

3. Изучено распространение процесса термоокисления полиэтилена от поверхности в глубину образца. Показано защитное действие поверхностного слоя при окислении блока полимера.

Институт химии и химической технологии
АН ЛитССР
Вильнюсский государственный университет
им. В. Капсукаса

Поступила в редакцию
21 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Шифрина, Н. Н. Самосатский, Полиэтилен, З-е изд., Госхимиздат, 1961.
 2. В. А. Карагин, Современные проблемы науки о полимерах, изд-во МГУ, 1962.
 3. Р. А. Бальтенас, Н. Гележяускайте, Материалы Всесоюзного симпозиума по вопросам производства и применения труб и деталей трубопроводов из полистибена, Ин-т химии и химич. технологии АН ЛитССР, 1966, стр. 69.
 4. Р. Бальтенас, А. Вицинене, Материалы VIII Юбилейной республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Ин-т химии и химич. технологии АН ЛитССР, 1966, стр. 25.
 5. Н. А. Ланселей, Polymer, 6, 15, 1965.
 6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
 7. B. S. Biggs, W. L. Hawkins, Mod. Plast., 31, № 1, 121, 203, 1953.
 8. Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Пласт. массы, 1968, № 2, 67.
 9. Е. Н. Матвеева, С. С. Хилькис, А. И. Цветкова, В. А. Баландина, Пласт. массы, 1963, № 1, 2.
 10. J. P. Luongo, J. Polymer Sci., 42, 139, 1960.
 11. F. P. Price, J. Phys. Chem., 64, 169, 1960.
 12. D. Bodily, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., 4, A-2, 25, 1966.
 13. F. Gornick, L. Mandelkern, J. Appl. Phys., 33, 907, 1962.

УДК 66.095.26:678.(744+746)-13

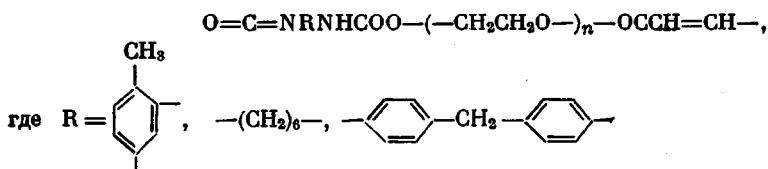
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРМАЛЕИНАТУРЕТАНОВ

С. И. Омельченко, В. Г. Матюшова

Модификация ненасыщенных олигоефиров полизоцианатами дает возможность сочетать технологические преимущества олигоефирмалеинатных связующих с ценностями свойствами, присущими полиуретанам. Ненасыщенные олигоефиры уретаны могут содержать либо только винильные, либо винильные и изоцианатные реакционноспособные группы, что и определяет специфику образования сетчатых пространственных полимеров на их основе.

Информация о ненасыщенных олигоэфиуретанах исчерпывается, в основном, патентными данными [1–3]; процесс их структурирования практически не изучен.

Настоящая работа посвящена исследованию сополимеризации олиго-эфирмалеиннатуретанов [1], отличающихся строением, гибкостью цепи и содержанием свободных изоцианатных групп, со стиролом:



Олигоэфиуретаны были синтезированы взаимодействием олигоэтилен-, олигодиэтилен- и олиготриэтиленмалеинатдиолов с дизоцианатами в растворе в стироле [4]. Реакцию сополимеризации осуществляли в присутствии перекисных инициаторов при 120°. Поскольку предварительные исследования показали, что наибольший интерес представляют олигоэфирмалеинатуретаны, содержащие свободные изоцианатные группы, их сополимеризации и было уделено основное внимание.

