3. *Мадорская Л. Я., Паверман Н. Г., Отрадина Г. А., Дикерман Д. Н., Макеенко Т. Г., Логинова Н. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2145.
4. *Мадорская Л. Я., Самойлов В. М., Агапитов А. П., Будтов В. П., Отрадина Г. А., Макеенко Т. Г., Харчева Е. Ю., Логинова Н. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2577.
5. *Стевенс Х.* Пат. 3640985 США // РЖХим. 1972. 24С364.
6. *Отрадина Г. А., Будтов В. П., Домничева Н. А., Веселовская Л. Н., Малкевич С. Г., Макеенко Т. Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 572.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию 09.11.88

УДК 541.64 : 539.2

Э. Ф. Губанов, Г. Е. Вершинина, Э. А. Бельская, Р. Р. Шагидуллин, Л. Х. Ашрафуллина, Б. М. Зуев

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА ЧЕТНОСТИ В СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

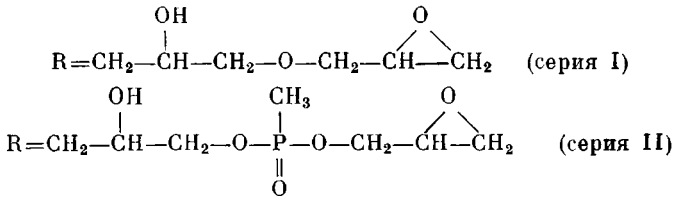
Обнаружено проявление фактора четности в ряде физико-химических и оптико-механических свойств сшитых полимеров, содержащих в межузловой цепи алифатический фрагмент с различным числом метиленовых групп. Отмеченные различия в свойствах и структуре полимерных сеток связаны с особенностями образования внутримолекулярных водородных связей, присущих олигомерам с четным либо нечетным числом метиленовых групп.

При изучении физико-химических свойств сшитых полимеров, содержащих алифатический участок в межузловых цепях, было обнаружено, что значения некоторых параметров сетки соединений с четным и нечетным числом метиленовых групп различаются. Причины различия этих параметров, обусловленные четностью или нечетностью метиленовых групп в цепи полимера, недостаточно понятны [1].

В настоящей работе эта проблема обсуждается на примере сетчатых полимеров, межузловые цепи которых представляют собой олигомеры типа

$$R{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_n{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R \qquad (n = 2{-}8),$$

Здесь



(серия I)

(серия II)

При формировании сетки модельных полимеров диэпоксиды серий I и II, полученные по методике [2], отверждали эквимольным количеством малеинового ангидрида (МА). Кинетику отверждения исследовали на дифференциальном микрокалориметре ДАК-1 при 353 К. Степень конверсии по эпоксидным группам определяли по интегральным кривым тепловыделения, принимая тепловой эффект реакции эпокси-группы с МА равным 92,4 кДж/моль [3].

Для сравнительного анализа особенностей структурной организации сеток полимеров на основе диэпоксидов серий I и II использовали оптико-механические характеристики, полученные при испытании образцов в условиях ползучести. Образцы для испытаний вырезали из блоков в форме дисков диаметром $d=18\pm0{,}1$ и толщиной $b=2\pm0{,}02$ мм. После термической обработки, рекомендованной в работе [4], начальная разность хода в образцах не превышала 1/60 λ_{546}. Фотоползучесть и ползучесть изучали на установке, описанной в работе [5], в диапазоне температур 298–443 К

Рис. 1. Зависимость степени конверсии от числа метиленовых групп для олигомеров серий I (*1*) и II (*2*)

Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей ИК-полос поглощения ν_{OH} пяти- и семичленных ВВС-циклов для олигомеров серий I (*1*) и II (*2*)

