

Интересно отметить явление «обращения» зависимости адсорбционной способности ПК от состава органической фазы при увеличении основности водной фазы: в отсутствие NaOH увеличение содержания ХБ в растворителе ведет к росту g ПК, тогда как при концентрации NaOH > 0,2 вес. % имеет место обратное явление. Возможно, свертывание макромолекул в компактные клубки при ухудшении качества растворителя затрудняет ионизацию карбонатных групп и, следовательно, не благоприятствует переходу молекул ПК на границу раздела фаз. С увеличением концентрации NaOH в водной фазе от 0 до 1 вес. % значение $\Gamma_{\text{макс}}$ ПК увеличивается от 0 до $7 \cdot 10^{-10}$ кмоль/м² из растворов в МХ и от $3 \cdot 10^{-10}$ до $9 \cdot 10^{-10}$ кмоль/м² из растворов, содержащих 30 вес. % ХБ. Увеличение температуры от 293 до 303 К существенно не влияет на $\Gamma_{\text{макс}}$, тогда как константа адсорбции уменьшается в 1,4—1,7 раза.

В отличие от высокомолекулярных ПК олигомеры поверхностно-активны и в отсутствие щелочи на границе вода — МХ (рис. 2), что можно объяснить высокой полярностью функциональных групп. Введение NaOH в двухфазную систему позволяет повысить g всех трех олигомеров, а замена МХ на ХБ приводит к увеличению g в 1,5—2,0 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова О. В., Ерофеева С. В. Поликарбонаты. М., 1975. С. 286.
2. Смирнова О. В., Коровина Е. В., Фортунатов О. Г. // Пласт. массы. 1970. № 12. С. 9.
3. Фролов Ю. Г., Богородская М. А., Ким В., Матюжина О. С., Голланд А. Э. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 4. С. 723.
4. Фортунатов О. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. 207 с.
5. Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Ершов О. В., Прудскова Г. П., Павлова А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 276.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979. С. 568.
7. Heiss H. L. // Polymer Eng. and Sci. 1979. V. 19. № 9. P. 625.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
3.XII.1987

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИ(ДИФЕНИЛЕНФТАЛИДОВ) МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ¹³C

Султанова В. С., Халилов Л. М., Шитиков А. В.,
Золотухин М. Г., Панасенко А. А., Салазкин С. Н.,
Рафиков С. Р.

Спектроскопия ЯМР ¹³C — эффективный метод для установления строения ВМС [1—3]. Недавно этот метод был успешно применен при исследовании новых ароматических полимеров — полиариленфталидов, синтезированных реакцией электрофильного замещения [3]. Цель настоящей работы — исследование строения нитрозамещенных поли(дифениленфталидов), полученных нитрованием полимера различными нитрующими агентами.

Поли(нитродифениленфталиды) (ПНДФ) синтезированы нитрованием поли(дифениленфталида) (ПДФ) по методике, описанной в работе [4]. Нитрование было осуществлено добавлением нитрующего агента (KNO₃, 54—99,6%-ной HNO₃) к раствору ПДФ в серной кислоте, либо смешением полимера с 54—99,6%-ной HNO₃. Степень нитрования P_n строго регулировалась типом и количеством нитрующего агента, температурой и продолжительностью проведения реакции и составляет величину от 0,2 до 3,0 нитрогрупп на 1 моль звена полимера [4].

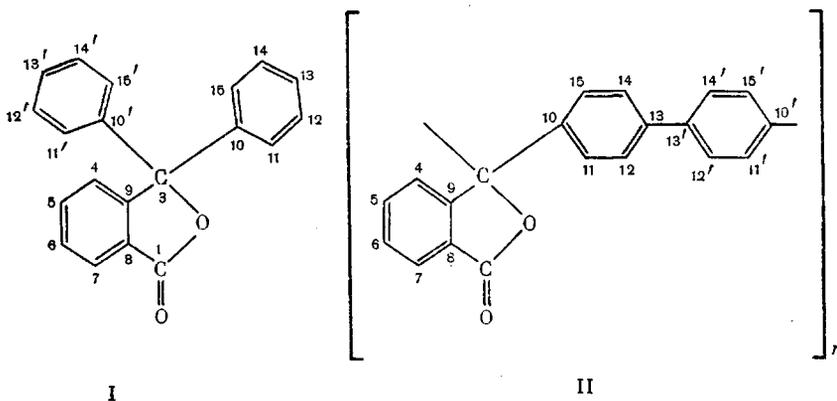
Хим. сдвиги ЯМР ^{13}C и мультиплетность сигналов ДФФ (I), ПДФ (II) и ПНДФ (III)

