

УДК 541.64:543.422.23

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ГРАФОВ
И ЯМР ^{13}C -СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
КОНФИГУРАЦИОННОЙ СТАТИСТИКИ
МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ**

Королев С. В., Алексеева С. Г., Кучанов С. И.,
Слоним И. Я., Матвелашили Г. С., Слинько М. Г.

Разработанный ранее общий подход к описанию молекулярной структуры разветвленных полимеров, основанный на применении методов теории графов, использован для обработки спектроскопических данных ЯМР ^{13}C продуктов поликонденсации мочевины и формальдегида. Получена дополнительная по сравнению с известной ранее информация об их микроструктуре и на ее основе сформулирована статистическая модель, позволяющая рассчитывать практически важные характеристики образующихся смол.

Интенсивное развитие за последние годы метода ЯМР-спектроскопии позволяет в настоящее время определять содержание различных молекулярных фрагментов не только в линейных, но и в разветвленных полимерах [1]. Известно, что вероятности различных последовательностей мономерных звеньев линейных сополимеров не являются независимыми [1–3]. Благодаря наличию уравнений, связывающих эти вероятности, имеется возможность определить содержание последовательностей, сигнал ЯМР которых выделить не удается. Недавно подобный подход был обобщен на трехмерные полимеры [4, 5]. Вместо линейных последовательностей для описания микроструктуры разветвленных макромолекул предложено использовать фрагменты молекулы, состоящие из k мономерных звеньев с учетом их соединения между собой. Такие фрагменты получили название k -ад (при $k=1$ – это монады, при $k=2$ – диады, и т. д.). С помощью методов теории графов были выведены [4, 5] линейные соотношения, связывающие концентрации различных k -ад. Они носят стехиометрический характер и не зависят от механизма и условий протекания реакций роста макромолекул. В первой части настоящей работы указанные соотношения использованы для получения новых данных о микроструктуре мочевино-формальдегидных смол (МФС).

С увеличением числа k мономерных звеньев в последовательностях информации о конфигурационной статистике полимера становится все более детальной, и полное ее описание подразумевает наличие алгоритма расчета содержания k -ад произвольного размера. В случае линейных сополимеров такой расчет осуществляется обычно с помощью математического аппарата цепей Маркова [6]. Подобная цепь может быть первого, второго и т. д. порядка в зависимости от предположений о механизме роста макромолекулы (концевая модель, предконцевая и т. д.). В некоторых системах могут образовываться сополимеры с немарковской статистикой распределения звеньев в макромолекулах. Тем не менее даже такие немарковские сополимеры допускают приближенное описание с помощью цепей Маркова, причем степень приближения возрастает с увеличением порядка цепи Маркова [7].

Аналогом цепей Маркова в случае трехмерных полимеров являются случайные ветвящиеся процессы [8]. Они позволяют стандартным образом рассчитать как ММР полимера [9], так и параметры его микрострук-

туры, в том числе содержание k -ад любого размера [10]. Во второй части настоящей работы проводится анализ применимости различных вариантов ветвящегося процесса для описания молекулярной структуры МФС и выбирается тот из них, который дает отклонения от опытных данных в пределах ошибки измерения.

Микроструктура МФС. Топологию молекул полимера или их фрагментов удобно изображать при помощи молекулярных графов, близких по смыслу к структурным формулам [9]. При этом мономерным звеньям и функциональным группам ставятся в соответствие вершины графа, а химическим связям между ними — ребра. При наличии нескольких химически различных типов групп, звеньев и (или) связей отвечающие им элементы графа необходимо различать с помощью раскрашивания или приятия этим элементам на рисунке особой формы. Например, гидроксиль-

