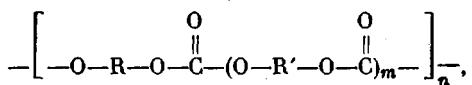


ры и элементный анализ ПСК, полученных на основе соединений I – VI, позволяет приписать им следующее строение:



где $R = -CH_2-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-CH_2-$; $-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-$
 $(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2(CH_3)_2-$
 

$R' =$  $-C(CH_3)_2-$ ;

$m = 0$ или 1 , $n = 3-16$.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что наиболее активным мономером среди I–III является III, а среди IV–VI – VI.

Поступила в редакцию
31 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Горлов, С. С. Мхитарян, В. Д. Шелудяков, Д. Я. Жинкин, Высокомолек. соед., Б18, 407, 1976.
2. В. Д. Шелудяков, С. С. Мхитарян, Е. Г. Горлов, Д. Я. Жинкин, Высокомолек. соед., А18, 1545, 1976.
3. Г. Д. Хатунцев, Кандидатская диссертация, ИНХС им. А. В. Топчиева, Москва, 1974.
4. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Л. Козликов, Ж. общ. химии, 43, 616, 1973.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Л. И. Комарова, В. А. Васнеев, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., А14, 2591, 1972.

УДК 541.64:532.77:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

Довбий Е. В., Ивлева М. М., Вассерман А. М.,
Калашник А. Т., Папков С. П.

Метод спинового зонда успешно применяется для исследования структуры и фазовых равновесий в растворах полимеров [1]. Определенную специфику фазовых превращений имеют растворы поли-*n*-бензамиды (ПБА), которые при достижении некоторой концентрации разделяются на две фазы – изотропную и анизотропную (жидкокристаллическую) [2]. В каждой из этих фаз в свою очередь может развиваться процесс кристаллизации, обусловливающий застудневание раствора. Это превращение происходит с достаточно высокой скоростью при повышенных температурах и значительно быстрее в анизотропной фазе [3, 4].

Основываясь на этих данных, указывающих на метастабильность растворов ПБА относительно кристаллизации, можно предполагать, что кристаллизация, вызывающая образование студней в растворах ПБА, возможна и в условиях обычных температур. При этом возможно ожидать, что она будет замедленной.

Исходя из этих соображений, было предпринято изучение растворов ПБА, хранящихся во времени при обычной температуре, с помощью метода спинового зонда. Результаты этого изучения представляют очевидный теоретический и практический интерес, поскольку они относятся, во-первых, к полимеру, являющемуся типичным представителем новых жесткоцепных высокомолекулярных соединений, используемых для получения

высокопрочных термостойких волокон, и, во-вторых,— к сложной и продолжающей оставаться актуальной проблеме студнеобразования в полимерных системах.

Объектами исследования служили растворы ПБА ($M \sim 30\,000$) в ДМАА с 3% LiCl следующих концентраций, (c): 2,1; 6,0; 9,9; 11,7%. Характеризуя объекты, следует указать на особенности фазового состояния растворов в зависимости от их концентрации. Для ПБА с указанной молекулярной массой в растворе ДМАА с 3% LiCl при концентрации порядка 6% возникают жидкие кристаллы, т. е. 6% — это критическая концентрация превращения изотропного раствора в двухфазную систему [2]. В интервале концентраций 9–10% изотропная фаза полностью исчезает, превращаясь в анизотропную (жидкокристаллическую) [4].

Растворы с введенным в процессе их приготовления стабильным радикалом-зондом — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксииперидин-1-оксилом — помещали в стеклянные ампулы с внутренним диаметром ~ 2 мм и запаивали. Концентрация радикала в образце составляла $\sim 10^{17}$ спин/см³. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре типа «Рубин» (частота модуляции 100 кГц) при комнатной температуре. Времена корреляции вращения радикала τ рассчитывали аналогично [1]. Анализ «сложных» спектров, являющихся суперпозицией спектров радикалов с разными временами корреляции, проводили при помощи атласа [5].

