

При $\alpha=0$ (т. е. в состоянии клубка) значения характеристического отношения, как и следовало ожидать, совпадают с рассчитанными по Флори [4] и равными 2,16 для глицина и 9,45 для аланина.

На рисунке видно, что характеристическое отношение как функция степени спиральности проходит через минимум, что также предсказывалось ранее. Расчет показывает, что для глицина точке минимума соответствует

$$\theta = 0,56, \quad \frac{\langle R^2 \rangle}{Nl^2} = 1,45,$$

а для аланина

$$\theta = 0,75, \quad \frac{\langle R^2 \rangle}{Nl^2} = 1,27$$

Эти выводы в настоящее время невозможно проверить экспериментально, поскольку результаты соответствуют точке Флори, а изменение степени спиральности возможно при изменении либо температуры, либо состава растворителя. Тем не менее, данные результаты, по-видимому, могут быть использованы для учета сил дальнего действия. Для этого в рамках микроскопического подхода определены два масштабных параметра — радиус корреляции и жесткость цепи. Предполагаем использовать эти параметры для описания эффекта дальнего действия в рамках двухпараметрической теории [7] объемных эффектов.

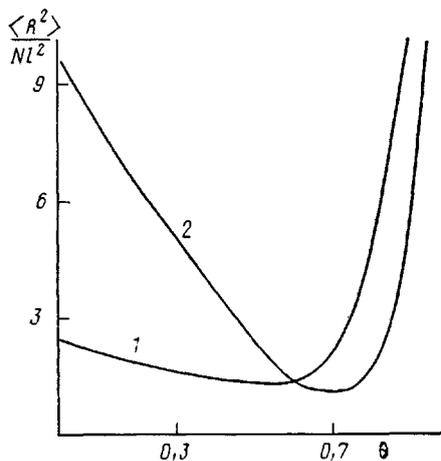
В заключение авторы благодарят А. Р. Саркисян за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айрян Ш. А., Ананикян Н. С., Морозов В. Ф. Переход спираль — клубок в полипептидах. Микроскопический подход: Препринт ЕФИ-1026, Ереван, 1987.
2. Айрян Ш. А., Ананикян Н. С., Морозов В. Ф. // Биофизика. 1986. Т. 31, № 3. С. 386.
3. Айрян Ш. А., Ананикян Н. С., Морозов В. Ф. // Биофизика. 1987. Т. 32, № 3. С. 394.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971.
5. Птицын О. Б., Скворцов А. В. // Биофизика. 1965. Т. 10, № 6. С. 909.
6. Nagai K. // J. Chem. Phys. 1961, № 34. P. 887.
7. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию
8.X.1987



Графики зависимости характеристического отношения $\langle R^2 \rangle / Nl^2$ от степени спиральности θ для полиглицина (1) и полиаланина (2)

УДК 541.64:543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛЕВОЙ ДЕСОРБЦИИ В ХИМИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Плешкова А. П., Файдель Г. И., Рябов Е. А.

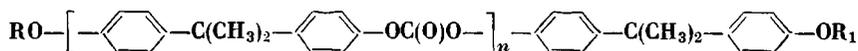
В случае двустадийных процессов синтеза поликонденсационных полимеров свойства и характеристики конечного полимера в значительной степени определяются составом продуктов олигоконденсации — первой стадии процесса [1].

Для исследования состава олигомеров широко используют жидкостную хроматографию [2]. Однако здесь часто возникают трудности, связанные с идентификацией исследуемых соединений. Прямой анализ состава олигомерных смесей (без предварительного разделения и накопления) методами ИК- и ЯМР-спектроскопии также затруднен из-за многокомпонентности смесей и гомологичности составляющих [3].

В настоящее время при решении этих задач приоритет, без сомнения, принадлежит масс-спектрометрии с полевой десорбцией (МСПД) [4].

