

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 541(64+49)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРИВИВКИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТИЛВИНИЛПИРИДИНОЦИНХЛОРИДА К ПРОСТЫМ ПОЛИЭФИРАМ И ПОЛИУРЕТАНАМ

Г. К. Лобачева, В. Н. Николаев

Исследована реакция прививки комплексных соединений 2-метил-5-винилпиридина с хлоридом цинка (KC) к простым полизифиром (ПЭФ) и полиуретанам (ПУ). Описан синтез модифицированных полиуретанов, предложен механизм прививки KC к ПЭФ и ПУ. Установлено влияние типа межмолекулярных связей на физико-механические свойства модифицированных ПУ, на прочность связи полиуретан – металл и на устойчивость вулканизатов в различных средах. Установлено, что способ модификации оказывается на свойствах модифицированных полиуретанов.

Одним из недостатков полиуретанов (ПУ), полученных на основе сложных полизифиров (ПЭФ), является их плохая устойчивость к действию влаги. Простые ПЭФ более стойки к гидролизу, окислению и старению при повышенных температурах и значительно дешевле сложных ПЭФ. В последнее время они широко стали применяться в производстве ПУ, но до сих пор на основе диизоцианата, гликоля и простого ПЭФ или их композиций не удалось получить эластомеров с хорошими физико-механическими свойствами [1].

Простые ПЭФ можно модифицировать путем прививки к полимерным цепям различных веществ, которые придают ПУ, полученным на основе модифицированных ПЭФ, ценные свойства [2].

Задача нашего исследования — осуществление реакции прививки комплексного соединения (KC) 2-метил-5-винилпиридина с хлоридом цинка к ПЭФ и ПУ.

В качестве исходных компонентов использовали простые ПЭФ — полиоксипропилендиолы $M=1000$ (ПЭФ-1000) и 2000 (ПЭФ-2000), 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), перекись бензоила (ПБ) и KC 2-метил-5-винилпиридина с хлористым цинком. Синтез KC описан ранее в работе [3].

Прививку KC к ПЭФ осуществляли при 60° 9 час. в присутствии ПБ 2,0% от веса ПЭФ при постоянном перемешивании.

Прививку KC осуществляли также и к ПУ. Для получения ПУ использовали различные методы, наиболее удобным является форполимерный. На первой стадии проводили реакцию ТДИ с избытком ПЭФ (Д-10, Д-20). Форполимер имел невысокий молекулярный вес и представлял собой вязкую жидкость. Поскольку он содержал концевые гидроксильные группы, то это определяло его возможность вступать во все реакции, свойственные гликолям. На второй стадии к форполимеру добавляли KC и ПБ. Прививку KC проводили при 60° 9 час.

Процесс прививки KC к ПЭФ и ПУ наблюдали по изменению вязкости (на вискозиметре Геппльера), по изменению числа двойных связей в KC и по ИК-спектрам поглощения. Для этого через определенное время отбирали пробы и измеряли вязкость при 50° .

Величину динамической вязкости вычисляли по уравнению $\eta = t(d_1 - d_2)K$, где t — время падения шарика, сек; d_1, d_2 — плотности шарика и жидкости соответственно; K — константа шарика.

Данные по изменению вязкости (рис. 1) имеют ярко выраженный максимум. Возрастание вязкости системы в процессе реакции объясняется

тем, что в системе увеличивается число макромолекул за счет полимеризации КС и прививки полимера КС к ПЭФ. На способность полимеризации КС указано в работе [4]. Таким образом получаются привитые полимеры, которые в основной цепи содержат макромолекулы ПЭФ, а боковые цепочки состоят из макромолекул КС. У ПЭФ-2000 максимальная динамическая вязкость достигается за 75 мин., в то время как для ПЭФ-1000 — за 90 мин. Абсолютное увеличение вязкости для ПЭФ-2000 в процессе прививки больше, чем для ПЭФ-1000. Отличия в поведении ПЭФ различ-

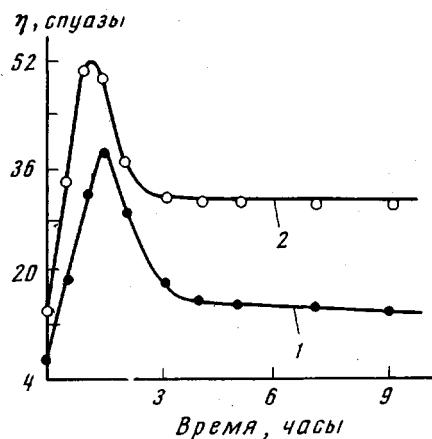


Рис. 1

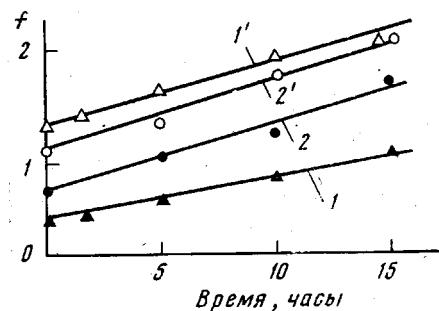


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения динамической вязкости ПЭФ-1000 (1) и ПЭФ-2000 (2) от времени прививки КС в присутствии ПБ при 50°

Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей $1450 \text{ см}^{-1}/1015 \text{ см}^{-1}$ f от времени прививки КС к ПЭФ (1, 1') и ПУ (2, 2'), полученному на основе ПЭФ-1000 (1, 2) и ПЭФ-2000 (1', 2')

ного молекулярного веса в процессе прививки КС можно объяснить, видимо, тем, что в ПЭФ-2000 активных центров больше и скорость прививки несколько выше, чем в ПЭФ-1000.

Уменьшение двойных связей (определенным методом бромирования) в КС и в процессе прививки свидетельствует о возможности одновременного протекания реакций по двум направлениям: реакция полимеризации КС и реакция прививки. По активным группам ПЭФ и ПУ прививаются как КС, так и его полимер.

Для подтверждения механизма реакции прививки был использован метод ИК-спектроскопии.

Присутствие и относительное содержание замещающих групп в ПЭФ и ПУ можно установить по поглощению в области 1015 см^{-1} (деформационные колебания — группы $-\text{CH}-\text{CH}_3$).

В зависимости от времени прививки изменяется интенсивность колебаний групп $-\text{CH}-\text{CH}_3$ и $\text{NH}-\text{CO}-$. Для качественной характеристики процесса прививки были определены отношения оптической плотности стандартной линии при длине волны 1450 см^{-1} , соответствующей колебаниям пиридинового цикла, к оптической плотности групп $-\text{CH}-\text{CH}_3$ (1015 нм) (рис. 2).

Модифицированные ПЭФ-1000 и ПЭФ-2000 были использованы в реакции с ТДИ для получения ПУ.

ПУ, полученный на основе модифицированного ПЭФ, в дальнейшем обозначается ПУМЭ, а ПУ, полученный непосредственно прививкой КС к форполимеру, — ПУМФП.

Полученные полимеры содержат на концах макромолекул OH-группы. Отверждение модифицированных ПУ осуществляли введением ТДИ в отношении NCO:OH=4:1, 3:1, 2:1, 1:1 при 60° в течение 3–4 суток. Отвердитель вводили заведомо в избыточном количестве, так как ТДИ реагировал с влагой воздуха и со свободными двойными связями КС [5]. Реакция отверждения протекает за счет взаимодействия изоцианатных групп с группами OH модифицированного ПЭФ и фортополимера и с двойными связями КС или его полимера.

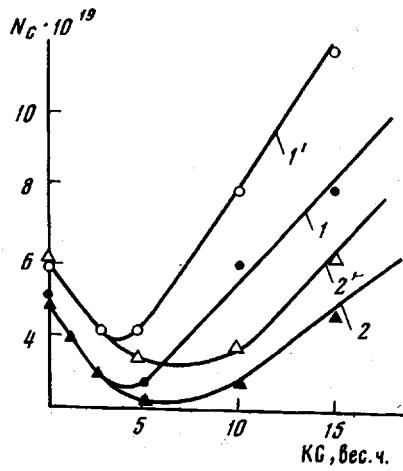


Рис. 3

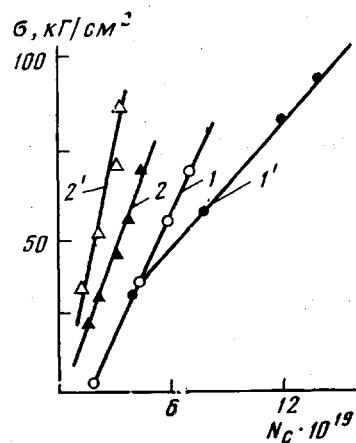


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость густоты пространственной сетки N_c от количества введенного КС в ПЭФ-1000 (1) и ПЭФ-2000 (1') и в фортополимер ПУ на основе ПЭФ-1000 (2) и ПЭФ-2000 (2')

Рис. 4. Зависимость сопротивления разрыву σ от N_c в вулканизатах, полученных модификацией ПЭФ-1000 (1, 2), ПЭФ-2000 (1', 2')

При таком способе получения полимеров количество поперечных связей можно регулировать изменением отношения изоцианатных групп к общему количеству групп OH и двойных связей в мономере КС. Для того чтобы получился сплитый полимер, это соотношение должно быть больше единицы. Сплитые полимеры содержат умеренно гибкие, длинные линейные сегменты ПЭФ и сравнительно жесткие сегменты (в основном ароматические и уретановые группы). Количество узлов разветвления и среднюю длину такого жесткого ароматическо-уретанового сегмента можно варьировать применением очень гибкого простого эфира с различным молекулярным весом и количеством введенного КС.

