

4. Ловлейс А., Роуи Д., Постельник У. Алифатические фторсодержащие соединения. М., 1961. 348 с.
5. Meurisse P., Noel C., Monnerie L., Fayolle B. // Brit. Polymer J. 1981. V. 13. № 2. P. 55.
6. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
7. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
8. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 2. S. 209.
9. Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кузнецов И. П., Лайус Л. А. // Журн. прикл. химии. 1977. № 10. С. 2354.
10. Фиалков Ю. А., Залесская И. М., Шеляженко С. В., Ягупольский Я. М. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 11. С. 2407.
11. Gaudiana R. A., Minns R. A., Roders H. G., Sinta R., Taylor L. D., Kalyanaraman P., McGowan C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. № 5. P. 1249.
12. Muller K., Hisgen B., Ringsdorf H., Lenz R. B., Kothe G. // Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers/Ed. by Chappouy L. L. L., 1985. P. 223.
13. Волченко В. З., Холмуратов Н. С., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 328.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.V.1988

УДК 541(64+127):539.2

ВЗАИМОСВЯЗЬ КИНЕТИЧЕСКОЙ И СТРУКТУРНО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ МОЛЕКУЛ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ЭПОКСИДНО-АМИННЫХ СЕТКАХ

Ланцов В. М., Стrogанов В. Ф., Абдрахманова Л. А.,
Михальчук В. М., Сидоренко Е. В., Иржак В. И., Зайцев Ю. С.

Поликонденсационные сетки, полученные на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭДФП) и 1,3-бис-(аминометил)адамантана (ДАМАД) отличаются от сеток на основе других аминов наличием очень громоздкого адамантанового фрагмента, в котором отсутствуют степени свободы внутримолекулярного вращательного движения. С позиций анализа ЯМР-поперечной релаксации [1–3] такие сетки привлекают внимание благодаря высокой доле протонов адамантана, которая сравнима с долей протонов межузловых цепей. Это обстоятельство должно привести к большей достоверности данных ЯМР по вкладу протонов узловых фрагментов в параметры кинетической неоднородности молекул. Предлагаемая в работах [2, 3] модель крупномасштабной подвижности в эпоксиаминных поликонденсационных сетках опирается на качественное представление о иерархии разных фрагментов топологической структуры по степени анизотропии их вращения, в которой существенную роль играют узловые участки сетки. Повышение вклада протонов таких участков является принципиальным с позиций апробации модели.

Релаксационные свойства изучали на когерентном ЯМР-релаксометре для протонов на частоте 17 МГц. Кривые затухания поперечной намагниченности регистрировали методом Карра – Парселла – Мейбума – Джилла или по спаду свободной индукции. Измерения проводили при ступенчатом подъеме температуры в интервале 296–493 К с временем изотермической выдержки на каждой ступени 15 мин.

При выполнении исследований использовали следующие материалы: ДГЭДФП – $T_{\text{пп}}=42^\circ$, $M=340,4$, эпоксидное число 25,26; фенилглициловый эфир (ФГЭ) – $M=154$, эпоксидное число 26,0, динамическая вязкость 0,0015 Па·с; ДАМАД – $M=194,3$, $T_{\text{пп}}=118-120/2$ мм, плотность 1,021 г/см³.

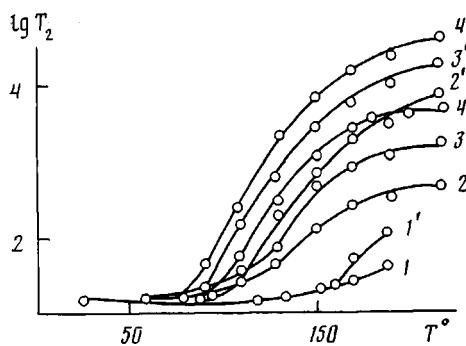


Рис. 1

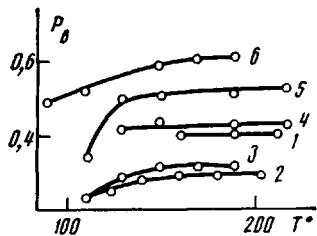


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость T_{2b} (1-4) и T_{2c} (1'-4') для полимеров с мольной долей ФГЭ 0,06 (1, 1'); 0,4 (2, 2'); 0,5 (3, 3') и 0,6 (4, 4')

