

составу смеси. Для этого выдерживали хлороформ в насыщенных парах *m*-ксилола и, наоборот, следя за изменением показателя преломления того растворителя, который помещался в пары другого. Предварительной калибровкой было установлено, что показатель преломления раствора изменяется пропорционально его составу. Оказалось, что через 3 часа показатели преломления смеси растворителей в обоих случаях одинаковы, и их значения соответствовали соотношению хлороформа и *m*-ксилола в смеси, равному 70/30. Поэтому 5%-ный раствор блок-сополимера (в данном случае с соотношением числа звеньев в чередующихся блоках ПА и ПДМС 10/70) в хлороформе выдерживали в течение 3 час. в насыщенных парах *m*-ксилола, а 4%-ный гель того же блок-сополимера в *m*-ксилоле — такое же время в насыщенных парах хлороформа. Из приведенных в таблице данных следует, что комплекс свойств пленки определяется в большей степени тем растворителем, который был исходным для получения раствора.

Таким образом, структура и свойства пленки зависят не только от состава растворителя, из которого она получается, но и от предыстории получения раствора, в ходе которой протекает структурообразование.

Из раствора, содержащего в исходном состоянии 30% хлороформа и 70% *m*-ксилола, пленку получить не удается, поскольку блок-сополимер в растворителе такого состава не растворяется. Следует заметить, что в этом, как и в других случаях, предложенным путем удается получить гель, сильно обогащенный нерастворителем, который непосредственно в раствор в таком количестве ввести нельзя.

Еще раз подчеркнем, что описанные явления обнаружены именно для блок-сополимера, в котором большую роль играет микрорасслаивание, характеризуемое, в частности, расстоянием между образующимися доменами и существенно зависящее от селективности растворителя [5].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Курбаналиев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Механика полимеров, 1968, 358.
2. П. И. Зубов, А. И. Земцов, Л. А. Сухарева, Н. И. Морозова, Коллоидн. ж., 38, 686, 1976.
3. С. А. Рейтлингер, М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 1495, 1977.
4. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
5. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 46, 1871, 1977.

УДК 541(64+127):543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК МЕТОДОМ ЯМР

Николаев В. Н., Глебов А. Н., Быкова Г. С.,
Петров В. Г., Бородков А. И.

Вопросам синтеза и изучению свойств, а также термодинамическому обоснованию существования взаимопроникающих сеток посвящен ряд работ [1, 2]. Однако вопросы кинетики и механизма образования взаимопроникающих сеток практически не нашли своего отражения в литературе. Нами проведено исследование кинетических закономерностей образования взаимопроникающих сеток на примере полимера аллилового эфира метакриловой кислоты (ПАМА) и 2,4-толуилендиизоцианата

(ТДИ). Ранее было изучено взаимодействие ТДИ с виниловыми мономерами с образованием сополимеров, гомополимеров и взаимопроникающих сеток [3–7].

Исходные мономеры и растворители очищали по известным методикам. Синтез ПАМА осуществляли при 80°, в качестве инициатора использовали перекись бензоила. Полимер очищали в аппарате Сокслета, содержание двойных связей <0,5%. Получение взаимопроникающих сеток на основе ПАМА и ТДИ проводили следующим образом. К предварительно набухшему в полярных растворителях (ацетоне, ДМФ, ДМСО, диоксане) ПАМА добавляли ТДИ, катализатор 1,4-диазобицикло-2,2,2-окта и проводили отверждение при 25° в запаянных ампулах. Исследования проводили при соотношении ПАМА : ТДИ, равном 1 : 1 (моли).

Как показали исследования, химического взаимодействия между ПАМА и ТДИ не происходит. Об образовании трехмерного полимера ТДИ в набухшей сетке ПАМА свидетельствуют высокий выход трехмерного полимера в отверженых продуктах (98–99%) и данные ИК-спектров,

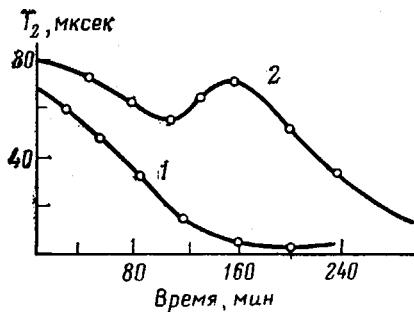


Рис. 1

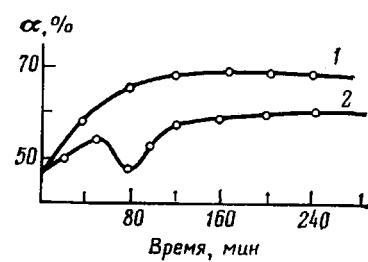


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени спин-спиновой релаксации протонов от времени отверждения в системе ПАМА – ТДИ: 1 – ненабухший ПАМА, 2 – набухший в ацетоне ПАМА. Соотношение исходных компонентов 1 : 1 (система ПАМА+ТДИ+0,3% катализатора)