При хранении запаянных ампул с образцами при комнатной температуре для растворов с концентрацией ПБА 6,0; 9,9 и 11,7% наблюдалось студнеобразование, т. е. растворы теряли текучесть и становились пастообразными.

Значения времени корреляции радикала-зонда в растворах ПБА в ДМАА с 3% LiCl

c, вес. %	Время хранения растворов, сутки			
	0	100	130	170
$\tau \cdot 10^{10}$, сек				
2,1	0,6	0,6	0,6	0,6
6,0	0,6	2,8	4,7	8,0
9,9 *	1,0	8,5	$\tau_1 = 10$; (0,5:0,5)	$\tau_2 = 200$; (0,3:0,7)
11,7 *	1,1	8,5	$\tau_1 = 10$; (0,5:0,5)	$\tau_2 = 200$; (0,3:0,7)

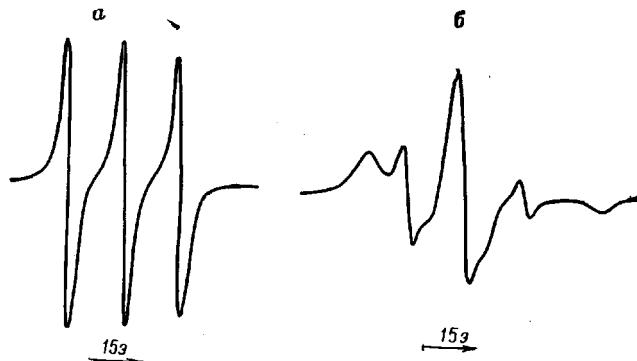
* Для растворов с концентрацией 9,9 и 11,7% при времени хранения 130 суток и больше наблюдается суперпозиция спектров радикалов; в скобках указано относительное количество радикалов с временем корреляции τ_1 и τ_2 .

Значения времени корреляции вращения радикала-зонда в исследуемых растворах ПБА, хранившихся разное время при комнатной температуре, приведены в таблице, примеры некоторых спектров ЭПР даны на рисунке.

Из таблицы следует, что в жидкокристаллических растворах с концентрацией 11,7 и 9,9% отчетливо фиксируются изменения, происходящие во времени — сначала увеличивается время корреляции радикала-зонда, а затем наблюдается суперпозиция спектров, показывающая, что в системе имеются участки, резко отличающиеся по молекулярной подвижности. В обоих растворах относительное количество радикалов с большим временем корреляции возрастает с увеличением времени хранения растворов.

Как уже упоминалось, согласно [3, 4], студнеобразование в растворах ПБА в ДМАА при повышенных температурах обусловлено кристаллизацией, происходящей преимущественно в анизотропной (жидкокристаллической) фазе. В соответствии с этим можно предположить, что обнаруженная методом спинового зонда в застудневших растворах (c=11,7 и 9,9%) фаза с резко пониженной молекулярной подвижностью обусловлена кристаллизацией. Данный вывод согласуется с результатами наблюдения

за частично анизотропным (6%) и полностью изотропным (2,1%) растворами. В случае частично анизотропного раствора происходит увеличение времени корреляции радикала-зонда, однако суперпозиции спектров не обнаруживается вследствие, вероятно, низкого, хотя и достаточного для застудневания, содержания анизотропной и соответственно кристаллизующейся фазы. Для полностью изотропного раствора значение времени корреляции радикала-зонда в течение всего времени эксперимента оставалось неизменным.



Спектры ЭПР радикала-зонда в свежеприготовленном 11,7%-ном растворе ПБА в ДМАА с 3% LiCl (а) и после хранения раствора в течение 170 суток (б)

Если принять, что процесс кристаллизации не приводит к перераспределению радикала, т. е. что радикал равномерно распределен в системе, то относительное количество радикалов характеризует относительное содержание каждой из фаз. Однако возможно и неравномерное распределение радикалов в системе [6]. С учетом этого сопоставление количеств радикалов, отличающихся временами корреляции, дает значение нижней границы содержания кристаллической фазы. При такой оценке ($c=11,7$ и 9,9%) растворов после 170 дней хранения относительное содержание кристаллической фазы составляет не менее 70% (таблица). При изучении методом спинового зонда* 12% студня ПБА, хранившегося в течение 3 лет, наблюдается такая же, как и в случае исследуемых растворов с $c=11,7$ и 9,9%, суперпозиция спектров, что свидетельствует об аналогичной структурной неоднородности этого студня.

