

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1975

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 543.422.23

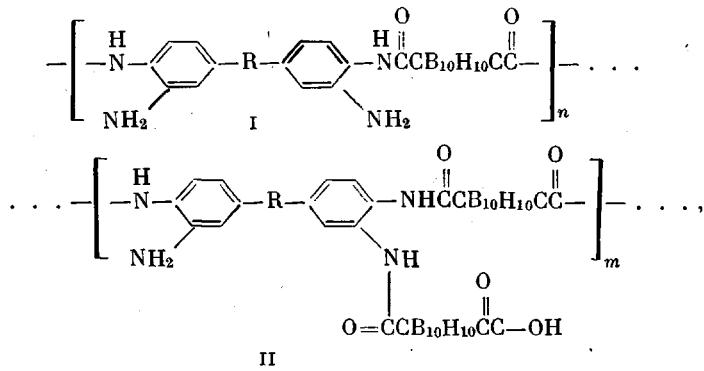
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ *m*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИНОАМИДОВ МЕТОДОМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*B. B. Коршак, B. B. Вагин, N. I. Бекасова,
A. A. Изынцев, N. B. Горская*

Показана возможность определения разветвленности *m*-карборансодержащих полiamиноамидов, полученных неравновесной поликонденсацией ароматических тетраминов с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты, при помощи спектров ЯМР высокого разрешения этих полимеров и соединений, моделирующих структуру звена полимеров.

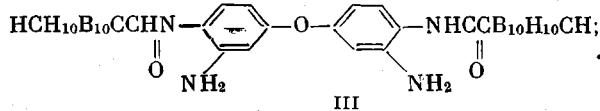
К настоящему времени применяемые методы определения степени разветвленности полимеров, основанные на сравнении оптических и гидродинамических свойств растворов линейных и разветвленных макромолекул, весьма трудоемки и неоднозначны [1].

Нами обнаружено, что изучение степени разветвленности *m*-карборансодержащих полiamиноамидов, полученных поликонденсацией ароматических тетраминов с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты, может быть осуществлено определением относительного содержания звеньев диацилированных (I) и триацилированных (II) ароматических бис-*o*-диаминов, которые являются структурными элементами, определяющими степень разветвленности полимеров

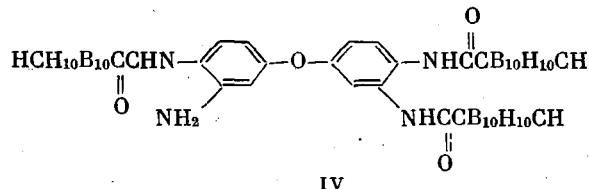


где R=—O—, —CH₂—, —SO₂—.

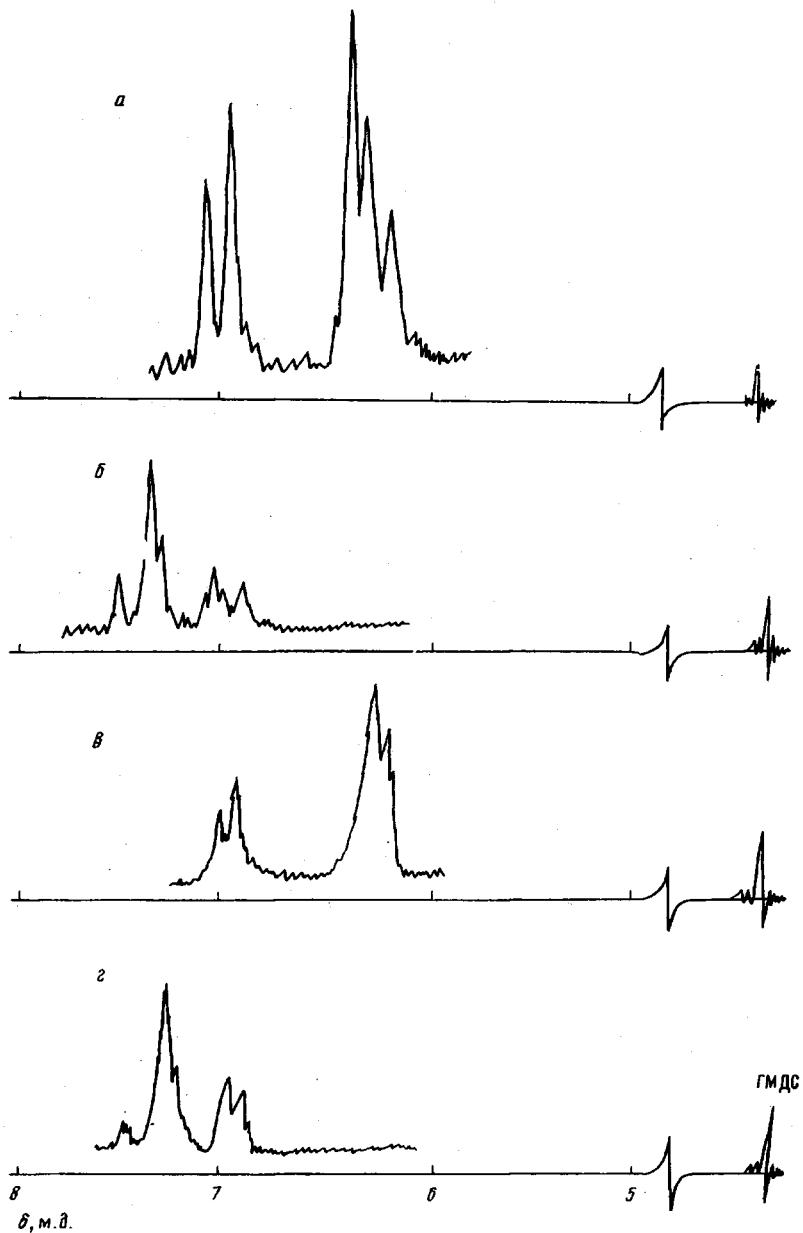
На рисунке, *a* приведены спектры ЯМР-Н¹ (сигналы в области 6,2–7,1 м.д.) ароматических протонов соединения, моделирующего звено I линейного полимера



