

причем угловой коэффициент первого участка, соответствующего меньшим степеням превращения в реакции, равен единице для всех температур. В этом интервале степеней превращения реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка (см. также рис. 1, б). С понижением температуры этот интервал степеней превращения уменьшается, и при температуре  $\sim 160^\circ$  практически вся реакция превращения солевых связей в амидные описывается одной прямой с угловым коэффициентом меньше единицы, что соответствует уравнению  $t = e^{-kt}$  типа эмпирического уравнения Кольрауша, широко применяемого для анализа релаксационных процессов в полимерных телах [3]. Это хорошо согласуется с высказанным выше предположением о существенном влиянии релаксационных процессов на кинетику рассматриваемой твердофазной межмакромолекулярной реакции.

В заключение следует отметить, что изученные в настоящей работе реакции амидирования, протекающие в твердых ПЭК, являются новыми, не изученными ранее реакциями между макромолекулами, приводящими к образованию последовательностей межмакромолекулярных химических связей, т. е. к образованию лестничных полимеров. Кроме того, реакция амидирования в ПЭК может быть использована для модификации этих новых полимерных материалов, приводящей к существенному изменению их механических и транспортных свойств, набухаемости в водных и солевых средах и др. В этой связи знание основных кинетических закономерностей химических реакций, протекающих в ПЭК, необходимо для направленного регулирования их свойств.

Авторы приносят искреннюю благодарность В. А. Кабанову за плодотворное обсуждение результатов работы.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
12 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В. С. Комаров, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., A17, 2637, 1975.
2. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 64, 353, 1949.
3. В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 195, 402, 1970.

УДК 541(24+64)

#### ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ НА ММР ПОЛИУРЕТАНОВ

*В. И. Валуев, Г. Б. Грасинская, Р. А. Шляхтер*

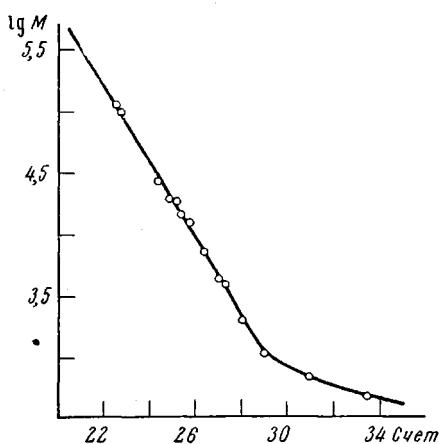
Вопросу исследования ММР уретановых полимеров, полученных на основе бифункциональных олигомеров (простые и сложные полиэфиры) при эквивалентном соотношении групп NCO и OH, посвящен ряд работ [1–4]. В настоящее время значительно расширился круг олигомеров, используемых для синтеза полиуретанов, и внимание исследователей привлекают углеводородные олигомеры, получаемые в процессе радикальной и ионной полимеризации. Известно, что подобные олигомеры характеризуются распределением по типам функциональности (РТФ) [5]. В связи с этим представляет несомненный интерес изучить влияние РТФ олигомеров на ММР полиуретанов, полученных на их основе.

В качестве исходных олигомеров для синтеза полиуретанов были взяты блок-сополимеры изопрена с бутадиеном с концевыми OH-группами, полученные в процессе анионной полимеризации [6]. Уретановые полимеры были получены на основе указанных олигодиенов и 2,4-толуилендиизоцианата (ГДИ) при соотношении NCO : OH =

=1. В качестве катализатора применяли дибутилдилауринат олова (0,03%). Реакцию проводили до полного исчерпания функциональных групп обоих видов.

Определение РТФ исходных олигодиенов проводили аналогично описанному в работе [7]. Среднечисленные молекулярные массы  $\bar{M}_n$  полиуретанов определяли эбуллиоскопически; характеристические вязкости — в толуоле при 25°.

Исследование ММР полиуретанов осуществляли методом ГПХ с использованием хроматографа «Уотерс». Калибровку гель-хроматографа проводили по универсальной калибровочной кривой на фракциях полиуретана, выделенных методом ступенчатой экстракции в колонке с последующим рефракционированием на хроматографе. Калибровочная процедура подробно описана в работе [8]. На рисунке приведена калибровочная кривая гель-хроматографа. Следует подчеркнуть, что при калибровке прибора молекулярные массы в диапазоне  $10^3$ — $10^5$  определены по универсальной калибровочной кривой, а  $M_i < 10^3$  измерены эбуллиоскопически.



