

16,0 г брома. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали хлороформом и сушили в вакууме. Выход 20,4 г (93,0%).

Найдено, %: С 71,5—72,8; Н 6,0—6,5; N 7,2—7,5. Вычислено для 80% превращения, %: С 73,7; Н 6,17; N 7,33. Продукт реакции нерастворим в воде, растворяется в растворителях для полимера; выделяет иод из иодистого калия.

Реакция с бромом. 1,05 г ПВП (0,01 моля) растворяли в 50 мл хлорбензола. При перемешивании добавляли 3,2 г (0,02 моля) брома. После 6 час. перемешивания из раствора осаждался полимер. Осадок фильтровали, промывали хлороформом и высушивали в вакууме. Выход 2,5 г. Продукт имеет желтый цвет и растворим в диметилформамиде.

Найдено, %: С 34,0—34,6; N 6,1—6,8; Н 2,0—2,5; Br 56,0—55,0. Вычислено для 85% превращения, %: С 34,8; N 5,9; Н 2,9; Br 56,5.

0,93 г анилина (0,01 моля) растворяли в 50 мл хлороформа. К раствору добавляли 2,4 г продукта реакции ПВП с бромом и оставляли при комнатной температуре на 24 часа. После отделения осадка хлороформ отгоняли. Остаток экстрагировали эфиром и раствором едкого калия. После отгонки эфира и охлаждения выделялись желтые кристаллы, которые перекристаллизовывали из метанола. Выход — 1,4 г (84%). Температура плавления 119°.

Найдено, %: С 21,2—21,5; Н 1,6—1,8; Br 71,5—71,7; N 4,1—4,2. С₆H₄NBr₃. Вычислено, %: С 21,8; N 4,25; Br 72,7; Н 1,2.

Выводы

Проведены реакции полимераналогичных превращений поливинилпиридина с серным ангидридом, гидрохиноном и бромом. Полученные продукты являются полимерными реагентами для мягкого сульфирования, бромирования и редоксисистем.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
16 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bergstrom, Chem. Revs., 35, 117, 1944.
2. H. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 68, 997, 1946.
3. F. Cislak, Industr. and. Engng Chem., 47, 800, 1955.
4. A. E. Чичибабин, Б. М. Куинджи, Вег. 58, 1580, 1925.
5. W. Koenig, J. Prakt. Chem., 69, 105, 1904; И. С. Мазель, Е. А. Васильева-Соколова, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 5, 868, 1963.

УДК 541.64:678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ОДНОСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ

*A. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко,
Ю. С. Липатов*

В предыдущей работе [1] на примере двухстадийного синтеза полиуретановой сетки из олигомеров (через форполимер) была показана применимость метода спектра мутности для исследования механизма процесса. Было показано, что примерно к 70%-ному превращению в реакционной системе появляются сетчатые микрочастицы, концентрация которых растет в диапазоне 70—80%-ного превращения. При этом их средневесовые радиусы *r*—практически не изменяются в пределах ошибки измерений. В дальнейшем при достижении определенной концентрации частиц начинается их взаимодействие, приводящее к резкому росту размеров частиц.

Так как при двухстадийном методе синтеза система является двухкомпонентной, возможен один путь реакции: разветвление олигомерных це-

пей в результате присоединения молекул триметилолпропана и дальнейшее взаимодействие разветвленных молекул между собой.

В случае же одностадийного метода, когда система является трехкомпонентной (причем два компонента — мономерные соединения) процесс может развиваться в нескольких направлениях в зависимости от реакционной способности функциональных групп веществ, принимающих участие в реакции. Поэтому можно предположить, что процесс роста отдельных цепей и формирование трехмерной структуры в целом будет различным в зависимости от применяемого метода синтеза.