Введение окислов металлов в систему в значительной степени сказывается на скорости отверждения; особенно это заметно для окислов магния, что позволяет сократить время отверждения с 90 до 40 час. Это явление можно объяснить адсорбцией реакционных групп на поверхности окисла металла.

У модифицированных полимеров ПУМЭ и ПУМФП с целью определения степени прививки КС определяли хлорожиганием в кислороде на платиновом катализаторе до и после 72 час. экстракции горячим ацетоном [6]. Было установлено, что степень прививки КС колеблется в пределах 50–88% введенного КС. Степень прививки к ПЭФ-2000 и к ПУ на основе этого ПЭ выше, чем при использовании ПЭФ-1000. Видимо, число активных центров для прививки КС больше ПЭФ-2000 (табл. 1).

В зависимости от количества введенного КС изменяется густота пространственной сетки полимера (рис. 3). КС помимо прививки к полимерам участвует в образовании пространственной сетки. Таким образом, в ПУМПЭ

и в ПУМФП имеются межмолекулярные связи различной природы: уретановые, мочевинные, координационного и водородного типа.

Природа поперечных связей, их количество, регулярность построения трехмерной сетки являются главными факторами, обусловливающими физико-механические свойства полимеров. Количество связей координационного типа в вулканизатах определяли по методике [7].

С увеличением количества связей координационного типа увеличивается сопротивление разрыву σ (рис. 4). Установлено, что число координационных связей в вулканизатах ПЭФ-1000 и ПЭФ-2000 одинаково.

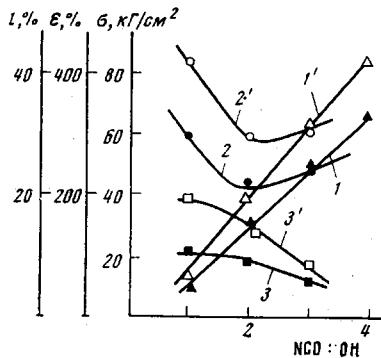


Рис. 5

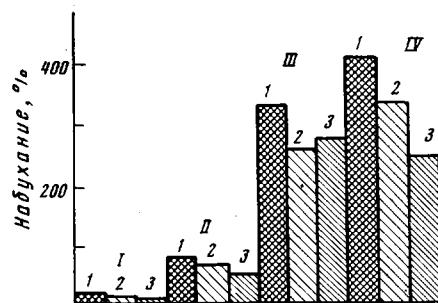


Рис. 6

Рис. 5. Влияние отношения NCO : OH на сопротивление разрыву σ (1, 1'); относительное удлинение ε (2, 2') и остаточное удлинение I (3, 3') для модифицированных полимеров на основе ПЭФ-1000 (1-3) и ПЭФ-2000 (1'-3')

Рис. 6. Диаграмма набухания немодифицированного полиуретана (1), модифицированного форполимера (2) и ПУ на основе модифицированного ПЭФ (3) в масле (I); бензине (II); бензole (III) и ацетоне (IV)

национных связей и σ в вулканизате ПУМЭ с ПЭФ-2000 больше, чем в вулканизате на основе ПЭФ-1000.

ПУМЭ по сравнению с ПУМФП содержит значительно больше связей координационного типа. Видимо, прививка КС к ПЭФ протекает более эффективно, чем прививка к форполимеру, что и определяет наиболее высокие физико-механические показатели вулканизатов у ПУМЭ.

На рис. 5 представлена зависимость некоторых механических свойств модифицированных полимеров от соотношения NCO:OH. При увеличении указанного соотношения от 1:1 до 4:1 сопротивление разрыву увеличивается, а относительное удлинение непрерывно падает. С увеличением доли ароматической части такие эластомеры приобретают большую часть прочности благодаря межмолекулярным связям.

Таким образом, степень сетчатости в значительной мере определяет физико-механические свойства полимеров. Другим важным фактором, особенно при повышенных температурах, является природа поперечных связей в пространственной сетке ПУ, зависящая от применяемого модифицирующего и отверждающего агента.