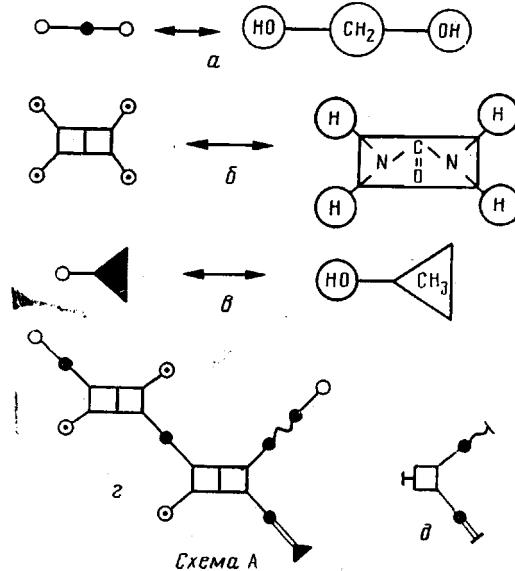


Схема А

ные группы метиленгликоля, который образуется в водном растворе из формальдегида, изобразим светлыми кружками, а его мономерное звено CH_2 — темным (схема А, фрагмент а). Атомы водорода для отличия их от гидроксильных групп пометим на рисунке точкой, а мономерное звено мочевины изобразим в виде прямоугольника, разделенного на квадраты в соответствии с расположением аминогрупп (схема А, фрагмент б). Помимо основных мономеров (мочевины и метиленгликоля) промышленные реакционные системы содержат метanol, попадающий в реактор вместе с техническим формалином. Его будем изображать в виде треугольника, соединенного с белой вершиной (схема А, фрагмент в). Аналогичным образом представляются продукты сополиконденсации (схема А, г) и их фрагменты (схема А, д).

В системе, образующейся в результате реакций конденсации, имеются химические связи между остатками мочевины и формальдегида, формальдегида и формальдегида, а также формальдегида и метанола. Как показывает анализ структуры МФС [11, 12], оксигруппы метанола с аминогруппами не взаимодействуют. При изображении фрагментов молекул эфирные связи между двумя остатками формальдегида в отличие от остальных связей будем изображать волнистыми линиями, а между формальдегидом и метанолом — двойной (схема А, г). «Разорванную» химическую связь, ведущую к неизображеному на рисунке звену, будем помечать насечкой на ребре графа. Такие ребра называются «внешними» в отличие от «внутренних», соединяющих два изображенных на схеме звена.

Выбранный нами способ представления звена мочевины в виде разбитого на две части прямоугольника позволяет изобразить одну аминогруппу, отделенную насечкой от другой аминогруппы того же звена мо-

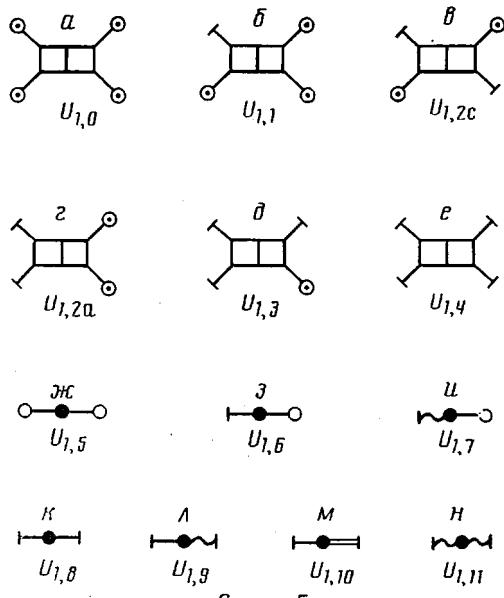


Схема Б

чевины (схема А, ∂). Необходимость такого элемента объясняется тем, что некоторые фрагменты, содержание которых определяется по спектрам ЯМР ^{13}C , содержат лишь одну из аминогрупп мочевины.

После установления соответствия между графическими элементами и молекулярными фрагментами не составляет труда изобразить любую последовательность мономерных звеньев или часть ее, если одно или несколько звеньев мочевины представлены только своими «половинками» — аминогруппами (схема А и Б). Следует обратить внимание на существование двух различных монад мочевины с двумя внешними ребрами: симметричной (схема Б, e) и асимметричной (схема Б, g).