Исследованию процесса формирования сетки при участии трех реагентов и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

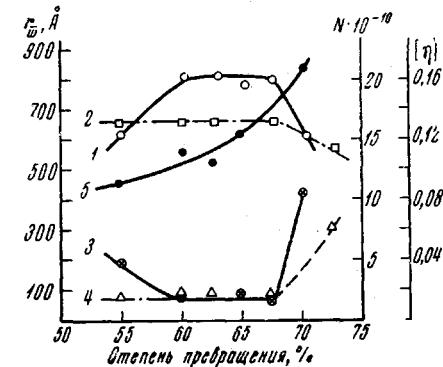
В качестве объектов исследования по методу спектра мутности были взяты продукты реакции трех веществ на разных степенях превращения: полипропиленгликоля (ППГ) с молекулярным весом $M = 1000$ (ППГ-1000) и 2000 (ППГ-2000), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и триметилолпропана на разных стадиях превращения. Соотношение NCO : OH равнялось единице. Отверждение проводили при 80° ; процесс отверждения и отбор проб для исследования аналогичны описанным в [1]. В качестве растворителя была взята смесь метанола с ацетоном в соотношении $1 : 2$. Для определения параметров частиц в растворах использовали метод спектра мутности, предложенный в [2] и примененный нами в работе [1]. Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре типа Уббелоде в ацетоне. Молекулярные веса M_w и M_z определяли методом приближения к седиментационному равновесию на ультрацентрифуге Г-120 в метилэтилкетоне. В качестве искусственного дна использовали глицерин. Фракционирование образцов проводили методом дробного осаждения растворов в ацетоне изооктаном. Все измерения выполнены при 20° .

Результаты и их обсуждение

При рассмотрении экспериментальных данных (рисунок) видно, что для обоих исследованных систем уже при $\sim 55\%$ -ном превращении в реакционной смеси появляются сетчатые микрочастицы. Далее в довольно широком интервале превращений (55 – $67,5\%$) их концентрация и средневесовой размер практически не изменяются в пределах ошибки измерений. В случае системы на основе ППГ-1000 в интервале 55 – 60% превращения наблюдается увеличение размеров частиц и соответственно падение их концентрации. В области $67,5$ – $72,5\%$ превращения концентрация частиц резко возрастает и примерно при $72,5\%$ (для системы на основе ППГ-1000) и 75% (для системы на основе ППГ-2000) реакционная смесь становится нерастворимой и при длительном контакте с растворителем лишь набухает.

Как показано в [1], при двухстадийном методе синтеза первые частицы геля образуются при 70% -ном превращении, а структурное гелеобразование начинается при $\sim 80\%$ -ном превращении.

Согласно существующим теориям гелеобразования [3–7] для системы типа $A - A + B \begin{array}{c} B \\ \diagdown \\ B \end{array}$ и $A - A + B - B \begin{array}{c} B \\ \diagdown \\ B \end{array}$ степень превращения в точке гелеобразования равна 71 и $81,5$ – 86% соответственно.



Зависимость r_w (1, 2), N (3, 4) и $[\eta]$ (5) от степени превращения:

1, 3, 5 — система на основе ППГ-1000; 2, 4 — на основе ППГ-2000

Кроме того, согласно этим теориям содержание геля в критической точке равно нулю.

Как видно из приведенных данных, вопреки теоретическим предсказаниям процесс гелеобразования при одностадийном методе синтеза начинаяется раньше, чем при двухстадийном, а момент появления микрогеля смешен в сторону меньших степеней превращения. В целом, процесс гелеобразования как при одностадийном, так и при двухстадийном методах синтеза не соответствует предсказанному теорией.

Следует отметить, что аналогичные несоответствия существующим теориям гелеобразования для олигомерных систем были отмечены также Андриановым и Емельяновым [8].

Такое поведение системы, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Известно, что полимерные гели образуются при условии ограниченной растворимости полимера или его функциональных групп в данной среде [9, 10]. Для полимерных систем при потере растворимости происходит выделение полимера в микрообъемах [11]. Согласно [9] такое микрорасслоение происходит в тех случаях, когда в состав полимерной молекулы входят группы разной химической природы, главным образом полярные и неполярные. При этом подобные группы разных молекул ассоциируют друг с другом [12], что приводит к агрегации макромолекул.

