

УДК 541.64:542.952

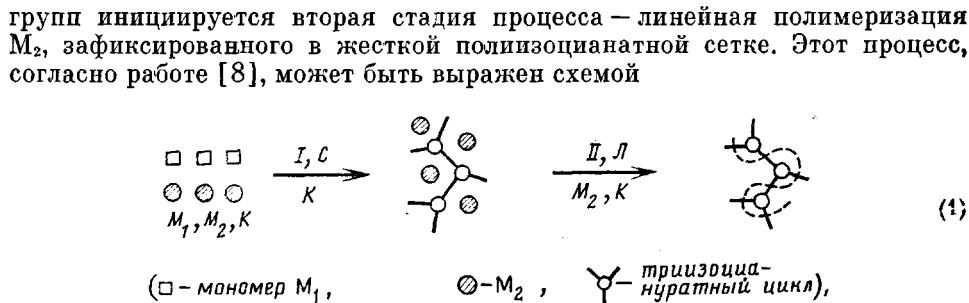
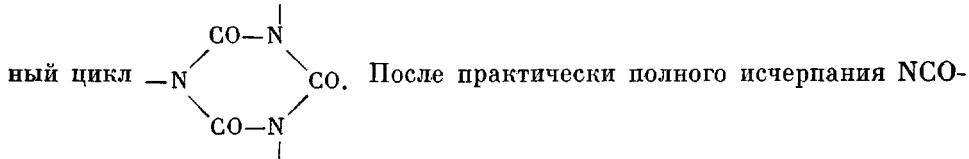
**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦВИТТЕР-ИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ
ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК
НА ОСНОВЕ ДИИЗОЦИАНАТОВ**

*Андранинова Л.С., Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П.,
Подольский А.Ф.*

В модельных условиях на примере полимеризации метилтирана под влиянием третичного амина в присутствии добавок фенилизоцианата изучены кинетические закономерности второй стадии процесса образования полузаимопроникающих полимерных сеток на основе диизоцианатов и полярных мономеров. Высказаны предположения о комплексной природе реакционного центра, ответственного за протекание фаз I и II формирования взаимопроникающих сеток.

Полузаимопроникающие полимерные сетчатые системы (полу-ВПС, псевдо-ВПС, semi-IPN's, клатратные полимеры) представляют собой композиции, в которых сочетаются спиральный (сетчатый) и линейный полимеры [1–4]. Различают два типа полу-ВПС. В первом сформированная в первую очередь сетка полимера I сочетается с линейным полимером II (полу-ВПС I), во втором линейный полимер I совмещается с сеткой полимера II (полу-ВПС II).

Типичными представителями полу-ВПС I являются композиции, полученные при совместной цвиттер-ионной полимеризации диизоцианатов (M_1) с рядом полярных мономеров (M_2) [5–7]. Формирование этих полимерных материалов проходит в две стадии. В первом акте в растворе M_2 диизоцианат циклотримеризуется с образованием пространственной сетки, основной структурной единицей которой является триизоцианурат-



где К — катализатор, — — — линейный полимер, С — формирование сетки, Л — линейная полимеризация.

На рис. 1 представлены кривые совместной полимеризации толуилиндиизоцианата (ТДИ) с метилтираном (МТ). Как следует из приведенных данных, второй акт образования ВПС — полимеризация МТ (кричая 2) эффективно происходит только при повышенной температуре.