В спектрах ЯМР ^{13}C промышленных смол наблюдается серия сигналов, соответствующих различным молекулярным фрагментам. Большое число последних приводит к тому, что часть пиков до настоящего времени отнести не удалось [11, 12]. Некоторые другие сигналы имеют слишком малую интенсивность либо сильно перекрываются, что делает ненадежной получаемую из них информацию [11, 12]. Наиболее достоверными (с точностью от 5 до 10%) являются данные о содержании фрагментов, изображенных на схеме В [11, 12]. Их структурные формулы следующие: $-\text{NHCH}_2\text{NH}-$ (I), $-\text{NHCH}_2\text{N}(\text{CH}_2)-$ (II), $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)-$ (III), $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ (IV), $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2-$ (V), $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ (VI), $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$ (VII), $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (VIII), $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (IX), HOCH_2OH (X), $\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ (XI), $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2-$ (XII), $>\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}\cdot$ (XIII), HOCH_3 (XIV), $>\text{NCH}_2\text{OCH}_3$ (XV), H_2NCONH_2 (XVI), $-\text{NHCONH}_2\cdot$ (XVII).

Первые тринадцать из этих структур соответствуют сигналам атома углерода группы CH_2 метиленгликоля, XIV и XV — группам CH_3 метанола, а последние — группам CO мочевины. Как видно из схемы В, монады формальдегида различимы с некоторой добавочной информацией об их окружении, в то время как из шести монад мочевины (схема Б, фрагменты a — e) доступны для экспериментального определения только две.

Тем не менее определить долю любой монады мочевины можно, если воспользоваться стехиометрическими соотношениями, выведенными для произвольных последовательностей мономерных звеньев в работах [4, 5]. С этой целью рассмотрим два типа 0-ад (нуль-ад), представляющих собой связи между остатками мочевины и формальдегида. Одна из них, обозначения как $(U_{0,1})$, соединяет метиленовую группу со вторичным азотом $N_{\text{втор}}$ (принадлежащим второй аминогруппе). Такой фрагмент представляется химической формулой $-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)-$, и его содержание

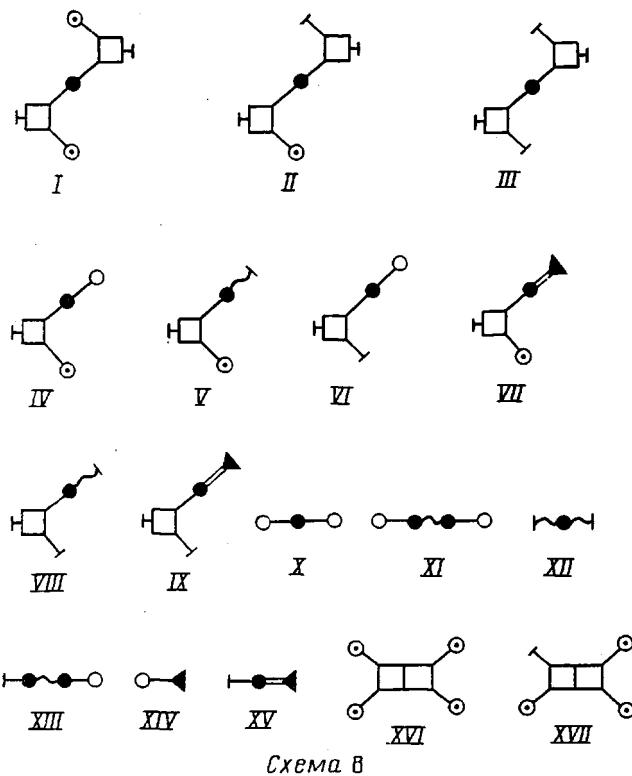


Схема В

можно вычислить исходя из спектров групп CH_2

$$c(U_{0,1}) = 2c_I + c_{II} + c_{IV} + c_V + c_{VII} \quad (1)$$

Здесь через $c(U_{0,1})$, c_I , c_{II} , ... обозначены концентрации 0-ады ($U_{0,1}$) и соответствующих фрагментов схемы В. Аналогично вычисляется концентрация второй 0-ады ($U_{0,2}$), которая отвечает связи между остатком формальдегида и третичным азотом $N_{\text{трет}}$

$$c(U_{0,2}) = c_{II} + 2c_{III} + c_{VII} + c_{VIII} + c_{IX} \quad (2)$$

Чтобы определить неизвестные доли монад мочевины, следует составить подобные соотношения между содержанием 0-ад и различных монад ($U_{1,i}$)

