

сматриваемых нами условиях ангидрид в результате нуклеофильной атаки образует промежуточный комплекс с молекулой пиридина [7], для превращения которого в продукты реакции достаточно одной молекулы воды.

В таблице приведены константы скорости гидролиза ряда изомеров МТГФА. Меньшая скорость гидролиза 3-метил- Δ^4 -ТГФА по сравнению с 4-метил- Δ^4 -ТГФА, вероятно, объясняется стерическими затруднениями, обусловленными близким расположением метильной группы в этом соединении к одной из карбонильных групп ангидрида. Из продуктов изомери-

Константы скорости гидролиза изометров МТГФА при 70°

МТГФА	k , л/моль·с	МТГФА	k , л/моль·с
3-метил- Δ^4 -ТГФА	1,1	4-метил- Δ^4 -ТГФА	2,7
3-метил- Δ^5 -ТГФА	13,1	4-метил- Δ^1 -ТГФА	36,7
3-метил- Δ^3 -ТГФА	9,4	4-метил- Δ^2 -ТГФА	16,7
3-метил- Δ^2 -ТГФА	14,8	4-метил- Δ^3 -ТГФА	13,3

зации 3-метил-ТГФА по двойной связи наиболее реакционноспособным является 3-метил- Δ^2 -ТГФА, что, возможно, обусловлено сопряжением двойной связи карбонильной группы ангидридного цикла с двойной связью циклогексенового кольца. Реакционная способность 3-метил- Δ^5 - и 3-метил- Δ^3 -изомеров примерно одинакова.

Из изомеров 4-метил-ТГФА наиболее реакционноспособным является 4-метил- Δ^1 -изомер, а наименее реакционноспособным — 4-метил- Δ^4 -изомер.

ЛИТЕРАТУРА

- Гроздов А. Г., Рахманов А. А. Ж. аналит. химии, 1982, т. 37, № 4, с. 698.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 431.
- Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 19.
- Сорокин М. Ф., Шоде Л. Г., Штейнпресс А. Б., Стокозенко В. М. Пласт. массы, 1973, № 3, с. 20.
- Лавров С. В., Кардаш И. Е., Праведников А. А. В кн.: Химическая кинетика и катализ. М.: Наука, 1979, с. 50.
- Bunton C. A., Fuller N. A., Perry S. G., Shiner V. J. J. Chem. Soc., 1963, № 5, p. 2918.
- Gold V., Jefferson E. G. J. Chem. Soc., 1953, № 5, p. 1409.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
17.X.1981

УДК 541.64:543.422.23

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИКАРБАУНДЕКАБОРАТНЫХ ФРАГМЕНТОВ В РАЗНОЗВЕННЫХ *m*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДАХ МЕТОДОМ ПМР

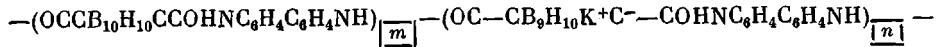
Коршак В. В., Комарова Л. Г., Петровский П. В.,
Бекасова Н. И.

Различные превращения *m*-карборансодержащих полимеров очень часто сопровождаются расщеплением в них *m*-карборанового ядра до аниона дикарбаундекаборана. Это происходит, например, при нагревании *m*-карборансодержащих полiamидов в ДМФ и концентрированных щелочах [1], при их термической и термоокислительной деструкции [2], при циклодегидратации *m*-карборансодержащих полiamиноамидов и полиоксиамидов [3, 4] и даже в процессе образования полiamидов на основе *m*-карборанилендиамина и дихлорангидридов ароматических кислот [5].

В результате всех этих превращений образуются разнозвенные полимеры, свойства которых, несомненно, зависят от количества содержащихся в них дикарбаундекаборатных группировок. Между тем наличие

дикарбаундекаборатных фрагментов в полимерах до настоящего времени оценивали только качественно и поэтому не удавалось установить зависимости свойств полимеров от содержания в них дикарбаундекаборатных группировок.

Настоящая работа посвящена определению методом ПМР относительного содержания дикарбаундекаборатных и *m*-карборановых фрагментов в разнозвенных полиамидах



Разнозвенные полиамиды были получены действием спиртовой щелочи на *m*-карборансодержащие полиамиды [1] в растворе в ТГФ. С увеличением времени взаимодействия спиртовой щелочи и исходного полиамида повышается содержание дикарбаундекаборатных фрагментов в разнозвенных полимерах.

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Hitachi – Perkin – Elmer R-20» (60 МГц). Химические сдвиги измерены в δ -шкале в ДМФ.

Вследствие различной электронной природы С-*m*-карборанил- и С-дикарбаундекаборатных заместителей (первые проявляют электроноакцепторные свойства, вторые – электронодонорные) можно было ожидать, что химические сдвиги NH-протонов соответствующих амидов будут отличаться. Действительно, для соединений, моделирующих элементарные звенья разнозвенных полиамидов (дианилида *m*-карборандикарбоновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOCCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCOHNC}_6\text{H}_5$, и калиевой соли дианилиддикарбаундекабората $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NHOCCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCOHNC}_6\text{H}_5]^-\text{K}^+$) сигналы амидных протонов наблюдаются соответственно при $\delta=9,82$ и $9,29$ м.д.