C	Хим. сдвиг δ^* , м.д.			
	I, CDCl_3 , 25°	II, ДМФА-d ₇ , 80°	III, ДМФА-d ₇ , 80°	III, DMCO-d_6 , 25°
C ₁	169,58с	169,39с	169,59с	165,77с
C ₃	91,54с	91,45с	89,82с	88,79с
C ₄	124,15д	125,33д	127,29д	126,41д
C ₅	134,12д	135,52д	131,01д	130,44д
C ₆	129,30д	130,69д	150,79с	149,75с
C ₇	125,86д	126,31д	122,20д	121,56д
C ₈	125,40с	125,79с	127,68с	126,41с
C ₉	151,81с	152,42с	154,97с	153,74с
C ₁₀ C _{10'}	140,78с	140,67с	141,52с	140,28с
C ₁₁ C _{11'}	128,38д	128,14д	133,10д	132,14д
C ₁₂ C _{12'}	127,00д	127,81д	133,30д	132,37д
C ₁₃ C _{13'}	128,44д	141,19с	134,53д	133,30д
C ₁₄ C _{14'}	127,00д	127,81д	148,24с	147,20с
C ₁₅ C _{15'}	128,38д	128,14д	123,77д	122,64д

* с — синглет, д — дублет.

Спектры ЯМР ^{13}C сняты на спектрометре «JEOL FX-90 Q» (22,5 МГц) в режимах моворезонанса, частичного подавления по протонам и селективной развязки от протонов. В качестве растворителя и источника сигнала дейтерия для стабилизации магнитного поля использовали CDCl_3 , DMCO-d_6 , ДМФА-d₇, внутренний стандарт — тетраметилсилан. Условия записи: 15–20%-ные растворы, длительность 45-градусных импульсов 8 мкс, задержка между импульсами 3–5 с, разрешение аналого-цифрового преобразователя 0,5 Гц.

Определение структуры ПНДФ проведено аналогично тому, как это описано в работе [3], по значениям хим. сдвигов и мультиплетности сигналов в спектре высокого разрешения, с использованием в качестве модельных соединений дифенилфталата (ДФФ, I) и ПДФ (II)



В спектре ДФФ (таблица) различие в интенсивности сигналов позволило легко идентифицировать два типа ароматических атомов углерода. Относительная интенсивность четырех сигналов фенильных радикалов в несколько раз выше интенсивности сигналов углеродных атомов фталидного фрагмента. Синглетный и дублетный сигналы удвоенной интенсивности при 140,78 и 128,44 м. д. относятся к C₁₀, C_{10'} и C₁₃ и C_{13'}-атомам соответственно. Самые интенсивные сигналы протонированных атомов при 128,38 и 127,0 м. д. принадлежат C₁₁, C_{11'}, C₁₅, C_{15'}, C₁₂, C_{12'}, C₁₄ и C_{14'}. Из сигналов атомов фталидного фрагмента в самом слабом поле при 169,58 м. д. проявляется сигнал карбонильного атома углерода лактонного

цикла. Отнесение сигнала атома C_9 при 151,86 м. д. основано на инкрементах хим. сдвигов [5] и сравнении со спектром фенолфталеина [6]. Кроме того, этот сигнал расщепляется в спектре высокого разрешения на уширенный триплет благодаря взаимодействию с *мета*-протонами при C_5 и C_7 [7].

Сигнал атома C_8 при 125,4 м. д. отнесен на основе аддитивного учета влияния карбоксильной группы [6]. В самом сильном поле (91,54 м. д.) резонирует четвертичный атом C_3 . Сигналы протонированных атомов углерода C_4 , C_5 , C_6 и C_7 , согласно [8], делятся на две группы. Сигналы при 134,12 и 129,30 м. д. проявляются в виде четкого дублета дублетов в спектре, снятом в режиме монорезонанса, тогда как сигналы при 125,86 и 124,15 м. д. в виде уширенного дублета дублетов. Поэтому первая группа принадлежит C_5 и C_6 , из которых сигнал при 134,12 м. д. соответствует C_5 , что согласуется со значениями хим. сдвигов, определенными для изобензофуранона [9]. Разница между близкими сигналами второй группы была определена с помощью селективного подавления протона при C_7 , который в спектре ЯМР 1H наблюдается в самом слабом поле.

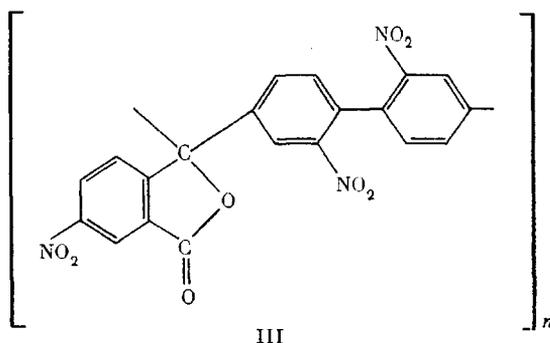
Сигналы атомов углерода фталидных фрагментов ПДФ и ДФФ хорошо совпадают, отличие наблюдается лишь для интенсивных сигналов дифениленовых фрагментов, возникающее из-за наличия *пара*-заместителей в ПДФ (таблица).