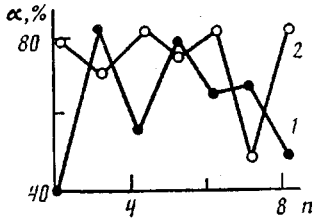


Рис. 1

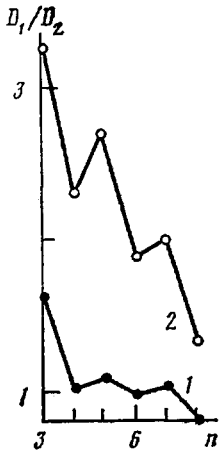


Рис. 2

в изотермических условиях ($\Delta T \pm 0{,}1°$) под нагрузкой, приложенной в направлении вертикального диаметра диска. Изменение разности хода δ в центре диска и перемещение его горизонтального диаметра Δd во времени наблюдали до условно равновесного состояния системы, когда приращение разности хода и деформации в течение 30 мин не превышало 0,5% от максимальных значений. Испытания каждого образца повторяли 2–3 раза, и результаты измерений усредняли. Модуль высокоэластичности определяли из соотношения [5]

$$E_{\infty} = P(\nu + 0{,}273)/\Delta d \cdot b,$$

где ν – коэффициент Пуассона образца в высокоэластическом состоянии, равный 0,5; P – нагрузка; Δd – перемещение горизонтального диаметра диска. Плотность полимеров определяли гидростатическим взвешиванием.

ИК-спектры соединений записывали на спектрофотометре «Specord IR-75» как в конденсированной фазе между пластинками KBr, так и в растворе CCl_4 (в кюветах длиной 10 см с окнами из CaF_2) при начальной концентрации ~0,015 моль/л с последующим разбавлением.

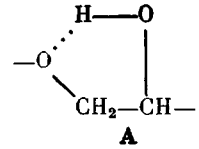
На рис. 1 приведены значения текущих (за 5 ч) степеней конверсии эпоксидных групп реакции полиприсоединения олигомеров серий I и II с МА. Как следует из формы полученных кривых, на реакционную способность соединений обеих серий существенно влияет наличие четного или нечетного числа метиленовых групп в кислотном остатке олигомеров. Особый интерес при этом представляло то обстоятельство, что у полимеров серии I максимум конверсии наблюдался у соединений с нечетным числом CH_2-групп, а у фосфорсодержащих (серия II) – с четным числом этих групп. Замеченное различие в степени завершенности процесса поликонденсации в пределах гомологического ряда и инверсия этой характеристики у фосфорсодержащих соединений, по-видимому, связаны с особенностями конформационного поведения олигомеров и различной склонностью их функциональных групп к образованию ауто- и гетерокомплексов [6, 7].

В ИК-спектрах исходных олигомеров в жидком состоянии наблюдаются сложные полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-групп 3430 см$^{-1}$ у соединений серии I и 3370 см$^{-1}$ – серии II. Известно, что поглощение свободных ОН-групп в структуре типа $>C-OH$ наблюдается в области 3640 см$^{-1}$ [8]. Заметный сдвиг ν_{OH} в низкочастотную область указывает на наличие в конденсированной фазе выраженных межмолекулярных водородных связей (МВС), энергию которых, согласно правилу частот Иогансена [9],

$$\Delta H = 0{,}3(\Delta\nu - 40)^{1/2}$$

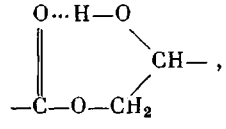
можно оценить для соединений серий I и II как 18,2 и 21 кДж/моль соответственно. Большая величина ΔH во второй серии согласуется с известным фактом большей протоноакцепторной способности фосфорильной группы [10].

В спектрах разбавленных растворов соединений серии I наблюдаются полосы поглощения ν_{OH} при 3470 и 3600 с плечом при 3640 см$^{-1}$, а у соединений серии II — 3400 с плечом при 3470 и дублет 3600/3613 с плечом при 3640 см$^{-1}$. Поскольку с разбавлением растворов соотношение интенсивностей указанных полос не менялось, эти полосы следовало соотнести с внутримолекулярными водородными связями (ВВС) и свободными ОН-группами (плечо 3640 см$^{-1}$). В соответствии с литературными данными [11, 12], полосы 3600 см$^{-1}$, присутствующие в спектрах соединений обеих серий, следует отнести к ОН-группам, связанным сравнительно слабой ВВС во фрагментах

