

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
2. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Ja. S. Vygodskii, Faserforsch. und Textiltech., 28, 439, 1977.
3. Е. Д. Молодцова, Г. И. Тимофеева, С.-С. А. Павлова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 346, 1977.
4. W. Taylor, J. Chem. Phys., 16, 257, 1948.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A9, 1091, 1967.
6. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 1987, 1970.
7. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, В сб. Гетероцепные высокомолек. соед., изд-во «Наука», 1964, стр. 29.
8. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 1436, 1965.
9. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 160, 119, 1965.
10. С.-С. А. Павлова, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС, 1970.
11. L. Gold, J. Chem. Phys., 30, 1284, 1959.
12. Н. А. Чурочкина, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС, 1972.

УДК 541.64:537.228

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СЕТЧАТОГО ПОЛИТОЛУИЛЕНДИЗОЦИАНАТА

*Борисова Т. И., Гладченко С. В., Краснер Л. В.,
Андранирова Л. С.*

При получении пространственно-спицных полимеров возникает вопрос о структуре сетки и возможных ее дефектах. Прямая оценка такого рода характеристик в ряде случаев затруднена, и поэтому решающее значение приобретают методы исследования, которые дают косвенные сведения о строении системы. К числу таких методов можно отнести исследования молекулярной подвижности и релаксационных переходов в полимере. Задача данной работы состояла в изучении диэлектрической релаксации в пространственно-спицном полимере на основе 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с целью установления особенностей его структуры. Выбор объекта — ПТДИ, полученного полимеризацией по трифенилизоциануратному механизму, обусловлен интересом к строению полимера, который часто используется в качестве компонента композиционных материалов различного типа.

Высокая реакционная способность изоцианатной группы исходного мономера, которая проявляется как во взаимодействии друг с другом, так и с рядом других соединений, особенно содержащих активный водород, а также чувствительность реакций к внешним условиям [1], имеет своим следствием возможность образования многообразных химических структур. В связи с этим представляется полезным установление связей между конкретными формами строения локальных участков макропептид и релаксационными, в частности диэлектрическими, переходами в полимере. Наличие такой информации создает предпосылки для решения обратной задачи: определения структуры полимера путем анализа его диэлектрического поведения.

Для расшифровки молекулярной природы наблюдавшихся в ПТДИ релаксационных явлений в качестве моделей определенных дефектов сетки ПТДИ были привлечены также исходный мономер ТДИ, его димер и кристаллический трифенилизоцианурат (ТФИ).

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ проводили в диапазоне скважинных частот с использованием моста сопротивлений и емкости ВМ 400Е. Образцы для диэлектрических измерений готовили прессованием или отливом на металлические подложки жидких смесей компонентов, которые затем подвергали полимеризации.

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПТДИ, полученного в присутствии катализатора (смесь фенилглицидилового эфира с диметиленбензамином), способствующего прохождению реакции по трифенилизоциануратному механизму. (Полимеризацию проводили при 20, 120, 160 и 200°.) Здесь же для сравнения приведена аналогичная зависимость для образца низкомолекулярного кристаллического трифенилизоцианурата ТФИ, моделирующий триизоциануратные узлы в ПТДИ, в области

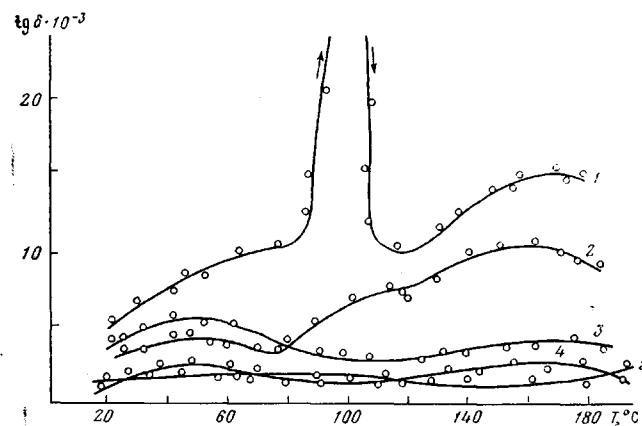


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ПТДИ с температурой полимеризации 20 (1), 120 (2), 160 (3) и 200° (4), ТФИ (5). Частота 1 кГц

температуры от низких до 250° ведет себя как слабо полярная система с практически не изменяющимся с температурой уровнем диэлектрических потерь. Можно полагать, что в ПТДИ бездефектного триизоциануратного строения диэлектрические потери в том же интервале температур не должны отличаться, по крайней мере качественно, от приведенной для ТФИ кривой. Поэтому обнаруженные на рис. 1 различия между поведением ТФИ и образцов ПТДИ следует приписать влиянию отступлений реальной структуры ПТДИ от идеально триизоциануратной пространственной сетки. Диэлектрическая абсорбция в образцах ПТДИ отличается тем, что в температурной зависимости при температурах выше комнатной наблюдаются три более или менее выраженные области максимума: вблизи 40, 90–120 и 160–170°.

