

УДК 541.64 : 678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНУРЕТАНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА

*M. T. Брык, Т. И. Филь, Г. В. Лантух,
Э. М. Натансон*

Образование металлополимеров по электролитическому методу [1] на основе различных полимеров возможно при наличии у них функциональных или других активных групп, способных взаимодействовать с поверхностью частиц металла в момент их образования.

Как показано в работе [2], полимеры, содержащие в цепи трехвалентный азот (например полиуретаны), имеют тенденцию к образованию координационной связи металла — N при их адсорбции на металлической поверхности.

В литературе имеется мало сведений о кремнийорганических полимерах, содержащих уретановые группы. В работах [3—5] синтез полиуретанов проводили, исходя из мономерных дизоцианатов и диолов.

Известны исследования [6—8] механизма образования сетчатых полиуретанов на основе олигомерного карбоцешного макродизоцианата и многоатомного спирта — trimетилолпропана.

Однако в литературе отсутствуют работы по синтезу полиуретанов из олигомерных дизоцианата и диола.

В связи с этим представляло интерес исследовать некоторые закономерности образования полидиметилсилоксануретанового блок-сополимера, в процессе синтеза которого использованы только олигомерные продукты — макродизоцианат и полидиметилсилоксандиол. Полученный полимер может быть в дальнейшем использован для получения металлополимеров на его основе.

Экспериментальная часть

Макродизоцианат — продукт взаимодействия олигомера изопрена, содержащего OH-группы (молекулярный вес 4000) [9], и смеси изомеров 2,4- и 2,6-толуиленидизоцианата; макродизоцианат получен при мольном соотношении олигомер : дизоцианат, равном 1 : 2. Синтез макродизоцианата проводили в присутствии 0,1 мол.% триэтиламина при комнатной температуре по методике [10]. α,ω -Дигидроксиполидиметилсилоксан с молекулярным весом 800 (4,26% OH-групп) был получен при гидролизе диметилдихлорсиликана по методике [11].

Сополимер получали при комнатной температуре; соотношение макродизоцианат : полидиметилсилоксандиол равно 1 : 2. Реакцию вели в сухой атмосфере с перемешиванием в начальный период (8 час.). Процесс образования полидиметилсилоксануретанового блок-сополимера исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием спектрометра UR-20. Были сняты спектры поглощения в области 400—4000 cm^{-1} всех исходных продуктов и образцов полимера в процессе его образования.

Образцы для спектроскопического исследования наносили в виде тонких слоев между двумя пластинками KRS-5.

Образование полидиметилсилоксануретанового блок-сополимера на различных стадиях превращения исходных продуктов также исследовали методами вискозиметрии и набухания. Для определения характеристической вязкости продуктов реакции на определенной стадии превращения отбирали пробы из реактора и сразу вносили их в колбы со смесью сухих метанола и бензола (объемное соотношение 1 : 1) для блокирования NCO-групп.

После отгонки указанных растворителей образцы высушивали в вакууме до постоянного веса и готовили из них 0,5%-ные растворы в циклогексаноне. Вязкость растворов измеряли в вискозиметре типа Уббелоде при $25^\circ \pm 0,01$.

Поскольку продукты реакции хорошо растворимы в растворителях до глубоких степеней превращения, для определения равновесного набухания и кинетики набухания использовали смеси толуола с этанолом (объемное соотношение 1:1).

Набухание образцов измеряли весовым методом при 25° .

Результаты и их обсуждение



В спектре олигомера изопрена $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (рис. 1, кривая 1) нами идентифицированы следующие полосы поглощения [12] (cm^{-1}): 3600—3200 — широкая полоса; валентные колебания OH -групп; 2972 и 2932 — асимметричные валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 ; 2862 — симметричные валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 ; 1725 — слабая

