

Уменьшение значения параметра e (табл. 2) для непредельных кислот, связанных в комплекс, указывает на некоторое повышение электронной плотности двойной связи. Значительное уменьшение параметра Q для комплексно-связанных кислот означает, что димер МАК обладает большей радикальной реакционной способностью по сравнению с комплексом.

Сравнивая значение параметров Q и e АК и МАК в недиссоциированной форме и в присутствии амидов, можно сделать вывод, что изменение реакционной способности кислот вследствие донорно-акцепторного взаимодействия с амидами происходит в основном за счет удельной активности Q , так как полярность двойной связи изменяется в небольшой степени.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
29 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеv, Высокомолек. соед., A13, 1324, 1971.
2. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Высокомолек. соед., A13, 1414, 1971.
3. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., B14, 138, 1972.
4. R. Kerber, H. Glamann, Makromolek. Chem., 100, 290, 1967.
5. Е. В. Кузнецов, Л. А. Бударина, Л. А. Эмих, Р. А. Хайруллина, Ж. общ. химии, 39, 2635, 1969.

УДК 541(64+8)

К ВОПРОСУ О ЦИКЛООБРАЗОВАНИИ ПРИ СТРУКТУРИРОВАНИИ ОЛИГОМЕРОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Е. В. Салтанова, И. М. Тункель, А. С. Лыкин

Известно, что в процессе синтеза линейных и спищих (разветвленных) высокомолекулярных соединений возможно протекание внутримолекулярных реакций, приводящих к циклизации [1, 2]. Вероятность циклообразования существенно возрастает при разбавлении системы реагирующих веществ [3—5].

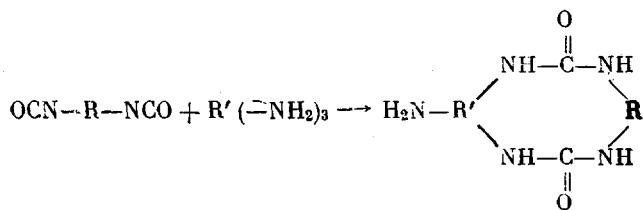
Высказаны предположения, что спшивание олигомеров по концевому механизму также может сопровождаться получением макроциклических структур [6, 7]. В настоящее время практически отсутствует теория, учитывающая в полном объеме циклообразование на разных стадиях процесса отверждения. Это не позволяет с достаточной точностью определять структурные параметры сеток, получаемых при спшивании и особенно в присутствии растворителя.

Определение содержания циклических структур в сетке вулканизата является необходимым, так как образование подобных структур связано с протеканием побочных внутримолекулярных реакций, что приводит к завышенным значениям степени превращения функциональных групп в точке гелеобразования. Циклические образования являются, как правило, пассивным материалом сетки и отрицательно влияют на физико-химические и механические свойства эластомеров.

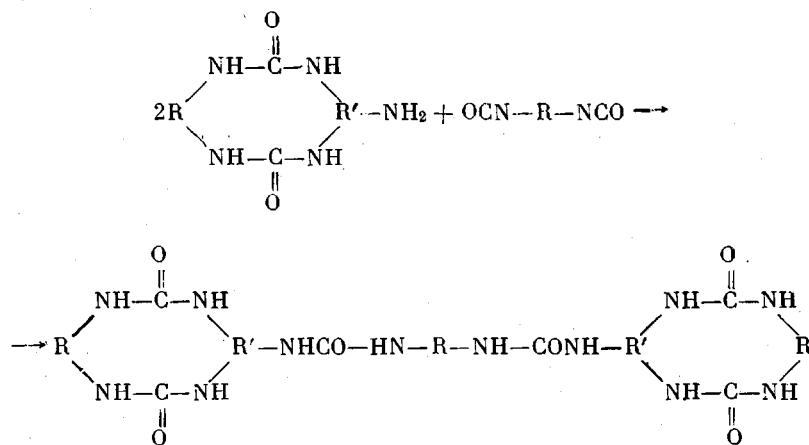
Цель настоящей работы — исследование макроциклических структур, образующихся при спшивании олигомеров в разбавленных растворах.

