

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XV

1973

№ 5

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:541.20

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬЮ И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬЮ ПРЕПОЛИМЕРА И ОСОБЕННОСТИМИ СТРОЕНИЯ ТРЕХМЕРНОГО ПОЛИМЕРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Установление соотношений между характеристиками исходных олигомеров и молекулярно-весового распределения (МВР) линейных молекул и фрагментов сетки результирующих трехмерных полимеров на их основе — необходимый этап в создании количественной теории синтеза спицовых полимеров с заданными свойствами.

Нами проведен полный расчет, позволяющий связать функциональность и полидисперсность исходного олигомера с МВР линейных молекул, боковых цепей и цепей между узлами разветвления результирующего спицового полимера, полученного реакциями необратимой поликонденсации или полиприсоединения.

Рассмотрена реакционная система, состоящая из преполимера A
 $A \xrightarrow{r} A(\bar{r}_n', \bar{r}_w')$, $A \xrightarrow{r} T(\bar{r}_n'', \bar{r}_w'')$, разветвляющего реагента $A-O-A$ или
$$A \begin{array}{c} | \\ O \\ | \\ A \end{array}$$
 и т. д., мономера ВВ (r — степень полимеризации). Приняты
допущения: А не реагирует с А; В с В; А и В реагируют с константой скопости $k = \text{const}$; Т — нереакционноспособная группа.

Для исключения индивидуальности разветвляющего реагента последний представлен фрагментом $O-A$, где О — узел разветвления.

Применение интегрального преобразования Лапласа по переменной r при решении системы дифференциальных уравнений, соответствующих рассматриваемой кинетической схеме реакции [1], позволило получить в аналитической форме зависимости \bar{r}_n и \bar{r}_w линейных молекул А $\sim A$, А $\sim B$, В $\sim B$, А $\sim T$, В $\sim T$, Т $\sim T$, боковых цепей О $\sim A$, О $\sim B$, О $\sim T$ и цепей между узлами разветвления О $\sim O$ для результирующего полимера от соотношения исходных реагентов, \bar{r}_n' , \bar{r}_w' и \bar{r}_n'' , \bar{r}_w'' , глубины превращения:

$$A \sim A; A \sim B; B \sim B \quad \begin{cases} \bar{r}_n = \bar{r}_n' b/q \\ \bar{r}_w = \bar{r}_w' + \bar{r}_n' 2 cd/q \end{cases} \quad (1)$$

$$O \sim A, O \sim B, O \sim O \quad \begin{cases} \bar{r}_n = \bar{r}_n'' + \bar{r}_n' cd/q \\ \bar{r}_w = \frac{\bar{r}_n'' \bar{r}_w'' q^2 + \bar{r}_n' 2cd [\bar{r}_n'' q + \bar{r}_n' cd] + \bar{r}_n' \bar{r}_w' cdq}{q [\bar{r}_n'' q + \bar{r}_n' cd]} \end{cases} \quad (2)$$

$$T \sim T \quad \bar{r}_w = \frac{2 [\bar{r}_n'' q + \bar{r}_n' cd]^2 + [\bar{r}_w'' \bar{r}_n'' 2q + \bar{r}_w' \bar{r}_n' cd] q}{q [\bar{r}_n'' 2q + \bar{r}_n' cd]} \quad (3)$$

В (1) — (3) $b = 1 + \delta$, $c = 1 - \rho_1 - \rho_3$, $d = (1 - a)^2$, $q = b - cd$, где $a = A / A_0$, $\delta = (B_0 - A_0) / A_0$, $\rho_1 = [A \sim T]_0 / A_0$, $\rho_3 [O - A]_0 / A_0$, A_0 и B_0 — исходные концентрации групп А и В; А — текущая концентрация групп А.

Суммарные концентрации (по r от 1 до ∞) каждого из рассмотренных типов молекул и фрагментов сетки соответственно равны:

$$\begin{aligned}[A \sim A] &= A_0 a^2 bc / 2q; & [A \sim B] &= A_0 a(a + \delta) cd^{1/2} / q \\ [B \sim B] &= A_0 (a + \delta)^2 dc / 2bq \\ [A \sim T] &= A_0 a \rho_1 b / q; & [B \sim T] &= A_0 (a + \delta) \rho_1 d^{1/2} / q \\ [T \sim T] &= A_0 \rho_1^2 d / 2q, \\ [O \sim A] &= A_0 a \rho_3 cd / q; & [O \sim B] &= A_0 (a + \delta) \rho_3 cd^{3/2} / bq \\ [O \sim T] &= A_0 \rho_1 \rho_3 d / q \\ [O \sim O] &= A_0 \rho_3^2 cd^2 / 2qb, & [BB] &= A_0 (a + \delta)^2 / 2b \\ [O - A] &= A_0 a \rho_3,\end{aligned}$$

Когда А — Т мономер, для каждого из рассмотренных типов линейных молекул и фрагментов сетки справедливы уравнения (1) и \bar{r}_w / \bar{r}_n линейно зависит от \bar{r}_w' / \bar{r}_n' , c , d и $1/b$ ($[A - T] = A_0 a \rho_1$).

$$\bar{r}_w / \bar{r}_n = 2cd / b + (1 - cd / b) \bar{r}_w' / \bar{r}_n' \quad (4)$$

При $\bar{r}_w' / \bar{r}_n' = 2$, $\bar{r}_w / \bar{r}_n = 2$ для любых значений cd / b . Для линейных результирующих полимеров ($\rho_3 = 0$), синтезированных на основе олигомерных диолов и диизоцианата, получено удовлетворительное соответствие рассчитанных и измеренных функций МВР [2].

Результаты расчетов МВР фрагментов сетки требуют экспериментального подтверждения.

B. B. Евреинов, A. K. Романов, C. Г. Энтелис

Поступило в редакцию
5 X 1972

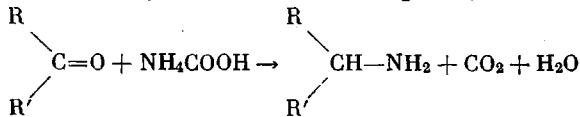
ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, A. A. Tenkins, Trans. Faraday Soc., 56, 907, 1960.
2. C. Г. Энтелис, B. B. Евреинов, A. K. Романов, Л. И. Сарынина J. Plast. Chem., 313, 484, 1971.

УДК 541.64:542.954

О СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОГРУППУ

Введение аминогрупп в высокомолекулярные соединения с системой сопряженных связей представляет определенные трудности. Мы предлагаем способ получения полимеров, содержащих группы $-NH_2$, с использованием известной из органической химии реакции Лейкарта — Валлаха



Необходимый для реакции карбонилсодержащий полимер синтезирован ли предложенным методом из карбонильного соединения (в данном случае — фталевого ангидрида) и динатрияацетиленида. Синтез проводили