$$c(U_{0,1}) = c(U_{1,1}) + 2c(U_{1,2c}) + c(U_{1,3}) \quad (3)$$

$$c(U_{0,2}) = 2c(U_{1,2a}) + 2c(U_{1,3}) + 4c(U_{1,4}), \quad (4)$$

где ($U_{1,i}$) обозначает i -замещенную мочевину, а индексы c и a различают симметричную и асимметричную монады. Эти два стехиометрических равенства могут быть дополнены третьим, выражающим очевидное условие нормировки величин c ($U_{1,i}$)

$$c(U_{1,0}) + c(U_{1,1}) + c(U_{1,2c}) + c(U_{1,2a}) + c(U_{1,3}) + c(U_{1,4}) = c_m \quad (5)$$

с общей концентрацией c_m звеньев мочевины в правой части.

Непосредственно из спектров ЯМР ^{13}C карбонильной группы удается найти, как уже отмечалось, лишь концентрации $c(U_{1,0})$ и $c(U_{1,1})$ (схема В, структуры XVI и XVII). Исследование модельных систем [11] позволяет считать образование тетразамещенной мочевины в смолах настолько маловероятным, что ее содержанием $c(U_{1,4})$ можно пренебречь. Для определения оставшихся трех неизвестных концентраций монад $c(U_{1,2c})$, $c(U_{1,2a})$ и $c(U_{1,3})$ достаточно трех уравнений (3)–(5). Их решение с учетом ра-

венств (1) и (2) имеет вид

$$\begin{aligned} c(U_{1,2c}) &= c_m - c_{xvi} - c_{xvii} - [c_{ii} + 2c_{iii} + c_{vi} + c_{viii} + c_{ix}] / 2 \\ c(U_{1,2a}) &= 2c_m - 2c_{xvi} - c_{xvii} - [4c_i + 3c_{ii} + 2c_{iii} + \\ &\quad + 2c_{iv} + 2c_v + c_{vi} + 2c_{vii} + c_{viii} + c_{ix}] / 2 \\ c(U_{1,s}) &= 2c_{xvi} + c_{xviii} - 2c_m + 2(c_i + c_{ii} + c_{iii}) + c_{iv} + c_v + c_{vi} + c_{vii} + c_{viii} + c_{ix} \end{aligned} \quad (6)$$

Соотношения (6) для определения содержания монад мочевины ранее [11, 12] не использовались. Они помогают более полно установить струк-

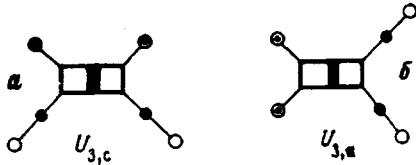


Схема Г

туры промышленных МФС исходя из результатов их анализа методом ЯМР ^{13}C . Кроме того, эти равенства могут быть использованы в целях отнесения сигналов дизамещенных мочевин.

Было рассчитано отношение $O_1 = c(U_{1,2c})/c(U_{1,2a})$ концентраций симметрично и асимметрично дизамещенных мочевин. Исследовали смолы как приготовленные в лабораторных условиях, так и полученные на промышленных реакторах при различных способах проведения конденсации и соотношениях исходных мономеров. Среднее значение величины O_1 заметно отличается от наблюдавшейся ранее в модельных системах [13]

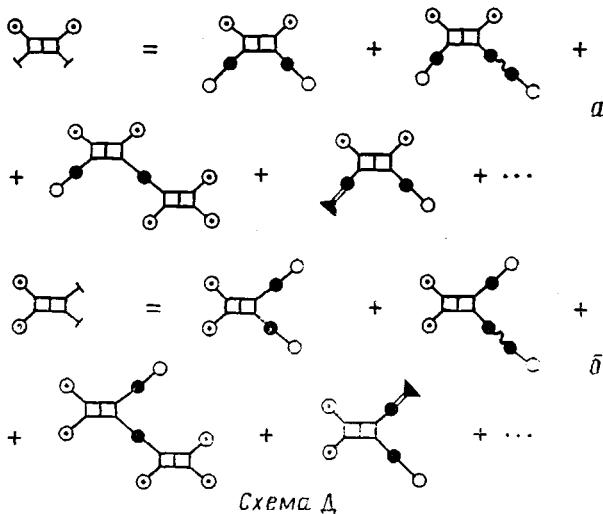


Схема Д

величины, равной ~ 10 , которая получена также при обработке других экспериментальных данных [14]. Это расхождение объясняется следующим образом.