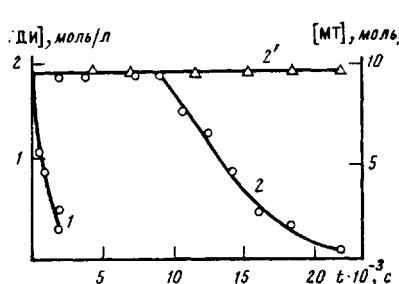


Рис. 1

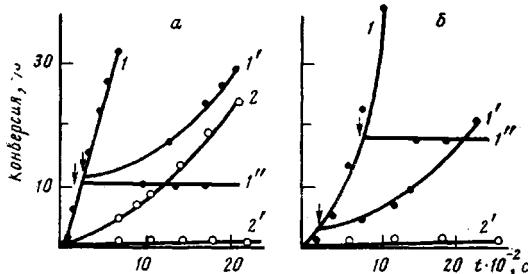


Рис. 2

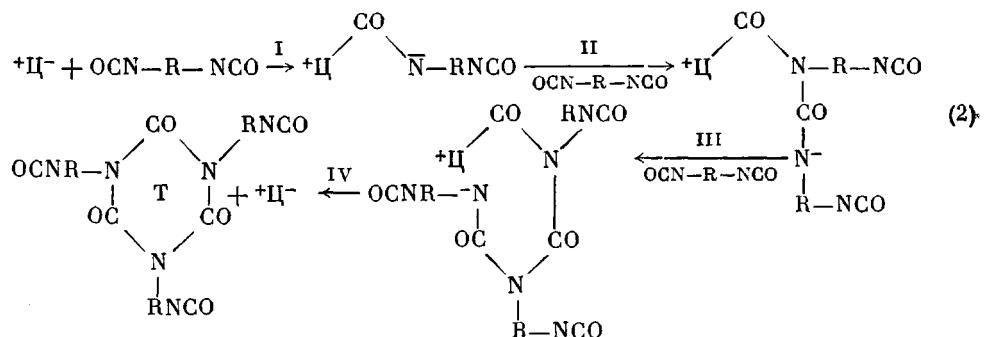
Рис. 1. Кинетические кривые образования ВПС ТДИ: МТ=1; 5 (моля) в присутствии 0,15 мол.% тетраметилэтилендиамина: 1 – изменение концентрации ТДИ, 288 К; 2, 2' – изменение концентрации МТ при 308 и 288 К

Рис. 2. Влияние тримера ФИЦ(Т) на полимеризацию МТ (а) и АН (б): 1 – полимеризация МТ в отсутствие Т; 1', 2 – в присутствии Т; 1'', 2'' – в присутствии ФИЦ, а: [МТ]=4, [ДАБКО]=0,02 и [Т]=0,05 моль/л; ТГФ, 293 К; б – без растворителя, [ДАБКО]=0,1 мол.% по отношению к АН, [ЭС]=5, [Т]=3 моль/моль ДАБКО, 293 К

Наиболее распространено представление о цвиттер-ионной природе реакционных центров, осуществляющих первый акт образования ВПС – циклотримеризацию диизоцианатов под влиянием промотированных третичных аминов [9–11]. При промотировании реакции α -окисями или их серными аналогами реакционному центру $^{+}\text{Ц}^{-}$ приписывается строение $\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\overset{\text{X}}{\text{X}}$ ($\text{X}=0$ или S).



Циклотримеризация изоцианатов осуществляется последовательным присоединением трех молекул изоцианата к $^{+}\text{Ц}^{-}$ по схеме



Как следует из схемы (2), при замыкании триизоциануратного цикла с образованием тримера (Т) (стадия IV) цвиттер-ион $^{+}\text{Ц}^{-}$ регенерируется и после исчерпания NCO-групп в процессе формирования ВПС инициирует полимеризацию полярного мономера M_2 . Интересно установить, что же определяет четкую последовательность этих процессов, приводящую к формированию ВПС; не оказывает ли влияния на реакционную способность цвиттер-иона $^{+}\text{Ц}^{-}$ продукт превращения изоцианатов – тример Т. Авторы работ [12–14] изучили влияние Т на циклотримеризацию

хлорфенилизоцианата под влиянием системы $\text{R}_3\text{N} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ и на ос-

новании кинетических данных пришли к заключению, что Т взаимодействует с цвиттер-ионом $^{+}\text{Ц}^{-}$ с образованием более реакционноспособного по отношению к изоцианатам активного центра. Можно предположить,

что модифицированный тримером цвяттер-ион $^{+}\text{Ц}^{-}$ будет обладать иной реакционной способностью и по отношению к M_2 . Для подтверждения этого провели опыты по изучению влияния T на полимеризацию M_2 , инициируемую цвяттер-ионом $\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{S}}$. Процесс осуществляли в



модельных условиях при замене диизоцианата фенилизоцианатом (**ФИЦ**). В качестве M_2 использовали МТ и АН [6]. Правомочность моделирования процесса доказана предварительными опытами, в которых при полимеризации смеси ФИЦ и M_2 первым актом являлась циклотримеризация ФИЦ, вторым — полимеризация МТ или АН. В качестве добавок использовали также тример ФИЦ, полученный в независимом опыте на той же катализитической системе (T'). Результаты представлены на рис. 2.