Попытка составить суждение о молекулярных механизмах релаксации дипольной поляризации в ПТДИ была сделана нами путем изучения соединений, структурно моделирующих предполагаемые типы дефектов сетки, а также путем анализа изменения диэлектрических характеристик и в ряде случаев — ИК-спектров под влиянием термической обработки образцов.

Повышение температуры полимеризации ПТДИ от 20 до 160° существенно понижает значения $\operatorname{tg} \delta$ областей дипольных потерь при 90–120° и при 160–170° (рис. 1). Об изменениях под влиянием термообработки в области 40–60° легче судить, сопоставляя кривые для образцов, полимеризованных при 120 и 160° (для ПТДИ, полученного при 20°, велик эффект наложения пика поглощения при 90°). Из такого сравнения следует, что при повышении температуры полимеризации диэлектрические потери в ПТДИ при 40–60° возрастают. При анализе ИК-спектров было обнаружено

но, что при полимеризации соединений, производных ТДИ, в аналогичных условиях при повышении температуры или увеличении продолжительности прогрева наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения 1650 см^{-1} , относящейся к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в мочевинной группе [2, 3].

Известно, что при полимеризации ТДИ при наличии следов H_2O имеет место образование мочевинных группировок. С целью определения температурно-временных характеристик релаксации дипольно-групповой поляризации мочевинных фрагментов цепи были приготовлены такого рода системы с повышенным содержанием мочевинных мостиков. Области $\text{tg } \delta_{\max}$, происхождение которых можно однозначно связать с поляризацией

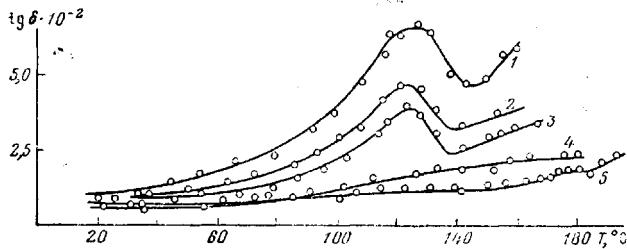


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для димера ТДИ после прогрева до 100° (1–3) и до 160° (4, 5); 1, 4 – 1, 2, 5 – 10, 3 – 100 кГц

мочевинных групп, наблюдали при 40 – 60° (частота 1 кГц). На этом основании, учитывая также приведенные выше данные ИК-спектров, можно предположить, что релаксационная область дипольной поляризации в ПТДИ вблизи 40 – 60° обусловлена подвижностью мочевинных групп и может служить указанием на присутствие последних в пространственной структуре данного полимера.

Происхождение средней области диэлектрической аборсции (90 – 120°) мы относим к другому побочному процессу в ходе полимеризации – димеризации мономера ТДИ с образованием дикетонных группировок. Согласно [1], с повышением температуры димеры дизоцианатов диссоциируют с образованием мономера, который затем вступает в полимеризацию, либо реагирует так же, как и изоцианаты.

Диэлектрическое поведение димера в зависимости от температуры описывает рис. 2. Для образца димера вблизи 130° можно наблюдать область диэлектрических потерь, положение которой не зависит от частоты. Следует отметить также уменьшение высоты пика потерь с частотой. Эти признаки характерны для диэлектрических процессов, сопровождающих фазовый переход или химическое превращение при данной температуре. Нагревание сбраска до 160° необратимо подавляет эту область потерь, что можно трактовать как следствие распада димера и дальнейшей полимеризации. При этом появляется новая область диэлектрической релаксации при 170° , которая по своим температурно-частотным координатам точно совпадает с наблюдавшейся в ПТДИ. Исходя из этих данных, можно высказать предположение о том, что наличие среднетемпературной области диэлектрических потерь в ПТДИ, уменьшающейся вплоть до исчезновения под действием высоких температур, связано с присутствием димера ТДИ, количество которого тем больше, чем ниже температура полимеризации исходного мономера.

Высокотемпературная область максимума $\text{tg } \delta$ в ПТДИ, как видно из рис. 2 (160 – 170°), также подвержена влиянию термообработки, хотя полного ее подавления достичь не удается. Она может быть отнесена к ориентационной поляризации изоцианатных групп, не вошедших в пространственную химическую сетку ПТДИ. Действительно, как показывают ИК-спектры (рис. 3), интенсивность полосы 2270 см^{-1} , соответствующей

$N=C=O$, уменьшается при термообработке, достигая некоторой предельной величины.

Таким образом, можно заключить, что в ПТДИ, полимеризованном по триизоциануратному типу, наиболее значительными являются нарушения структуры, которые состоят в образовании линейных мочевинных мостиков, димеров и не вошедших в сетку изоцианатных групп. Будучи полярными, эти группировки, входящие или не входящие в молекулярную сетку, дают начало процессам релаксации дипольной поляризации, локализованным в небольших объемах. В то же время диэлектрические измерения, проведенные вплоть до температур разложения полимера,