Рис. 2. Зависимость степени отверждения от времени в системе ПАМА – ТДИ: 1 – ненабухший ПАМА, 2 – набухший в ацетоне ПАМА. Соотношение исходных компонентов 1 : 1

снятых в процессе отверждения этой системы: интенсивность полосы поглощения в области 2270 см^{-1} , характерной для NCO-группы, непрерывно уменьшается с одновременным появлением полосы Амид II в области 1450 см^{-1} . Полоса, характерная для ПАМА (1260 см^{-1}), остается без изменения. Измеряемым параметром является время спин-спиновой релаксации протонов T_2 , определяемое для полимеров на импульсном релаксометре на частоте 14 МГц с относительной погрешностью 3–5%, для мономеров – на спектрометре РЯ-2308 по ширине линии поглощения протонов CH_2 , 2,4-толуилендиизоцианата и аллилового эфира метакриловой кислоты (АМА). При анализе использовали короткое время релаксации T_2 , отвечающее более спитому высокополимерному продукту. По полученным экспериментальным данным можно определить скорость реакции отверждения полимеров.

На рис. 1 представлены зависимости спин-спиновой релаксации протонов T_2 от времени отверждения при взаимодействии ТДИ с ПАМА. Как видно из рис. 1, эта зависимость для набухшей системы имеет сложный характер. По мере протекания отверждения время спин-спиновой релаксации T_2 уменьшается, достигая определенного значения, затем возрастает и снова уменьшается. Такие закономерности можно объяснить следующим образом: в процессе отверждения набухшего полимера происходит гомополимеризация ТДИ на поверхности полимерной матрицы, а затем внедрение макромолекул в объем трехмерного набухшего поли-

мера, сопровождающееся вытеснением молекул растворителя, и далее образование новой трехмерной сетки ПТДИ в ПАМА. Такое явление не характерно для ненабухшего образца. Поэтому наблюдается постоянное уменьшение T_2 в процессе отверждения (рис. 1). Аналогичный характер имеют зависимости степени отверждения полимеров во времени для тех же систем, рассчитанные по соотношениям населенностей по данным спада сигналов свободной индукции и спинового эха. Степень отверждения в начале процесса возрастает и, достигая определенного значения, начинает снижаться, а затем опять возрастает (рис. 2). Такой характер зависимостей может служить подтверждением выбранной схемы взаимодействия.

На рис. 3 показана зависимость T_2 от времени для исследуемых систем с различной степенью набухания в ацетоне. Аналогичный эффект наблю-

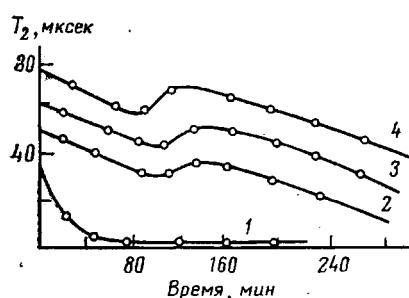


Рис. 3

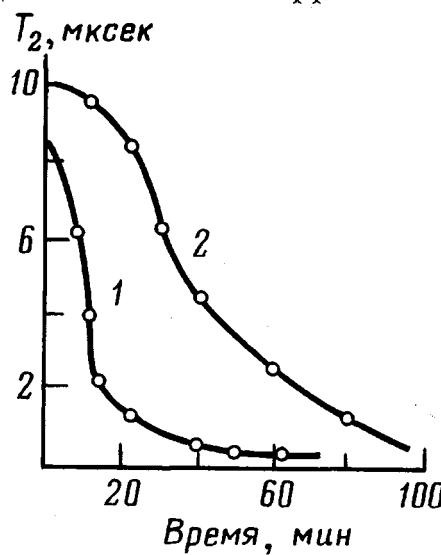


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость времени спин-спиновой релаксации протонов от времени отверждения в системе ПАМА – ТДИ при различных степенях набухания ПАМА в ацетоне: 1 – ненабухший, 2–4 – набухший (2 – 20, 3 – 60, 4 – 80%)

Рис. 4. Зависимость времени спин-спиновой релаксации протонов от времени процесса взаимодействия в системе ПАМА+ТДИ+0,3% катализатора: 1 – CH_3 (ТДИ), 2 – CH_2 (АМА)