Как следует из данных рис. 2, а, введение тримера на любой стадии процесса полимеризации МТ (указано стрелкой ↑) уменьшает реакционную способность цвяттер-иона $^{+}\text{Ц}^{-}$ (кривая 2) и полимерного реакционного центра. Существенное влияние тримера, образующегося *in situ*. Аналогичные, более четко выраженные эффекты наблюдаются при действии T и T' при полимеризации АН (рис. 2, б).

Идентифицировать модифицированный тримером реакционный центр $^{+}\text{Ц}_r^{-}$ прямыми способами не удалось. Для этой цели был использован кинетический метод, перспективность применения которого очевидна из данных рис. 2. Были изучены некоторые кинетические закономерности полимеризации МТ в растворе ТГФ под влиянием диазобициклооктана (**ДАБКО**) как в отсутствие, так и с добавками ФИЦ.

В отсутствие ФИЦ кинетические кривые полимеризации и МТ при 293 К имеют S-образный характер с четко выраженным индукционным периодом, продолжительность которого уменьшается при увеличении $[\text{МТ}]_0$ и при повышении температуры. Порядок реакции по МТ при 293 К равен 2,5, при 313 К — близок к трем. Энергия активации процесса в интервале температур 293–313 К составляет 10,4 кДж/моль. Эффективность использования катализитической системы низка и равна $\sim 2\%$, что вообще характерно для процессов цвяттер-ионной полимеризации [15, 16].

Полимеризация МТ в присутствии ФИЦ эффективно осуществляется только при повышенной температуре, и основные данные получены при 313 К.

При полимеризации МТ с добавками ФИЦ в растворе ТГФ под влиянием ДАБКО дилатометрически фиксируются два процесса (рис. 3). Первая часть кривой описывает процесс инициирования и циклотримеризацию ФИЦ под влиянием модифицированного тримером цвяттер-иона $^{+}\text{Ц}_r^{-}$. Вторая часть отражает процесс полимеризации МТ под влиянием цвяттер-иона $^{+}\text{Ц}_r^{-}$. Приведенные в настоящем разделе кинетические кривые (и кривые рис. 2) построены с учетом контракции при циклотримеризации ФИЦ и отражают только второй процесс.

На рис. 4 представлены кинетические кривые полимеризации МТ в растворе ТГФ в отсутствие тримера T (кривая 1) и с добавками T . Как следует из приведенных данных, в отсутствие T при 313 К полимеризация МТ осуществляется практически без индукционного периода с начальной скоростью на стационарном участке $4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л·с. В присутствии T процесс характеризуется наличием продолжительного индукционного периода и начальной скоростью в два раза ниже таковой при полимеризации в отсутствие T .

Скорость полимеризации МТ и продолжительность индукционного периода (при прочих равных условиях) зависит от $[\text{ФИЦ}]_0$ (или $[\text{T}]_0$). Как следует из данных рис. 5, при увеличении соотношения $[\text{ФИЦ}]_0 : [^{+}\text{Ц}^{-}]_0$ (или $[\text{T}]_0 : [^{+}\text{Ц}^{-}]_0$), где $[^{+}\text{Ц}^{-}]_0 = [\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}]_0$, возрастает скорость полимеризации МТ и уменьшается продолжительность индукционного периода. При очень низкой $[\text{ФИЦ}]_0$, например, когда $[^{+}\text{Ц}^{-}]_0 : [\text{T}]_0 = -3$ (рис. 5, кривая 1), продолжительность индукционного периода очень велика и скорость процесса низка. Очевидно, в этих условиях не обеспе-

