

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 13, 155, 1960.
2. А. Н. Акопян, Г. Е. Крбекян, Высокомолек. соед., 5, 204, 1963; А. Н. Акопян, Г. Е. Крбекян, Э. Г. Синанян, Высокомолек. соед., 5, 681, 1963; Г. Е. Крбекян, Э. Г. Синанян, А. Н. Акопян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 15, 527, 1962; там же, 16, 145, 1963.
3. Н. С. Ильин, А. Н. Акопян и др., Вестн. техно-экономич. информации, 5, 26, 1963.
4. С. К. Жеребков, Крепление резин к металлам, Госхимиздат, 1956.
5. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.

УДК 678.01:54:678.644

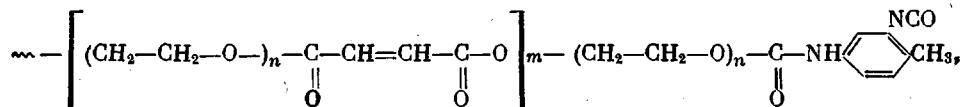
РАДИАЦИОННОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРУРЕТАНОВ СО СТИРОЛОМ

С. И. Омельченко, В. Г. Матюшова, Г. Н. Пьянков

Используя сополимеризацию модифицированных полиизоцианатами ненасыщенных сложных олигоэфиров с виниловыми мономерами, можно получить полиэфиуретаны, отличающиеся от сополимеров ненасыщенных олигоэфиров повышенной прочностью, сочетающейся с эластичностью, водо- и химической стойкостью [1]. Отверждение таких продуктов обычно осуществляется в присутствии перекисных инициаторов. Нами впервые исследована возможность проведения процесса сополимеризации ненасыщенных олигоэфиуретанов под воздействием излучений высокой энергии. В качестве объектов исследования были использованы олигоэфиуретаны (НЭУ), полученные при взаимодействии ненасыщенных олигоэфирогликолей (ОЭГ) со смесью изомеров (65 : 35) 2,4- и 2,6-толуилендизоцианата (ТДИ).

Методика получения олигоэфиуретанов описана в работе [2].

Изменяя мольное соотношение ОЭГ к ТДИ от 1,0 до 1,5, регулировали концентрацию гидроксильных, уретановых и изоцианатных связей в НЭУ. В общем виде НЭУ можно представить формулой:



где $n = 1-3$; $m = 1-1,5$; $n = 1$ — олигоэтиленмалеинатуретан (ОЭМУ); $n = 2$ — олигодиэтиленмалеинатуретан (ОДМУ); $n = 3$ — олиготриэтиленмалеинатуретан (ОТМУ).

Перед облучением раствор НЭУ в стироле заливали в ампулы, которые затем вакуумировали и запаивали. Образцы облучали γ -лучами Co^{60} дозами от 1 до 100 $M\text{rad}$ при средней мощности дозы 1600 $\text{rad}/\text{сек}$ и температуре 20—25°.

При облучении стирольных растворов НЭУ, как и в случае растворов ненасыщенных олигоэфиров в мономерах, проходит сополимеризация по двойным связям $-\text{C}=\text{C}-$ НЭУ и стирола, что подтверждается исчезновением в ИК-спектрах сополимеров полосы поглощения валентных колебаний двойных связей 1640 см^{-1} . Активность ненасыщенных олигоэфиуретанов в реакции сополимеризации со стиролом зависит от гибкости элементов цепи и уменьшается в ряду ОТМУ > ОДМУ > ОЭМУ.

Реакции сополимеризации НЭУ сопутствуют и другие реакции. НЭУ, полученные при соотношении $\text{NCO} : \text{OH} = 1,25$ и более, содержат в своей структуре свободные изоцианатные группы, которые при облучении расходятся, по-видимому, на образование уретдионовых и триизоцианурат-

пых циклов. Об этом свидетельствует появление в ИК-спектрах сополимеров полосы поглощения 1420 cm^{-1} [3—5]. Кроме того, при облучении может проходить гомополимеризация по свободным изоцианатным группам

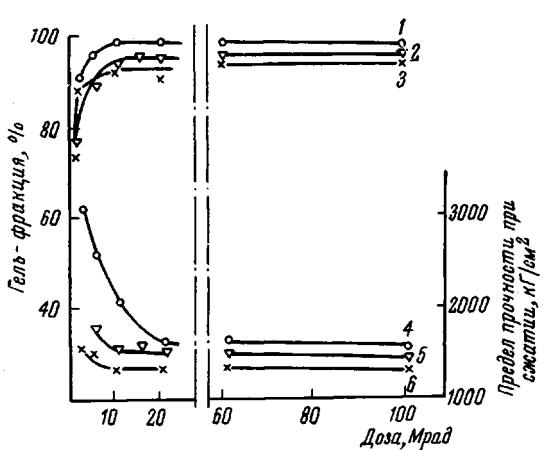


Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракции и прочности при сжатии сополимеров от дозы облучения (мольное соотношение NCO : OH = 1,00):
1 — ОТМУ; 2 — ОДМУ; 3 — ОЭМУ; 4 — ОТМУ; 5 — ОДМУ; 6 — ОЭМУ

Как видно из рис. 1 и 2, выход структурированной фракции, твердость и прочность сополимеров стабилизируются при поглощенной дозе 10—20 Мрад. Кривые зависимости прочности сополимеров при сжатии от дозы облучения имеют нисходящий характер, так как сополимеры, полученные при малых дозах (1—10 Мрад), имеют достаточную концентрацию поперечных сшивок и сохраняют большую эластичность за счет пластификации низкомолекулярными продуктами. Такие образцы не разрушаются и восстанавливают свои размеры после снятия деформации сжатия. Все дальнейшие исследования производили на сополимерах, полученных при дозе 20 Мрад.