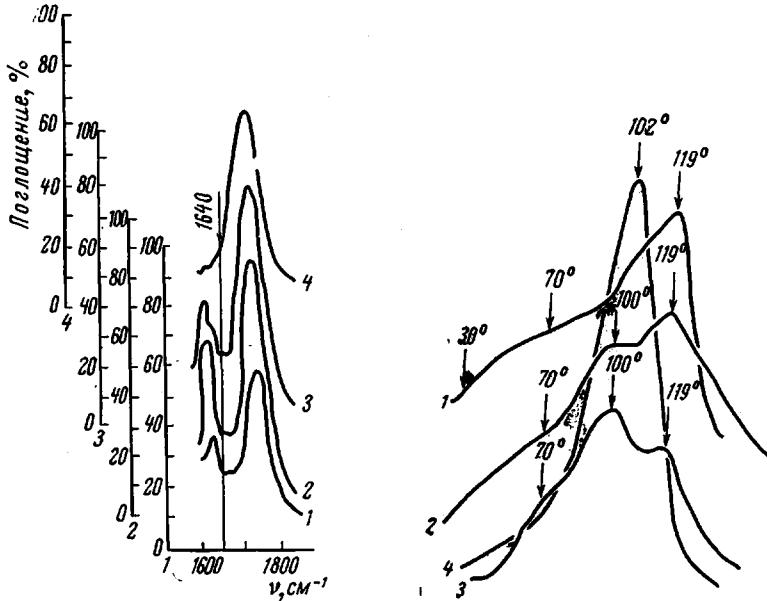


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров стирола с олиготриэтиленмалеинатдиолом, модифицированным ТДИ (1), олигодиэтиленмалеинатдиолом, модифицированным ДФМДИ (2), ТДИ (3), ГМДИ (4)

Рис. 2. Термограммы смеси стирола с 2,4-ТДИ (1), растворов олигодиэтиленмалеинатуретана на основе ДФМДИ (2), ТДИ (3) и олигодиэтиленмалеинатдиола в стироле (4)

ИК-спектральным анализом обнаружено, что в процессе сополимеризации расходуются C=C-связи, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы 1640 cm^{-1} . Исчерпание C=C-связей зависит от гибкости олигомерного сегмента ненасыщенного олигоэфиуретана. У сополимеров, полученных на основе толуилендиизоцианата (ТДИ) и дифенилметандиизоцианата (ДФМДИ), после отверждения остаются в небольшом количестве нераскрытые двойные связи (рис. 1, кривые 2 и 3). Замена олигодиэтиленмалеината на олигомер с более гибкими участками цепи между двойными связями — олиготриэтиленмалеинат — обеспечивает практически полное превращение C=C-связей. У сополимера, содержащего остатки гексаметилендиизоцианата (ГМДИ), двойные связи также отсутствуют (рис. 1, кривая 4).

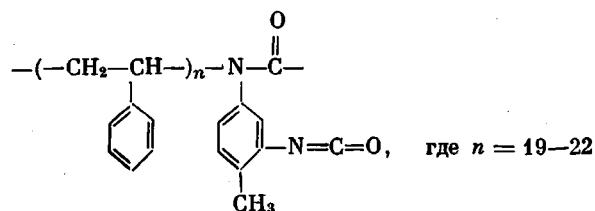
Интенсивность полосы поглощения свободных изоцианатных групп (2280 cm^{-1}) при сополимеризации заметно уменьшается, что указывает на участие изоцианатных групп в процессе структурирования, причем с увеличением жесткости олигомера и содержания изоцианатных групп в исходной реакционной смеси степень их исчерпания уменьшается. В условиях отверждения олигоэфиуретанов могут проходить реакции изоцианатных групп с образованием аллофанатных, а также мочевинных и биуретовых связей, так как в исследованных системах остаются следы влаги.

Для получения более полной информации о характере реакций, связанных с превращением изоцианатных групп, процесс сополимеризации

был исследован методом дифференциального термического анализа (ДТА). Термограммы были сняты на пирометре ФКП-55 со скоростью подъема температуры ~ 4 град/мин.

Термограммы стирольных растворов ненасыщенных олигоэфиуретанов на основе ТДИ и ДФМДИ (рис. 2, кривые 2 и 3) с добавкой органических перекисей имеют два максимума при 100 и 119°. Экзотермический пик при 100° был зарегистрирован этим же методом при исследовании сополимеризации ненасыщенных олигоэфиров с триаллилциануратом [5]. При нагревании стирольного раствора олигодиэтиленмалеината в присутствии перекисей на термограмме также появляется четкий интенсивный максимум при 102° (рис. 2, кривая 4). Следовательно, экзотермический пик при 100° соответствует сополимеризации по C = C-связям олигоэфиуретана и мономера.

