

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Шашова, Химия и технология полимеров, 1963, № 10, 55.
2. Э. Цутида, С. Исао, Кобунси, 16, 347, 1967.
3. Х. Марумо, Кобунси, 13, 171, 1964.
4. Х. Марумо, М. Такаи, Юкагаку, 14, 571, 1965.
5. Х. Марумо, М. Такаи, Юкагаку, 14, 619, 1965.
6. S. L. Aggarwal, G. R. Tilley, J. Polymer Sci., 18, 17, 1955.
7. Т. Г. Плаченов, Ртутная порометрическая установка П-ЗМ (учебное пособие), ЛТИ им. Ленсовета, 1968.
8. А. Петерлин, Химия и технология полимеров, 1966, № 10, 49.

УДК 678.664:678.01:53

## ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРА ОТ ВРЕМЕНИ И ЧАСТОТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ НЕГО СЕТЧАТОГО ПОЛИУРЕТАНА

*С. Г. Энтельис, Г. П. Сафонов, И. И. Назарова,  
Ю. А. Ольхов*

В последнее время полиуретановые сетчатые полимеры находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства благодаря большой их прочности на истирание, раздир, превосходным амортизационным свойствам, гибкости, высокой эластичности [1]. Применение этих полимеров требует всестороннего изучения их физико-химических и физико-механических свойств. Большой интерес представляет изучение кинетики реакций получения полиуретанов в связи с тем, что полимеры с необходимыми свойствами могут быть получены управлением реакцией отверждения [2]. В настоящей работе изучено диэлектрическое поведение полимера при отверждении, влияние катализатора и температуры.

### Экспериментальная часть

В качестве олигомера в реакции образования сетчатого полиуретана использовали жидкий при комнатной температуре полиэфирдиол — сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена (15 мол.% окиси пропилена) с молекулярным весом 2000. Отверждающая система состояла из смеси 3-метилолпропантриола с 1,4-бутандиолом в отношении 1:1. В качестве катализатора был взят дигутилдилауринат олова (ДБДЛО). Количество его изменяли от 0 до  $14,85 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Отвердителем служил 2,4-толуилендиизоцианат. Компоненты перемешивали в реакторе в течение 10 мин., после чего отбирали пробу в герметичный цилиндрический конденсатор. Тангент угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) и диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ) определяли при 22, 35, 50, 60° в области частот 0,05—22 мгц. При синтезе использовали реагенты марки х.ч. с влажностью 0,01%, определяемой по Фишеру. В процессе измерений полимер с влагой не контактировал.

### Результаты и их обсуждение

Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры для сополимера приведена на рис. 1. Энергия активации релаксационного процесса, ответственного за диэлектрические потери, равна 20,3 ккал/моль. Для комнатной температуры зависимость  $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$  для сополимера представлена в виде пунктирной кривой (правая ось ординат) с ярко выраженным минимумом (рис. 2, а). Смесь сополимера с отверждающей системой, а также с изоцианатом не изменяет характера зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты. Однако в процессе отверждения характер зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для реакционной системы сильно изменяется. Из рис. 2, а видно, что после начала реакции зависимость  $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$  имеет максимум. Постепенно значение тангенса угла диэлектрических потерь в максимуме ( $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ ) смещается в сторону более низких частот и уменьшается по абсолютному значению. Начиная с некоторого времени, положение максимума не меняется, однако  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  уменьшается до сглаживания экстремума, превращая зависимость  $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$  в прямолинейную. При более глубоких превращениях прямолинейность сохраняется, однако значения  $\operatorname{tg} \delta$  постепенно уменьшаются. Диэлектрическая постоянная ( $\epsilon$ ) в функци-

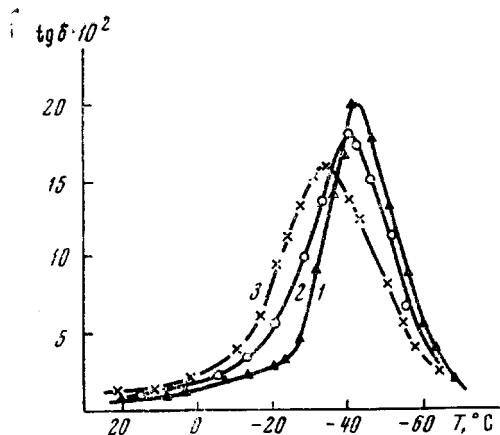


Рис. 1. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от температуры для частоты 50 (1); 200 (2) и 800 кгц (3)

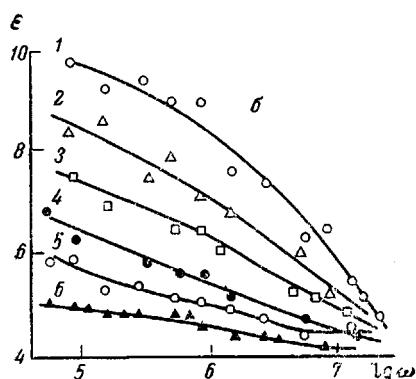
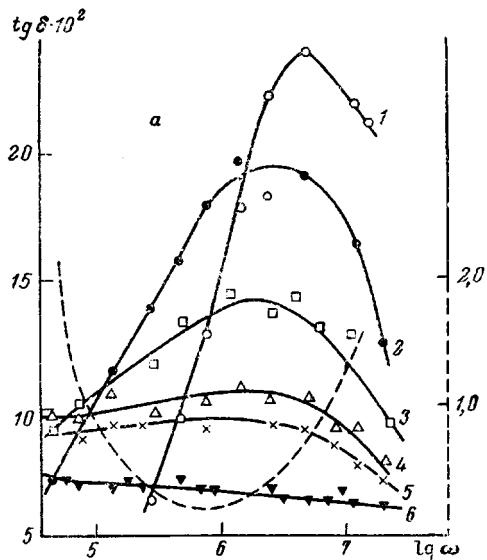


