

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**П.П. Суханов**

**АНАЛИЗ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
СИСТЕМ МЕТОДАМИ ЯМР**

**ЧАСТЬ I. ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ  
В МОНОМЕР –  
И ОЛИГОМЕРСОДЕРЖАЩИХ  
КОМПОЗИЦИЯХ**

**КАЗАНЬ 2006**

**УДК 678:543.42:541.64:539.143.43**

Анализ многокомпонентных полимерных систем методами ЯМР. Часть I.  
Гелеобразование в мономер – и олигомерсодержащих композициях: Монография /  
П.П. Суханов; Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2006. 270 с.

**ISBN 978-5-7882-0353-9**

*Рассмотрены некоторые физикохимические аспекты структурообразования в многокомпонентных мономер- и(или) олигомерсодержащих системах, содержащих функциональные группы, способные к дальнейшим превращениям по механизмам различной природы. С помощью литературных источников и экспериментальных данных, полученных преимущественно методами ЯМР, автор акцентирует внимание читателей на особенностях взаимодействия химических и физических факторов гелеобразования, возникающих в высоковязкой гетероцепной, в особенности протоноактивной (содержащей компоненты с подвижными атомами водорода) высокомолекулярной среде. Для описания специфики макромолекулярных реакций, протекающих в области золь-гель переходов, рассмотрена модель **необратимого межцепного обмена (НМО)**.*

*В НМО учтены структурно-динамические особенности процессов гелеобразования в композициях на основе гетероатомных мономеров и(или) гетероцепных олигомеров, обусловленные нарастанием пространственной изоляции и падением подвижности (уровня кинетической энергии) функциональных групп на фоне роста неравновесности (гетерогенности) реакционной среды. Это способствует переходу процессов гелеобразования в стадию структурирования, а также локальному сдвигу равновесия и преобразованию механизмов у реакций межцепного обмена, сопутствующих структурированию полимеров. Модели НМО максимально соответствуют процессы гелеобразования, в ходе которых взаимодействуют гетероатомы полимерной цепи, связывающие блоки различной природы и гибкости, с подвижными атомами (ионами) водорода. НМО также способствует минимизации плотности «свободных» протонов в макромолекулярной системе, избыток которых способен дестабилизировать ее структуру и физикохимическое состояние аналогично активным радикалам.*

Предназначена для специалистов в области физикохимии и проектирования полимерных материалов, а также анализа высокомолекулярных соединений методами ЯМР. Будет также полезна студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

**Печатается по решению редакционно-издательского совета**

**Казанского государственного технологического университета**

**Рецензенты:** Вед. науч. сотр. ИОХФ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,

д-р хим. наук, проф. **И.С. Низамов**

Зав. лаб. КИББ КазНЦ РАН, д-р физ.-мат. наук, проф. **А.В. Анисимов**

© Казан. гос. технол. ун-т

**ISBN**

**«С» П.П. Суханов, 2006**

# О Г Л А В Л Е Н И Е

стр.

Список сокращений	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА I. ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В МОНОМЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ	
I.1. Макромолекулярные реакции	13
I.2. Полимерные комплексы водорастворимых ионогенных полимеров	16
I.3. Строение полимерных комплексов акриловых кислот и $\epsilon$ -капролактама	21
I.4. Полимеризация акриловых кислот в присутствии $\epsilon$ -капролактама	31
I.5. Полимеризация акриловой кислоты в присутствии $\epsilon$ -капролактама и оксибензолов	40
I.6. Строение полиуретанакрилатов, полученных в присутствии $\epsilon$ -капролактама	56
I.7. Золь-гель анализ методами ЯМР	63
I.8. Процесс формирования полиуретанакрилатов в присутствии $\epsilon$ -капролактама	73
ГЛАВА II. СТРУКТУРИРОВАНИЕ ОЛИГОМЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ	
II.1. Особенности олигомерного состояния вещества	81
II.2. Гетероцепные олигоблоксополимеры	86
II.3. Особенности процессов структурирования в олигомерных композициях	102
II.4. Структурирование олигоэпоксидных композиций	107
II.5. Особенности процесса отверждения олигоэпоксида моноэтаноламином	113
II.6. Процессы структурирования в олиготиолах	123
II.7. Окисление полисульфидных олигомеров промышленными диоксидами металлов	134

## ГЛАВА III. СТРУКТУРИРОВАНИЕ СМЕСЕЙ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

III.1. О формировании неоднородностей в отверждающейся смеси олигомеров	144
III.2. Метастабильность полимерных материалов	151
III.3. Межцепные процессы в полимерах	157
III.4. Расщепление макромолекул по ходу их структурирования	164
III.5. Структурирование смесей ПСО с олигоэпоксидом и олигоуретандиизоцианатом	168
III.6. Процесс формирования тиоуретановых полимеров	183
III.7. Особенности процессов структурирования в гетероцепных олигоблоксополимерах	195

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	216
------------	-----

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	221
--------------------------	-----

ДОПОЛНЕНИЕ	244
------------	-----

Д.1. О стабильности состава и функциональности полисульфидных олигомеров	245
Д.2. Влияние полимерных комплексов на процессы структурирования полисульфидных композиций	253

ПРИЛОЖЕНИЕ	260
------------	-----

П.1. Характеристики веществ и материалов	261
П.2. Методики и методы анализа	264