

С увеличением поперечной связанности ХМС и уменьшением подвижности элементов полимерной сетки значение  $E_{\text{аф}}$  процессов образования дифенилметиленовых связей закономерно возрастает. Невысокие величины  $E_{\text{аф}}$  также подтверждают ранее высказанную мысль о превалирующем влиянии на интенсивность межцепных реакций физического состояния полимерной сетки.

Соотношение между ДВБ и дифенилметиленовыми (ДФМ) поперечными связями ХМС с 1% ДВБ; 60°

Время	Количество поперечных связей, % ДВБ		$\Delta G_{\text{ДФМ}} / \Delta G_{\text{ДВБ}}$
	$\Delta G_{\text{ДФМ}}$ (по данным титрования)	$\Delta G_{\text{ДВБ}}$ (из рис. 1)	
1	6,03	2,80	2,15
3	9,13	4,00	2,28
4	10,17	4,65	2,19

в растворителях. Полимерная сетка, содержащая дифенилметиленовые связи, набухает в ДХЭ больше, чем содержащая ДВБ в том же количестве. Данные таблицы свидетельствуют о том, что одна дивинилбензольная поперечная связь эквивалентна, примерно, двум дифенилметиленовым.

Кузбасский политехнический институт

Поступила в редакцию  
23 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Трушин, В. Л. Вельдяскина. Химия и химическая технология, Сб. научных трудов, КузПИ, Кемерово, 1972, № 36, стр. 134.
2. Э. И. Денисенко, Б. Н. Трушин, Там же, стр. 141.
3. K. W. Pepper, J. Appl. Chem., 1, 128, 1951.
4. Ф. Гельдерих, Иониты, Изд-во иностр. лит., 1962.

УДК 541.64:543.422.23:66.063.72

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ЯМР ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Ю. Н. Мойса, Я. Г. Урман, Р. С. Барштейн,  
И. Я. Слоним

Для исследования полиэфирных пластикаторов успешно применяется метод ЯМР высокого разрешения. Большинство работ посвящено изучению строения, состава и кинетики синтеза пластикаторов с концевыми аллоксильными группами [1–3]. Полиэфиры с концевыми гидроксильными группами методом ЯМР изучены мало [4]. Трудность интерпретации их спектров связана с тем, что положение и интенсивность сигнала протонов групп ОН чувствительны к кислотности, примесям гликоля и воды, а сигналы связанного и свободного гликоля частично перекрываются. Для повышения информативности спектров ЯМР часто используют метод влияния растворителей [5, 6].

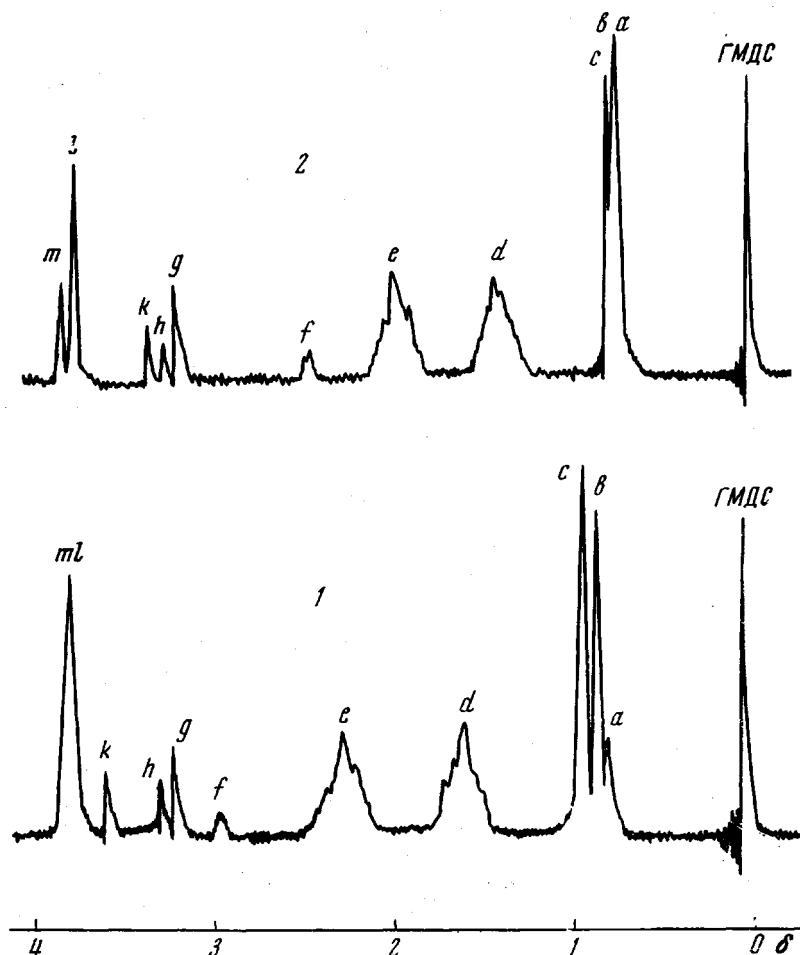
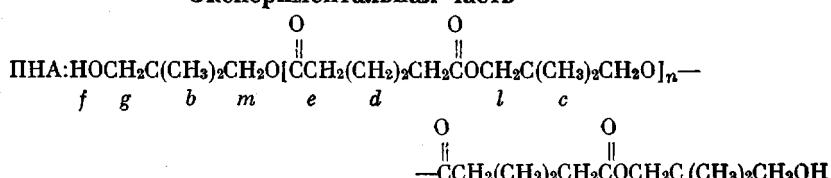