Рис. 2. Зависимость  $\text{tg } \delta$  (а) и  $\epsilon$  (б) от частоты для реакции синтеза пространственного уретана при 23°

Время полимеризации: 1 — 15 мин.; 2 — 3; 3 — 7; 4 — 21; 5 — 28 и 6 — 96 час.

ции частоты и времени имеет вид, указанный на рис. 2, б. Значение  $\epsilon$  для больших частот мало изменяется в процессе реакции, а для меньших — изменение значительное.

Одновременно с диэлектрическими свойствами была изучена кинетика исчезновения изоцианатных групп титрованием реагирующей системы растворов дибутиламина в диоксане. Сопоставление концентрации изоцианатных групп с  $\text{tg } \delta_{\max}$  в соответствующий момент приводит к корреляционной прямолинейной зависимости для всех температур и концентраций катализатора (рис. 3), что позволяет пользоваться значением  $\text{tg } \delta_{\max}$  для изучения кинетики реакции отверждения олигомера для любой температуры.

Согласно изученной зависимости  $\text{tg } \delta = f(T)$  максимум диэлектрических потерь для сopolимера лежит в низкотемпературной области. Однако уже через несколько минут после смешения реагентов максимум сильно сдвигается влево, благодаря увеличению межмолекулярного взаимодействия за счет появления в системе уретановых групп. Классифицируя молекулярное движение, ответственное за диэлектрические потери в этой области частот, необходимо иметь в виду, что энергия активации диэлектрических потерь для сopolимера равна 20,3 ккал/моль в области температур  $-20$  —  $-40^\circ$ . Энергия вязкого течения сopolимера, использованного нами, составила 10 ккал/моль для температур  $40$  —  $80^\circ$ . Однако энергия активации растет с уменьшением температуры. В связи с этим наиболее вероятно предположение о том, что наблюдаемая диэлектрическая релаксация связана с дипольно-сегментальным движением олигомерной молекулы. В пользу такого вывода свидетельствуют также и лите-

ратурные данные по изучению близких систем [3]. С ростом степени превращения увеличивается вязкость смеси, что приводит к смещению в область низких частот  $\text{tg } \delta_{\max}$  полимера и к его снижению. В точке геля, когда уже образовалась сетка в реакционной смеси, сегментальные движения, обусловливающие потери в изученной области частот, становятся нереализованными благодаря тому, что в сетчатом полимере олигомерные цепочки закреплены по концам силами химической связи, что делает их движение под действием поля данной частоты невозможным. В этом случае экстремальная зависимость  $\text{tg } \delta = f(\omega)$  превращается в прямолинейную. Момент исчезновения экстремума, следовательно, является тестом для суждения об образовании сетки в полимере. Постепенное изменение подвижности сказывается и на изменении диэлектрической постоянной реакционной системы, которая для 0,05  $M\text{g}\text{c}$  уменьшается за время реакции от 10 до 5, несмотря на то, что в системе появляется большое число сильно полярных уретановых групп.

### Выводы

1. Изучено поведение диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь для реакции получения сетчатого полимера в зависимости от частоты и времени.
2. Показано, что характер зависимости  $\text{tg } \delta = f(\omega)$  изменяется при переходе через точку геля.
3. Выяснено, что  $\text{tg } \delta_{\max}$  линейно коррелирует с глубиной превращения, что позволяет пользоваться значением  $\text{tg } \delta_{\max}$  для такого рода полимеров с целью изучения кинетики отверждения.
4. Изучены температурно-частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  для сополимера тетрагидрофурана с окисью пропилена.

Филиал института  
химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 518.
2. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
3. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельман, Высокомолек. соед., 2, 1552, 1960.

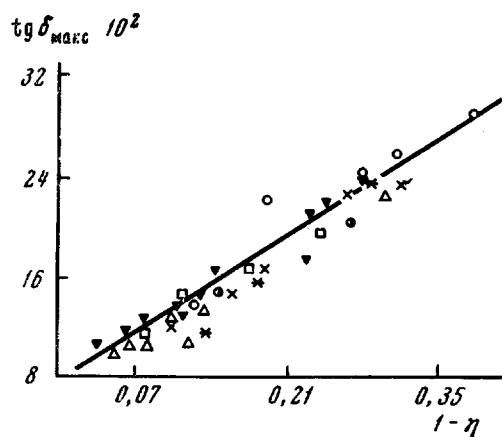


Рис. 3. Корреляционная зависимость  $\text{tg } \delta$  от глубины превращения ( $\eta$ ) для всех изученных температур и концентраций катализатора