Таким образом, результаты данной работы показывают, что студнеобразование в растворах ПБА в ДМАА с 3% LiCl сопровождается уменьшением молекулярной подвижности вследствие формирования новой, по-видимому, кристаллической фазы, относительное содержание которой достигает достаточно большой величины.

Авторы выражают благодарность А. В. Волохиной и В. Д. Калмыковой за предоставленный для исследования поли-*n*-бензамид.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
искусственного волокна
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
3 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 31; Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б18, 326, 1976.
2. С. П. Панков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б15, 757, 1973.

* Радикалы-зонды в этом случае вводили из паров при 60°.

3. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б17, 190, 1975.
4. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б18, 830, 1976.
5. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов, «Наука», 1977.
6. Е. М. Миль, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2211.

УДК 541.64:543:422.23

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГЛУБИНЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

Прокопьев В. П., Чистяков В. А., Шикуц С. Б.,
Миннабутдинов А. С., Ермошкин А. С.

Эпоксидные олигомеры находят широкое применение в качестве связующих в наполненных полимерных композициях. Однако сложность состава последних значительно ограничивает возможность применения широко распространенных физико-химических методов для исследования процессов отверждения и измерения глубины превращения эпоксидных олигомеров в данных композициях. Ранее нами [1, 2], а также в работах [3] была показана возможность применения для исследования процесса отверждения эпоксидных олигомеров импульсного метода ЯМР.

Измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 проводили на когерентном ЯМР-релаксометре. Частота передатчика 40 $MГц$. Длительность 90°-ного импульса 3 $\mu\text{сек}$, время восстановления приемника не более 3 $\mu\text{сек}$. Короткие времена спин-спиновой релаксации измеряли по спаду сигнала свободной индукции, длинные – методом Карра-Парселя. При получении композиций эпоксидный олигомер ЭД-20 предварительно отверждали в комнатных условиях в течение суток химически чистым N,N' -диаминодифенилметаном (ДФМ). Содержание отвердителя соответствовало стехиометрическому (25 вес. ч. ДФМ на 100 вес. ч. ЭД-20). Затем полученный форполимер растворяли в смеси ацетон+вода и тщательно перемешивали с предварительно высушенной под вакуумом при 120° в течение 5 час. целлюлозой (соотношение целлюлоза – олигомер ЭД-20 составляло 100 : 18). В дальнейшем после предварительного удаления растворителя путем фильтрования композиции сушили при 40° до постоянного веса в течение 5 час. под вакуумом при давлении 10^{-1} тор. Отверждение образцов проводили при 110° в стеклянных пробирках. Термостатирование осуществляли в измерительной ячейке релаксометра с точностью $\pm 1^\circ$.

При измерениях T_2 в процессе получения форполимера обнаруживаются два времени релаксации T_{2a} и T_{2b} . Изменение этих величин во времени при 20° показано на рис. 1. Как видно из полученных данных, в первые три часа происходит резкое уменьшение времен релаксации. После 10 час. экспериментальное разделение времен релаксации становится невозможным. Дальнейшее отверждение приводит к образованию стеклообразного хрупкого форполимера с величиной T_2 12 $\mu\text{сек}$. Полученный форполимер легко растворяется в ацетоне, что свидетельствует об образовании только линейного полимера и практически полном отсутствии спирального.

При дополнительном отверждении композиции форполимер – целлюлоза при 110° происходит быстрое уменьшение T_2 , величину которого оценивали по уменьшению сигнала поперечной намагниченности в e раз. Изменение его во времени показано на рис. 2 (кривая 2). Измерение T_2 проводили после достижения температурного режима в образце, длительность которого составляет 5 мин. Полученные результаты показывают, что реакция отверждения полностью завершается через 12 мин. от начала термостатирования. Глубина превращения отверженной композиции, оп-