

Эти данные означают, что в формировании межцепных контактов в водных растворах эфиров целлюлозы наряду с гидрофобными взаимодействиями неполярных групп существенную роль играют межмолекулярные водородные связи. Данные, полученные для карбоксилсодержащих полисахаридов — пектата и пектината [9], также показывают, что при замене части карбоксильных групп, способных участвовать в образовании водородных связей, в молекулах пектата на метилкарбоксилатные в молекулах пектината уменьшается структурообразующая роль водородных связей. Это проявляется в увеличении кинетической гибкости молекул пектината по сравнению с кинетической гибкостью молекул пектата.

Таким образом, изучение внутримолекулярной подвижности полимерных цепей целлюлозы и ее производных в различных растворителях позволило установить условия, в которых молекулы целлюлозы, как и молекулы производных целлюлозы различного химического строения, имеют высокую кинетическую гибкость, а также определить факторы, влияющие на структурообразование в растворах производных целлюлозы и на кинетическую гибкость полимерных цепей производных целлюлозы с различными степенями замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anufrieva E. V., Gottlib Yu. Ya. // *Advances Polymer Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
2. Anufrieva E. V. // *Pure and Appl. Chem.* 1982. V. 54. № 2. P. 533.
3. Anufrieva E., Krakovyak M. // *Physical Optics of Dynamic Phenomena and Processes in Macromolecular Systems*/Ed. by Sedláček B. Berlin, N. Y., 1985. P. 251.
4. Franks N. E., Varga J. K. Pat. 4145532 USA. 1979.
5. Ануфриева Е. В. // *Современные физические методы исследования полимеров.* М., 1982. С. 77.
6. Краковяк М. Г., Луцки В. Б., Сычева Е. А., Ануфриева Е. В. // *Высокомолек. соед.* Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
7. McCorsley C. C. Pat. 4144080 USA. 1979.
8. Платонов В. А., Белоусов Ю. Я., Пожалкин И. С., Зенков И. Д., Куличихин В. Г. // *Хим. волокна.* 1983. № 1. С. 27.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. *Структура макромолекул в растворах.* М., 1964. С. 288.
10. Ануфриева Е. В., Некрасова Т. Н., Браудо Е. Е., Краковяк М. Г., Луцки В. Б., Толстогозов В. Б., Юрьев В. П. // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 27. № 11. С. 2347.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VIII.1986

УДК 541.64 : 539.2 : 532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

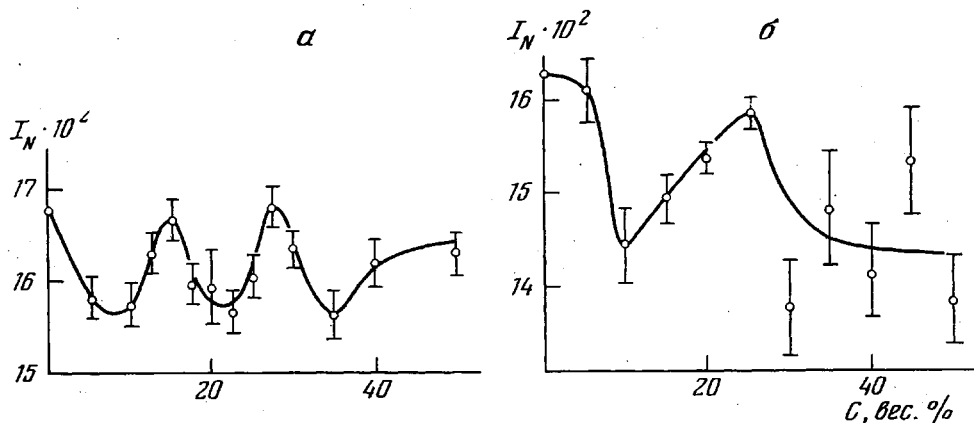
Бартнев Г. М., Бардышев И. И., Курмакова И. Н.,
Скворцов А. Г., Кабанов Н. М., Огарев В. А.

