

Экспериментальная часть

Полимеризацию амида I, очищенного сублимацией в вакууме, проводили в тренированных ампулах в атмосфере аргона. Условия опытов приведены в табл. 2. Для выяснения условий спшивания полимера 0,12 г последнего (полученного в опыте 10) растворили в 1,2 мл ДМСО и нагревали в тренированной ампуле в атмосфере аргона в присутствии 0,004 г ДАК при 60° в течение 6 час. Раствор остался подвижным. Затем добавили 0,004 г ДАК и раствор 0,1 г амида I в 1 мл ДМСО и нагревали при 60°. Через 3 часа в ампуле образовался гель. В контрольном опыте (без добавки амида) образования геля не было обнаружено.

ИК-спектры снимали на приборе DS-301 с призмой из NaCl (в таблетке с KBr). ПМР-спектры снимали на приборе JNM-3H-60, рабочая частота 60 МГц, растворитель — дифторхлоруссская кислота (для полимера) и CCl₄ (для аддукта с тиофеполом), 20°, внутренний эталон — гексаметилдисилоксан.

Выводы

Показано, что при свободно-радикальной полимеризации 1-винил-2-карбоксамидоциклогептана в результате реализации изомеризационного процесса образуется полимер со структурой поли-(4-карбоксамидолентенамера), который можно формально рассматривать как тройной сополимер ацетилена (А), акриламида (АА) и бутадиена (БД) с чередованием звеньев —А—АА—БД—АА—А—АА—БД—АА.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Ham, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 4, 1966, N. Y., p. 165.
2. S. Iwatsuki, M. Murakami, Y. Imashita, J. Chem. Soc., Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1967, 1965.
3. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. И. Жеребецкая, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., A9, 1895, 1967.
4. И. С. Лишанский, О. С. Фомина, Л. В. Петрова, Ж. органич. химии, 4, 1785, 1968.
5. A. R. Mukherjee, P. Ghosh, S. C. Chadha, S. R. Palit, Makromolek. Chem., 80, 208, 1964.

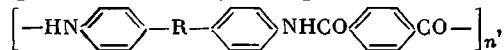
УДК 541.64:543.422.23

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВТОРЫХ МОМЕНТОВ ЛИНИЙ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ РЯДА ПОЛИДИФЕНИЛТЕРЕФТАЛАМИДОВ И МОДЕЛЬНЫХ N,N'-ДИФЕНИЛБЕНЗАМИДОВ

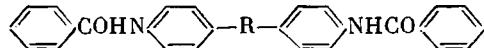
Ю. И. Митченко, Е. П. Краснов, А. В. Долгов

Исследование структуры термостойких полимеров имеет крайне важное значение для объяснения уникальных термических и физико-механических свойств этих полимеров. В ряде работ для изучения структуры жесткоцепных полимеров с успехом был применен метод ЯМР [1, 2], что позволило выявить особенности фазового состояния, а также молекулярной и сегментальной подвижности в полимерах при высоких температурах.

Нами были исследованы изменения вторых моментов линий ЯМР в интервале температур 20—400° для ряда ароматических полиамидов:

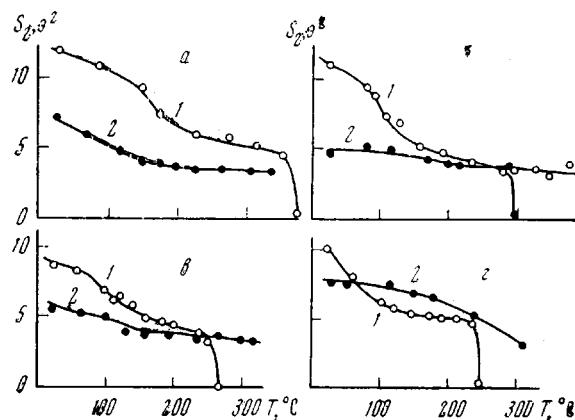


где R = —; —SO₂—; —O—; —CH₂—, и низкомолекулярных N,N'-бензамидов, моделирующих элементарные звенья соответствующих полимеров



Полимеры были получены методом низкотемпературной поликонденсации диаминов с хлорангидридом терефталевой кислоты в диметилацетамиде [3]. Модельные N,N'-дифенилбензамиды получали реакцией соответствующих диаминов с бензоилхлоридом в диметилацетамиде и очищали двойной перекристаллизацией из тетрагидрофурана или диметилформамида. Перед измерениями образцы высушивали под вакуумом и запаивали в ампулы.