Физико-механические свойства сополимеров определяются степенью сшивки последних, которая зависит от ненасыщенности олигомерного блока, а также от содержания реакционноспособных изоцианатных групп в системе. Кроме того, на прочность и твердость сополимеров определенное влияние оказывает соотношение гидроксильных, уретановых, сложноэфирных, изоцианатных и других полярных групп в структуре ненасыщенного олигоэфируретана.

Зависимость твердости сополимеров от содержания оксиэтиленовых групп в исходных НЭУ имеет прямолинейный характер (рис. 3). С увеличением избытка изоцианатных групп в исходных ненасыщенных олиго-

[6]. Все эти реакции создают дополнительные узлы сшивки в структуре сополимеров. Активность свободных изоцианатных групп также зависит от подвижности олигомерного блока НЭУ, чем более гибким является этот блок, тем больше конверсия свободных изоцианатных групп. Так, сополимеры, полученные на основе ОТМУ, содержат меньше всего непрореагировавших изоцианатных групп (0—9%) и характеризуются наибольшим выходом структурированной фракции — 99% (рис. 1). Сополимеры ОДМУ и ОЭМУ включают 30—50% свободных изоцианатных групп, выход структурированной фракции составляет 95, 93%, соответственно.

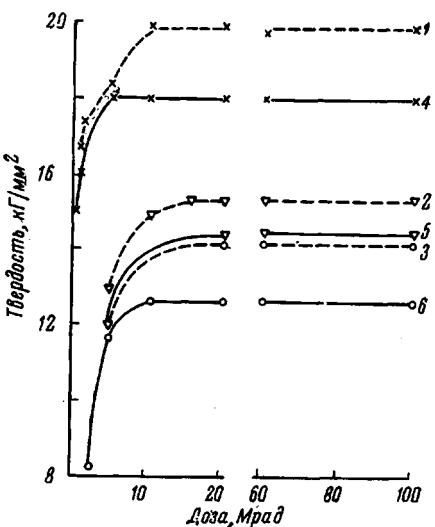


Рис. 2. Зависимость твердости (по Бриннеллю) радиационных сополимеров от дозы:

1, 2, 3 — твердость сополимеров ОЭМУ, ОДМУ, ОТМУ, полученных при мольном соотношении NCO : OH = 1,5; 4, 5, 6 — твердость тех же сополимеров, полученных при мольном соотношении NCO : OH = 1

эфиуретанах твердость возрастает (рис. 2 и 3), что является обычным для полиуретанов.

Как показано на рис. 4, при деформации сжатия наибольшую нагрузку выдерживают сополимеры на основе ОТМУ, что обусловлено большой тибкостью и свободой перемещений сегментов цепи. Увеличение степени сшивки сополимеров вызывает «фиксацию» макромолекул, подвижность сегментов ограничивается и сополимеры становятся более жесткими и хрупкими (кривая 1). При деформациях изгиба наблюдается несколько иная картина. Сополимеры ОТМУ обладают самой низкой прочностью ввиду уменьшения плотности сшивки. Наибольшей прочностью при деформациях изгиба и удельной ударной вязкостью ($\sim 40 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$) обладают сополимеры ОДМУ, полученные при мольном соотношении $\text{NCO} : \text{OH} = 1,25 - 1,50$.

Проведенные исследования позволили установить возмож-

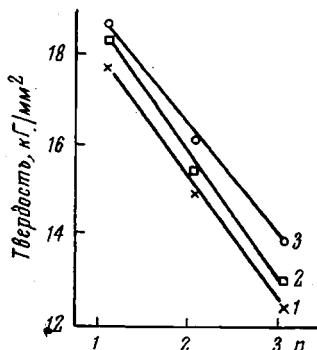


Рис. 3

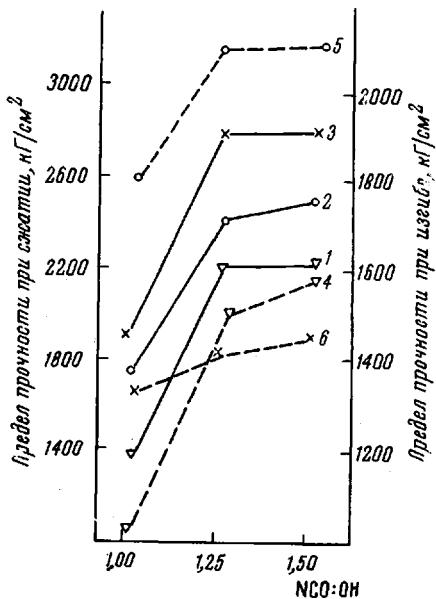


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость твердости сополимеров, отверженных дозой 20 Мрад, от содержания оксиэтиленовых групп (n) в олигоэфирогликолевом блоке:

1 — $\text{NCO} : \text{OH} = 1$; 2 — $\text{NCO} : \text{CH} = 1,25$; 3 — $\text{NCO} : \text{OH} = 1,5$

Рис. 4. Влияние мольного соотношения $\text{NCO} : \text{OH}$, заданного при синтезе НЭУ, на прочность при сжатии сополимеров ОЭМУ (1), ОДМУ (2), ОТМУ (3) и на прочность при изгибе сополимеров ОЭМУ (4), ОДМУ (5), ОТМУ (6)

ность применения радиационно-химического метода сополимеризации ненасыщенных олигоэфиуретанов с виниловыми мономерами. Показано, что, изменяя исходный состав НЭУ, можно в достаточно широких пределах варьировать свойства сополимеров.

Выходы

- Синтезированы низковязкие ненасыщенные олигоэфирогликоли, содержащие концевые гидроксильные группы и отличающиеся между собой содержанием оксиэтиленовых групп.
- Взаимодействием олигоэфирогликолей с толуилендиизоцианатом получены ненасыщенные олигоэфиуретаны, отличающиеся концентрацией уретановых, гидроксильных и изоцианатных групп.
- Показано, что под воздействием γ -излучений проходит реакция сополимеризации ненасыщенных олигоэфиуретанов со стиролом. В процессе радиационного структурирования принимают участие двойные связи остатка α,β -ненасыщенной дикарбоновой кислоты и мономера, а также изоцианатные группы.

4. Физико-механические свойства радиационно-отверженных соополимеров зависят от строения олигомерного блока олигоэфирогликоля и от концентрации полярных изоцианатных групп.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
1 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3007894, 1961; Chem. Abstrs, 56, 4957, 1962; Пат. США 3008917, 1961; Chem. Abstrs, 57, 2366, 1962.
2. С. И. Омельченко, В. Г. Матюшова, А. П. Соболева, Химическая промышленность Украины, 1968, № 5, 3.
3. Н. С. Beachell, C. P. Son. J. Polymer Sci., B1, 25, 1963.
4. Canad. Chem. Process, 48, 9, 1964; Экспресс-информация «Синтетические высокомолекулярные материалы», 1964, № 21, 288.
5. A. Davis, Makromolek. Chem., 66, 196, 1963.
6. H. Sobue, J. Tabata, H. Higashita, K. Oshima, J. Polymer Sci, C4, 943, 1964.

УДК 678.01:53

СТРУКТУРНАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

А. И. Кислов, С. В. Якубович

В работах [1, 2] было показано, что процесс структурной пластификации лака винифлекс (поливинилформальэтилалевая и фенолформальдегидная смолы, взятые в соотношении 7 : 3) малыми добавками трикрезилфосфата (ТКФ) сопровождается параллельно протекающими дополнительными более глубокими химическими реакциями спшивки молекул поливинилформальэтилаля фенолформальдегидными мостиками, что проявляется в экстремальном характере зависимости температуры стеклования от количества пластификатора.

Тщательный химический анализ ТКФ показал, что в нем содержится меньше 0,02% свободной фосфорной кислоты, следовательно, дополнительные реакции спшивки не могут происходить по каталитическому механизму.

Методом электронной микроскопии было обнаружено, что исходный лак винифлекс имеет тенденцию к образованию сферолито- и дендрито-подобных структур, размеры которых достигают величины 4500—8500 Å (рисунок, а). С введением в лак трикрезилфосфата в количестве 0,03% от сухого остатка смолы надмолекулярные структуры, не изменяясь по форме, резко уменьшаются по величине (рисунок, б). Сферолитоподобные структуры уменьшают свои размеры в 6—10 раз.

Покрытия, содержащие 0,04% ТКФ, имеют уже совершенно другую надмолекулярную структуру не только по величине, но и по форме. Как видно из рисунка, в, наблюдается образование тонких фибрилл, длина которых достигает 12500 Å, а поперечный размер всего 300—320 Å.

Увеличение содержания ТКФ приводит к росту фибриллярных структур (рисунок, г и д). Таким образом процесс структурной пластификации сопровождается в лаке винифлекс разрушением сферолито- и дендрито-подобных и образованием фибриллярных структур. При определенной концентрации ТКФ это разрушение имеет максимальный характер (0,03—0,04% ТКФ).

Методом ИК-спектроскопии было показано, что наибольшая дополнительная спшивка поливинилформальэтилалевых молекул наблюдается в покрытиях, содержащих 0,03% ТКФ. Следовательно, структурная пластификация интенсифицирует реакцию между фенолформальдегидными и поливинилформальэтилалевыми молекулами.