Рис. 2. Температурная зависимость доли подвижных протонов P_b для полимеров с мольной долей ФГЭ 0,14 (1); 0,27 (2); 0,29 (3); 0,4 (4); 0,5 (5) и 0,6 (6)

Рис. 3. Зависимость доли протонов подвижного ансамбля P_b от концентрации ФГЭ: 1 — экспериментальные значения; 2 — расчетная доля протонов, введенная в составе ФГЭ

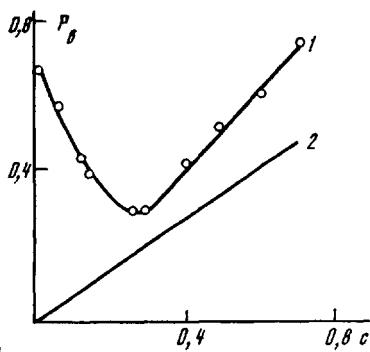


Рис. 3

Изменение топологической структуры поликонденсационных сеток осуществляли частичной заменой ДГЭДФП на фенилглицидный эфир; мольную долю эпоксидных групп ФГЭ в системе задавали соотношением $c = [\text{ФГЭ}] / ([\text{ФГЭ}] + 2[\text{ДГЭДФП}])$; мольное соотношение аминных и эпоксидных групп поддерживали равным единице. Для достижения максимальной степени конверсии отверждение осуществляли по ступенчатому режиму: 1 сут при 80° , 1 ч при 150° и 1 ч при 200° . Для образцов с $c=0,7$ доотверждение при 200° не проводили, поскольку композиции при 80° являются вязкими жидкостями.

Экспериментальные исследования показали, что для полимеров с мольным замещением ДГЭДФП от 0,06 до 0,70 кривые затухания поперечной намагниченности (КЗПН) в области развитого движения удовлетворительно описываются суммой двух экспонент с временами T_{2b} и T_{2c} и населенностями P_b и P_c . Как и в случае подобных композиций [1, 2], значения выделяемых долей подвижных протонов в широкой области концентрации c оказались пропорциональными доле протонов, вводимых в составе ФГЭ. Это обстоятельство, а также регистрация в ряде аналогичных систем [2] обмена намагниченности дают основание считать причиной неэкспоненциальности КЗПН наличие кинетической неоднородности протонов и позволяет относиться к величинам долей протонов как к объективным характеристикам структуры.

Из температурных зависимостей T_2 и доли P_b (рис. 1 и 2) видно, что рост содержания ФГЭ приводит к линейному уменьшению найденной из ЯМР-данных температуры стеклования и согласуется с результатами работы [4]. На основании данных рис. 2 построена концентрационная зависимость доли подвижных протонов в полимерах при $150-200^\circ$ (рис. 3). Как видно, P_b пропорциональна концентрации ФГЭ только в области значений $c > 0,3$. При понижении c от 0,26 до 0 значения P_b резко увеличиваются, и для полимеров, полученных без ФГЭ, соотношение долей подвижных и менее подвижных протонов близко к соотношению протонов

ДАМАД и межузловых цепей (0,37:0,63) в предположении, что вращательная подвижность ближайших к узлу метиленовых протонов заторможена. Обратно пропорциональная зависимость P_b от доли протонов ФГЭ, наблюдавшаяся и при $c < 0,3$ (рис. 3), указывает на необходимость учета взаимного влияния концов цепи и узловых фрагментов на подвижность элементов топологической структуры полимеров, а также на необходимость проведения статистического анализа вклада различных фрагментов сетки в населенность подвижной «фазы» (ансамбля) протонов.