Калибровочная кривая гель-хроматографа

Исходные олигомеры представляют собой трех-четырех компонентную по функциональности систему и содержат не-,mono-, би- и трифункциональные молекулы. В табл. 1 приведена среднечисленная функциональность  $\bar{f}_n$  олигодиенов, а также  $\bar{f}_n$  и средневесовая функциональность  $\bar{f}_w$  «активной» части молекул олигомера, т. е. содержащей OH-группы.

Принимая модель полиуретановой молекулы в виде линейной цепи, образованной «активной» частью олигомера в процессе поликонденсации с дизоцианатом, и располагая характеристиками по РТФ и  $\bar{M}_n$  фракций, отличающихся по функциональности, можно рассчитать  $\bar{M}_n$  «собственно» полиуретана

$$\bar{M}_n = 2\bar{M}_m + n\bar{M}_c + (n+1)\bar{M}_b,$$

где  $\bar{M}_m$ ,  $\bar{M}_c$ ,  $\bar{M}_b$  — молекулярные массы изоцианата, моно- и бифункциональных молекул олигомера,  $n$  — удвоенное отношение мольных долей би- и монофункциональных молекул, содержащихся в олигомере.

Таблица 1

Характеристика исходных олигомеров

Образец, №	$\bar{M}_n$	РТФ, мол. %		$\bar{f}_n$		Активная часть олигомера	
		Функциональность * 0—1—2—3	исходная	по РТФ	$\bar{f}_n$	$\bar{f}_w$	
1	3300	11—17—72	1,57	1,61	1,81	1,90	
2	3260	12—20—68	1,55	1,56	1,77	1,87	
3	3000	14—25—61	1,45	1,47	1,71	1,83	
4	2800	16—29—55	1,37	1,39	1,65	1,79	
5	1270	10—22—68	1,63	1,58	1,75	1,85	
6	2640	11—19—70	1,54	1,59	1,79	1,88	
7	3340	17—24—49—10	1,55	1,52	1,83	2,04	

\* 0 — не-; 1 — моно-; 2 — би-; 3 —трифункциональные молекулы.

Действительно, расчетные величины  $\bar{M}_n$  смеси полиуретана и нефункционального олигодиена хорошо согласуются с экспериментально найденными как методом эбуллиоскопии, так и методом ГПХ (табл. 2).

Естественно, что ММР смеси полиуретана и нефункциональных молекул исходного олигомера достаточно широкое, и полидисперсность такой смеси будет тем больше, чем меньше доля монофункциональных молекул в исходном олигомере (при близких  $\bar{M}_n$  олигодиенов). На основании данных по ГПХ и  $\bar{M}_n$  нефункционального олигодиена можно определить  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  и полидисперсность «собственно» полиуретана, образованного «активной» частью олигомерных молекул. При этом оказывается, что величины  $\bar{M}_n$ , рассчитанные по приведенной формуле, хорошо согласуются с  $\bar{M}_n$ , рассчитанной по данным ГПХ и РТФ. Это свидетельствует о корректности как экспериментальных данных, так и модели полиуретановой цепи, заложенной в расчет.

Таблица 2

Средние молекулярные массы и отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  полиуретанов

Образец, №	$\bar{M}_n$			Данные ГПХ. Смесь нефункционального олигодиена и полиуретана				Характеристика «собственно» полиуретана (расчетная)			
	«собственно» полиуретана	смесь полиуретана + нефункциональный олигомер	абсолютоско- пия	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ по Флори	
1	38 300	16 600	13 400	16 050	69 200	4,31	35 600	70 500	1,98	1,91	
2	29 000	13 000	10 700	11 700	44 000	3,76	26 000	44 900	1,73	1,88	
3	22 200	10 500	10 800	11 100	36 900	3,32	26 500	37 800	1,43	1,85	
4	18 000	8700	8400	8500	19 100	2,25	16 200	19 600	1,21	1,82	
5	11 400	6300	6200	7000	17 100	2,44	12 700	18 600	1,46	1,87	
6	29 600	14 100	15 800	15 200	70 000	4,60	36 400	71 000	1,95	1,89	
7	35 000	16 500	15 200	15 400	68 000	4,41	32 800	69 500	2,12	1,92	

В процессе синтеза полиуретанов на основе олигомеров, характеризующихся РТФ, монофункциональные фрагменты играют такую же роль, как и избыток одного из компонентов процесса поликонденсации, и приводят к сужению ММР конечного продукта. Полидисперсность «собственно» полиуретанов, образованных би- и монофункциональными фрагментами олигомера, лежит в пределах 1,2–2,0 (табл. 2). Наличие трифункциональных молекул в олигомере приводит к образованию разветвленных полиуретанов и расширению их ММР (образец 7).