Спектры ЯМР снимали на спектрометре широких линий с автодинным генератором, работавшим на частоте 26 МГц. Спектры ЯМР всех исследованных образцов однокомпонентны во всем интервале температур. На основании полученных спектров были вычислены вторые моменты линий поглощения ЯМР (S_2) для полиамидов и модельных N,N'-бензамидов. Температурные зависимости S_2 для исследованных образцов представлены на рисунке.



Температурные зависимости второго момента линий ЯМР для ряда полидифенилтерефталамидов (1) и модельных N,N'-бензамидов (2) с различными «шарнирными» группами:

a — без «шарнирных» групп; б — $-\text{SO}_2-$; в — $-\text{O}-$;
г — $-\text{CH}_2-$

Анализ полученных данных позволяет отметить ряд особенностей исследуемых систем. Во-первых, для полимеров характерны меньшие значения S_2 нежели для их моделей. Это, очевидно, связано с более плотной упаковкой низкомолекулярных N,N'-бензамидов и с их лучшей кристаллизуемостью по сравнению с полимерами; во-вторых, если для полимеров второй момент монотонно убывает с температурой, не обнаруживая в исследованном интервале температур резких переходов, то для всех низкомолекулярных N,N'-бензамидов наблюдаются две области, где второй момент S_2 резко уменьшается с температурой. Переходная область при температурах 250—380°, в которой особенно резко снижается S_2 , связана с плавлением N,N'-бензамидов, как это видно из сопоставлений значений

Температурные характеристики политефталамидов и их модельных N,N'-бензамидов

Характер связи в дифенильном радикале	N,N'-бензамиды			Полиамиды	
	T_1^* , °C	T_2^* , °C	$T_{\text{пл}}^{**}$	$T_{\text{разм}}^{***}$	$T_{\text{пл}}$
—	150—180	380	400	>500	>500
$-\text{SO}_2-$	90—150	300	290—292	380	470—480 [4]
$-\text{O}-$	70—100	270	263—265	320	480—490 [4]
$-\text{CH}_2-$	20—70	250	249—251	290	440 [4]

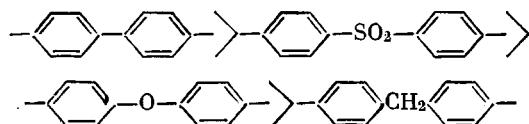
* T_1 и T_2 — температурные области резкого уменьшения S_2 (по данным ЯМР).

** $T_{\text{пл}}$ — температура плавления N,N'-бензамидов в капилляре.

*** $T_{\text{разм}}$ — температура размягчения, определенная из термомеханических кривых.

T_2 и $T_{пл}$ (таблица). Интерпретировать характер молекулярного движения в N,N'-бензамидах в интервале температур 50–180°, где S_2 снижается на 4–6 э², несколько сложнее.

Из рисунка видно, что по степени влияния на молекулярную подвижность, а также на переходные температуры T_1 и T_2 для N,N'-бензамидов может быть составлена следующая последовательность по дифенильным радикалам



Наибольшая жесткость и, следовательно, более высокие значения T_1 и T_2 характерны для дифенильного радикала; при введении между фенильными ядрами различных гетероатомов и групп жесткость понижается, достигая наименьшего значения при введении группы —CH₂—. Такая же последовательность может быть установлена и для полiamидов, если в качестве характеристических показателей использовать температуры размягчения ($T_{разм}$) и плавления ($T_{пл}$) политетрафталамидов (таблица).

Влияние химического строения дифенильного звена на жесткость молекул полiamидов и N,N'-бензамидов может быть объяснено наличием сопряжения неподеленной пары π-электронов атома азота амидной группы с бензольным кольцом и карбонильной группой, а также взаимодействием между π-электронами бензольных колец в дифенильном радикале. Очевидно, что наиболее сильными эти взаимодействия будут в бензидиновых группировках, что и подтверждается экспериментальными результатами.

Введение «шарнирных» групп приводит к возникновению энергетического барьера для осуществления π-сопряжения в системе, снижая тем самым ее внутримолекулярную жесткость. В результате уменьшения сопряжения при введении «шарнирных» групп начало молекулярного движения в N,N'-бензамидах приходится на область более низких температур, причем наблюдается зависимость T_1 от вида введенной «шарнирной» группы.

