

О РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ «НЕЭФФЕКТИВНЫХ» ЦИКЛОВ ПРИ СПИВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

И. А. Огородников, И. В. Пацевич, Д. С. Жук

При теоретическом рассмотрении процессов трехмерной поликонденсации обычно предполагают, что при проведении полимеризации в блоке доля реакции внутримолекулярной конденсации до гель-точки пренебрежимо мала [1–3]. Действительно, при использовании в качестве разветвляющих агентов трех- или четырехфункциональных соединений доля этой реакции до точки геля не превышает 5% [4]. После точки геля реакция внутримолекулярной конденсации становится преобладающей и приводит к образованию сетчатой структуры. Здесь следует иметь в виду, что под внутримолекулярной конденсацией обычно подразумевается как образование поперечных связей, характеризующих свойства образующейся трехмерной структуры, так и образование сравнительно небольших «неэффективных» циклов, практически не влияющих на свойства этой сетки.

Поскольку образование таких «неэффективных» циклов ведет к непропицедительному расходованию (без образования пространственной сетки) функциональных групп разветвляющего или спивающего агента, представляло интерес выяснить, как изменяется доля этой реакции после гель-точки, с тем чтобы в дальнейшем найти пути регулирования концентрации эффективных поперечных связей в образующихся вулканизатах. Этот вопрос приобретает особенно важное значение при получении сетчатых полимеров спиванием полифункциональных полимеров (олигомеров), так как в этом случае высокая функциональность полимера способствует образованию таких «неэффективных» циклов как в самой первичной молекуле, так и между связанными первичными молекулами уже до гель-точки [5].

Этот вопрос был изучен нами на примере структурирования полиэтиленимина (ПЭИ) дихлоридом триэтиленгликоля (ДХТЭГ).

Экспериментальная часть

Исходный ПЭИ получали катионной полимеризацией этиленимина, инициированной 1 мол. % хлорной кислоты. Характеристическая вязкость его в 0,1 н. растворе NaCl при 25° была 0,15 дЛ/г. Содержание третичного азота в ПЭИ составляло 22,5% от общего его содержания.

ДХТЭГ, используемый в качестве спивающего агента, предварительно подвергали перегонке в вакууме. Хроматографический анализ средней фракции свидетельствовал об отсутствии в нем примесей и его константы соответствовали литературным данным.

Сшивание ПЭИ проводили при 70° до полного израсходования функциональных групп ДХТЭГ. При проведении реакции в растворе в качестве растворителя применяли децилловый спирт.

Концентрацию поперечных связей в полученных вулканизатах характеризовали коэффициентом набухания в этаноле при 22°, который определяли как отношение веса равновесно набухшего образца к весу ненабухшего.

Результаты и их обсуждение

Для получения сравнительной оценки реакции образования «неэффективных» циклов до и после гель-точки целесообразно изучить изменение доли этой реакции до точки геля и во всем процессе спивания при различной степени разбавления реакционной среды.

О внутримолекулярной конденсации до точки геля при спивании полимерных цепей обычно судят по разности между критическим показателем спивания (числе молекул спивающего агента, приходящихся на одну первичную молекулу полимера в гель-точке) и его теоретическим значением. Естественно, что в этом случае необходимо знать значение \bar{M}_n полимера, определение которого для полиэлектролитов связано с известными труд-

ностями. Однако об изменении доли реакции циклизации с изменением степени разбавления реакционной среды можно судить и по изменению критической концентрации спивающего агента — минимальной его концентрации, при которой возможно гелеобразование. Из рис. 1 видно, что в исследованном интервале концентраций децилового спирта критическая концентрация ДХТЭГ линейно растет с увеличением степени разбавления от 0,118 (при проведении реакции в блоке) до 0,232 моль/кг при концентрации децилового спирта 50 вес. %.

После гель-точки, когда полимерная молекула достигает огром-

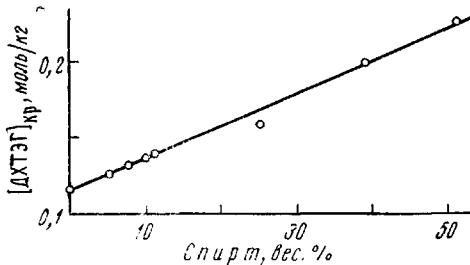


Рис. 1

Рис. 2. Зависимость критической концентрации ДХТЭГ от концентрации децилового спирта

Рис. 2. Зависимость коэффициента набухания вулканизатов от концентрации децилового спирта (а) и ДХТЭГ (б). Вулканизаты получены в растворе при $[ДХТЭГ]_0 = 0,6$ моль/кг (а) и в блоке (б)

ных размеров [1, 2], создаются кинетически благоприятные условия для протекания реакции внутримолекулярной конденсации (образование эффективных и «неэффективных» макроциклов) [3]. Так как концентрация эффективных поперечных связей v_e/V_0 ионных сеток связана с коэффициентом набухания q выражением

$$q^{5/3} \cong [(i/2V_u \cdot S^{1/2})^2 + (1/2 - \chi)/V_1] \frac{V_0}{v_e} [1], \text{ т. е. } \left(\frac{1}{q}\right)^{5/3} \sim \frac{v_e}{V_0},$$

то изменение доли реакции образования «неэффективных» циклов с изменением концентрации децилового спирта при постоянной начальной концентрации спивающего агента будет определяться изменением q . При этом необходимо подбирать такую концентрацию спивающего агента, чтобы доля гель-фракции для вулканизатов, полученных в растворе, не изменилась с увеличением степени разбавления и соответствовала таковой при проведении реакции в блоке. При структурировании ПЭИ, как следует из приведенных ниже данных по зависимости степени гелеобразования ПЭИ от концентрации децилового спирта при $[ДХТЭГ]_0 = 0,6$ моль/кг, это условие хорошо обеспечивает указанная концентрация ДХТЭГ (0,6 моль/кг ПЭИ).