В табл. 2 приведены также отношения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , рассчитанные по Флори:  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1 + p$ . Степень завершенности реакции  $p$  в данном случае определяется долей концевых групп, содержащих OH-группу, отнесенной к общему числу концевых групп. На основании данных по РТФ можно рассчитать степень завершенности реакции, которая равна  $f_n$  «активной» части, деленной на два. Однако процесс получения полиуретанов отличается от процесса поликонденсации, положенной в основу статистического расчета Флори. Эти отличия возрастают при уменьшении степени завершенности процесса, т. е. при увеличении доли монофункциональных молекул.

Ширина ММР образцов 1, 2, 6, 7 достаточно хорошо совпадает с теоретической шириной ММР, рассчитанной по Флори. Полидисперсность образцов 3, 4, 5, полученных на олигомерах, содержащих значительно большее количество монофункциональных молекул, существенно отличается от теоретического распределения. Это различие, по-видимому, может быть объяснено следующими факторами: применением ТДИ, характеризующегося различной способностью NCO-групп, полидисперсностью исходного олигодиена ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1,3-1,5$ ), наличием пер-

вичных и вторичных OH-групп в исходных олигодиенах, а также возможностью протекания побочных процессов при синтезе полиуретанов. Эти факторы особенно проявляются при снижении степени завершенности реакции, т. е. при увеличении доли монофункциональных молекул.

Таким образом, применение метода ГПХ дает возможность достаточно корректно определить молекулярные массы и ММР полиуретанов, полученных при соотношении NCO/OH=1, и впервые экспериментально показать влияние РТФ исходного олигомера на эти параметры полиуретанов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
13 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, Л. В. Рачева, Л. А. Бакало, А. Е. Нестерова, Высокомолек. соед., А14, 1987, 1972.
2. Т. Э. Липатова, А. Е. Нестеров, Л. А. Бакало, Л. В. Рачева, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, стр. 50.
3. J. Moacanin, J. Appl. Polymer Sci., 1, 272, 1959.
4. H. Cato, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2335, 1966.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. П. Павлова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., А15, 2728, 1973.
6. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмагин, О. М. Шibanova, Авт. свид. 224060, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Г. С. Дмитриева, И. Б. Цветковский, Ж. аналит. химии, 6, 1235, 1975.
8. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, В. А. Кроль, Т. П. Насонова, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1976.

УДК 541.64:546.3

### ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК НЕЦЕННЫХ ИНГИБИТОРОВ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Севастьянов, Е. Н. Овчаренко, Т. В. Ляшин

Сформулированный недавно принцип «неценного ингибиования» [1, 2] был экспериментально подтвержден на примере стабилизации полиорганосилоксанов высокодисперсными металлами [3, 4].

Одним из условий использования химического соединения Z в качестве потенциального стабилизатора акцептора O<sub>2</sub> является кинетический критерий [1] вида

$$v_{Z+O_2} \gg \sum_i v_i, \quad (1)$$

где  $v_{Z+O_2}$  — скорость взаимодействия Z с O<sub>2</sub>,  $\sum_i v_i$  — суммарная скорость процессов деструкции полимера, идущих с участием кислорода (RH+O<sub>2</sub>, R<sup>+</sup>+O<sub>2</sub> и т. д.).

В данной работе полярографическим методом на базе мембранных электрода Кларка [5] рассмотрены начальные стадии окисления высокодисперсных металлов (продуктов бескислородного разложения оксалатов Fe, Cu, Co и Ni) для оценки выполнимости критерия (1) при различных температурах.

Запись кинетических кривых в интервале 80–370° производили самописцем полярографа ОН-102. Чувствительность установки  $\sim 10^{-6}$  моль O<sub>2</sub>; величина измеряемых токов в потенциостатическом режиме  $10^{-9}$  а; дрейф тока за 72 часа  $\leq 1\%$ ; инерционность 10–15 сек.; относительная ошибка измерения скорости поглощения кислорода — 10%.