на рисунке, *b* – соединения, моделирующее звено II разветвленного полимера

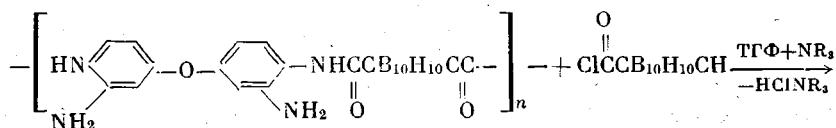


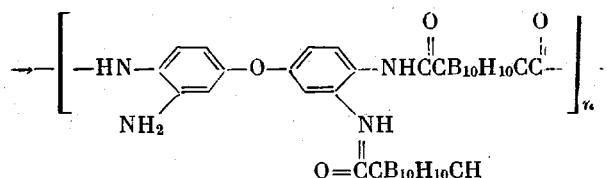
Сигналы ароматических протонов соединения IV сдвинуты в слабую область (6,9–7,5 м.д.).



ЯМР-Н¹ спектры соединений III (а); IV (б); I (в) и II (г) в растворе в ТГФ при 34° и рабочей частоте 60 Мгц; эталон — гексаметилдисилоксан (ГМДС)

На рисунке, в приведены спектры ЯМР-Н¹ линейного *m*-карборансодержащего полиаминоамида и спектры ЯМР-Н¹ этого полимера после его обработкиmonoхлорангиридидом *m*-карборанмонокарбоновой кислоты в растворе в ТГФ в присутствии триэтиламина (рисунок, г) по схеме





Как видно при сравнении рисунков *a* и *e*, спектры модельного соединения III и линейного звена I представляют собой идентичные мультиплеты с сигналами в области 6,2–7,1 м.д.

Появление сигналов ароматических протонов в области 6,9–7,5 м.д. полимера, обработанного хлорангидридом *m*-карборамонокарбоновой кислоты, аналогичных сигналам модельного соединения IV (рисунок, *b*, *g*), является отражением образования разветвленных структурных единиц.

Таким образом, данный метод может быть использован для качественного анализа линейной и разветвленной структур *m*-карборансодержащих полiamиноамидов. Количественное определение степени разветвленности полiamиноамидов методом ЯМР-Н¹ высокого разрешения является предметом дальнейших исследований.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

УДК 541.64 : 539.107

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ СЕДИМЕНТАЦИИ ПОЛИ-(*m*-ФЕНИЛЕН)ИЗОФТАЛАМИДА ПО ОДНОЙ СЕДИМЕНТОГРАММЕ

И. К. Некрасов

Предложен метод расчета кривых распределения по коэффициентам седиментации (МВР) поли-(*m*-фенилен)изофталамида (ПФФ) при помощи ЭЦВМ по одной седиментограмме. Введены поправки на давление, диффузионное расширение границы и зависимость коэффициентов седиментации от концентрации. Для трех образцов ПФФ распределения, найденные обычным экстраполяционным способом, совпадают в пределах погрешности, не превышающей 7% с распределениями, рассчитанными по одному снимку.

Знание МВР во многом облегчает анализ механизмов полимеризации, позволяет выбрать среди различных вариантов синтеза наиболее подходящий [1]. Однако в ряде случаев для этой цели необходимо определять МВР многих образцов, которые могут значительно отличаться не только величинами средних молекулярных весов и полидисперсностью, но и типом МВР. Применение метода скоростной седиментации в этих случаях сопряжено с большими трудностями и отдается предпочтение гель-проникающей хроматографии [2].

Общепринятая графоаналитическая процедура [2, 3] определения МВР по седиментограммам включает последовательно учет гидростатического сжатия, диффузии, концентрации как на коэффициенты седиментации *S*, так и на распределения *q*(*S*). В рамках этой методики можно использовать ЭЦВМ на отдельных этапах расчетов, однако практический эффект применения вычислительной техники полностью нивелируется сугубо «ручными» операциями экстраполяции распределений.

Расчеты можно проводить значительно проще, вводя поправку на концентрационную зависимость коэффициентов седиментации по одной концентрации («одноконцентрационное» приближение) [3–7].

Кроме того, как было показано в работе [8], путем замены кажущегося распределения по коэффициентам седиментации *q**(*S*, *t*) (*t* – время) на эквивалентное гауссово распределение на основе теории Фуджиты [9] можно учесть диффузионное расширение границы по одному снимку.

Настоящая работа посвящена обоснованию экспресс-метода расчета МВР полиполи-(*m*-фенилен)изофталамида (ПФФ) по одной седиментограмме. Стандартная концентрация полимера *c* = 0,055 г/дл в диметилформамиде (ДМФА) – 0,25 г/дл LiCl.

Образцы и реагенты. Опыты по скоростной седиментации проводили на ультраконцентрифуге МОМ 3170 (Венгрия) с тремя образцами ПФФ, полученными низкотем-