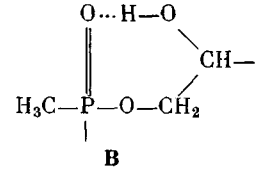


А

Наблюдаемое же поглощение при 3470 см$^{-1}$ в соединениях серии I и 3400 см$^{-1}$ в серии II должны отражать колебания ОН-групп, которые образуют семичленные циклы с более сильной ВВС



Б



В

Как и в МВС, энергия ВС, замыкающая семичленный цикл В через фосфорильную группу, выше по сравнению со связью через карбонильную группу в цикле Б (20,2 и 15,9 кДж/моль соответственно). Это означает, что, несмотря на симметрию в расположении фосфорильных и карбонильных групп относительно гидроксилов, в соединениях серии II связывание ОН-групп в циклы происходит путем образования структуры В. Однако проявление в спектрах слабого плеча ν_{OH}=3470 см$^{-1}$ на склоне полосы 3400 см$^{-1}$ свидетельствует также и о наличии в этих соединениях некоторой доли циклов типа Б. Примечательно, что в отношениях интенсивностей полос 3600/3470 в серии I и 3600/3400 см$^{-1}$ в серии II отражается эффект четности (рис. 2): в соединениях каждой серии по мере увеличения числа CH_2-групп в остатке дикарбоновой кислоты наблюдается зигзагообразное изменение величины D_1/D_2. Здесь D_1 — интенсивность ν_{OH} в цикле А, а D_2 — интенсивность этого колебания в циклах Б (кривая *1*) или В (кривая *2*). Из рис. 2 также следует, что доля относительно слабых ВВС пятичленного цикла у фосфорсодержащих соединений при одинаковом n заметно больше, т. е. соотношение D_1/D_2 для кривой *2* больше D_1/D_2 кривой *1*.

Таким образом, спектральные данные показывают, что возможность образования и долевое соотношение семи- и пятичленных ВВС-циклов определяется химическим составом олигомера (серия I или II), а в пределах одного ряда — четным либо нечетным числом метиленовых групп в кислотном остатке этих соединений. В итоге это может определять направление поликонденсации и конечные свойства полимера, если принять, что найденные соотношения сохраняются и в условиях проведения реакции.

Известно, что поликонденсация диэпоксидов с ангидридами кислот начинается со взаимодействия ангидрида с ОН-группой олигомера [13]. Поскольку энергия ВВС пятичленного цикла ниже семичленного, то при ди-

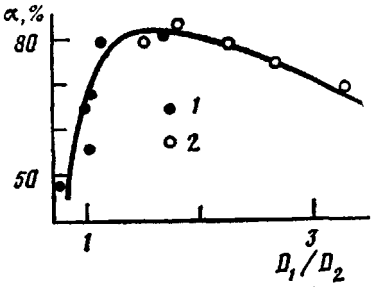


Рис. 3

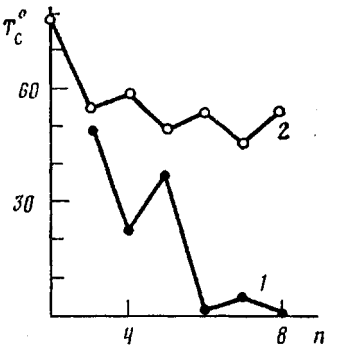


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени конверсии от соотношения пяти- и семичленных ВВС-циклов в олигомерах серии I (*1*) и II (*2*)

Рис. 4. Характер изменения температуры стеклования полимеров на основе диэпоксидов серий I (*1*) и II (*2*) в зависимости от числа метиленовых групп. Значения T_c получены из термомеханических кривых, снятых с нагрузкой на образец 0,64 МПа

меризации этот цикл будет раскрываться (с вовлечением в реакцию соответствующего числа гидроксилов) в первую очередь. Таким образом, «нечетные» олигомеры должны иметь преимущество в реакционной способности по сравнению с соседними «четными» аналогами.