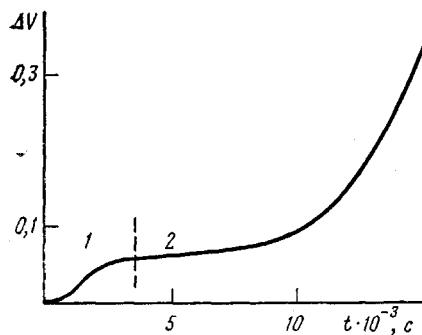


Рис. 3

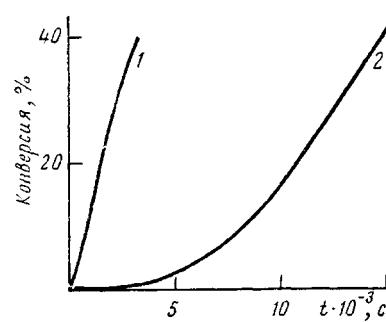


Рис. 4

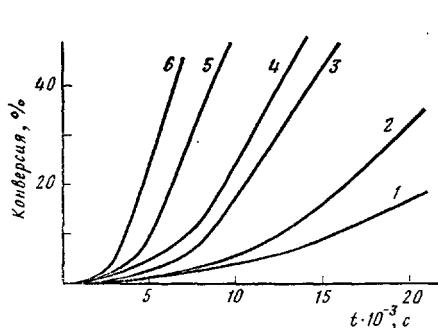


Рис. 5

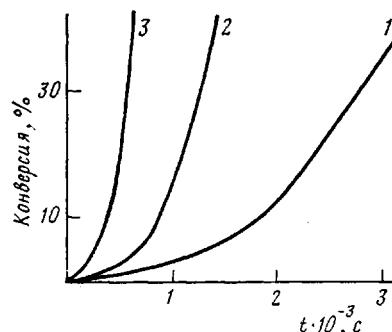


Рис. 6

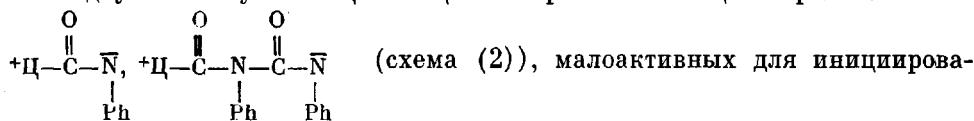
Рис. 3. Изменение контракции во времени при полимеризации смеси МТ с ФИЦ: 1 – циклотримеризация ФИЦ, 2 – полимеризация МТ. $[МТ]=6$, $[ФИЦ]=0,32$ и $[ДАБКО]=0,02$ моль/л; ТГФ 313 К

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации МТ в отсутствие (1) и в присутствии ФИЦ (0,25 моль/л) (2). $[МТ]=6$ и $[ДАБКО]=0,02$ моль/л; ТГФ, 313 К

Рис. 5. Влияние добавок ФИЦ на кинетику полимеризации МТ. $[ФИЦ]=0,02$ (1); 0,06 (2); 0,25 (3); 0,32 (4); 0,4 (5) и 0,45 моль/л (6); $[МТ]=6$ моль/л; $[ДАБКО]=0,02$ моль/л, ТГФ 313 К

Рис. 6. Зависимость конверсии от начальной концентрации МТ в присутствии ФИЦ. $[МТ]=3$ (1); 6 (2) и 10 моль/л (3); $[ФИЦ]=0,4$, $[ДАБКО]=0,02$ моль/л; ТГФ 313 К

чиваются концентрационные условия для полного превращения ФИЦ в тример и в основном реакция завершается на стадии присоединения одной или двух молекул ФИЦ к $^{+}\text{Ц}^{-}$ с образованием цвиттер-ионов типа



В интервале $[ФИЦ]_0=0,06-0,45$ моль/л порядок реакции по $[T]_0$ равен 0,7, однако сложность изучаемой системы не позволяет с определенной достоверностью трактовать эту величину.

