

По окончании опыта аэросил с привитым полимером промывали ацетоном для удаления гомополимера. Затем аэросил высушивали и растворяли в 50%-ном растворе плавиковой кислоты. Оставшийся полимер отфильтровывали и промывали. Свойства выделенного полимера при прививочной полимеризации соответствуют свойствам полимера, полученного при радиационной полимеризации в массе.

Выводы

В результате применения радиационно-химического метода инициирования был получен полимер из диоктилвинилфосфоноксида и осуществлена прививочная полимеризация этого мономера из газовой фазы на аэросиле.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
17 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Peppard, Advances in Inorganic chemistry and Radiochemistry, v. 9, No. 9, New York — London, 1966, p. 28; J. C. White, W. Y. Ross, U. S. at Energy Comm. NAS-NS, 1961, 3102.
2. Б. Л. Цетлин, Т. Я. Медведь, Ю. Г. Чикишев, Ю. М. Поликарпов, С. Р. Рафиков, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., 3, 1117, 1961.
3. Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Ю. М. Поликарпов, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., 7, 33, 1965.
4. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Докл. АН СССР, 135, 849, 1960; М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1964, 2029.
5. Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Л. И. Плотникова, П. Я. Глазунов, Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 497.

УДК 678.664:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНОГО МАКРОДИИЗОЦИАНАТА

*А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко,
Ю. С. Липатов*

В одной из работ по исследованию процесса образования трехмерной полиуретановой сетки на основе олигомерных макродиизоцианатов разного молекулярного веса (M) [1] нами было показано, что механизм этого процесса существенным образом отличается от такового при получении обычной трехмерной сетки из мономеров. В олигомерной системе до ~50—60% превращения реакция протекает по обычному механизму полифункциональной поликонденсации для мономеров и лишь начиная с ~55—60% превращения происходит образование сильно разветвленных макромолекул, сопровождающееся резким возрастанием молекулярного веса в сравнительно небольшом диапазоне степеней превращения. При этом прирост M на процент превращения значительно превосходит теоретически рассчитанный согласно теории Флори для процессов равновесной полифункциональной поликонденсации для мономеров.

Поскольку эти исследования ограничивались степенями превращения до точки геля и не была детально исследована полидисперсность получаемых продуктов, нельзя было сделать вполне определенных выводов о механизме этих процессов.

В данном экспериментальном исследовании мы попытались определить полидисперсность продуктов реакции как до точки геля, так и золь-фракций, остающихся после точки геля, а также измерить характеристическую вязкость и размеры макромолекул золь-фракций.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты продукты реакции макродиизоцианата на основе полипропиленгликоля с $M = 2000$ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с триметилолпропаном. Получение макродиизоцианата, процесс отверждения и его контроль аналогичны описанным в предыдущей работе [1]. Образцы для исследований отбирали из реактора на разных стадиях превращения и помещали в колбы с метанолом или смесью метанола с ацетоном для блокирования реакционных NCO-групп. Золь-фракции получали экстракцией образцов смесью метанола с ацетоном в аппарате Сокслетта в течение 24 час. Растворитель затем отгоняли, полученные навески полимера сушили в вакууме и растворяли в метилэтилкетоне непосредственно перед измерениями. Характеристическую вязкость определяли с помощью вискозиметра типа Уббелоде при 20°. Молекулярные веса M_w и M_z измеряли методом приближения к седиментационному равновесию на ультрацентрифуге Г-120 в метилэтилкетоне. В качестве искусственного дна использовали глицерин. Концентрации брали $\sim 0,25 - 0,30 \cdot 10^{-2}$ г/мл. Экстраполяцию к бесконечному разбавлению проводили по формуле

$$\frac{1}{M_{\text{аж}}} = \frac{1}{M} + bc$$

Опыты проводили при скоростях вращения от 10 000 до 25 000 об/мин. Среднеквадратичные радиусы инерции вычисляли по измеренным коэффициентам поступательной диффузии по уравнению

$$(\bar{R}^2)^{1/2} = \frac{BT}{D\eta_0},$$

где $(\bar{R}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичный радиус инерции, T — абсолютная температура, °К, $B = 1,06 \cdot 10^{-17}$ эрг/град, η_0 — вязкость растворителя, пазы.