Действительно, такое поведение характерно для соединений ряда I (рис. 1). Однако, как уже отмечалось, у олигомеров ряда II наблюдается инверсия эффекта четности, а именно: большая величина текущей конверсии эпоксидных групп характерна для четных производных. Для объяснения этого явления обратимся к данным рис. 3, где представлена зависимость степени конверсии эпоксидных групп от соотношения в системе пяти- и семичленных ВВС-циклов D_1/D_2. Из приведенных на рисунке данных следует, что с увеличением соотношения D_1/D_2 с 0,8 до 1,0 степень конверсии резко возрастает. Эта восходящая ветвь графика характеризует поведение соединений серии I. В дальнейшем степень конверсии, пройдя через максимум при $D_1/D_2 \approx 1{,}6-2{,}0$, начинает монотонно уменьшаться. Данная часть графика относится к соединениям ряда II. Такое противоположное изменение α от D_1/D_2 для двух рассмотренных систем, по-видимому, связано с «пересыщением» олигомеров ряда II пятичленными ВВС-комплексами. У соединений серии I число таких комплексов сравнительно невелико ($D_1/D_2 \approx 0{,}8-1{,}6$), вязкость реакционной среды на стадии образования димеров еще не препятствует достаточно интенсивному взаимодействию молекул n-меров между собой и дальнейшему раскрытию семичленных циклов ангидридом кислоты.

Все сказанное выше справедливо и для соединений серии II при изменении D_1/D_2 от 1,6 до 2,0. Дальнейшее возрастание отношения D_1/D_2 приводит к такому увеличению функциональных групп и глубины димеризации, которое сопровождается значительным повышением вязкости среды, что осложняет условия для встречи реакционноспособных центров n-мерных структур и раскрытия эпоксидного кольца. Все это в итоге снижает предельную степень конверсии (при увеличении D_1/D_2 от 1,5 до 3,2 она уменьшается с 85 до 70%) и способствует образованию более дефектных полимерных сеток.

В свете данных представлений становятся понятными противоположное по направлению изменение α в зависимости от D_1/D_2 и инверсия эффекта четности при переходе от I ко II ряду олигомеров: в случае перенасыщенных ВВС-пятичленными циклами соединений ряда II полноте раскрытия эпоксигрупп будет способствовать не увеличение, как в случае

Физико-химические и оптико-механические свойства полимеров серии II в зависимости от числа CH_2-групп в межузловых цепях

Число CH_2-групп	ρ, мг/м³	E_∞, МПа	M_c, кг/моль	C_σ (при $T_c+50°$), ГПа⁻¹	$(\alpha_1-\alpha_2)\cdot10^{25}$, см⁻³
2	1,4172	228,6	600	1209	37,07
3	1,4082	184,0	742	1151	35,39
4	1,3963	166,7	812	1200	36,90
5	1,3758	161,0	946	1191	36,65
6	1,3756	133,4	1000	1243	38,22
7	1,3436	124,8	1043	1200	36,89
8	1,3436	129,3	1000	1256	38,02

олигомеров серии I, а уменьшение доли пятичленных циклов, т. е. более реакционноспособными станут четные производные.

Одна из важных характеристик физического состояния полимера — его температура стеклования. Исходя из структуры исходных олигомеров было трудно ожидать существенного влияния их ММ на T_c соответствующих сетчатых полимеров. Тем не менее, как следует из рис. 4, изменение этой характеристики в зависимости от числа метиленовых групп в олигомере также передается зигзагообразной линией, экстремумы которой совпадают с максимумами и минимумами кривой рис. 1. Подобие графиков рис. 1 и 4 позволяет заключить, что наблюдаемое изменение в температурах стеклования связано с особенностями топологической организации сеток и степенью их дефектности.

Четное или нечетное количество метиленовых групп в кислотном остатке олигомера определенным образом влияет и на такую весьма чувствительную структурную характеристику, как анизотропия поляризуемости (АП) полимерной сетки [14]

$$(\alpha_1-\alpha_2)=ARTC_\sigma^\infty$$

Здесь $A=7{,}2\bar{n}/(\bar{n}^2+2)^2$; $\bar{n}$ — средний показатель преломления полимера; R — газовая постоянная; T — температура; C_σ^∞ — оптическая чувствительность полимера к напряжению эластической природы. В таблице приведены значения АП для гомологического ряда полимеров серии II. Как видно, в значениях АП полимеров этой серии также проявляется фактор четности, причем для образцов с нечетным числом CH_2-групп характерны более низкие значения АП. Эти данные позволяют заключить, что сетка образцов с нечетным числом CH_2-групп более дефектна: в топологической структуре этих полимеров присутствуют неэффективные, консольно закрепленные цепочки, которые вносят отрицательный вклад в анизотропию системы.

