

УДК 66.11.541.124

КРИТЕРИЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В.З. Маслош

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра технологии высокомолекулярных соединений
Институт химических технологий*
Контактный тел.: (064) 53-51584, 050-851-03-11
E-mail: masloshVZ@mail.ru

Н.Н. Алексеева

Аспирант
Институт химических технологий*
Контактный тел.: 066-917-29-62
E-mail: natalinik2000@mail.ru

О.В. Маслош

Кандидат химических наук, доцент
Технологический институт*
Контактный тел.: 095-164-85-91

Н.П. Головненко

Ассистент
Институт химических технологий*

Р.П. Савяк

Старший преподаватель, кандидат химических наук
Институт химических технологий

*Восточноукраинский национальный университет им. В.Даля
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганская область, 93009

Встановлена математична залежність степеню полімеризації поліконденсаційних олигомерів від константи поліконденсації і критерію активності. Показана достовірність математичної залежності

Ключові слова: олигомери, критерій активності, константа поліконденсації

Установлена математическая зависимость степени полимеризации поликонденсационных олигомеров от константы поликонденсации и критерия активности. Показана достоверность математической зависимости

Ключевые слова: олигомеры, критерий активности, константа поликонденсации

Mathematical dependence of the degree polymerization of polycondensation oligomers from the constant polycondensation and the activity criterion are established. Authenticity of mathematical dependence is shown

Keywords: oligomers, constant polycondensation, activity criterion

Олигомеры – члены гомологических рядов, занимающие по размеру молекул область между простыми веществами и высокомолекулярными соединениями. Они обладают рядом свойств, характерных как для мономеров, так и для высокомолекулярных соединений. Различают реакционноспособные олигомеры, которые превращаются в высокомолекулярные полимеры, и олигомеры, не содержащие реакционноспособных групп или центров [1].

Среди реакционноспособных олигомеров особое место занимают поликонденсационные олигомеры, такие как аминокальдегидные, фенолформальдегидные, эпоксидные, алкидные, полиэфирные и др. Такие олигомеры содержат в своей структуре реакционноспособные группы, что дает возможность при взаимодействии с другими веществами в процессе переработки получать изделия из высокомолекулярного полимера минуя стадии полимеризации или поликон-

денсации. Кроме того, такие процессы сопровождаются значительно меньшими тепловыми эффектами по сравнению с полимеризацией или поликонденсацией, позволяют уменьшить усадку изделий и получать полимеры регулярной структуры. Все эти факторы объясняют широкое промышленное применение поликонденсационных олигомеров для получения слоистых, древесноволокнистых и древесностружечных материалов, пенопластов, компаундов, клеев и др.

Очевидно, что в поликонденсационных олигомерах наличие реакционно-способных групп, их количество и структура играет важную роль. Однако в специальной литературе этот вопрос мало изучен. Задачей наших исследований было изучение влияния активных групп на структуру и свойства олигомеров.

Любой процесс поликонденсации может быть представлен схемой



Каждый из мономеров участвует в образовании в макромолекуле связей AzB, либо связей Ax или By. Обозначив количество мономера xAx, участвующего в образовании связи AzB как xA¹x, а количество мономера xAx, участвующего в образовании связи Ax как xA²x и приняв общее количество мономера за условную единицу получим равенство xA¹x = 1 - (xAx - xA²x). Разделив полученное уравнение на моль мономера yBy, получаем:

$$\frac{xA^1x}{yBy} = 1 - \left(\frac{xAx}{yBy} - \frac{xA^2x}{yBy} \right) \quad (1)$$

Первый член уравнения $\frac{xA^1x}{yBy}$ выражает количе-

ство связей AzB на моль мономера и является величиной, обратно пропорциональной степени полимеризации n. Второй член уравнения $\frac{xAx}{yBy}$ выражает моль-

ное соотношение мономеров, которое мы обозначили как константу поликонденсации K_n, позаимствовав такое обозначение из монографии [2].

Соотношение $\frac{xA^2x}{yBy}$ характеризует мольную кон-

центрацию реакционноспособных групп в олигомере, которую мы обозначили как критерий активности Ka. Подставив принятые обозначения в уравнение 1 и решая его получаем:

$$n = \frac{1}{1 - (K_n - K_a)}$$

Константа поликонденсации – мольное соотношение компонентов поликонденсации, всегда задается условиями синтеза. Для определения критерия активности олигомеров необходимо знать концентрацию реакционноспособных групп в олигомере. Методики определения конечных групп олигомеров являются тривиальными и не вызывают трудностей [3].

Достоверность полученной математической зависимости проверяли на различных поликонденсационных олигомерах. В частности синтезировали карбамидный олигомер по следующей методике. В трехгорлую колбу загружали 1,33 моль 37% - ного формальдегида и после нейтрализации до pH = 8-9 растворяли в формальдегиде 1 моль карбамида. Массу нагревали до температуры 90°C и при этой температуре выдерживали в течении 1 часа, поддерживая pH постоянным. Затем реакционную массу выдерживали при pH 4,5-5,0 в течение 30 мин и продолжали выдержку при pH = 8 - 9. В процессе получения олигомера вели учет щелочи, которую загружали для поддержания постоянным pH и отбирали пробы для проведения полного анализа реакционной массы.

Известно, что в процессе поликонденсации карбамида и формальдегида последний расходуется по двум реакциям – на образование метилольных производных и по реакции Каниццаро. Количество формальдегида, которое расходуется по реакции Каниццаро определяли по количеству щелочи, израсходованной на поддержание постоянного значения pH.