Из свойств симметрии следует, что в рамках предположения Флори о неизменной реакционной способности функциональных групп концентрация симметричной диметилмочевины (схема Г, тример а) должна быть вдвое больше, чем асимметричной (схема Г, тример б). Взаимодействие близко расположенных заместителей аминогрупп уменьшает концентрацию последней из них по сравнению с первой еще в 5 раз [14]. Их общее отношение, обозначенное через O_2 , оказывается равным 10.

Однако в концентрацию монад ($U_{1,2c}$) и ($U_{1,2a}$) дают вклад не только тримеры, изображенные на схеме Г, но и их производные большого размера (схема Д, а, б). Возможное влияние производных на результаты измерения уже отмечалось авторами работы [13], однако в исследованных ранее модельных системах это влияние было пренебрежимо мало.

В смолах же первые слагаемые изображенных на схеме Δ , a , b сумм соизмеримы по величине с остальными. В рамках модели, подробно обсуждаемой в следующем разделе, были рассчитаны отношения O_1 и отношения симметричной и асимметричной диметиломочевин O_2 для ряда образцов. Результаты этого расчета приведены ниже для восьми образцов.

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	Среднее
O_1	3,3	8,3	5,0	3,7	4,9	3,3	4,7	2,9	4,26
O_2	8,0	21,6	9,7	6,0	13,5	26,0	14,4	4,5	9,26

Почти для всех образцов O_2 увеличивается по сравнению с O_1 , а среднее по 33 образцам значение O_2 оказывается равным 9,26, что с точностью до ошибки эксперимента совпадает с ожидаемым значением.

Обращает на себя внимание большой разброс величин O_1 и O_2 . Он вызван переносом ошибки, происходящим при вычислении определенной функции от нескольких измеряемых величин [15]. Например, при расчете по формуле (6) концентрация $c(U_{1,2a})$ из-за ее малости сравнима по величине со своей дисперсией. В связи с этим рассчитанные величины O_1 и O_2 могут сильно отличаться от своих реальных значений, и достаточно достоверными можно считать лишь их средние значения, определенные для большого набора (в нашем случае — 33) образцов.

Использование выведенных в работах [4, 5] общих соотношений позволяет просто определить содержание многих других фрагментов, из ко-

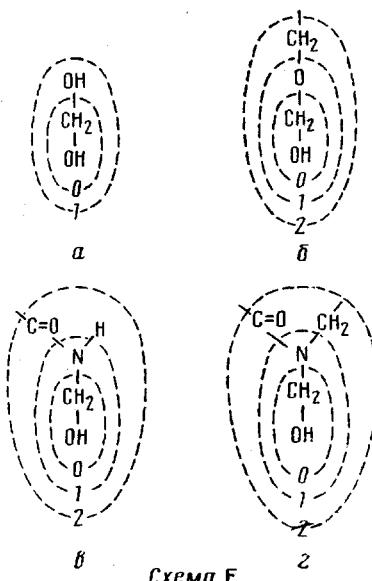


Схема Е

торых составлены изображенные на схеме В структуры [16]. Большинство из них очевидны и были использованы ранее [12]. С увеличением разрешающей способности используемых приборов, а также при переходе на другие резонирующие ядра (например ^{15}N в случае МФС) следует ожидать существенного увеличения количества различаемых фрагментов. Единообразно получить полный набор стехиометрических соотношений между их концентрациями для изучения структуры полимера и отнесения сигналов ЯМР позволяют общие формулы, выведенные в работах [4, 5].

Выбор модели для расчета конфигурационной статистики МФС. В настоящее время известно несколько вариантов ветвящихся процессов, с помощью которых можно вычислять любые необходимые характеристики конфигурационной статистики разветвленных полимеров [9], например их средневесовую степень полимеризации, определяющую близость системы к точке гелеобразования. Все эти варианты можно расположить в иерархическую последовательность, как это указано в начале статьи. Положение процесса в такой последовательности определяется модельным

предположением об эффекте замещения [9, 14] функциональных групп.