Из данных по изменению начальной скорости полимеризации МТ в зависимости от $[МТ]_0$ при постоянной $[ФИЦ]_0$ (рис. 6) определили порядок реакции по мономеру. Как и в случае полимеризации МТ в отсутствие Т, его величина близка к трем, что свидетельствует об идентичности механизма формирования цепи в процессах, инициируемых $^{+}\text{Ц}^{-}$ и $^{+}\text{Ц}_r^{-}$. Однако полимеризация МТ на модифицированном тримером активном центре $^{+}\text{Ц}_r^{-}$ требует значительно больших энергетических затрат, чем в случае полимеризации под влиянием цвиттер-иона $^{+}\text{Ц}^{-}$, что проявляется в повышении значения общей энергии активации с 10,4 до 24,9 кДж/моль. Эти данные объясняют необходимость подъема температуры для эффе-

тивного осуществления второго акта процесса формирования полу-ВПС на основе дизоцианатов.

Из кинетических зависимостей, полученных при обработке экспериментальных данных по методике [17], определены величины значений констант инициирования k_i и роста k_p полимерной цепи (таблица).

Как следует из данных таблицы, молекулярная масса поли-МТ, полученного в присутствии ФИЦ, ниже таковой в случае «свободной» полимеризации МТ под влиянием третичного амина. Эффективность использования катализатора $F = (M_r/M_n) \cdot 10^2$ повышается более чем на порядок.

Наиболее вероятно, что это явление связано с изменением соотношения констант роста и инициирования в процессе полимеризации МТ под влиянием $^{+}\text{Ц}_r^{-}$. При соотношении $[^{+}\text{Ц}] : [\text{T}]$ от 1 : 1 до 1 : 7,5 монотонно возрастают значения k_p и k_i , но соотношение k_p/k_i сохраняется в пределе 120–150, что несоизмеримо меньше приведенного в работе [15] значения этой величины.

Полученные данные свидетельствуют о том, что процессы циклотри-меризации изоцианатов M_1 и полимеризации M_2 при формировании полу-ВПС осуществляются на цвиттер-ионе $^{+}\text{Ц}_r^{-}$. Рост полимерной цепи как при свободной цвиттер-ионной полимеризации МТ под влиянием первичного цвиттер-иона $^{+}\text{Ц}^{-}$, так и при моделировании 2-го акта формирования ВПС-полимеризации МТ в присутствии ФИЦ на $^{+}\text{Ц}_r^{-}$ протекает через стадию предварительного комплексообразования цвиттер-ионов с мономером, причем второй процесс характеризуется рядом специфических особенностей, связанных с более низкой активностью $^{+}\text{Ц}_r^{-}$ по отношению к МТ (или другим полярным мономерам, используемым при синтезе ВПС на основе дизоцианатов).

ФИЦ (МРТУ-6-09-4846-674) сушили цеолитом, перегоняли в вакууме и хранили в атмосфере сухого аргона; т. кип. 335 К / 2,9 кПа. МТ синтезировали из пропиленкарбоната и очищали по описанной методике [18]; т. кип. 347,9 К / 101,3 кПа. ДАБКО очищали возгонкой; применяли свежевозогнанный ДАБКО.

Синтез тримера фенилизоцианата (T^1). В промытую аргоном ампулу вводили ФИЦ и катализитическую систему ДАБКО – МТ. Концентрация ДАБКО составляла 3 мол.%, МТ – 10 моль/моль ДАБКО. Образовавшийся продукт отмывали метанолом и сушили в вакууме при 313 К; т. пл. 555 К.

Изучение кинетики полимеризации. Процесс проводили в ампулах, снабженных дилатометрической шейкой, градуированной на 0,01 мл. В ампулу вводили ДАБКО, промывали ее сухим аргоном и затем переконденсировали в вакууме МТ и ТГФ, предварительно высущенные двойной переконденсацией в вакууме с Назеркала. В токе аргона в ампулу вводили ФИЦ. Ампулу запаивали и помещали в термостат. Через определенный промежуток времени ампулу охлаждали, вскрывали, выделяли полимер осаждением в метиловый спирт, подкисленный HCl. Полимер многократно промывали метанолом и высушивали до постоянного веса. Метапольный раствор выпаривали на ротационном испарителе и выделяли тример фенилизоцианата, который высушивали до постоянного веса.

