

бирали фракцию с т. кип. 80,2°. МЭК марки х.ч. сушили над молекулярными ситами. Полимеризацию осуществляли в трехгорлой колбе с обратным холодильником, мешалкой и трубкой для ввода аргона.  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2$  и  $\text{Ph}_3\text{P}$  вводили в растворенном виде в начале реакции. Удельную вязкость полимера определяли из 0,5%-ного разбавленного полимеризационного раствора при 20° с применением капиллярного вискозиметра Уббелоде. ИК-спектры мономера и полимера снимали на приборе «Specord-75 JR», концентрация ДЭБ 16 мол. %, концентрация ДЭБ 25 мол. %, толщина кюветы 0,027 мм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чайсер М. Г., Родионов Ю. М., Мисин В. М., Черкашин М. И. Успехи химии, 1976, № 4, с. 695.
2. Merwetter L. S., Leto M. F., Colthup E. C., Kennerly G. W. J. Organ. Chem., 1962, v. 27, № 7, p. 3930.
3. Зализная Н. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1978.
4. Гендрих М. А., Давыдов Б. Э., Зализная Н. Ф., Кубасова Н. А. ВИНИТИ, 1187-75, 1975.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
18.III.1983

УДК 541.64 : 539.2 : 543.422.25

#### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА ОРИЕНТАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

*Биэунок С. Н., Лукъянов А. Е., Свентицкий Е. Н.,  
Царева С. В., Черкасов А. Н.*

Широкое применение методов ультрафильтрации в промышленной и лабораторной практике разделения жидких и газовых смесей определило повышенный интерес к изучению пористой структуры полимерных мембран [1, 2]. Использование структурно-чувствительных методов показало, что мембранны характеризуются высокой степенью ориентационного порядка, существенно влияющего на их механические и фильтрационные свойства [3-7].

В настоящей работе на основании анализа спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР (ПМР) воды, содержащейся в серийных ацетилцеллюлозных мембранах «Владипор» УАМ, проведено изучение их структурно-ориентационной упорядоченности.

Для наблюдения ориентационной зависимости спектров ПМР воды использовали специально изготовленное координатное устройство (рис. 1), которое позволяло исследовать единичную мембрану при различной ориентации относительно направления внешнего магнитного поля ( $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ ,  $0 \leq \phi \leq 180^\circ$ ).

Были исследованы ультрафильтрационные мембранны «Владипор» серии УАМ толщиной 40, 100, 250 мкм, пропитанные дистиллированной водой. Спектры ЯМР регистрировали при 26° на спектрометре высокого разрешения с Фурье-преобразованием WH-90 (Bruker) в режиме длительного накопления ввиду малой интенсивности резонансных сигналов от единичной мембраны. Время между импульсами составляло 2 с. Хим. сдвиг измеряли относительно сигнала внешнего эталона (аце-

тона). Поправку на различие диамагнитных восприимчивостей эталонного и исследуемого веществ не вводили, поскольку эта величина сохранялась постоянной. Погрешность определения величины хим. сдвига не превышала 0,1 м.д.

На рис. 2 приведен типичный спектр ПМР воды, находящейся в порах единичной мембраны. Интенсивность полос поглощения, как и следовало ожидать, оказалась пропорциональной толщине мембраны. Необходимо отметить, что при исследовании высушенных мембран линии воды не появлялись даже при значительном накоплении сигнала. Сложная структура спектра указывает на наличие магнитно-неэквивалентных областей в образце.

Известно, что величина магнитного поля, действующего на резонирующее ядро, зависит от размеров, формы и ориентации неоднородностей. Это дало основание предположить, что наличие дублета в спектре на рис. 2 обусловлено существованием в мемbrane двух семейств пор, отличающихся ориентацией [3] и средним размером [6].

Представляя пору в виде длинного цилиндра, можно показать, что величина магнитного поля в ней в линейном по  $\Delta\chi$  приближении выражается как

$$\bar{H} = \bar{H}_0 \left( 1 + \frac{\Delta\chi}{2} \sin^2 \gamma \right),$$

где  $H_0$  — внешнее магнитное поле;  $\gamma$  — угол между продольной осью поры и внешним полем;  $\Delta\chi$  — разность объемных магнитных восприимчивостей воды и вещества мембраны.