Проанализируем полученные экспериментальные данные по характеру изменения P_b с позиций модели крупномасштабной подвижности в поликонденсационных эпоксидных сетках, в основу которой положена модель Готлиба — Лившица — Шевелева [5]. Согласно этой модели, наличие химических сшивок способствует появлению анизотропии вращательного движения межузловых цепей. Следовательно, при данной длине межузловой цепи, определяемой длиной молекулы эпоксида, обрыв связи по одному, а тем более по двум ее концам должен приводить к уменьшению степени анизотропии. В отношении узлового фрагмента (молекула отвердителя, не имеющего внутримолекулярных степеней свободы вращения) этот подход предполагает уменьшение ограничений, накладываемых на его движение, при понижении его степени связанности (функциональности) с соседними узлами. Полагая, что структурная топологическая единица выступает в роли кинетической, выбран метод статистической оценки доли протонов разных фрагментов для сравнения с их экспериментальными значениями. Он заключается в выборе последовательности кинетических единиц по степени ограничения их подвижности (роста анизотропии вращения). Если обозначить концевой, межузловой и узловой фрагменты K , Π , Y , а индексами функциональность узла, то характер иерархии задается последовательностью $K_0 \rightarrow Y_0 \rightarrow K_1 \rightarrow K_2 \rightarrow K_3 \rightarrow \Pi_1 \rightarrow Y_1 \rightarrow \Pi_2 \rightarrow Y_2 \rightarrow \Pi_3 \rightarrow \Pi_4 \rightarrow Y_3 \rightarrow Y_4$. При этом учитывается, что K_0 и Y_0 — фрагменты молекулы, не связанные с сеткой, Π_i и Y_i — участки разветвленного конца и т. п. Аналогично [1—3] считали, что вклад полимеризационного механизма в формирование топологической структуры пренебрежимо мал, т. е. образующийся в ходе синтеза третичный амин не катализирует отверждение ДГЭДФП.

Согласно статистическим представлениям, вероятность P_i обнаружения i -связанного узлового фрагмента, способного образовывать четыре связи, можно представить в виде

$$P_i = \frac{4!}{(4-i)! \cdot i!} c^{4-i} (1-c)^i$$

Тогда доля протонов, принадлежащих концевым P_i^k , цепным P_i^n и узловым P_i^y фрагментам i -й связанности, будет определяться соотношением $P_i^k = 9(4-i) \cdot P_i / j$; $P_i^n = 11i \cdot P_i / j$; $P_i^y = 26 \cdot P_i / j$, где для нашей системы $j^i = 70 - 8 c$.

Полученные таким путем расчетные значения долей протонов представлены в табл. 1. Очевидно, что подвижность узловых и цепных фрагментов должна зависеть и от степени связанности соседнего, смежного по цепи узла. Тогда из статистических представлений следует, что вероятность обнаружения узла i -й связанности, соединенного j -цепями с k -функциональным узлом, определяется соотношением

$$W_{i-k}^j = \frac{i!}{(i-j)! \cdot j} P_i \left(\frac{k P_k}{i P_i} \right)^j \left(1 - \frac{k P_k}{\sum_1^4 i P_i} \right)^{i-j}, \quad i \geq j$$

Чтобы избежать повторного учета одних и тех же узлов, принимаем $i \geq k$, тогда долю протонов, входящих в j -цепей между узлами i -й и k -й

Таблица 1

Расчетные доли протонов * разных фрагментов топологической структуры при разных концентрациях ФГЭ

<i>c</i>	P_0^y	P_1^y	P_2^y	P_3^y	P_4^y	P_1^u	P_2^u	P_3^u	P_4^u	P_0^k	P_1^k	P_2^k	P_3^k
0,27	20	202	893	1610	1088	93	756	2044	1842	28	229	618	557
0,40	100	598	1345	489	489	253	1138	1707	827	140	621	931	466
0,50	246	985	1478	985	246	417	1250	1250	417	341	1023	1023	341
0,60	501	1378	1378	613	101	583	1166	777	173	693	1431	954	212
0,70	970	1660	1069	305	33	703	904	387	106	1343	1726	740	106

* $P \cdot 10^4$.

функциональности, можно записать

$$(P_{i-k}^u)_j = \frac{n^u \cdot j W_{i-k}^j}{2(1-c)(70-8c)},$$

а доля протонов *i*-связанного узла в такой структуре будет

$$P_{i-k}^y = \frac{n^y \cdot W_{i-k}^j}{70-8c},$$

где n^u и n^y — число протонов в цепном и узловом фрагментах.

Учет связанности узлов позволяет детализировать представление о иерархии фрагментов сетки по подвижности и означает, что ограничения, накладываемые на подвижность данного узлового или цепного фрагмента, поникаются при уменьшении степени связанности соседнего узла.