Вокруг каждой группы можно построить набор сфер, включающих в себя окружение, соответствующее тому или иному порядку n эффекта замещения (схемы Е, Ж). Сфера идеальной поликонденсации [9] ($n=0$) включает только не меняющиеся в ходе реакции фрагменты мономеров и поэтому одинаковы для всех однотипных функциональных групп. Сфера первого порядка гидроксильной группы различаются в зависимости от того, осталась ли вторая гидроксильная группа метиленгликоля непрореагировавшей (схема Е, а), или же она образовала связь с остатком формальдегида (схема Е, б) или мочевины (схема Е, в). Наконец, сферы второго порядка дополнительно несут информацию о замещении атома водорода аминогруппы, соседней с формальдегидным звеном (схема Е, г). Аналогично строятся сферы эффектов замещения атома водорода мочевины, выступающей в роли функциональной группы (схема Ж).

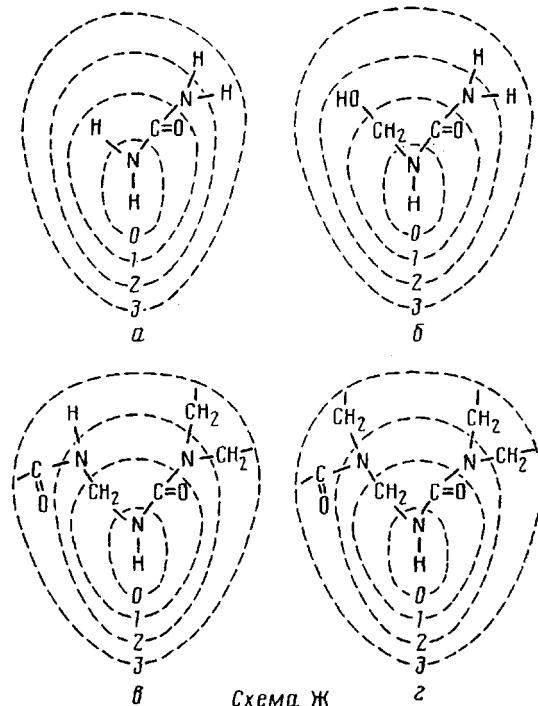
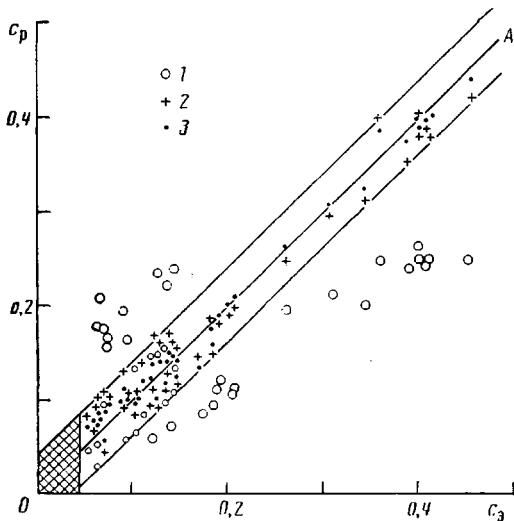


Схема Ж

тировавшей (схема Е, а), или же она образовала связь с остатком формальдегида (схема Е, б) или мочевины (схема Е, в). Наконец, сферы второго порядка дополнитель но несут информацию о замещении атома водорода аминогруппы, соседней с формальдегидным звеном (схема Е, г). Аналогично строятся сферы эффектов замещения атома водорода мочевины, выступающей в роли функциональной группы (схема Ж).

С целью проверки адекватности различных моделей эффекта замещения использовали результаты измерения [12] методом ЯМР ^{13}C содержания различных молекулярных фрагментов, изображенных на схеме В. Для определения вероятностных параметров ветвящегося процесса, соответствующего определенной модели эффекта замещения, использовали часть этих данных. Далее с помощью изложенного в работе [10] алгоритма рассчитывали содержание всех остальных фрагментов и сравнивали его с экспериментальными значениями. Наглядно результаты можно отобразить на диаграмме следующим способом. По оси абсцисс откладывается экспериментальное значение концентрации c_v ($v=I, II \dots XIII$), а ордината точки вычисляется в рамках той или иной модели (рисунок). При идеальном соответствии теории и эксперимента все точки должны лежать на биссектрисе OA. Две другие параллельные линии на рисунке ограничивают коридор ошибок эксперимента. На рисунке не нанесены точки, соответствующие малым концентрациям $c_v \leq 0,05$, поскольку все они очень густо лежат в пределах ошибок измерения.