Концентрация децилового спирта, вес. %	0	10	20	30	40	50
Доля гель-фракции, %	83	82	77	79	81	82

Тогда, сравнивая коэффициенты набухания вулканизатов, полученных в растворе децилового спирта при $[ДХТЭГ] = 0,6$ моль/кг ПЭИ, (рис. 2, а) и коэффициенты набухания вулканизатов, полученных в блоке при различных концентрациях ДХТЭГ (рис. 2, б), можно определить «эффективную» концентрацию ДХТЭГ, идущего на построение сетки. Из рис. 3

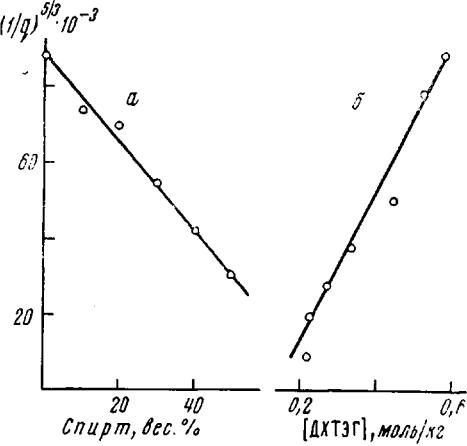


Рис. 2

следует, что с увеличением степени разбавления «эффективная» концентрация ДХТЭГ линейно уменьшается от 0,6 моль/кг при проведении реакции в блоке до 0,3 моль/кг при концентрации децилового спирта 50%. Очевидно, что разность между начальной и «эффективной» концентрациями ДХТЭГ будет соответствовать его количеству, пошедшему на образование «неэффективных» циклов. Сопоставляя относительное увеличение критической концентрации c_{kp}/c_{kp}^0 , характеризующее увеличение доли реакции

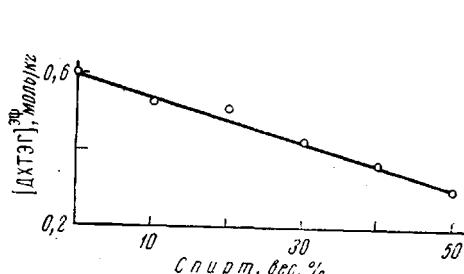


Рис. 3. Зависимость эффективной концентрации ДХТЭГ от степени разбавления при $[DXTEG]_0 = 0,6$ моль/кг ПЭИ

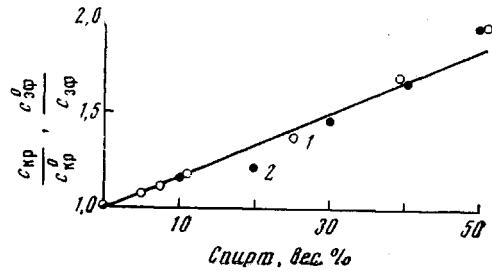


Рис. 4. Влияние разбавления на увеличение «неэффективной» циклизации до гель-точки (1) и во всем процессе спшивания (2)

«неэффективной» циклизации до гель-точки, и относительное понижение «эффективности» ДХТЭГ c_{ef}/c_{ef}^0 , характеризующее ее суммарное увеличение (до и после точки геля), при различных концентрациях децилового спирта, замечаем, что экспериментальные точки в обоих случаях удовлетворительно ложатся на одну прямую (рис. 4). Здесь c^0 относится к проведению реакции в блоке. Такое совпадение зависимостей критической и «эффективной» концентраций ДХТЭГ от степени разбавления свидетельствует о том, что доля реакции образования «неэффективных» циклов остается постоянной на всем протяжении процесса структурирования ПЭИ.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
2. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45, 1943; 12, 125, 1944.
3. Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A13, 791, 1971.
4. W. H. Stockmayer, L. L. Weil, Advancing fronts in chemistry, N. Y., 1945.
5. W. Simpson, T. Holt, R. Y. Zetie, J. Polymer Sci., 10, 489, 1953; M. Gordon, J. Chem. Phys., 22, 610, 1954.

УДК 541.64:536.4

О ВЛИЯНИИ «ДЕФЕКТНЫХ» СТРУКТУР НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ

В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов,
В. К. Шитиков, Л. Г. Григорьева, Л. И. Вдовина

В [1–3] сообщено о большом влиянии тройных связей и продуктов уплотнения на термическую и термоокислительную устойчивость олиофениленов, полученных поликликотримеризацией этинильных соединений. При этом показано, что тройные связи, с одной стороны, ответственны за пони-