Таблица I

Компоненты олигокарбоната, идентифицированные методом полевой десорбции



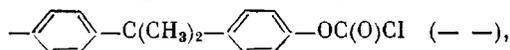
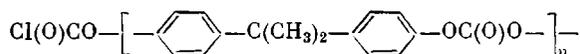
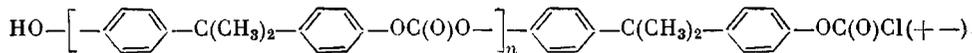
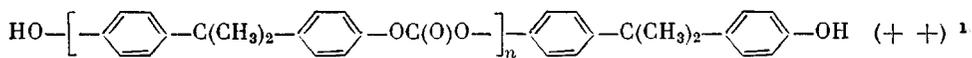
R, R ₁ *	n	Брутто-формула	M	M+	
				m/z	I **
++	0	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ (ДФП)	228	228	1,0
++	1	C ₃₁ H ₃₀ O ₅	482	482	100,0
++	2	C ₄₇ H ₄₄ O ₈	736	736	22,6
++	3	C ₆₃ H ₅₈ O ₁₁	990	990	2,3
+-	0	C ₁₆ H ₁₅ O ₃ Cl	290	290	2,9
			292	292	1,0
+-	1	C ₃₂ H ₂₉ O ₆ Cl	544	544	12,9
			546	546	5,8
+-	2	C ₄₈ H ₄₃ O ₉ Cl	798	798	2,5
			800	800	1,0
+-	3	C ₆₄ H ₅₇ O ₁₂ Cl	1052	1052	0,3
			1054	1054	0,1
--	0	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ Cl ₂	352	352	12,6
			354	354	7,8
			356	356	1,9
			606	606	1,9
--	1	C ₃₃ H ₂₈ O ₇ Cl ₂	608	608	0,7
			610	610	0,3

* ++ — R=R₁=H.
 +- — R=H, R₁=C(O)Cl.
 -- — R=R₁=C(O)Cl.

** I — здесь и далее интенсивность (% от максимального пика в спектре).

В настоящей работе мы впервые определили методом МСПД состав следующих олигомеров: олигокарбоната на основе дифенилолпропана (ДФП) и фосгена; олигобутилентерефталата, олигоимида на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (А) и диангида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (Б).

Можно предполагать, что при взаимодействии ДФП с фосгеном образуются следующие олигомеры с симметричными и несимметричными концевыми группами:



где n — число повторяющихся звеньев.

¹ Здесь и далее таким образом будем обозначать олигомеры с одинаковыми и разными концевыми группами.

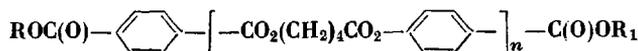
По масс-спектру полевой десорбции мы установили, что в олигокарбонате действительно имеются остаточный мономер ДФП ($n=0$) и три типа олигомеров с $M=(228+n\cdot 254)$ ($++$), $(290+n\cdot 254)$ ($+ -$), $(352+n\cdot 254)$ ($--$) (табл. 1).

Олигомеры с одной и двумя хлорформатными группами легко различимы в масс-спектре и идентифицированы по характеристичному соотношению интенсивностей пиков изотопсодержащих ионов (табл. 1).

Олигобутилентерефталат синтезирован переэтерификацией диметилтерефталата (ДМТ) 1,4-бутандиолом (БД) при 100° в расплаве. Как и

Таблица 2

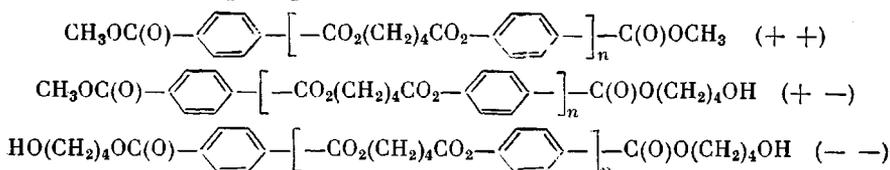
Компоненты реакционной смеси реакции переэтерификации диметилтерефталата 1,4-бутандиолом в синтезе ПБТФ, идентифицированные методом МСПД



R, R ₁ *	n	Брутто-формула	M	[M+H] ⁺		[M+Na] ⁺	
				m/z	I	m/z	I
++	0	C ₁₀ H ₁₀ O ₄ (ДМТ)	194	195	5,4	—	—
++	1	C ₂₂ H ₂₂ O ₈	414	415	89,5	437	7,2
++	2	C ₃₄ H ₃₄ O ₁₂	634	635	50,2	657	78,8
++	3	C ₄₆ H ₄₆ O ₁₆	854	855	26,9	877	59,1
++	4	C ₅₈ H ₅₈ O ₂₀	1074	1075	5,4	1097	41,2
++	5	C ₇₀ H ₇₀ O ₂₄	1294	1295	1,8	1317	32,2
+ -	0	C ₁₃ H ₁₆ O ₅	252	253	44,8	—	—
+ -	1	C ₂₅ H ₂₈ O ₉	472	473	100,0	495	41,2
+ -	2	C ₃₇ H ₄₀ O ₁₃	692	693	80,6	715	91,3
+ -	3	C ₄₉ H ₅₂ O ₁₇	912	913	17,9	935	17,9
+ -	4	C ₆₁ H ₆₄ O ₂₁	1132	1133	3,6	—	—
+ -	5	C ₇₃ H ₇₆ O ₂₅	1352	1353	1,8	—	—
--	0	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	310	311	32,2	—	—
--	1	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₀	530	531	48,3	553	28,6
--	2	C ₄₀ H ₄₆ O ₁₄	750	751	21,5	773	35,8
--	3	C ₅₂ H ₅₈ O ₁₈	970	971	5,4	—	—

