

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

П.П. Суханов

**АНАЛИЗ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
СИСТЕМ МЕТОДАМИ ЯМР**

**ЧАСТЬ II. ОЛИГОМЕР - ПОЛИМЕРНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

КАЗАНЬ 2006

УДК 678:543.42:541.64:539.143.43

Анализ многокомпонентных полимерных систем методами ЯМР. Часть II.

Олигомер–полимерные превращения: Монография / П.П. Суханов;

Казанский гос. технол. ун-т. Казань, 2006. 267с.

ISBN 978-5-7882-0353-3

Анализируются результаты структурно-химических и структурно-динамических исследований процессов структурообразования в модельных олигомерсодержащих композициях методами ЯМР. Показано, что связь процессов разветвления олигомерных макромолекул с последующим сеткообразованием не только топологическая, но и структурно-динамическая. При этом эволюция молекулярной и топологической структуры сетчатых полимеров гетероцепной (блок)сополимерной природы не всегда подчиняется нормальным статистическим закономерностям, а в ходе золь-гель перехода в первую очередь закрепляются динамически устойчивые изменения в конфигурационной и(или) конформационной структуре олигомерных цепей. По результатам исследования предложена методика, позволяющая по значению единственного характеристического параметра (γ) оценивать степень дискретности полимерных цепей и на этой основе проводить экспресс-анализ строения макромолекулярных ансамблей во всём диапазоне изменения их молекулярной структуры и топологии (от множества исключительно линейных до совокупности полностью сшитых (замкнутых) молекулярных образований). Использование меры дискретности вместо меры связности особенно удобно в тех случаях, когда для решения поставленных задач можно ограничиться упрощенной топологической характеристикой макромолекулярной системы (γ).

В продолжение исследований химических закономерностей процессов структурирования, начатых в I части монографии, ее II часть дополнена материалами анализа механизмов модификации и вулканизации полисульфидных олигомеров и композиций. В этой связи во II части монографии сохранена единая с I частью нумерация библиографических ссылок, рисунков и таблиц.

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**

ISBN

© Казан. гос. технол. ун-т
«С» П.П. Суханов, 2006

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр
Список сокращений	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА I. СТРУКТУРНО – ДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ В МАССЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ	13
I.1. Гелеобразование в олигомерных системах	13
I.2. Строение разветвлённых олигоэфиров	25
I.3. Подвижность и упаковка сеткообразующих цепей	37
I.4. Процессы структурирования в сеткообразующих гетероцепных олигомерах	59
ГЛАВА II. АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ЯМР	66
II.1. Анализ исходного сырья и процессов структурирования олигомерных композиций	66
II.2. Молекулярная подвижность как параметр структурообразования	75
II.3. ЯМР – контроль процессов структурирования	88
II.4. Оценка дискретности макромолекулярных систем методом ЯМР	104
ГЛАВА III. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И КОМПОЗИЦИЙ	117
III.1. Модификация герметиков на основе полисульфидных олигомеров	117
III. 2. Модификация непредельными соединениями	119
III. 3. Модификация олигомерами с концевыми функциональными группами	124
III.4. Модификация ПСО олигоэпоксидами	131

ГЛАВА IV. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ПСО АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	165
IV.1. Процессы структурирования в олигоэфиракрилатсульфидных композициях, содержащих аминоалкилсилан АГМ-9	165
IV.2. Отверждение полисульфидных олигомеров диизоцианатами	179
IV.3. Изомеризация 2,4-толуилендиизоцианата в присутствии фенольного основания Манниха	184
IV.4. Кинетика структурирования тиоизоцианатных композиций	190
IV.5. Катализ процессов структурирования тиоизоцианатных композиций фенольными основаниями Манниха	204
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	223
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	226
ПРИЛОЖЕНИЕ	262
1. Характеристики веществ и материалов	264
2. Методики и методы анализа	266