Для идентификации пика при 119° была записана термограмма смеси стирола с 2,4-ТДИ. Эта термограмма также содержит максимум при 119°, что свидетельствует о химическом взаимодействии между этими веществами (рис. 2, кривая 1). С целью установления характера взаимодействия стирола с 2,4-ТДИ были проведены некоторые дополнительные исследования этой реакции в условиях, моделирующих условия отверждения ненасыщенных олигоэфиуретанов. Экспериментально подтверждено, что в этих условиях стирол взаимодействует с 2,4-ТДИ с образованием сополимера структуры [6]:



Можно предположить, что сополимеризация стирола с 2,4-ТДИ проходит с образованием двух активных центров роста цепи: радикального и ионного через образование радикальных комплексов. Подобный механизм был предложен ранее Алфреем [7] и Шварцем [8] для других мономерных систем. Полимеризация со стороны радикала происходит со значительно большей скоростью, поэтому сополимер обогащен мономером, полимеризующимся по радикальному механизму.

Анализируя данные ДТА, можно выделить процессы, происходящие при структурировании ненасыщенных олигоэфиуретанов. Это — сополимеризация по двойным связям олигомера и мономера (максимум при 100—102°), сополимеризация по двойным связям мономера и изоцианатным группам олигомера (максимум при 119°), а также реакции полипри соединения свободных изоцианатных групп, экзотермический эффект которых, вероятно, выражен размытым максимумом в области 30—70°.

Количественно оценить долю последних реакций не представляется возможным, так как в полиуретанах на основе сложных полизифиров идентификация мочевинных, биуретовых и аллофанатных связей затруднительна [9]. Можно лишь предположить, что вклад этих реакций незначителен, судя по небольшому тепловому эффекту на термограммах.

Таким образом, в структуре отверженных сополимеров ненасыщенных олигоэфиуретанов содержатся уретановые, возможно, мочевинные, биуретовые и аллофанатные связи, сополимерные звенья изоцианата и мономера. Наличие достаточно густой сетки химических и физических связей, которые характерны для полиуретанов, обусловливает высокую когезионную прочность отверженных сополимеров [4]. Выход структурированной фракции при сополимеризации олигоэфирмалеинатуретанов во всех слу-

Выход гель-фракции сополимеров олигоэфирмалеинатуретанов, структурированных в блоке и пленке

Олигоэфирмалеинатуретан	Содержание гель-фракции, %	
	в блоках	в пленках
Олигоэтиленмалеинат + ТДИ	96	92
Олигодиэтиленмалеинат + ТДИ	94	95
Олигодиэтиленмалеинат + ГМДИ	97	97
Олигодиэтиленмалеинат + ДФМДИ	93	93
Олиготриэтиленмалеинат + ТДИ	97	95

чаях высок — более 90%. Это можно объяснить повышенной гибкостью цепей олигомеров, содержащих уретановые и простые эфирные связи, и высокой концентрацией реакционноспособных групп в системе. Повышение гибкости олигомерного блока способствует более глубокому протеканию процесса, что согласуется с установленным ранее влиянием гибкости олигомерного блока на глубину процесса трехмерной сополимеризации [10]. Благодаря наличию свободных изоцианатных групп в системе сополимеризация олигоэфиуретанов с мономером может проходить в тонких слоях на воздухе; заметного ингибирования процесса кислородом воздуха не наблюдается (см. таблицу). Этот момент очень существен при использовании олигоэфирмалеинатуретанов в качестве пленкообразователей.

Авторы выражают искреннюю благодарность за участие в ДТА-исследованиях Ю. Ю. Керче и Р. Л. Савченко.

Выводы

1. Показано, что структурирование ненасыщенных олигоэфиуретанов, содержащих свободные изоцианатные группы, происходит за счет реакций сополимеризации с участием $-C=C$ и $C=N$ -связей.

2. Глубина превращения олигоэфиуретанов возрастает с увеличением гибкости олигомерного блока и расстояния между реакционными группами.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
21 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 100998, 1957; пат. США 3047530, 1962; Chem. Abstrs, 57, 13991, 1962.
2. Пат. ФРГ 1014321, 1958; Chem. Abstrs, 57, 4957, 1962.
3. Пат. США 3008917, 1961; Chem. Abstrs, 57, 2366, 1962.
4. С. И. Омельченко, В. Г. Матюшова, А. П. Соболева, Химич. пром-сть Украины, 1968, № 5, 3.
5. В. Н. Clam pit, D. E. German, J. R. Galli, J. Polymer Sci., 27, 515, 1958.
6. С. И. Омельченко, В. Г. Матюшова, Высокомолек. соед., Б11, 7, 1969.
7. Т. Алfreй, Дж. Борер, Т. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
8. M. Szwarc, Makromolek. Chem., 35, 132, 1960.
9. В. В. Жарков, Диссертация, 1967.
10. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.