Диаграмма рисунка свидетельствует о полной непригодности модели, предлагающей независимость функциональных групп (сфера влияния $n=0$). Значительно ближе к экспериментальным значениям лежат результаты расчетов в рамках модели, учитывающей влияние групп внутри



Диаграмма, представляющая соотношение между рассчитанными c_p и экспериментально измеренными c_s концентрациями изображенных на схеме В молекулярных фрагментов. Использованные модели учитывают зависимость функциональных групп в сфере порядка $n=0$ (1), $n=1$ (2) и $n=2$ (3). Концентрации отнесены к одному звену формальдегида

сферы первого порядка. При переходе к сфере порядка $n=2$ улучшение менее выражено. Однако подавляющее большинство точек при этом лежат в пределах ошибок измерения. Остающееся расхождение связано исключительно с метиленовыми мостиками (схема В, фрагменты II). Его можно ликвидировать, если учесть различие в реакционной способности атома водорода при азоте, соединенном метиленовым мостиком со вторичной (схема Ж, в) или третичной (схема Ж, г) аминогруппой. В рамках такой модели точки, отвечающие фрагментам I—III (схема В), лягут в точности на биссектрису OA, а все остальные точки не сдвинутся по сравнению с моделью сферы второго порядка.

Независимо от результатов проведенной выше проверки сравнение рассчитанных концентраций свободной и монозамещенной мочевины с их экспериментальными значениями свидетельствует о непригодности модели, предполагающей независимость аминогруппы, принадлежащих одному и тому же звену мочевины. Таким образом, наименее сложная модель, пригодная для описания конфигурационной статистики МФС, должна учитывать влияние на реакционную способность группы окружения, лежащего внутри сферы второго порядка для гидроксильной группы и третьего порядка — для атома водорода. Математический аппарат, отвечающий такой модели, подробно описан в работе [16].

Выводы о взаимном влиянии функциональных групп согласуются с известными экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

- Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М., 1982. 240 с.
- Frish H. L., Mallows C. L., Bovey F. A. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 5. P. 1565.
- Ito K., Yamashita Y. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 6. P. 2165.
- Kuchanov S. I., Korolev S. V., Slin'ko M. G. // Polymer J. 1983. V. 15. № 11. P. 775.
- Кучанов С. И., Королев С. В., Слинько М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 263.
- Markov Chains and Monte Carlo Calculation in Polymer Science/Ed. by Lowry G. G. N. Y., 1970. 329 p.
- Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 256 с.
- Харрис Т. Теория ветвящихся случайных процессов. М., 1966. 356 с.
- Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 368 с.
- Korolev S. V., Kuchanov S. I., Slin'ko M. G. // Polymer J. 1983. V. 15. № 11. P. 785.

11. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 776.
12. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я., Гурман И. М., Смирнова Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2286.
13. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1477.
14. Gebregiorgis T., Gordon M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. P. 359.
15. Худсон Д. Статистика для физиков. М., 1970. 296 с.
16. Королев С. В., Кучанов С. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2387.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30.V.1986

**APPLICATION OF THE GRAPH THEORY AND ^{13}C NMR SPECTROSCOPY
TO DESCRIBE THE CONFIGURATIONAL STATISTICS
OF UREA-FORMALDEHYDE RESINS**

Korolev S. V., Alekseeva S. G., Kuchanov S. I., Slonim I. Ya.,
Matvelashvili G. S., Slin'ko M. G.

S u m m a r y

The general approach to description of the molecular structure of branched polymers based on the graph theory and worked out earlier is used for treatment of spectroscopic data of ^{13}C NMR for products of polycondensation of urea and formaldehyde. The new information on their microstructure has been obtained. The statistic model is proposed permitting to calculate the practically important characteristics of formed resins.