* ++ — R=R₁=Me.
 + - — R=Me, R₁=HO(CH₂)₄.
 -- — R=R₁=HO(CH₂)₄.

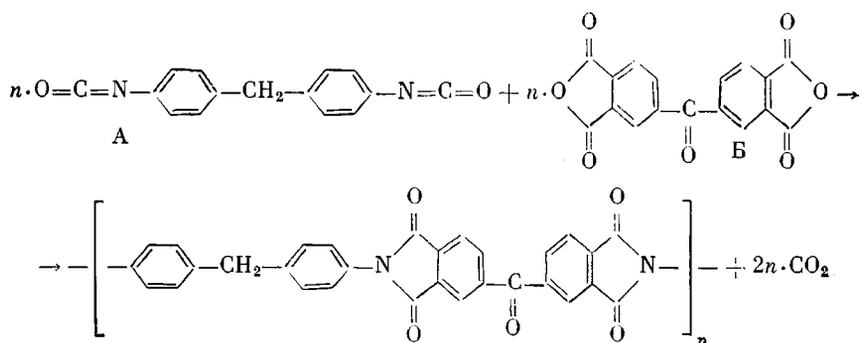
случае олигокарбоната, при взаимодействии ДМТ с БД можно ожидать образование олигомеров трех типов



В спектре полевой десорбции олигобутилентерефталата (табл. 2) присутствуют пики квазимолекулярных ионов $[M+H]^+$, которые составляют три гомологические серии с разностью 220 а.е.м. и отвечают трем типам олигомеров с $M=(194+n\cdot 220)$ ($++$), $(252+n\cdot 220)$ ($+ -$), $(310+n\cdot 220)$ ($--$). Это отнесение подтверждено смещением пиков квазимолекулярных ионов в спектре полевой десорбции на 22 а.е.м. в сторону высоких масс за счет образования кластерных ионов $[M+Na]^+$ при добавлении к раствору образца Na₂CO₃. Такое влияние добавок солей щелочных металлов на спектры полевой десорбции обсуждали в работах [5, 6].

Интересно отметить, что в спектрах полевой десорбции олигокарбоната и олигобутилентерефталата не были зафиксированы пики, отвечающие продуктам циклического строения, которые, как считают в работе [7], могут образоваться уже на стадии олигомеризации.

Олигоимид получен в расплаве мономеров А и Б по схеме



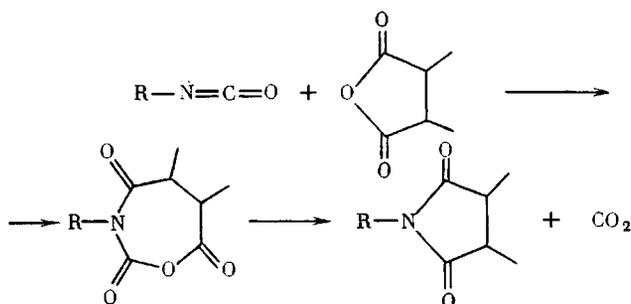
В масс-спектре полевой десорбции олигоимида (табл. 3) имеются пики молекулярных ионов мономеров А и Б и продуктов их взаимодействия, образование которых можно ожидать в соответствии со схемой. По функциональности концевых групп олигомеры также можно разделить на три типа (табл. 3).

Таблица 3

Основные компоненты олигоимида, идентифицированные по масс-спектрам полевой десорбции

R, R ₁	Соединение	M	M ⁺	
			m/z	I
++	A=M ₁	250	250	5,8
--	B=M ₂	322	322	42,7
+-	(A+B)=M ₃	528	528	100,0
++	(A+B+A)=M ₄	734	734	14,6
--	(B+A+B)=M ₅	806	806	4,9
+-	(B+A+B+A)=M ₆	1012	1012	3,9

Следует отметить, что в достаточно мягких условиях масс-спектрометрии с полевой десорбцией нам не удалось обнаружить в олигоимиде промежуточных соединений с семичленными циклами, несмотря на то, что, как принято считать, их образование имеет общий характер для синтеза олигоимидов [8]



Для исследованных типов олигомеров нами также установлены некоторые закономерности масс-спектрометрии полевой десорбции. Так, интенсивные пики квазимолекулярных ионов [M+H]⁺ наблюдаются только для олигобутилтерефталата, а в спектрах олигокарбоната и олигоимида они отсутствуют.