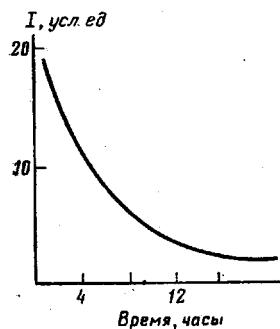


Рис. 3

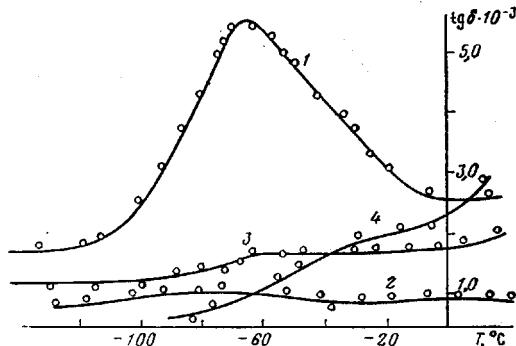


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения от времени термообработки при 120° для полосы 2270 см^{-1}

Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для системы полистирол – ТДИ исходной (1), после прогрева до 160° (2), полистирол – ТДИ с катализатором (3), ПТДИ (4). Частота 1 кГц

указывают на отсутствие перехода в высокоэластическое состояние. Следовательно, ПТДИ, полученный по триизоциануратному механизму, образует пространственную, густо сшитую структуру, в которой протяженность цепей между точками сшивок меньше длины кинетического сегмента и потому движение последних не может быть реализовано.

При исследовании полимеров сетчатой структуры определенный интерес представляют сведения о наличии остаточного, не вошедшего в полимерную структуру, количества исходного мономера. Соответствующие оценки могут быть произведены на основе результатов исследования релаксации дипольной поляризации и подвижности молекул низкомолекулярного вещества в полимерной среде [4–6]. Известно, что полярные молекулы низкомолекулярного вещества, внедренные в полимерную стеклообразную матрицу, проявляют различные формы релаксации дипольной поляризации, которые обусловлены подвижностью малой молекулы как целого и внутримолекулярным движением отдельных атомных группировок, входящих в ее состав. Это дает принципиальную возможность по наличию и параметрам диэлектрической абсорбции получить информацию о содержании низкомолекулярного вещества в полимере. Примером подобного рода анализа являются оценки, проведенные для сетчатого ПТДИ. С этой целью были определены температурно-частотные координаты дипольной абсорбции мономера ТДИ в модельных образцах – композициях полистирола с заданным количеством ТДИ. Для системы полистирол с 20 вес.% ТДИ с последним связана область релаксации поляризации молекулы как целого вблизи -60° (рис. 4). Эта область диэлектрической абсорбции снижается при хранении образца при комнатной температуре или еще более быстро – под действием высоких температур (кривая 2). В композициях, приготовленных с добавлением катализатора поли-

меризации ТДИ, в связи с быстрым прохождением реакции виден лишь остаточный процесс диэлектрической релаксации вблизи -60° (кривая 3). Исходя из этих данных, плечо кривой $\text{tg } \delta$ для ПТДИ при низких температурах (около -40°) можно интерпретировать как релаксационный переход, связанный с присутствием в полимере непрореагировавшего мономера ТДИ. Приближенная оценка остаточного количества ТДИ в сетке ПТДИ, проведенная путем сравнения значений факторов диэлектрических потерь исходной модельной композиции и рассматриваемого образца ПТДИ, соответствует 5–15 вес.% ТДИ в зависимости от температуры полимеризации образца.

Таким образом, на примере сетчатого полимера ПТДИ показано, что, используя результаты исследования диэлектрических переходов, можно сделать определенные заключения как о строении молекулярных цепей, входящих в сетчатую структуру, так и о наличии того или иного вида не связанных с сеткой низкомолекулярных соединений.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, ред. С. Г. Энтелис, «Химия», 1968.
2. П. Райт, А. Камминг, Полиуретановые эластомеры, ред. Н. П. Апухтина, «Химия», 1973.
3. Наканиси, Койц, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, ред. А. А. Мальцева, «Мир», 1965.
4. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, Высокомолек. соед., A14, 1249, 1972.
5. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A15, 2131, 1973.
6. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, Высокомолек. соед., A16, 2222, 1974.

УДК 541.64:547(665+514)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ИНДЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА — АЦЕТАТ КОБАЛЬТА

Николаев А.Ф., Белогородская К.В., Бырдина Н.А.

В последние годы вновь усилилось внимание исследователей к изучению реакции сополимеризации циклопентадиена с различными винильными мономерами [1–3]. Циклопентадиен — дешевый мономер, который в количестве до 15% находится во фракции С₅ продуктов крекинга нефти и нефтепродуктов. Ранее было показано, что циклопентадиен образует сополимеры с инденом в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса [4]. Однако данные, количественно характеризующие этот процесс, в литературе отсутствуют.

Нами получены высокомолекулярные сополимеры циклопентадиена и индена в присутствии новой катализитической системы, состоящей из трифторуксусной кислоты и ацетата кобальта [5]. По механизму действия указанная катализитическая система относится к катионным катализаторам, но в отличие от катализаторов Фриделя — Крафтса ее использование обеспечивает получение высокомолекулярных сополимеров с высоким выходом и большой скоростью при нормальной температуре. В настоящей работе представлены результаты исследования сополимеризации указанных мономеров в 1,2-дихлорэтане.