Угол  $\gamma$  выражается через углы  $\alpha$  и  $\beta$  ориентации поры в мембране (рис. 3) и углы  $\theta$  и  $\varphi$  ориентации мембраны в поле (рис. 1). Выражение для поля можно представить в виде

$$\begin{aligned} H = \bar{H}_0 & \left\{ 1 + \frac{\Delta\chi}{4} [2 - A^2 - \sin^2 \alpha \sin^2 \beta - (A^2 - \sin^2 \alpha \sin^2 \beta) \cos 2\varphi + \right. \\ & \left. + 2A \sin \alpha \sin \beta \sin 2\varphi] \right\}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $A = \cos \theta \cos \beta \sin \alpha + \sin \theta \cos \alpha$ .

Для параллельных пор величина поля, согласно выражению (1), одинакова. В реальных мембранных имеется распределение пор по ориентациям. За счет разброса полей спектральная линия уширяется, а ее положение определяется усредненным по углам  $\alpha$  и  $\beta$  выражением (1)

$$H = \bar{H}_0 \left\{ 1 + \frac{\Delta\chi}{4} [A_1 - A_2(\theta) (1 + \cos 2\varphi) + A_3(\theta) \sin 2\varphi] \right\}, \quad (2)$$

где величины  $A_i$  определяются законами распределения пор по ориентациям  $f(\alpha)$  и  $f(\beta)$

$$A_1 = 2(a^2 + b^2 - a^2 b^2)$$

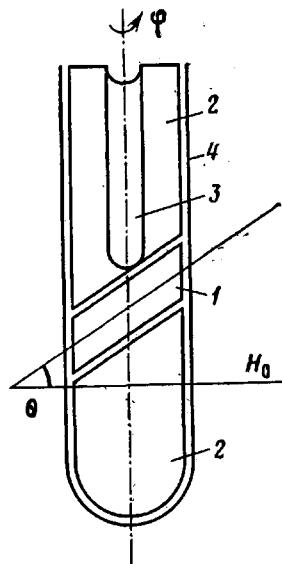


Рис. 1. Координатное устройство: 1 — образец, 2 — вкладыш из фторопласта, 3 — стеклянный капилляр с эталонным веществом (ацетоном), 4 — ампула (диаметр 5 мм)

$$A_2 = \frac{1}{2} [3(a^2 + b^2 - a^2 b^2) - 2 + \cos 2\theta (b^2 - a^2 - a^2 b^2) + \sin 2\theta \overline{\cos \beta} \overline{\sin 2\alpha}]$$

$$A_3 = (1 - a^2) \cos \theta \overline{\cos 2\beta} + \sin \theta \overline{\sin \beta} \overline{\sin 2\alpha}$$

$$a^2 = \overline{\cos^2 \alpha} = \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha f(\alpha) d\alpha; \quad b^2 = \overline{\cos^2 \beta} = \int_0^{\pi} \cos^2 \beta f(\beta) d\beta$$

Если в мемbrane имеется несколько семейств пор, существенно различающихся по ориентациям, то для каждого семейства магнитное поле определяется выражением (2) со своими функциями  $A_1$ ,  $A_2(\theta)$  и  $A_3(\theta)$ , а в спектре наблюдается несколько линий.

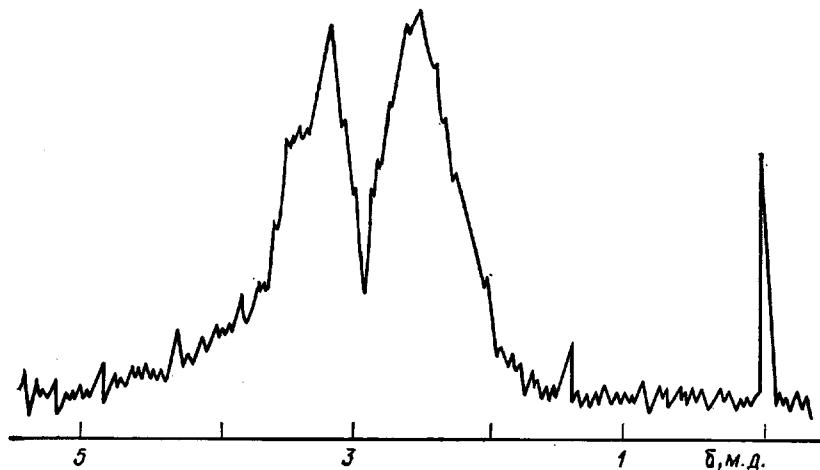


Рис. 2. Спектр ПМР воды, адсорбированный в порах единичной мембранны YAM-100

Рис. 3. Углы ориентации поры в мембране

Рис. 4. Зависимость хим. сдвигов сигналов ПМР воды от углов  $\theta$  и  $\varphi$ ,  $\theta=90^\circ$  (1, 2) и  $45^\circ$  (3, 4) (треугольники и кружки относятся соответственно к левой и правой линиям дублета рис. 2)