В работе [1] реологическим методом показано, что при определенных концентрациях в зависимости от природы растворителя и молекулярной массы в растворах эпоксидных олигомеров образуются ассоциаты и сетчатая структура из них. В последнее время опубликованы работы [2–4], посвященные применению нового структурного метода позитронной спектроскопии для изучения агрегации в мицеллярных растворах. В настоящей работе метод позитронной спектроскопии использован для исследования структурообразования в растворах эпоксидных олигомеров.

Объектами исследования служили растворы (0–50 вес.%) эпоксидного олигомера Э-05К ($M_n = 3 \cdot 10^3$; $M_w/M_n = 1,95$) в этилцеллозолизе и ДМФА. Растворы готовили растворением навески эпоксидного олигомера при комнатной температуре в соответствующем количестве растворителя.

Для исследования структурообразования в растворах использовали метод измерения угловой корреляции аннигиляционных γ -квантов.

Метод аннигиляции позитронов широко применяется для исследования природы химических связей и свободного объема в некристаллических твердых телах и полимерах [5–8]. Кривые угловой корреляции в полимерах содержат две основные компоненты: узкую (полуширина 2–4 мрад) и широкую (полуширина ~10 мрад). Узкая компонента связана с аннигиляцией атомов пара-позитрония p-Ps, локализованных в субмикрорах флуктуационной природы. Широкая компонента обусловлена аннигиляцией квазисвободных позитронов и «pick-off» аннигиляцией атомов позитрония Ps в матрице полимера [5].



Зависимость интенсивности узкой компоненты импульсного распределения от концентрации эпоксидного олигомера в этилцеллозольве (а) и в ДМФА (б)

Измерения проводили на установке с плоскощелевой геометрией, имеющей угловое разрешение 0,8 мрад. Источником позитронов служил изотоп ^{22}Na активностью 10^8 БК. Скорость счета в максимуме кривых угловой корреляции порядка 10^4 . Фон случайных совпадений менее 0,5% от счета в пике. Измерения проводили при комнатной температуре за время, подобранное таким образом, чтобы свести к минимуму искажения формы кривой угловой корреляции, связанные с понижением уровня поверхности образца при испарении раствора. Результирующие кривые угловой корреляции представляют собой сумму нескольких кривых с учетом смещения их центров симметрии. Кривые угловой корреляции обрабатывали на ЭВМ «Искра-226.6» с целью восстановления распределения по импульсам электронов в исследуемом растворе. Методом Трумпю [5] из кривых выделяли узкую компоненту, связанную с самоаннигиляцией термодизованных атомов p-Ps, рассчитывали значения узкой компоненты I_N и полуширины узкой компоненты W_N , являющихся структурно-чувствительными параметрами.

На рисунке представлена зависимость интенсивности узкой компоненты от концентрации с эпоксидного олигомера в этилцеллозольве (рисунок, а) и ДМФА (рисунок, б). Видно, что величина I_N с ростом концентрации изменяется немонотонно. Сравнение указанных зависимостей позволяет установить, что в обоих случаях в области малых концентраций (до 10 вес. %) уменьшается I_N . Но во всем интервале концентраций для этилцеллозольва наблюдается два отчетливых максимума в области концентраций 15 и 28 вес. %, а для ДМФА — один при 25 вес. %, причем более размытый.

Немонотонные концентрационные зависимости интенсивности долгоживущей компоненты I_2 , связанной с «pick-off» аннигиляцией атомов орто-позитрония, наблюдали при исследовании структурообразования в мицеллярных растворах различного типа (например, водные растворы додецилсульфата натрия [3], система октаноат натрия-1-пентанол-вода [4] и другие) методом измерения спектров времени жизни позитронов. Следует отметить, что I_2 в спектрах времен жизни позитронов и I_N в кривых угловой корреляции в первом приближении связаны между собой простым соотношением [5] $I_N \sim I_2/3$ и, следовательно, можно сопоставлять результаты, полученные этими методами. Максимумы на зависимостях I_2 от c для мицеллообразующих систем наблюдались в области концентраций, соответствующих критическим концентрациям мицеллообразования (ККМ).