Общая закономерность для изученных олигомеров — образование кластерных ионов в различных сочетаниях: как с одним или двумя атомами Na, так и между молекулами компонентов.

Например, для олигокарбоната зафиксированы следующие кластерные ионы (m/z , [ион], I): 964, $[2M]^+$, 3,9; 1026/1028, $[M+M_1]^+$ ($M=482$, $M_1=544/546$), 1,3/0,4; 1088/1090, $[2M_1]^+$, 0,9/0,3.

В спектре олигобутилентерефталата наблюдаются пики кластерных ионов иных типов: $[M+Na]^+$ (табл. 2); 505, $[2M+H]^+$; 967, $[2M+Na]^+$; 1187, $[M_1+M_2+Na]^+$ ($M_1=472$, $M_2=692$); 1407, $[2M+Na]^+$; 1129, $[M_1+M_2+Na]^+$ ($M_1=414$, $M_2=692$); 1349, $[M_1+M_2+Na]^+$ ($M_1=472$, $M_2=854$); 1025, $[M_1+M_2+Na]^+$ ($M_1=472$, $M_2=530$).

Олигоимид при полевой десорбции также образует кластерные ионы: 368, $[M_2+2Na]^+$, 3,9; 574, $[M_3+2Na]^+$, 28,1; 780, $[M_4+2Na]^+$, 4,9 (табл. 3).

Таким образом, прямым анализом реакционных смесей методом масс-спектрометрии с полевой десорбцией впервые установлен состав еще для трех типов олигомеров — олигокарбоната, олигобутилентерефталата и олигоимида. В смесях идентифицированы остаточные мономеры — дифенилолпропан, диметилтерефталат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат и диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты и олигомерные продукты с ММ до 1500 а.е.м. Спектры полевой десорбции достаточно полно отражают состав реакционной смеси массы для исследованных олигомеров.

Синтез ПК, полибутилентерефталата и ПИ является двустадийным процессом. Можно предполагать, что на первой стадии протекает ряд последовательных и параллельных реакций, приводящих к образованию смеси олигомерных продуктов. Изучение химизма реакций олигомеризации необходимо для разработки математической модели процесса, облегчающей выбор оптимального режима синтеза и расчет параметров промышленных реакторов. В настоящей работе исследован образец олигокарбоната, полученный конденсацией дифенилолпропана с фосгеном в смеси водного раствора щелочи и метилхлорида. Образец олигобутилентерефталата синтезирован перэтерификацией диметилтерефталата 1,4-бутандиолом при 180° в расплаве. Олигоимид получен в расплаве мономеров до 40–50%-ной степени превращения функциональных групп в присутствии каталитических количеств воды.

Масс-спектры полевой десорбции получены на масс-спектрометре М80А с системой обработки данных М-003 («Хитачи», Япония) с комбинированным источником ионов (электронный удар — полевая ионизация — полевая десорбция). Использовали вольфрамовый эмиттер диаметром 10 мкм, активированный бензонитрилом. На эмиттер наносили микрошприцем менее 10 мкг образца олигомера, растворенного в хлороформе. Ток эмиттера изменяли от 0 до 50 мА со скоростью 5 мА/мин. Масс-спектры регистрировали при потенциале на эмиттере 6,2 кВ, ускоряющем напряжении 3 кВ, разрешении $M/\Delta M$ (10% перекрытия) 2000 и при температуре источника ионов 100°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романов А. К., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1482.
2. Тенников М. Б., Нефедов П. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 461.
3. Montaudo G. // Brit. Polymer J. 1986. V. 18. № 4. P. 231.
4. Lattimer R. P., Harris R. E., Schulten H.-R. // Pubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. № 3. P. 577.
5. Shiraishi H., Otsuki A., Fuwa K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 5. P. 1410.
6. Lehmann W. D. // Analyt. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 299.
7. East G. C., Girshab A. M. // Polymer. 1982. V. 23. № 3. P. 323.
8. Meyers R. A. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 10. P. 2757.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
8.X.1987