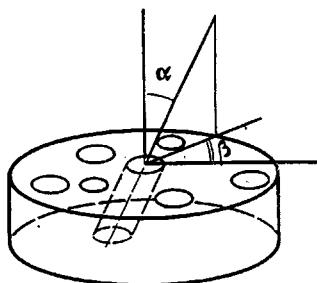


Рис. 3

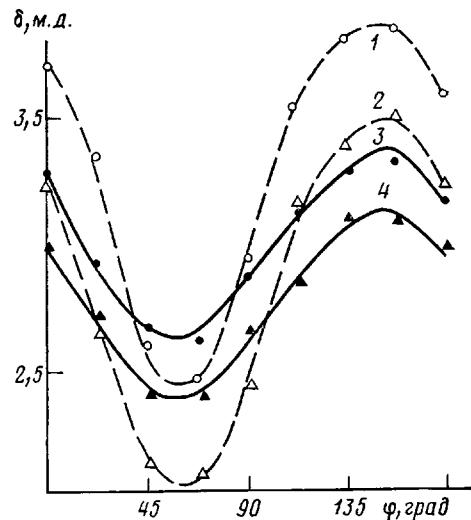


Рис. 4

Графическое изображение ориентационного изменения поля, построенного на основании аналитической зависимости (2) в предположении существования двух семейств пор, хорошо согласуется с экспериментом (рис. 4). Таким образом, наличие двух линий в спектре ПМР можно объяснить существованием в мембране двух семейств пор, значительно отличающихся по своим ориентациям. Зависимость рис. 4 позволяет определить угол между порами двух типов. Однако для этого необходимо знать величины диамагнитных восприимчивостей воды в узких порах и вещества мембранны, а также учитывать изменение хим. сдвига воды на границах раздела фаз, что на данном этапе исследования затруднительно. На основании работ [3, 6] можно предположить существование пор, ориентированных вдоль и поперек поверхности мембранны. Однако нужно иметь в виду, что угол между преимущественным направлением пор может отличаться от прямого, например, из-за относительного смещения слоев мембранны при формировании [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kesting R. E. Synthetic Polymeric Membranes. N. Y.: McGraw-Hill, 1971. 480 p.
2. Дубяга В. П., Перепечкин Е. Е., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981. 232 с.
3. Манк В. В. Укр. хим. ж., 1978, т. 44, № 9, с. 911.
4. Черкасов А. Н., Жемков В. П., Горбунов А. А., Самохина Г. Д., Царева С. В., Солдатов В. С. Изв. АН БССР, 1979, № 1, с. 18.
5. Жемков В. П. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Минск: ИОНХ АН БССР, 1979. 145 с.
6. Черкасов А. Н., Чечина В. В., Свентицкий Е. Н., Андреева О. В., Царева С. В., Жемков В. П., Дытнерский Ю. И. Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 2, с. 382.
7. Черкасов А. Н., Свентицкий Е. Н., Бизунок С. Н., Царева С. В., Полоцкий А. Е., Чечина В. В., Лукьянов А. Е. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982, вып. 122, с. 22.
8. Манк В. В. В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, вып. II, 1979, с. 91.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт особо чистых биопрепаратов

Поступила в редакцию  
10.V.1983

УДК 541.64 : 547.244

#### СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В МАССЕ МЕТАКРИЛОИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *o*-КАРБОРАНА

*Мельник О. А., Сахарова А. А., Фрунзе Т. М.,  
Калинин В. Н., Захаркин Л. И.*

Ранее было показано [1 – 3], что 1-акрилоил- и 1-метакрилоилоксиметил-*o*-карбораны в отличие от винил- и изопропенилкарборанов полимеризуются по радикальному механизму с образованием высокомолекулярных соединений.

Нами впервые были синтезированы два метакрилоильных производных *o*-карборана: 1-метакрилоилоксиметил-2-фенил-*o*-карборан (I) и 1-[4-(метакрилоиламино)фенил]-*o*-карборан (II) и исследована их способность к радикальной полимеризации и сополимеризации с MMA.