Проведенная статистическая обработка показала, что использованная модель (с учетом связанности соседних узлов) дает хорошее согласование экспериментальных и расчетных значений P_b при использованном характере иерархии, который определяет порядок суммирования вкладов в расчетную долю протонов (табл. 2). Если для полимеров, полученных без ФГЭ, подвижному ансамблю протонов соответствуют все межузловые цепи, а протоны узловых фрагментов (ДАМАД) составляют ансамбль

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные доли подвижных протонов, условия их вычисления

<i>c</i>	P_b^y	P_b^p	Условия расчета P_b^p
0,14	0,4	0,37	$\sum_0^3 P_i^k + \sum_0^1 P_i^y + \sum_0^2 P_i^u + 0,5 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^2 (P_{3-k}^u)_j + 0,5 \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^2 (P_{4-k}^u)_j$
0,27	0,29	0,25	$\sum_0^3 P_i^k + \sum_0^1 P_i^y + \sum_1^2 P_i^u$
0,40	0,42	0,42	$\sum_0^3 P_i^k + \sum_0^1 P_i^y + \sum_1^1 P_i^u$
0,50	0,52	0,53	$\sum_0^3 P_i^k + \sum_0^1 P_i^y + P_1^u + \left\{ P_2^u - 0,5 \sum_{j=1}^4 (P_{2-j}^u)_j \right\}$
0,60	0,62	0,61	$\sum_0^3 P_i^k + \sum_0^1 P_i^y + P_1^u + 0,5 (P_{2-1}^u)_2 + (P_{2-1}^y)_2$
0,70	0,74	0,72	$\sum_0^3 P_i^k + \sum_0^1 P_i^y + P_1^u + 0,5 (P_{2-1}^u)_2 + (P_{2-1}^y)_2$

меньшей подвижности, то введение ФГЭ при $c < 0,3$ приводит к понижению P_c за счет того, что более подвижному ансамблю соответствуют преимущественно протоны дефектных фрагментов структуры (концов цепи, монофункциональных узлов и цепей, связанных с узлами пониженной функциональности). В этих условиях ансамблю менее подвижных протонов соответствуют не только тетрафункциональные узлы, но и узлы более низкой функциональности, а также цепи, связанные с узлами Y_1 и Y_4 . Этот вывод хорошо согласуется с наблюдаемым ростом значений T_{2c} (рис. 1). При дальнейшем росте c от 0,3 до 0,7 резко повышается доля протонов в дефектных элементах структуры (табл. 1) и увеличивается их вклад в населенность подвижного ансамбля протонов (табл. 1, рис. 3).

Как видно, использованные в работах [1–3] (рассмотренные выше) представления о природе крупномасштабной подвижности кинетических единиц подтверждаются на полимерах с высокой концентрацией протонов в узловых фрагментах. Согласие модельных представлений с экспериментом свидетельствует о том, что гетерогенность спин-системы тесно связана со структурно-кинетической неоднородностью полимера. Полученные результаты подчеркивают также то обстоятельство, что одни и те же спин-подсистемы, соответствующие протонам различных кинетических единиц (узловых фрагментов, концов цепи, междуузловых фрагментов различной связанности), могут входить в состав как менее, так и более подвижного ансамбля, в зависимости от соотношения этих единиц. Привлечение статистических методов моделирования, учитывающих взаимное влияние фрагментов сетки, позволяет провести надежное соотнесение отдельных «фаз» протонов, отличающихся по подвижности, с элементами топологической структуры. Этот подход дает возможность контролировать изменение структурной неоднородности полимеров, что важно для реализации оптимальных свойств материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ланцов В. М., Пактер М. К., Абдрахманова Л. А., Закиров И. Н., Парамонов Ю. М., Зайцев Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1047.
2. Закиров И. Н., Ланцов В. М., Дериновский В. С., Смирнов Ю. Н., Ефремова А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
3. Jrzak V. I., Lantsov V. M., Rosenberg B. A. // Crosslinked Epoxis/Ed. by Sedlaček B., Kahovec I. Berlin, 1987. P. 359.
4. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М., 1979. С. 248.
5. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шеевлев В. А., Лишанский И. С., Балакина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
19.V.1988

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГООКСИХИНОЛИНА

Рагимов А. В., Мустафаева Ш. И., Мамедов Б. А.

Известно, что селективность 8-оксихинолина (ОХ), широко применяемого для избирательного выделения и определения различных металлов [1], после олигомеризации заметно растет [2, 3]. Учитывая это, а также возможность применения высокомолекулярных соединений с оксихинолиновыми звеньями в качестве комплексообразователей и физиологически активных веществ пролонгированного действия [4], нами предпринята