

УДК 541(64+49)

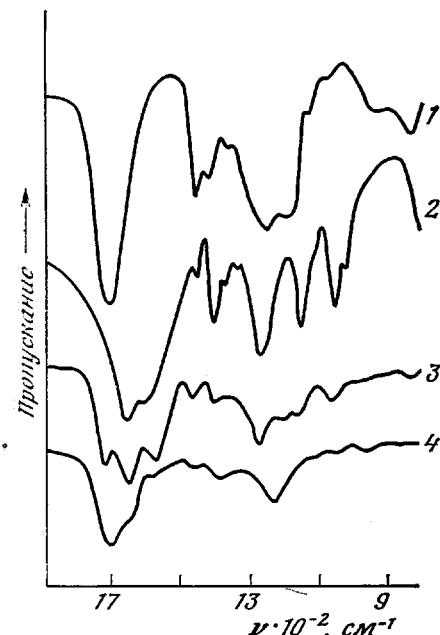
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕАКЦИЯ АМИДИРОВАНИЯ
В ПОЛИКОМПЛЕКСЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Паписов И. М., Кузовлева О. Е., Литманович А. А.

В полимерах и полимерных композициях, в частности в поликомплексах [1, 2], могут протекать различные внутри- и межмолекулярные реакции, скорости которых в существенной степени зависят от внутримолекулярной подвижности и стерических особенностей реагирующих полимерных цепей. Нами обнаружено, что в полимерных композициях (поликомплексах) могут создаваться такие условия, когда резкая заторможенность внутримолекулярной реакции, вызванная уменьшением внутримолекулярной подвижности цепей в поликомплексе, сочетается с быстрой и протекающей до большой глубины межмолекулярной реакцией.

Этот эффект показан на примере поликомплекса полиакриловой кислоты (ПАК) и мочевиноформальдегидной смолы (МФС) состава 1 : 1

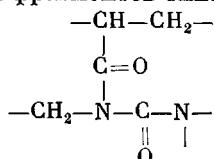
(в расчете на звенья), полученного матричной поликонденсацией мочевины и формалина в присутствии ПАК [3]. Оказалось, что при прогревании этого поликомплекса при 200° реакция образования циклических ангидридных звеньев в макромолекулах ПАК не протекает, хотя в чистой ПАК она идет с заметной скоростью уже при 150° [4]. При той же температуре в течение 2 ч успевает на большую глубину пройти другая (межмолекулярная) реакция амидирования с участием карбоксильных групп той же ПАК. Это видно из сопоставления ИК-спектров 3 и 4 на рисунке.



ИК-спектры ПАК (1), МФС (2), поликомплекса ПАК – МФС при 30° (3) и после термообработки при 200° в течение 2 ч (4).

МФС и механической смеси ее с ПАК готовили прессованием с КВр. ИК-спектры в диапазоне 700–2000 см⁻¹ регистрировали на спектрофотометре UR-20, призма NaCl.

В ИК-спектре прогретого поликомплекса существенно уменьшается интенсивность полосы «амид II» при 1570 см⁻¹, одновременно появляется полоса поглощения при 1700 см⁻¹. Подобные изменения в спектре могут быть связаны с образованием фрагментов типа



С такой структурой согласуется появление полосы 1700 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ в группировках $-\text{CO}-\overset{|}{\text{N}}-\text{CO}-$) и сдвиг полосы «амид III» от 1260 до 1225 см^{-1} , характерный для N-замещенных сукцинимидов.

С предположением о протекании межмолекулярной реакции амидирования согласуется резкое (на два порядка) уменьшение набухания прогретых образцов по сравнению с исходными. Так, равновесная степень набухания в воде при pH 7 поликомплекса достигает 10%, а после прогревания — только 100%.

Таким образом, из изложенного следует, что, с одной стороны, внутримолекулярная подвижность цепей ПАК в поликомплексе ПАК — МФС весьма мала. С другой стороны, межмолекулярная реакция амидирования в этом поликомплексе протекает до значительной глубины. Из этого можно сделать вывод о том, что стерические условия в поликомплексе ПАК — МФС чрезвычайно благоприятны для реакции амидирования, причем структура поликомплекса (а следовательно, и цепей МФС, образовавшихся на матрицах — макромолекулах ПАК) должна быть достаточно совершенна, так как только при этом условии межмолекулярная реакция может протекать до значительной глубины.

Авторы благодарят В. А. Кабанова за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2637.
2. Комаров В. С., Рогачева В. Б., Беzzубов А. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 784.
3. Кузовлев О. Е., Эглис В. С., Шомина Ф. Н., Давидович Г. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2316.
4. Newman G. H., Sambalido E. Polymer, 1960, v. 1, № 1, p. 248.

Московский автомобильно-дорожный
институт

Поступила в редакцию
22.VII.1981

УДК 541.64:539.2

МЕТОД РАСЧЕТА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

*Абрамов В. В., Кошелев А. В., Веселов А. В.,
Зеленев Ю. В., Тхай В. С.*

Строение и размеры надмолекулярных образований оказывают значительное влияние на физико-химические свойства полимеров. При производстве изделий из термопластичных полимеров, когда осуществляется формование из расплава, процесс кристаллизации является неизотермическим.

В настоящей работе сделана попытка составить алгоритм для расчета размеров сферолитов, образующихся при охлаждении полимера.

Для совместного рассмотрения процессов структурообразования и теплопереноса принимается, что процесс кристаллизации протекает в широком температурном интервале, скорость зародышеобразования зависит от температуры и доли уже закристаллизовавшегося вещества, структурообразование является совокупностью квазизотермических процессов. Указанные допущения предусматривают применение численного метода решения задачи теплообмена, при этом используется метод конечных элементов — один из наиболее эффективных методов решения задач математической физики. Распределение температурного поля по полимерному телу находится [1] при решении системы уравнений вида