В заключение отметим, что для исследованных полимеров были определены плотности, модули высокоэластичности и средние ММ межузловых цепей сеток. Эти параметры, приведенные в таблице, оказались менее чувствительными к четному или нечетному содержанию CH_2-групп в олигомерной цепи, следовательно, и к топологии сетки, что должно послужить предметом отдельного обсуждения.

Таким образом, проявление эффекта четности в аморфных сетчатых полимерах на основе производных дикарбоновых кислот связано с особенностями их топологической организации и определяется, очевидно, различиями в конформациях и типах связывания функциональных групп за счет водородных внутри- и межмолекулярных связей в исходных олигомерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бениг Г. В.* Ненасыщенные полиэфиры. М., 1968. С. 254.
2. *Губанов Э. Ф., Вершинина Г. Е., Бельская Э. А., Ризположенский Н. И., Зуев Б. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 28. № 1. С. 45.

3. *Таратурин Б. И., Алексеева Н. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 11. С. 2569.
4. *Фрохт М. М.* Фотоупругость. Т. 1. М.; Л., 1948. С. 486.
5. *Зуев Б. М., Степанов С. Г., Каргов А. А.* // Исследования по теории пластин и оболочек. Вып. 4. Казань, 1966. С. 550.
6. *Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С.* Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 248.
7. *Липатова Т. Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1974. С. 207.
8. *Пиментал Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М., 1964. С. 462.
9. *Иогансен А. В.* // Водородная связь. М., 1981. С. 132.
10. *Joesten M. D., Schaad L. J.* Hydrogen Bonding. N. Y., 1974. P. 319, 322.
11. *Чернова А. В., Шагидуллин Р. Р., Трутнева Е. П.* М., 1981. 12 с.– Деп. в ВИНИТИ 12.05.1981, № 2192.
12. *Тичи М.* Успехи органической химии. Т. 5. М., 1968. С. 169.
13. *Кучер Р. В., Ткачук Т. В., Мошинский Л. Я., Евтушенко Г. Т.* // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. № 5. С. 525.
14. *Зуев Б. М., Чистяков Е. В., Филиппова А. П., Архиреев О. С.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2223.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
17.11.88

УДК 541(24+64) : 547.458.81

С. Ф. Бартошевич, Е. Н. Быкова, В. А. Молотков, С. И. Кленин

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СТРУКТУРУ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА

Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии исследовали влияние ММ основной цепи (гидроксиэтилцеллюлозы) на структуру получающихся сополимеров (гидроксиэтилцеллюлоза – полиакриламид). При увеличении ММ гидроксиэтилцеллюлозы на порядок количество боковых цепей в сополимере при выбранных условиях реакции прививочной полимеризации возрастает незначительно. Это объясняется деструкцией основы при сополимеризации.

При воздействии на целлюлозу различных каталитических систем, обычно используемых в реакциях прививки, одновременно происходит как инициирование роста боковой цепи, так и деструкция целлюлозной основы [1]. Кинетика этих процессов, их взаимное влияние, по-видимому, и определяют в конечном итоге структуру привитого полимера.

В плане изучения механизма прививочной полимеризации весьма перспективным представляется исследование зависимости структуры образующихся сополимеров от ММ целлюлозной основы. Можно предположить, что при неизменности всех параметров реакции прививки рост ММ основной цепи приведет к пропорциональному увеличению количества боковых цепей в сополимере.

В настоящей работе исследовали молекулярные характеристики четырех привитых сополимеров гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) – полиакриламид (ПАА).

Привитые полимеры синтезировали по методике, аналогичной использованной в работе [2], с применением солей Co(III) как инициатора. Условия реакции: температура 0°, концентрации акриламида (30 г/дл), ГЭЦ (0,05 г/дл), катализатора Co^{3+} (0,3 ммоль/л) оставались неизменными, изменялась лишь ММ ГЭЦ (от $8\cdot10^4$ до $6{,}5\cdot10^5$).