Следует предполагать, что основным видом движения, уменьшающим второй момент при увеличении температуры как в полiamидах, так и в N,N'-бензамидах, являются крутильные колебания отдельных звеньев. Подтверждением высказанному предположению может служить тот факт, что, как показано в работе [5] на примере полиарилатов, ни продольные колебания, ни свободное вращение звеньев вокруг простых связей не могут привести к такому изменению межмолекулярного вклада во второй момент, который был получен экспериментально в настоящей работе.

В общем случае совокупность молекул, звенья которой совершают крутильные колебания, можно представить как систему линейных осцилляторов, средняя энергия которых пропорциональна температуре. Отсюда следует, что второй момент для таких молекул должен монотонно уменьшаться с температурой. Это уменьшение величины S_2 хорошо видно на рисунке.

Для N,N'-бензамидов температурная зависимость второго момента указывает на явно выраженный нелинейный характер зависимости интенсивности колебательного движения в первой переходной области T_1 . Вероятно, эта нелинейность связана с нарушением π-сопряжения, в результате которого изменяется внутримолекулярная жесткость системы. Температура, при которой начинаются интенсивные крутильные колебания, зависит от химического строения дифенильного звена: чем значительней снижение сопряжения в системе за счет введения «шарнирных» групп, тем при более низких температурах в системе реализуется интенсивное движение типа крутильных колебаний.

Отсутствие аналогичного температурного перехода для полимеров связано с необходимостью при изменении конформаций как соседних звеньев, так и соседних полимерных цепей. Сильные межмолекулярные взаимодействия между полимерными цепями препятствуют таким конформационным изменениям в исследованном диапазоне температур.

Выводы

1. Изучены температурные зависимости вторых моментов линий ЯМР для ряда полидифенилтерефталамидов и модельных N,N'-бензамидов.
2. Для N,N'-бензамидов обнаружены два температурных перехода, при которых происходит резкое падение величины S_2 . Первый переход связан с возникновением крутильных колебаний фенильных звеньев, второй — с плавлением амидов.
3. Установлена корреляция между температурными переходами в N,N'-бензамидах и температурными характеристиками соответствующих полиамидов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
5 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Гольдгаммер, Г. Г. Пименов, А. И. Маклаков, В. В. Коршак, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., А10, 824, 1968.
2. А. И. Маклаков, В. И. Шепелев, К. А. Гольдгаммер, Э. А. Згадзай, Высокомолек. соед., А12, 394, 1970.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
4. К. Кизе, С. Миwa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 71, 443, 1968.
5. Г. Г. Пименов, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., Б12, 545, 1970.

УДК 541.64 : 539.107

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЙ ПО КИНЕТИКЕ ДИАЛИЗА

Т. И. Рожанская, Л. В. Дмитренко, Г. В. Самсонов

В настоящее время для исследования взаимодействия между низко- и высокомолекулярными веществами применяются, как правило, методы равновесного диализа и гель-хроматографии [1, 2]. Однако эти методы имеют ряд недостатков и ограничений, к которым относятся, например, относительно большой расход веществ для хроматографии, длительное время для диализа и т. п. Сравнительно недавно появилось несколько работ [3, 4], в которых изучено межмолекулярное взаимодействие в растворе по кинетике диализа.

В данной работе предложен несколько модифицированный вариант метода исследования межмолекулярных взаимодействий в растворе по изучению скорости диффузионного переноса низкомолекулярного вещества через мембранию. Для этой цели использовали пористые мембранны, не взаимодействующие с компонентами раствора и проницаемые только для низкомолекулярного вещества. Высокомолекулярные соединения (макромолекулы или их комплексы) или вообще не способны диффундировать через мембранию, или скорость их переноса настолько мала, что всегда можно выбрать такое время эксперимента, в течение которого низкомолекулярный компонент проходит диффузию в количестве, достаточном для аналитического определения, а перенос других веществ будет практически отсутствовать. Основой метода является предположение о том, что скорость диффузионного переноса веществ через мембранию прямо пропорциональна той части концентрации этого вещества, которая находится в свободном, не связанным с макромолекулами состоянии. Аналогичное предположение вводится и другими исследователями [3].

Применимость предлагаемого метода в данной работе показана на примере равновесной системы полисульфстирол (ПСС)* — хлоргидрат окситетрапиклина (ОТЦ) — соляная кислота ($pH = 1,65$). Молекулярный вес ПСС составлял 500 000. Содержание

* ПСС был любезно предоставлен А. Д. Морозовой, которой авторы выражают глубокую благодарность.