В работе использовали олигобутадиендиол (ОБД) радикальной полимеризации молекулярного веса 3240 (содержание OH-групп — 1,05 вес. %). Обработкой его толуилендиизоцианатом (ТДИ) при соотношении NCO : OH = 2 : 1 по известной методике [8] получали форполимер (содержание групп NCO 2,32 %). Отвреждение последнего осуществляли в растворе в диоксане 4,4',4"-триаминотрифенилметаном [9]. Предполагалось,

что в сильно разбавленных растворах при комнатной температуре и определенном соотношении реагирующих групп реакция будет протекать в две стадии



(R — молекулярная цепь ОБД)



В соответствии с приведенными схемами на первой стадии должно происходить образование макромолекулярных циклов, на второй — соединение двух образовавшихся циклов молекулой форполимера.

Соотношение реагирующих групп на первой стадии составляло $\text{NCO} : \text{NH}_2 = 2 : 3$, а на второй — 1 : 1.

Реакции по рассмотренному механизму проводили при концентрации компонентов в растворе $\sim 1,5$ вес. %. Контроль за глубиной протекания реакции на каждой стадии осуществляли по содержанию функциональных групп в конечных продуктах.

После завершения первой стадии реакции при соотношении $\text{NCO} : \text{NH}_2 = 2 : 3$ в образовавшихся продуктах не обнаружено изоцианатных групп, а содержание аминогрупп составляло 0,40 вес. %, что полностью соответствует предполагаемой первой стадии реакции. Конечный продукт после второй стадии не содержал свободных функциональных групп (первичных аминных и изоцианатных), был растворим в диоксане и имел молекулярный вес 10 500 (определен вискозиметрически в диоксане при 20° по формуле $[\eta] = 2,76 \cdot 10^{-3} M^{0,49}$ [10]).

Вычисленный, исходя из предполагаемой схемы, молекулярный вес продукта равен 11 440. Таким образом, расхождение между экспериментальным и теоретическим значениями молекулярных весов составляло <10%.

Полученные результаты показывают, что реакция циклообразования в сильно разбавленных растворах олигомеров с концевыми группами проходит с выходом, близким к теоретическому.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
2. М. Гордон, Труды Международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 23.
3. W. H. Stockmayer, Advancing Fronts in Chemistry, N. Y., 1945, ch. 6.
4. F. P. Price, J. H. Gibbs, B. H. Zimm, J. Phys. Chem., 62, 972, 977, 979, 1958.
5. R. W. Kilb, J. Phys. Chem., 62, 969, 1958.
6. R. A. H. Strecker, D. M. French, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1697, 1968.
7. R. A. Андрианов, В. Н. Емельянов, Высокомолек. соед., А9, 1005, 1967; А13, 1230, 1971.
8. Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Ю. Л. Морозов, Производство и применение уретановых эластомеров, ЦНИИТЭНефтехим, 1969.
9. Е. В. Салтанова, И. М. Тункель, А. С. Лыкин, Л. П. Семенова, Каучук и резина, 1974, № 6, 10.
10. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Высокомолек. соед., Б12, 251, 1970.

УДК 541(64+127):542.954

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В. И. Иржак

Наиболее распространенным параметром при описании поликонденсационных процессов является глубина превращения α , имеющая смысл вероятности того, что данная функциональная группа прореагировала. Это связано с тем, что статистический подход оказался самым эффективным [1, 2]. Действительно, детальное описание кинетики поликонденсационного процесса в достаточно сложном случае требует решения очень сложных дифференциальных уравнений для производящих функций [3]. Кроме того, кинетический метод может быть применен только для описания системы до точки гелеобразования.

Однако временная характеристика процесса все же более удобна в том случае, когда известен детальный его механизм, определены величины констант скоростей отдельных реакций, поскольку установление глубины превращения по каждому из компонентов представляет собой часто весьма сложную экспериментальную задачу.

Вместе с тем кинетическое описание процесса поликонденсации упрощается, если воспользоваться, с одной стороны, результатами статистической теории [2], а с другой — учесть те допущения, которые были сделаны при выводе основных результатов статистической теории.

Поскольку одним из основных параметров поликонденсационного процесса является глубина превращения по функциональным группам, то разумно ввести время в уравнения именно через глубины превращения и использовать уравнения, полученные статистическим методом.

Например, при трифункциональной конденсации точка гелеобразования α_{kp} и выход золь-фракции S' описываются уравнениями [1, 2]

$$\alpha_{kp} = \frac{1}{f-1} = \frac{1}{2}; \quad S = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^3,$$

где f — функциональность.

Кроме того, кинетику расхода функциональных групп N можно описать уравнением реакции второго порядка

$$\frac{dN}{dt} = -kN^2$$