Рост макромолекулы карбамидного олигомера происходит в результате взаимодействия метилольных групп с атомами водорода с образованием метиленовых или эфирных мостиков при взаимодействии с другой метилольной группой. Из побочных реакций возможно образование уроновых циклов, однако такая реакция обычно протекает при большом избытке формальдегида. Отсутствие уроновых циклов в карбамидном олигомере подтверждает спектр ЯМР¹³C, приведенный на рис 1.

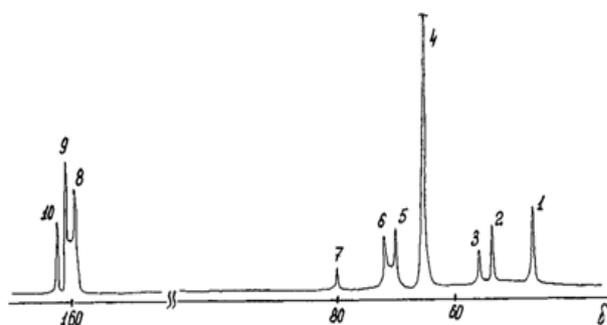


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹³C карбамидоформальдегидного олигомера

Спектр записывали на импульсном спектрометре Gemini фирмы «Varian» с цифровым расширением 0.25 Гц в брете: вода – диметилсульфоксид (мольное соотношение H₂O : ДМСО = 1:3) при температуре 20 °С. Отнесение сигналов спектра, выполнено в соответствии с данными работы [4]. Как видно из спектра, олигомер содержит метиленовые группы в среднем звене макромолекулы (пик 1), метиленовые группы у атома азота с оксиметиленовой группой (пик 3), метилольные группы у первичного атома азота (пик 4), метиленовые группы у атома азота, связанного с метиленэфирными группами (пик 5), метиленэфирные фрагменты (пик 7), свободные аминогруппы карбамида (пик 9,10), метиленовые группы (пик 2) и метилольные группы у третичного атома азота (пик 6).

Используя известные методики, определяли в отобранных пробах содержание функциональных групп в олигомере и исходя из баланса расходования формальдегида определяли содержание метиленовых групп на моль карбамида и степень полимеризации олигомера.

Степень полимеризации олигомера определяли по количеству выделенной воды и рассчитывали по критерию активности. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значение степени полимеризации карбамидоформальдегидного олигомера

№ № п/п	Метод определения степени полимеризации	Значение степени полимеризации
11.	По содержанию функциональных групп	3,67
22.	По количеству выделенной воды	3,8
33.	По критерию активности	3,72

Как видно из таблицы, полученные значения степени полимеризации олигомеры довольно близки. Необходимо отметить, что аналогичная проверка рас-чета степени полимеризации полиметиленакарбамидов - продуктов поликонденсации карбамида и формаль-дегида при их мольном соотношении 1: 1, а также при различных константах полимеризации меньше едини-цы, дала положительные результаты.

Достоверность предложенной математической за-висимости стерени полимеризации от константы по-ликондесации и критерия активности проверяли на полиэфире, полученном поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина. Полученные данные по значе-ниям степени полимеризации полиэфира приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значение степени полимеризации полиэфирного олигомера

№ № п/п	Метод определения степени полимеризации	Значение степени полимеризации
11.	По содержанию функцио-нальных групп	6,32
22.	По количеству выделенной воды	6,3
33.	По критерию активности	6,25

Виявлена математическая зависимость степени по-лимеризации поликонденсационных олигомеров от константы поликонденсации и критерия активности. Показана достоверность математической зависимости.

Литература

1. Энциклопедия полимеров [Текст]. Т.3, Советская эн-циклопедия, М., 1977.
2. Ульрих Пот. Полиэфиры и алкидные смолы [Текст]. Пэйт-Медиа, М., 2009
3. М.Ф.Сорокин. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ [Текст] / М.Ф.Сорокин, К.А. Лялюшко. Издательство « Химия», М.,1976 г,264 с.
4. Определение строения мочевиноформальдегид-ных смол циклоцепной структуры методом ЯМР¹³ С [Текст] / Слоним И.Я., Алексеева С.Г., Урман Я.Г., Аршава Б.М., Аксельрод Б.Я., Смирнова Л.Н. // ВМС. – 1977. – т. (А) XIX, №4. – С. 793 – 807.

Розроблені рецептури і технології отримання клейових композитів на основі силікату натрію модифікованого триетилентетраміном. Клеєві композити мають поліпшені фізико-механічні властивості. Клеєві композити, що розроблені мають хорошу міцність клейового шва

Ключеві слова: клейові композити, силікат натрію, модифікація, триетилентетрамін

Разработаны рецептуры и технологии получения клеевых композитов на основе силиката натрия модифицированного триэтилентетра-мином. с улучшенными физико-механически-ми свойствами. Клеевые композиты имеют хорошие физико-механические свойства. Разработанные клеевые составы имеют хоро-шую прочность клеевого шва

Ключевые слова: клеевые композиты, сили-кат натрия, модифицирование, триэтиленте-трамин

The formulations and technology of adhesive composites on the basis of sodium silicate modified with 3-ethylenetetraamine with have been developed. The adhesive composites have good mechanical properties. Designed adhesives have good strength adhesive joint

Keywords: organic and inorganic composites, sodium silicate, modifiers, 3-ethylenetetraamine

УДК 661.68: 667.633.222.6

КЛЕЙОВІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО СИЛІКАТУ НАТРІЮ

Н.Є. Шолух

Кандидат хімічних наук, старший викладач
Кафедра технології високомолекулярних сполук
Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля
вул. Леніна, 31 м. Рубіжне, 93009
Контактний тел.: 095-295-51-26

Ю.П. Кудюков

Доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри
Кафедра технології полімерів
Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля
вул. Донецька, 43, м. Северодонецьк, Луганська обл., 93400
Контактний тел.: (06452) 2-90-16