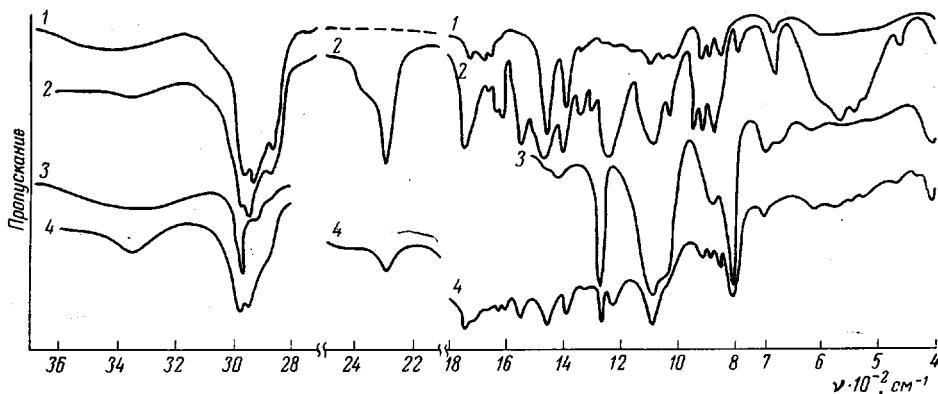


Рис. 1. ИК-спектры:

- 1 — олигомер изопрена; 2 — макродиизоцианат; 3 — α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксан;
4 — полидиметилсилоксануретановый блок-сополимер

полоса; валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ -группы; 1670—1650 — валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ -связи; 1450 — асимметричные деформационные колебания $\text{C}-\text{CH}_3$; 1385 — симметричные деформационные колебания $\text{C}-\text{CH}_3$; 1050 — валентные колебания $\text{C}-\text{OH}$ -связи; 1100—800, 680 — группа полос, относящихся к деформационным колебаниям CH -связей.

Таким образом, ИК-спектр олигомера изопрена подтверждает предполагаемую структуру за исключением слабой полосы 1725 cm^{-1} , наличие которой приводит к выводу о существовании в молекулах олигомера небольших количеств карбонильных групп.

При образовании макродиизоцианата на основе олигомера изопрена и толуилendiизоцианата в его спектре (рис. 1, кривая 2) наблюдается исчезновение полос, относящихся к колебаниям групп OH , и появление новых полос, связанных с колебаниями изоцианатных, уретановых групп и бензольного кольца [12] (cm^{-1}): 3340 — валентные колебания NH -группы в транс-ассоциированной форме; 2275 — асимметричные валентные колебания NCO -групп; 1740 — валентные колебания уретановой группы $\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}$; 1550 — деформационные колебания NH -группы; 1280, 1230 — валентные колебания $\text{N}=\text{C}$ -связи.

В спектре α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксана (рис. 1, кривая 3) идентифицированы следующие полосы поглощения (cm^{-1}): 3400—33 000 — валентные колебания OH -групп в $\text{Si}-\text{OH}$, широкая полоса, возмущенная H -связью; 2972, 2930, 2862 — валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 -группе; 1420 — асимметричные деформационные колебания CH_3 -группы; 1270 — симметричные деформационные колебания CH_3 -групп; 1090 и 1030 — дублет валентного колебания $\text{Si}-\text{O}$ в линейной цепи; 870 — валентные колебания связи $\text{Si}-\text{C}$ в группе SiCH_3 ; 810 — маятниковые коле-

бания CH_3 -группы; 710 — деформационные колебания $\text{Si} - \text{CH}_3$ -группы; 405 — деформационные колебания связи $\text{Si} - \text{O}$.

Отсутствие полос поглощения 1050 и 1010 см^{-1} в спектре α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксана указывает на линейную структуру олигомера [12].

В области 860 см^{-1} возможно присутствие полосы, относящейся к деформационным колебаниям связи $\text{Si} - \text{OH}$, которая перекрывает более интенсивной полосой поглощения валентных колебаний группы $\text{Si} - \text{CH}_3$.