По-видимому, подобные процессы происходят и в ходе химического превращения. При достижении определенной степени превращения (возможно $\sim 30-40\%$) реакционная система состоит из макромолекул, содержащих уретановые группы, а также из непрореагировавших молекул эфирогликоля, дизоцианата, и триола. В такой системе возможно микрорасложение, приводящее к преимущественной агрегации макромолекул, имеющих уретановые группы, так как среда, в которой они находятся, является нерастворителем для полиуретанов подобного типа. Химические реакции с триолами и дизоцианатами внутри агрегатов приводят, очевидно, к образованию сетчатых микрочастиц. При израсходовании молекул триола и дизоцианата образование новых микрочастиц становится затрудненным. Таким образом, возможно существование такой области превращения, в которой концентрация частиц не изменяется. Как видно из рисунка, действительно существует область превращений, где концентрация сетчатых микрочастиц практически не изменяется. В этих же пределах степень превращения размер частиц, определенный методом спектра мутности, практически также не изменяется, несмотря на возможный их рост в результате присоединения к ним низкомолекулярных продуктов реакции (присоединение некоторого количества низкомолекулярных компонентов к таким большим частицам практически не скажется на величине их размеров, полученных этим методом). Одновременно происходит также рост молекулярного веса остальной массы макромолекул, о чем свидетельствует увеличение характеристической вязкости (рисунок, кривая 5), а также молекулярный вес растворимой части при ~ 55 и $\sim 70\%$ -ном превращении. Дробным фракционированием мы получили фракции образцов при ~ 55 и $\sim 70\%$ -ном превращении. Измеренные молекулярные веса (M_w и M_z) двух последних фракций для образца при $\sim 55\%$ -ном превращении оказались равными $M_w = 1750$, $M_z = 1950$ и $M_w = 6500$, $M_z = 7500$ соответственно. Весовые доли этих фракций равны 0,66 и 0,252 соответственно при $M_z/M_w = 1,1$. Вычисленные молекулярные веса для смеси этих фракций равны: $M_w = 2800$ и $M_z = 5200$ при $M_z/M_w = 1,87$. Следовательно при 55%-ном превращении почти 92% вещества состоит из макромолекул, имеющих невысокий молекулярный вес. Для образца при 70%-ном превращении для одной фракции с весовой долей 0,477 $M_w = 3100$ и $M_z = 4800$ ($M_z/M_w = 1,55$) и для другой, с весовой долей 0,473 $M_w = 93000$ и $M_z = 130000$ ($M_z/M_w = 1,4$). Вычисленные молекулярные веса для смеси этих двух фракций, составляющих 95% вещества, оказались равными: $M_w = 45000$ и $M_z = 127000$ ($M_z/M_w =$

= 2,8). Из этих данных видно, что с увеличением степени превращения до 70% очень сильно растет молекулярный вес основной массы продукта,

также увеличивается его полидисперсность. Так как при достижении примерно 67,5% превращения очень резко увеличивается молекулярный вес основной массы макромолекул, появляются возможности для образования новых сетчатых микрочастиц в основном за счет взаимодействия сложных макромолекул, не входящих в состав первоначально образовавшихся частиц. Поскольку при этом в системе уже присутствует довольно значительное число сетчатых микрочастиц, критическая концентрация, при которой частицы начинают взаимодействовать между собой, достигается при меньших степенях превращения, чем при двухстадийном методе синтеза. В дальнейшем реакция протекает так же, как и при двухстадийном способе, приводя к образованию трехмерной сетки.

Выводы

1. Проведено изучение процесса отверждения системы на основе полипропиленгликоля с молекулярным весом 1000 и 2000, 4,4'-дифенилметандизоцианата и триметилолпропана.

2. Показано, что процесс гелеобразования для этой трехкомпонентной системы начинается раньше, чем в случае двухкомпонентных систем, что не соответствует существующим теориям гелеобразования.

3. На основе полученных данных обсуждены причины отклонения от теории гелеобразования и высказаны предположения о возможном механизме процесса формирования сетчатого полиуретана из олигомеров одностадийным методом.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
19 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 2252, 1970.
2. В. И. Кленин, Н. К. Колниболович, Сб. Механизм пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 32.
3. R. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
4. A. Kahn, J. Polymer Sci., 49, 283, 1961.
5. L. C. Case, J. Polymer Sci., 26, 333, 1957.
6. Y. Tanaka, H. Kakichi, J. Appl. Polymer Sci., A3, 3279, 1965.
7. K. Fukui, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2052, 1967.
8. К. А. Андрианов, В. И. Емельянов, Высокомолек. соед., А9, 1005, 1967.
9. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова, Успехи химии, 30, 517, 1961.
10. С. М. Липатов, Проблемы учения о лиофильных коллоидах, Изд-во АН БССР, 1941.
11. С. М. Липатов, Доклад на Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, 1958.
12. D. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1837, 1966.