дается и в других полярных растворителях. Из рисунка видно, что чем меньше степень набухания ПАМА в растворителях, тем быстрее происходит процесс отверждения. В случае набухшего полимера, очевидно, происходит образование гомополимера на поверхности трехмерного полимера («матричный поверхностный эффект»), поскольку ТДИ не полимеризуется в данных условиях без ПАМА. По мере увеличения набухания проявляется эффект внедрения макромолекул ПТДИ в трехмерную сетку ПАМА с образованием взаимопроникающей сетки, причем «матричный эффект» ослабевает (его вклад в T_2 уменьшается), поскольку эти два вклада противоположны по влиянию на спин-спиновую релаксацию в определенный момент времени. Поэтому должна существовать оптимальная степень набухания, при которой проявлялся бы «кинетический эффект» в реакции образования взаимопроникающей сетки, который, по-видимому, являлся трехстадийным процессом: 1) гомополимеризация ТДИ на поверхности ПАМА – «матричный эффект» (уменьшение T_2). Время этой стадии 40–90 мин.; 2) внедрение макромолекулы в объем трехмерного продукта (рост T_2). Время этой стадии в зависимости от на-

бухания составляет 30–60 мин.; 3) образование собственно взаимопроникающей сетки за счет дальнейшей полимеризации ТДИ с образованием второго трехмерного продукта (уменьшение T_2). Время этой стадии 120–160 мин.

Подтверждением того, что на первой стадии происходит гомополимеризация ТДИ, являются зависимости спин-спиновой релаксации протонов функциональных групп ТДИ и АМА, приведенные на рис. 4. По наклону кривых можно судить о начальной стадии процесса отверждения. Видно, что величина T_2 группы CH_3 2,4-толуилендиизоцианата изменяется быстрее за единицу времени, чем T_2 группы CH_2 аллилового эфира метакриловой кислоты. Это свидетельствует о преобладании гомополимеризации ТДИ в начале процесса независимо от того, в каком виде применяется АМА (в виде мономера или полимера).

С целью выяснения структурных особенностей получаемых полимерных соединений были изучены температурные зависимости времени релаксации. Такой подход позволяет оценить подвижность макромолекул по временам релаксации. На рис. 5 представлены зависимости $T_2 = f(T^\circ)$ для изученных систем, имеющие сложный характер по сравнению с исходным ПАМА. Это является доказательством образования соединений, имеющих структуру и молекулярные формы движения, отличные от исходных ПАМА и ПТДИ. Видно, что чем больше степень набухания ПАМА, тем более «рыхлая» структура образуется при отверждении, т. е. при различной степени набухания трехмерного ПАМА наблюдается различная подвижность макромолекул.

Рис. 5. Зависимость спин-спиновой релаксации протонов во взаимопроникающей сетке от температуры: 1 – ненабухший ПАМА, 2, 3 – ПАМА, набухший в ацетоне (2 – 80, 3 – 58%), 4 – ненабухший ПАМА+ТДИ

Кроме того, происходит увеличение межмолекулярного расстояния и снижение энергии активации молекулярных форм движений в макромолекуле в процессе набухания полимера. В тоже время имеет место интересная закономерность: кривые 2, 3, 4 (рис. 5) имеют максимум при одних и тех же температурах 90–100°, хотя время T_2 разное. Это позволяет предположить, что как в набухшем, так и в ненабухшем ПАМА при взаимодействии с ТДИ не образуется сополимеров, т. е. происходит взаимодействие по типу образования взаимопроникающих сеток.

Чувашский государственный
университет им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
17 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, А. М. Сергеева, Успехи химии, 45, 138, 1976.
2. Ю. С. Липатов, П. В. Карабанова, Т. С. Храмова, А. М. Сергеева, Высокомолек. соед., A26, 46, 1978.
3. В. Н. Николаев, А. Н. Глебов, В. Г. Петров, ВИНТИ, Деп. № 1767, 1976.
4. В. И. Николаев, М. М. Ижеева, Авт. свид. 300479; Бюлл. изобретений 1971, № 13.
5. В. Н. Николаев, Г. И. Логунов, Авт. свид. 267909; Бюлл. изобретений 1970, № 13.
6. В. Н. Николаев, М. К. Сайкина, Л. И. Николаева, Ж. общ. химии, 43, 1894, 1973.
7. В. Н. Николаев, М. К. Сайкина, Л. И. Николаева, Ж. общ. химии, 46, 636, 1976.