Полученные результаты и их обсуждение

Результаты измерений представлены в таблице и на рис. 1. Как видно из рис. 1, молекулярные веса M_w и M_z остаются практически неизменными до $\sim 50\%$ превращения, что согласуется с данными, полученными в рабо-

Зависимость M_w , M_z , M_z/M_w , $[\eta]$, D , $(\bar{R}^2)^{1/2}$ от степени

превращения для продуктов реакции макродиизоцианата на основе ППГ-2000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с триметилолпропаном

Превращение, %	M_w	M_z	M_z/M_w	$[\eta]$, дЛ/г	$D \cdot 10^6$, см ² /сек	$(\bar{R}^2)^{1/2}$, Å	\bar{R}^2/M_w	$A_0 \cdot 10^{10}$, эрг/град
0	4000	5700	1,42	0,12	2,41	32,2	0,26	2,60
34	4300	6000	1,42	0,123	2,39	32,6	0,255	2,70
50	5000	7300	1,46	0,138	2,28	34,2	0,24	2,74
57	6500	9800	1,51	0,144	2,04	37,6	0,217	2,75
66	12800	22000	1,74	0,20	1,37	46,6	0,17	3,11
72	17000	52000	3,10	0,234	1,5	52,0	0,16	3,24
76	21000	82000	3,90	0,235	1,4	56,0	0,148	3,26
85*	25000	56000	2,2	0,236	1,26	61,5	0,15	3,10
93**	28000	47000	1,68	0,243	1,20	64,7	0,15	3,10
100***	4200	9800	2,32	--	--	--	--	--

* Весовая доля золь-фракции 64%. ** Весовая доля золь-фракции 58%. *** Весовая доля золь-фракции 4,5%.

Примечание. Растворитель — метилэтилкетон, 20°.

те [1]. Отношение M_z/M_w в этом диапазоне степеней превращения остается постоянным и равным отношению M_z/M_w для чистого макродиизоцианата (см. таблицу). Этот факт подтверждает вывод, сделанный в работе [1], о том, что до этих степеней превращения происходит сначала присоединение молекул триметилолпропана к макродиизоцианату по одной группе

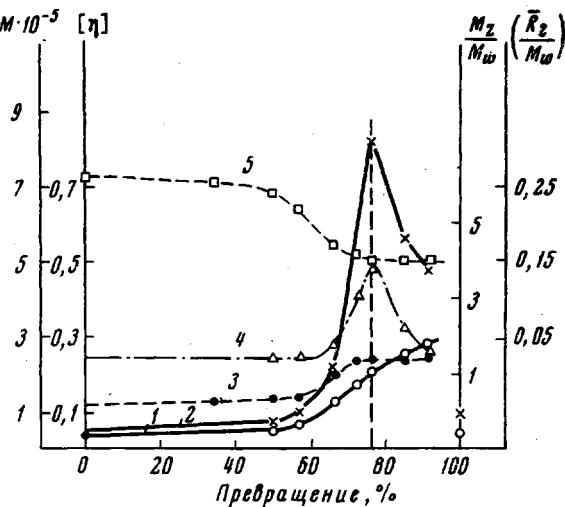


Рис. 1. Зависимость M_w (1), M_z (2), $[\eta]$ (3), M_z/M_w (4) и (\bar{R}^2/M_w) (5) от степени превращения для продуктов реакции макродиизоцианата на основе полипропиленгликоля с $M = 2000$ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с триметилолпропаном

и дальнейшее вступление в реакцию как непрореагировавших молекул макродиизоцианата, так и «димеров», полученных на первых стадиях превращения. О последнем может свидетельствовать факт небольшого повышения M_w и M_z при $\sim 50\%$ превращения (см. таблицу). После $\sim 50\%$ превращения начинается резкое увеличение молекулярного веса и отношения