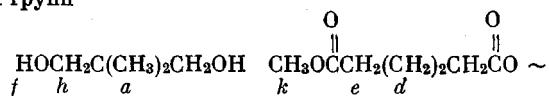
Рис. 1. Спектры ЯМР растворов ПНА в  $\text{CCl}_4$  (1) и в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (2)

Данная работа посвящена изучению влияния растворителя на спектры ЯМР полинеопентилгликольадипинатов (ПНА) с концевыми гидроксильными группами; полиэфиры этого типа получают в настоящее время широкое применение в промышленности.

#### Экспериментальная часть



( $n=1-6$ , буквы у протонов отвечают соответствующим сигналам в спектрах) получали реакцией переэтерификации диметиладипината (ДМА) 2,2-диметил-1,3-пропандиолом (неопентилгликолем) (НПГ). В зависимости от глубины проведения реакции образцы полиэфира содержали от 2 до 10% свободного НПГ и непереэтерифицированных метоксильных групп



Спектры снимали в 50%-ных растворах ПНА в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  (марки х.ч.) с внутренним стандартом гексаметилдисилоксаном (ГМДС) на спектрометре C-60HL (частота 60 МГц) при комнатной температуре. Химические сдвиги выражали в миллионных долях относительно тетраметилсилана (в шкале  $\delta$ ).

## Результаты и их обсуждение

Спектр ПНА, растворенного в  $\text{CCl}_4$  (рис. 1), состоит из сигналов: метильных протонов (*a*, *b*, *c*) НПГ при 0,86–0,96  $\delta$ , метиленовых протонов (*e*, *d*) адициновой кислоты при 1,61  $\delta$  и 2,32  $\delta$ , протонов гидроксиль-

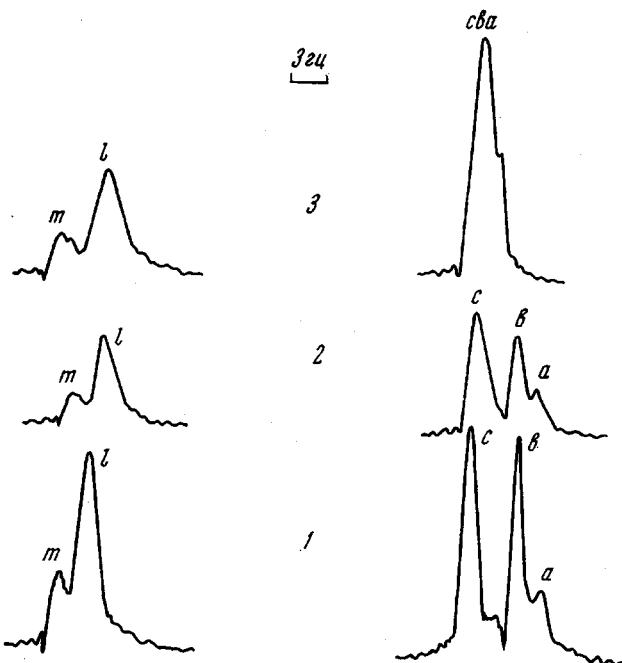


Рис. 2. Сигналы метильных (*a*, *b*, *c*) и метиленовых протонов при сложноэфирной связи (*l*, *m*) звеньев НПГ в ПНА (спектр снят на медленной развертке) в  $\text{CCl}_4$  (1), смесь 80 мол. %  $\text{CCl}_4$ +20 мол. %  $\text{C}_6\text{H}_6$  (2) и в  $\text{C}_6\text{H}_6$  (3)