По мере увеличения молекулярного веса ПЭ уменьшается содержание уретановых и мочевинных групп и ароматических ядер в эластомере и увеличивается эластичность, удлинение, удваивается прочность при растяжении. Влияние величины молекулярного веса ПЭФ на σ , густоту пространственной сетки и на удлинение можно проследить по данным, представленным на рис. 3-5. Применяя ПЭФ-2000, получали вулканизаты с наилучшими физико-механическими свойствами и наиболее эффективной прививкой КС. Способ модификации также влияет на свойства вулканизатов. Лучшие физико-механические свойства наблюдаются у ПУ, полученных на основе модифицированного ПЭФ. Модификация ПЭФ и форполимера приводит к повышению устойчивости образцов в различных растворителях

и маслах (рис. 6). Способ синтеза модифицированных полимеров отражается и на набухании в различных средах. Сопротивление к действию различных растворителей и масла выше для вулканизатов, полученных модификацией ПЭ. Это дает основание сделать вывод о различном соотношении межмолекулярных связей в структуре вулканизатов, полученных различными способами модификации.

Таблица 1
Степень прививки КС к ПЭ при 60°

КС, введенный в систему, вес.ч.	Степень прививки КС к полимерам, %			
			ПУ на основе	
	ПЭФ-1000	ПЭФ-2000	ПЭФ-1000	ПЭФ-2000
5	50	67	50,6	65
10	68	85	66,0	80,2
15	77	88	70,0	82,8

Таблица 2
Физико-механические показатели резин

NCO : OH	Предел прочности резины с металлом, кГ/см ²									
	Модифицирующий агент, вес.ч.									
	0		5		10		15			
	ПЭФ-1000	ПЭФ-2000	ПЭФ-1000	ПЭФ-2000	ПЭФ-1000	ПЭФ-2000	ПЭФ-1000	ПЭФ-2000	ПЭФ-1000	ПЭФ-2000
4 : 1	7,7	6,5	68,8	60,3	72,0	71,4	80,0	78,0		
3 : 1	6,8	5,6	68,2	58,0	70,5	69,0	76,3	75,3		

Пока трудно сделать однозначный вывод о преимуществах того или другого метода модификации. Необходимы дополнительные экспериментальные исследования надмолекулярной структуры модифицированных полимеров.

Исследовали влияние количества введенного модифицирующего агента, величины молекулярного веса исходного ПЭ и количества ТДИ на прочность связи резины с металлом (табл. 2).

Видно, что с ростом отношения NCO:OH наблюдается возрастание прочности связи системы модифицированный ПУ — металл. Увеличение концентрации полярных групп в единице объема за счет уменьшения молекулярного веса ПЭ и возрастание возможности образования связей полимер—поверхность является причиной наблюдавшихся различий. Существует зависимость между величиной прочности полимер — металл и химической плотностью швивки. При отношении NCO:OH=4:1 (КС=15,0 вес. ч.) наблюдается наиболее эффективная швивка и максимальная прочность на границе раздела.

Способ модификации мало влияет на величину адгезии полимера к металлу. В обоих случаях как модификация ПЭФ, так и модификация фортополимера приводит к сильному повышению адгезии.

Введение различных количеств модифицирующего агента положительно сказывается на прочности связи полимер — металл. Модифицированный ПУ имеет особый характер связывания функциональных групп, находящихся на поверхности металлов с ПУ, что обуславливает более сильное взаимодействие модифицированных ПУ с металлами по сравнению с немодифицированными.

Результаты исследования влияния природы модифицирующего и отверждающего агента на структуру сетки вулканизатов и физико-химиче-

ские свойства этих материалов определяются молекулярным весом исходных компонентов, эффективностью межмолекулярного взаимодействия, жесткостью сегментов, составляющих полимерные цепи.

Изменение природы мягких (Д-10, Д-20) и жестких сегментов (КС и дизоцианаты) и типа поперечных связей позволяет получать полиуретановые материалы с заданными свойствами.

Чувашский государственный
университет им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
17 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 387.
2. И. С. Егорова, В. Е. Ложкин, Г. А. Якуш, Тезисы совещания по химии и физико-химии полиуретанов, Киев, 1972.
3. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1968, № 2, 19.
4. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А12, 1007, 1970.
5. В. Н. Николаев, М. М. Ижевеа, Авт. свид. 300479, 1971, Бюлл. изобретений, 1971, № 13.
6. В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Еркова, В. Л. Рубан, Лабораторный практикум по синтетическим каучукам, «Химия», 1967, стр. 78.
7. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин, Колloidн. ж., 29, 445, 1967.