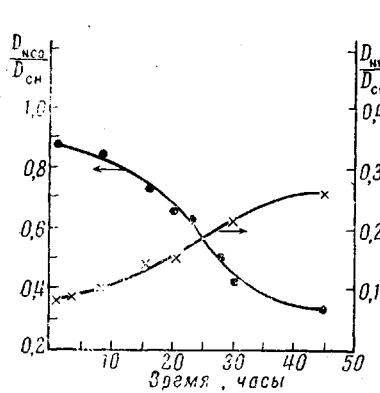


Рис. 2

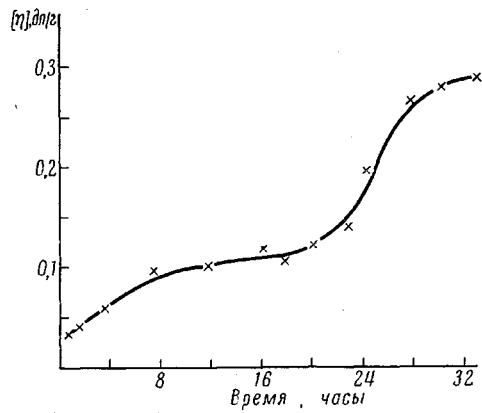


Рис. 3

Рис. 2. Изменение интенсивности полос поглощения групп NCO (2275 см^{-1}) и NH (3340 см^{-1}) в процессе образования полимера

Рис. 3. Изменение характеристической вязкости продуктов взаимодействия макродизоцианата и α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксана

В спектре полидиметилсилоксанового блок-сополимера (рис. 1, кризая 4) сохраняются основные полосы, имеющиеся в спектрах макродизоцианата и α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксана. Значительно возрастает интенсивность тех полос поглощения, которые имеются в спектрах обоих олигомеров. В процессе образования полимера особенно усиливаются полосы, связанные с возникновением уретановых групп ($3340, 1740, 1550 \text{ см}^{-1}$) и связей $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ (1090 см^{-1}).

Известно, что при поликонденсации олигомерного макродизоцианата с trimетилолпропаном не наблюдается заметного увеличения молекулярного веса до 50%-ного превращения исходных продуктов [6—8]. Это объясняется тем, что в начальной стадии процесса происходит лишь присоединение молекул спирта к макродизоцианату по обычному механизму линейной поликонденсации. Лишь на второй стадии, когда в реакцию вступают образовавшиеся димеры и тримеры, наблюдается резкое увеличение молекулярного веса полимера.

Изменение интегральной интенсивности полос поглощения $3340 (\nu_{\text{NH}})$ и $2270 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{NCO}})$ при получении блок-сополимера дает возможность использовать метод ИК-спектроскопии для изучения кинетики процесса его образования на основе олигомерных компонентов.

Спектроскоическое исследование продуктов реакции на различных стадиях показывает почти линейное изменение относительной концентрации групп NH и NCO до значительной глубины превращения (рис. 2). В дальнейшем на кинетической кривой наблюдается излом и уменьшение скорости образования и исчезновения соответствующих групп.

Судя по этим данным, скорость реакции между олигомерами (димерами и тримерами, образовавшимися в начальный период процесса) остается фактически постоянной и мало зависит от повышения вязкости системы и величины молекулярного веса.

Понижение скорости реакции при больших глубинах превращения, очевидно, обусловлено влиянием диффузионных факторов, так как вязкость продуктов реакции сильно возрастает за счет значительного увеличения молекулярного веса полимера и сильного межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами.

Кинетическая кривая изменения характеристической вязкости продуктов реакции имеет более сложный характер (рис. 3).

Резкое повышение вязкости в начальный период, очевидно, связано с присоединением молекул α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксана к макродизоцианату только одним концом с образованием димерного продукта.

Замедленное нарастание вязкости на втором участке кривой, очевидно, не связано с уменьшением скорости реакции (как это видно из рис. 2) и может быть объяснено взаимодействием непрореагировавших молекул макродизоцианата и α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксана с димерами.

После полного исчерпания исходных олигомерных продуктов в реакцию вступают образовавшиеся димеры и тримеры, что приводит к резкому нарастанию характеристической вязкости продуктов взаимодействия за сравнительно непродолжительное время.

Замедленное увеличение вязкости на последнем участке кривой связано, как показано методом ИК-спектроскопии, с уменьшением скорости взаимодействия между функциональными группами реагирующих веществ за счет значительного повышения вязкости системы.

О дальнейшем увеличении молекулярного веса полидиметилсилоксануретанового блок-сополимера говорит понижение величины его равновесного набухания, которая становится близкой к постоянной лишь через семь суток после начала реакции (рис. 4).