Спектры ЯМР ^{13}C нитрозамещенного ПДФ (III), содержащего по данным элементного анализа три нитрогруппы на элементарное звено, представлены в таблице. Использование эффекта замены растворителя позволило идентифицировать все 14 сигналов (6 дублетных и 8 синглетных) в спектре полимера. Совпадающие в ДМФА дублетные сигналы атомов C_{11} и C_{12} расщепляются в ДМСО, а совпадающие C_8 и C_{14} различаются в спектре, снятом в режиме с частичным подавлением по протонам. Сравнение спектров нитрованного и исходного ПДФ позволяет утверждать, что нитрованию подвергаются оба фрагмента элементарного звена (фталидный и дифениленовый). В спектре нитрованного полимера в слабом поле появляются сигналы при 150,79 и 148,24 м. д., причем интенсивность последнего сигнала вдвое выше первого. На основе спектра ПДФ по аддитивной схеме были рассчитаны хим. сдвиги сигналов ароматических углеродных атомов, по которым возможно замещение на NO_2 -группу.

Атом	C_4	C_5	C_6	C_7	$C_{11,15}$	$C_{12,14}$
δ , м. д. (расчет)	145,3	155,5	150,7	146,3	148,1	147,8

Сравнение расчетных и экспериментальных данных (таблица) показывает, что фталидные циклы подвергаются нитрованию в положении C_6 . Подтверждением этого являются сильнополюсные сдвиги сигналов C_5 и C_7 и слабополюсный сдвиг сигнала C_9 . Замещение в дифениленовых фрагментах макромолекулы происходит в *орто-орто'*-положения по отношению к связи фенил — фенил, поскольку расчет с использованием инкрементов двух нитрогрупп, определенных из 2, 2'-динитродифенила [10] приводит к хорошему соответствию с экспериментальными данными, что не наблюдается при расчете для *мета-мета'*-замещения. Кроме того, расчет угла θ° между бензольными кольцами в бифенильном фрагменте по методике, предложенной в работе [10], приводит к значениям, близким к ортогональным, что подтверждает вывод об *орто-орто'*-замещении NO_2 -групп (кл. 2, стр. 662).

Анализ спектров ЯМР ^{13}C ПДФ с $P_n < 3$ свидетельствует о наличии повторяющихся звеньев трех типов, два из которых отвечают уже известным II и III, а третий, по-видимому, является переходным от звеньев ПДФ (II) к тринитрозамещенным звеньям (III). При уменьшении содержания нитрогрупп в полимере до $P_n = 1$ характер спектра сохраняется, а интенсивность сигналов, отвечающих тринитрозамещенному ПДФ, снижается.



Таким образом, в неполностью пронитрованном полимере содержится набор структур с разной степенью замещения, что свидетельствует о низкой субстратной и высокой позиционной селективности реакции нитрования поли(дифениленфталата): реакции нитрования подвергаются одновременно как фталидные, так и дифениленовые ароматические фрагменты макромолекулы, но с высокой селективностью по положению замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булай А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Л., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е., Гальдер М. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1078.
2. Черников А. Я., Коршак В. В., Петров Г. Н., Яковлев М. М., Булай А. Х., Урман Я. Г., Котов Ю. И., Качевский О. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1378.
3. Zolotukhin M. G., Panasenko A. A., Sultanova V. S., Sedova E. A., Spirikhin L. V., Khalilov L. M., Salazkin S. N., Rafikov S. R. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. S. 1747.
4. Шугиков А. В., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Султанова В. С., Шакирова А. М. М., 1985. 22 с.— Деп. в ВИНТИ. 11.09.85, № 6632 // РЖХим. 1985. № 24. С. 476.
5. Ewing D. F. // Organ. Magn. Res. 1979. V. 12. № 9. P 499.
6. Berger S. // Tetrahedron. 1981. V. 37. № 8. P. 1607.
7. Pretsch E. P. D., Clerc T., Seibl J., Simon W. Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen. 1976. S. 235.
8. Gunter R., Schmickler H., Likeli G. // J. Magn. Res. 1973. V. 11. № 3. P. 344.
9. Hughes D. W., Holland H. L., Maclean D. B. // Canad. J. Chem. 1976. V. 54. № 14. P. 2252.
10. Roberts R. M. G. // Magn. Res. Chem. 1985. V. 23. P. 52.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
4.XII.1987

УДК 541.64:532.77

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА САЖЕНАПОЛНЕННЫХ РАСТВОРОВ ФТОРОПЛАСТА

Коган Е. Г., Покровская Н. Б., Долотова Н. Н.,
Акопова В. И., Куличихин В. Г.

Введение наполнителей в полимеры или их растворы осуществляется для изменения физико-механических, электрических и других свойств этих систем или полученных из них материалов. Степень наполнения лимитируется обычно способностью композиции к течению, поэтому реологическое поведение наполненных полимеров и их растворов представляет большой практический интерес. Определяющее влияние на реологические свойства таких систем оказывают процессы структурообразования. Как было показано в работах [1, 2], введение активного наполнителя приводит