Отмечая сходство концентрационных зависимостей I_2 для мицеллярных растворов и I_N для исследованных нами систем, следует заключить, что и в

данном случае особенности изменения интенсивности узкой компоненты связаны с перестройками структуры раствора, по своей природе подобными мицеллообразованию. С этой точки зрения наличие двух максимумов на зависимости I_N от c для растворов эпоксидного олигомера в этилцеллозолье и одного максимума для растворов в ДМФА можно связать с существованием критических концентраций структурообразования.

Однако при образовании мицелл [9] изотермы поверхностного натяжения σ растворов характеризуются резким понижением σ с увеличением концентрации и наличием излома на изотерме в точке, соответствующей ККМ. Для изученных нами растворов олигомеров такие зависимости не наблюдали. Так, для этилцеллозольва и раствора эпоксидного олигомера с концентрацией, соответствующей первому максимуму на зависимости I_N от c (15 вес. %), значения поверхностного натяжения, определенные по методу отрыва кольца, практически одинаковы. Явление солибилизации для этих систем также нехарактерно.

В то же время исследование реологических свойств растворов эпоксидного олигомера Э-05К и данные ИК-спектроскопии [1] позволили установить наличие и определить значения критических концентраций образования ассоциатов $c_{кр}$ и сетчатой структуры из них $c_{кр}'$. Для этилцеллозольва они равны 20 и 38 вес. % соответственно, а для ДМФА в исследуемой области значений c (0–50 вес. %) была обнаружена только $c_{кр}$ (28 вес. %). Учитывая то, что в мицеллярных растворах вблизи ККМ уменьшается I_2 и то, что критические концентрации образования ассоциатов и сетчатой структуры, определенные в работе [1], соответствуют областям концентрации, в которых наблюдается уменьшение I_2 (15–22 и 28–35 вес. % для этилцеллозольва и 25–35 вес. % для ДМФА), снижение интенсивности узкой компоненты в данном случае можно объяснить образованием ассоциативных структур. Об этом же свидетельствует и наблюдаемое в областях концентрации, предшествующих максимумам на зависимости I_N от c , увеличение полуширины узкой компоненты. Величина W_N связана с размером области локализации атомов р-Рs: чем меньше эта область, тем больше неопределенность в импульсе р-Рs, т. е. шире наблюдаемое угловое распределение. Поэтому отмеченное выше увеличение W_N может быть следствием начинающейся ассоциации молекул эпоксидного олигомера, которая приводит к более упорядоченному их расположению и, значит, к уменьшению свободного объема, в котором может локализоваться атом р-Рs.

Снижение интенсивности узкой компоненты на начальном участке зависимости I_N от c связано с химическим взаимодействием атома Рs с молекулами эпоксидного олигомера. Согласно работе [5] все химические реакции, в которых активно участвует атом Рs, приводят к подавлению узкой компоненты.

Таким образом, метод позитронной спектроскопии является чувствительным к образованию ассоциативных структур в растворах олигомеров, а количественные результаты коррелируют с данными, полученными другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курмакова И. Н., Амфитеатрова Т. А., Кабанов Н. М., Тарасов А. И., Морозова Н. И., Озарев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 906.
2. Serrano J., Reynoso R., Lopez R., Olea O., Djermouni B., Fucuganchi L. A. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 4. P. 707.
3. Brauer J., Volynskaja A. V., Molin B. P., Skripkin A. Y. Shantarovich V. P. // Zentralinst. Kernforsch. Rossendorf Dresden Ber. 1981. № 439. B. 6.
4. Boussaha A., Ache H. J. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 7. P. 2444.
5. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М., 1968. 174 с.
6. Баргенов Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., 1974. 420 с.
7. Баргенов Г. М., Цыганов А. Д., Прокопьев Е. П., Варисов А. З. // Успехи физ. наук. 1971. Т. 103. № 2. С. 339.
8. Баргенов Г. М., Бардышев И. И. // Стеклообразное состояние. Л., 1983. С. 40.
9. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М., 1982. 260 с.

Институт физической химии АН СССР
Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
22.IX.1986