Простой анализ показывает, что в полиамидах, содержащих только *m*-карборановые или только дикарбаундекаборатные фрагменты, должно наблюдаться по одному сигналу в области, характерной для сигналов амидных протонов.

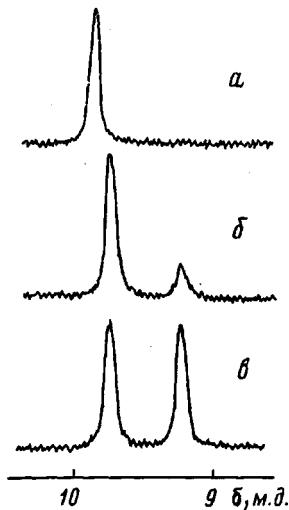
Для *m*-карборансодержащего полиамида, полученного из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и бензидина, наблюдается синглетный сигнал NH-протона при $\delta=10,06$ м.д. (рисунок, а).

Нетрудно показать, что амидные протоны в спектре ПМР разнозвенного полиамида должны проявляться лишь двумя сигналами, относительные интегральные интенсивности которых будут отражать относительное содержание *m*-карборановых и дикарбаундекаборатных фрагментов в цепи.

В экспериментальных спектрах ПМР таких полимеров амидные протоны проявляются двумя сигналами при $\delta=9,91$ и $9,42$ м.д., причем в зависимости от содержания дикарбаундекаборатных группировок в полимере взаимная интенсивность этих сигналов меняется (рисунок, б).

Интересно отметить, что разница в химических сдвигах амидных протонов в разнозвенных полиамидах сохраняется такой же, как в модельных соединениях.

К сожалению, нам не удалось получить полиамид, состоящий только из дикарбаундекаборатных звеньев, которому соответствовал бы один сигнал амидного протона. Все попытки синтеза такого полимера приводили к его значительной деструкции и более глубокому разрушению карбонового ядра.



Сигналы амидного протона в исходном *m*-карборансодержащем полиамиде (а), в разнозвенном полиамиде с содержанием дикарбаундекаборатных фрагментов ~15% (б) и в разнозвенном полиамиде с содержанием дикарбаундекаборатных фрагментов ~50% (в)

Максимальное содержание дикарбаундекаборатных фрагментов в разнозвенном полиамиде, которое удается достичь, не подвергая полимер деструкции, составляет ~50% (рисунок, в).

Методом ПМР было показано, что разнозвенный полиамид, образующийся при действии спиртовой щелочи на *m*-карборанодержащие полиамиды в растворе в ТГФ в течение 1–5 мин, содержит ~30% дикарбаундекаборатных фрагментов в цепи. Если время взаимодействия спиртовой щелочи и исходного полиамида увеличить до 10–15 мин, содержание дикарбаундекаборатных звеньев в полимере возрастает до ~50%.

Таким образом, соотношение интегральных интенсивностей сигналов амидных протонов в спектрах ПМР разнозвенных полиамидов позволяет количественно определять содержание в них *m*-карборановых и дикарбаундекаборатных фрагментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1866.
2. Коршак В. В., Данилов В. Г., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Лейтес Л. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1517.
3. Коршак В. В., Вагин В. В., Изыннеев А. А., Бекасова Н. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1894.
4. Бекасова Н. И., Коршак В. В., Сурикова М. А., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1723.
5. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Пригожина М. П. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 6, с. 422.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
22.X.1981

УДК 541.64 : 532.5

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫЙ РАСПЛАВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Болотникова Л. С., Веддер Л. М., Баранов В. Г.,
Панов Ю. Н., Френкель С. Я.

Для математического моделирования процессов отверждения и ориентации при формировании волокон и пленок из расплавов кристаллизующихся гибкоцепных полимеров необходимо иметь информацию о реологических характеристиках расплавов не только при температурах выше равновесной температуры плавления, но и в переохлажденном состоянии, если процесс кристаллизации в этом состоянии протекает достаточно медленно в масштабе времени формования. Именно таким полимером является ПП, равновесная температура плавления которого 186° [1], а время кристаллизации в переохлажденном состоянии может составить 5 ч. Этот полимер, как было показано ранее [2], сохраняет текучесть в течение определенного времени при температурах, существенно более низких, чем температура плавления. В этой связи очень важно иметь информацию о влиянии гидродинамического поля на кинетику кристаллизации.

Для выявления особенностей реологического поведения переохлажденных расплавов ПП были изучены зависимости вязкости его расплавов от температуры в интервале 140–160° и градиентов скорости $2 \cdot 10^{-2}$ – $8 \cdot 10^{-1}$ с⁻¹. Измерения проводили с помощью реогониометра ПИРСП [3] с рабочим узлом конус – плоскость при диаметре плоскости 40 мм и угле конуса 1°. В процессе опыта образец выдерживали в рабочем узле реогониометра при 230° в течение 30 мин. Затем его охлаждали до температуры опыта, при которой измеряли изменение напряжения сдвига τ во времени t в режиме постоянного градиента скорости $\dot{\gamma} = \text{const}$.