Неравномерность роста макромолекул полидиметилсилоксануретанового блок-сополимера, образующегося при комнатной температуре на основе олигомерных составляющих, выражена еще более резко, чем в случае синтеза полиуретанов на основе олигомерного и мономерного исходных компонентов [6, 7]. Вероятной причиной таких особенностей этого процесса являются сильные при комнатной температуре межмолекулярные взаимодействия как в самих олигомерах, так и в образующемся полимере, которые могут изменяться в ходе реакции синтеза полиуретана [8, 14, 15].

Выводы

- Синтезирован полидиметилсилоксануретановый блок-сополимер на основе олигомерных компонентов: α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксана и макродизоцианата, полученного при взаимодействии гидроксилсодержащего олигоизопрена со смесью 2,4- и 2,6-толуилидендиизоцианата.

- Методом ИК-спектроскопии изучена структура исходных продуктов реакции и полимера на различных стадиях его синтеза. ИК-спектроскопическое исследование кинетики образования уретановых групп при взаимодействии α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксана и макродизоцианата показало почти линейное увеличение их концентрации до значительной глубины превращения.

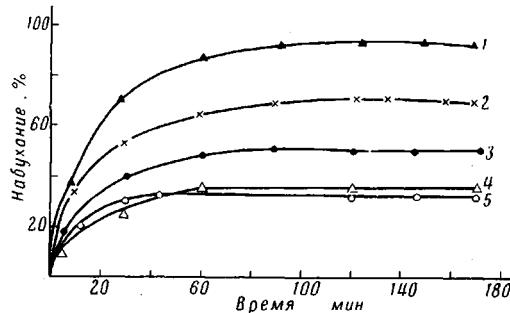


Рис. 4. Кинетика набухания полимера, образовавшегося через 3 (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 суток (5)

3. Изучено изменение характеристической вязкости и величины равновесного набухания образующегося блок-сополимера и показано, что процесс роста цепей макромолекул происходит неравномерно, что связано с сильными межмолекулярными взаимодействиями в исходных олигомерах и продуктах их взаимодействия.

Институт коллоидной химии и химии воды
АН УССР

Поступила в редакцию
22 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. М. Натансон, Коллоидные металлы, Изд-во АН УССР, 1959.
2. J. E. Rutzler, *Adhesives Age*, 2, 28, 1959.
3. В. В. Астахин, И. П. Лосев, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 113, 581, 1957.
4. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Высокомолек. соед., 3, 966, 1961.
5. Н. Ф. Новиков, В. П. Мелешевич, А. В. Карлин, Ф. Б. Новоселок, Авт. свид. СССР, 239560, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 11, 89.
6. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А11, 601, 1969.
7. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 150, 1970.
8. Т. Э. Липатова, А. Е. Нестеров, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 1039, 1970.
9. Авт. свид. СССР 193715, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 7, 95.
10. A. Nagasawa, H. Kitano, K. Fukui, Mem. Fac. Engng Kyoto Univ. 25, 1, 1963.
11. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. К. Накаиси, Инфракрасные спектры органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1962.
14. Т. Э. Липатова, Л. А. Бокало, Р. А. Локтионова, Высокомолек. соед., А10, 1554, 1968.
15. Ю. М. Боярчук, Л. Я. Рапопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., 7, 778, 1965.

INVESTIGATION OF THE FORMATION OF POLY(DIMETHYLSILOXANE URETHANE) BLOCK COPOLYMER

M. T. Bryk, T. I. Fil', G. V. Lantukh, E. M. Natanson

Summary

A kinetic study has been carried out of the formation of a poly(siloxane urethane) block copolymer synthesized from oligomeric polydimethylsiloxanediol and macrodiisocyanate (based on oligoisoprene). IR-spectroscopy has shown the decrease in the isocyanate groups concentration in the reacting mixture to depend directly on the reaction time up to large conversion degrees. The chain propagation of polymer macromolecules has been shown by viscosimetry to be a nonuniform process, this being due to strong intermolecular interactions both in oligomers and in the polymer formed.