M_z/M_w продуктов реакции. Такое резкое увеличение молекулярного веса и полидисперсности сопровождается очень большим увеличением вязкости системы (рис. 2), что, вероятно, и приводит к неравномерному росту полимерных цепей. В этом диапазоне степеней превращения также резко уменьшается отношение (\bar{R}^2/M_w) , свидетельствующее об образовании сильно разветвленных макромолекул. Образование сильно разветвленных макромолекул, вероятно, достигает максимального значения вблизи точки геля (см. рис. 1, кривая 5). Гель, по-видимому, образуется в первую очередь в результате взаимодействия между собой

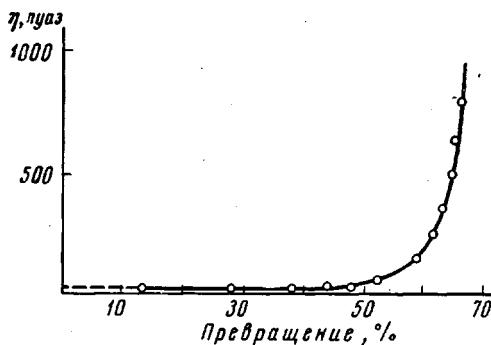


Рис. 2. Зависимость вязкости от степени превращения для продуктов реакции макродиизоцианата на основе полипропиленгликоля с $M = 2000$ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с триметилолпропаном

очень разветвленных макромолекул с наибольшим молекулярным весом. Образование геля приводит к уменьшению полидисперсности золь-фракций, которые были выделены после точки геля и исследованы. Однако оказалось, что молекулярный вес M_w золь-фракций растет по мере дальнейшего отверждения системы, причем характеристическая вязкость и отношение

(\bar{R}^2 / M_w) для них остаются постоянными в довольно широком диапазоне степеней превращения (рис. 1, кривые 4 и 5). Такой характер изменения характеристической вязкости может быть обусловлен тем, что молекулярный вес и размеры частиц увеличиваются с сохранением подобия их формы. Следует также отметить, что даже при $\sim 93\%$ превращения весовая доля золь-фракции составляет $\sim 58\%$ (см. таблицу). Было также замечено, что при получении золь-фракций в этих диапазонах степеней превращения путем экстракции образцов нерастворимая часть получается в виде отдельных микроблоков, а не сплошного сетчатого каркаса. Все эти факты свидетельствуют о том, что полностью спищый продукт получается в основном на последних стадиях отверждения и состоит из отдельных микроблоков, связанных редкими химическими связями, что подтверждается данными электронной микроскопии [2].

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что процесс образования сетчатого продукта на основе олигомеров существенным образом отличается от аналогичного для мономерных систем. Процесс формирования сетки происходит неравномерно, полностью спищый полимер получается в основном на последних стадиях отверждения и состоит из отдельных микроблоков, связанных редкими химическими связями.

Выводы

1. Изучено изменение молекулярных весов, молекулярно-весового распределения, характеристической вязкости и размеров макромолекул продуктов реакции макродиизоцианата на основе полипропиленгликоля с $M = 2000$ и $4,4'$ -дифенилметандиизоцианата с trimетилолпропаном как до точки геля, так и золь-фракций.

2. На основе полученных данных сделан вывод о том, что формирование монолитной полиуретановой сетки происходит из «сетчатых» микроблоков, спивающихся между собой химическими связями.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
20 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, В. К. Ивашенко, А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A11, 601, 1969.
2. Т. Э. Липатова, В. К. Ивашенко, Л. И. Безрук, Докл. АН СССР, 178, 1116, 1968.

УДК 66.095:678.01

О МЕМБРАНЕ УЛЬТРАТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян

Одной из главных стадий формования волокон по мокрому методу, как известно, является выделение полимера из раствора путем введения нерастворителя. При этом однофазный прядильный раствор превращается в двухфазную систему, состоящую из низкоконцентрированной фазы, которая отделяется в результате синерезиса, и высококонцентрированной, образующей непрерывный остов.

Процесс фазового перехода от раствора к осажденному полимеру происходит во времени и неодновременно по всему сечению волокна, в результате чего образуется хорошо известная слоистость волокна. Среди