTERACTIONS OF POLYVINYLMETHYL  
ETHER IN VARIOUS SOLVENTS

K. A. ORDUKHANIAN, V. J. TONoyAN and R. V. BAGHDASSARIAN

By means of infrared spectroscopy the molecular interactions of polyvinylmethyl ether with various solvents (carbon tetrachloride, benzene, chloroform, water) has been studied. It has been shown that PVME is able to form hydrogen bonds with the neighbouring polymer molecules and with the molecules of chloroform and water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Адамян, А. В. Геворкян, Уч. зап. ЕГУ, вып 1, 83, 1973.
2. Водородная связь, Сб. статей, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 173