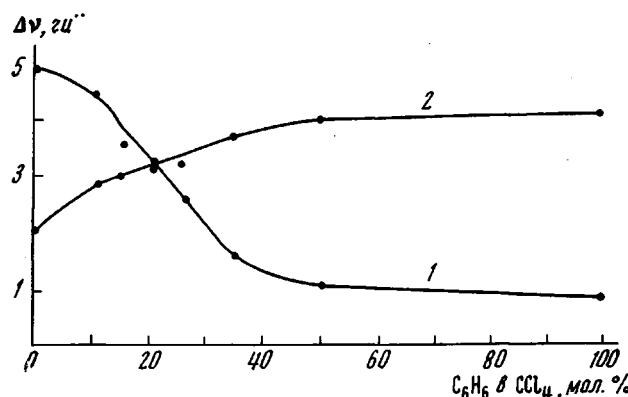


Рис. 3. Зависимость расстояния  $\Delta\nu$  между сигналами ЯМР метильных протонов *b* и *c* (1) и между сигналами метиленовых протонов *l* и *m* (2) концевых и средних звеньев НПГ в ПНА от состава растворителя

ной группы (*f*) при 2,98  $\delta$ , метиленовых протонов концевого (*g*) и свободного (*h*) НПГ при 3,27  $\delta$  и 3,36  $\delta$ , протонов метоксильных групп (*k*) ДМА при 3,64  $\delta$  и метиленовых протонов (*l*, *m*) НПГ при сложноэфирной связи при 3,83–3,86  $\delta$ . Наличие трех отдельных сигналов метильных

групп, отвечающих свободному НПГ (*a*), звеням НПГ на концах цепи полиэфира (*b*) и звеням НПГ (*c*), имеющим с обеих сторон кислотные остатки, позволяет оценивать длину цепи и состав реакционной смеси [7]. Дополнительную информацию может дать также анализ сигналов метиленовых протонов (*l*, *m*), однако разделение их в данном растворителе затруднено.

В спектре ПНА, растворенного в  $C_6H_6$ , большинство сигналов (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *k*) смещается в сторону сильного поля, при этом сигналы *a*, *b*, *c* почти сливаются, сигналы метиленовых протонов (*h*, *g*, *l*) остаются неизменными, а сигнал протонов *m* смещается в сторону слабого поля, что позволяет разделить два пика (*l* и *m*) метиленовых протонов при сложно-эфирной связи. Отнесение сигналов *l* и *m* подтверждается равенством интенсивностей сигнала *m* и сигнала метиленовых протонов *g* при гидроксильной группе для образцов полиэфиров с различной длиной цепи.

Для определения оптимального соотношения растворителей  $CCl_4$  и  $C_6H_6$ , позволяющего одновременно наблюдать три сигнала метильных протонов (*a*, *b*, *c*) и два сигнала метиленовых протонов (*l*, *m*), были сняты спектры в смесях растворителей. Из рис. 2 и 3 видно, что максимальная информативность спектра достигается при использовании смеси  $CCl_4$  с 20 мол. %  $C_6H_6$ .

Сравнение площадей сигналов *l* и *m* позволяет определять среднюю степень поликонденсации  $\bar{n} = S_l/S_m$ . Это определение особенно удобно при изучении переэтерификации на начальных стадиях, когда использование для расчета  $\bar{n}$  сигнала концевых метиленовых групп *g*, как это предлагалось в работе [4], затруднено из-за сильного перекрывания сигналов *g* и *h*.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
23 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, В. Г. Горбунова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A12, 160, 1970.
2. Р. С. Барштейн, Я. Г. Урман, В. Г. Горбунова, Т. С. Храмова, А. Х. Бурай, И. Я. Слоним, Докл. АН СССР, 206, 1140, 1972.
3. В. Г. Горбунова, Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, Л. К. Кадырова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A15, 20, 1973.
4. T. F. Page, W. E. Bresler, Analyt. Chem., 36, 1981, 1964.
5. P. Laszlo, Progress Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 3, 231, 1967.
6. H. J. Bernstein, Pure Appl. Chem., 32, 79, 1972.
7. Р. С. Барштейн, В. Г. Горбунова, Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, И. Я. Слоним, III конференция «Старение и стабилизация полимеров», Москва, 1971, стр. 58.

УДК 541.64:532.77

#### ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ ИОНОМЕРОВ

А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский,  
З. А. Роганова, А. Л. Смолянский

Возможность образования кластеров в иономерах в блочном состоянии была обоснована теоретически [1] и недавно доказана экспериментально [2]. Существование кластеров в растворах иономеров до настоящего времени не наблюдалось.

Нами исследованы ИК-спектры и вязкость разбавленных растворов сополимера стирола и акриловой кислоты (АК), содержащего 1,74 мол. % АК, и иономеров на его основе в смешанных растворителях.