Полимеризация МТ под влиянием $R_s\text{N} (^{+}\text{Ц}^{-})$ в присутствии ФИЦ (T)
([MT]₀=6 моль/л, [ДАБКО]=0,02 моль/л, 312 К; 3 [ФИЦ]=T)

Образец, №	Выход, %	[ФИЦ], моль/л	$\text{[Ц]} : [^{+}\text{Ц}]$	ФИЦ : $^{+}\text{Ц}$	$^{+}\text{Ц} : \text{T}$	$M_T^{*} \cdot 10^{-3}$	$M_n^{*} \cdot 10^{-3}$	$M_T \cdot M_n$	$k_i \cdot 10^6$		$k_p \cdot k_i$
									л/моль · с	$k_p \cdot 10^3$	
1	20	—	—	—	4,4	208	0,02	—	—	—	—
2	29	0,06	1 : 3	1 : 1	6,4	50	0,13	1,6	1,9	119	
3	32	0,08	1 : 4	1 : 1,3	7,1	54	0,13	1,6	2,4	150	
4	29	0,17	1 : 8,5	1 : 2,8	6,4	45	0,14	2,0	2,9	145	
5	32	0,32	1 : 16	1 : 5,3	7,1	48	0,15	2,8	3,9	140	
6	44	0,45	1 : 22,5	1 : 7,5	12,1	46	0,26	5,0	7,6	152	

$$* M_{\text{теор}} = (m_0[M]_0 x) / [I]_0$$

** M_n для образца 1 определена осмометрически, для образцов 2–6 вычислена по методу, использованному в работе [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sperling L. H. In: Encycl. Polymer Sci. Technol. Suppl. 1. N. Y.: Wiley, 1976, p. 288.
2. Sperling L. H. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, v. 60, p. 175.
3. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979.
4. Sperling L. H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. N. Y.—L.: Plenum Press, 1981.
5. Белоновская Г. П., Андрианова Л. С., Чернова Ж. Д., Коротнева Л. А., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 3, с. 615.
6. Belonovskaya G. P., Borisova T. I., Andrianova L. S., Chernova J. D., Brestkin Yu. V., Krasner L. V. Acta Polymerica, 1982, v. 33, № 4, p. 246.
7. Vegter G. C. Chem. Technology, 1977, v. 7, № 2, p. 108.
8. Sperling L. H. Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 1, p. 958.
9. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энгелис С. Г. Успехи химии, 1972, т. 41, № 9, с. 1672.
10. Белоновская Г. П., Андрианова Л. С., Чернова Ж. Д., Коротнева Л. А. А. с. 568660 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1977, № 30, с. 59.
11. Низельский Ю. Н., Казак Н. В., Липатова Т. Э. В кн.: Катализ и механизм реакций образования полимеров. Киев: Наук. думка, 1980, с. 100.
12. Тигер Р. П., Бадаева И. Г., Бондаренко С. П., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 419.
13. Бондаренко С. П., Тигер Р. П., Бадаева И. Г., Архипов А. Ю., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 595.
14. Энгелис С. Г., Бадаева М. Г., Бондаренко С. П., Тигер Р. П. В кн.: Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979, с. 149.
15. Nicco A., Boucheron B. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 11, p. 1477.
16. Pepper D. C., Ryan B. Macromolec. Chem., 1983, v. 184, № 2, p. 395.
17. Коротков А. А., Подольский А. Ф. Каталитическая полимеризация виниловых мономеров. Л.: Наука, 1973, с. 70.
18. Коротнева Л. А., Белоновская Г. П., Бондаренко М. Б., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 1, с. 129.
19. Коротнева Л. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1968, с. 82.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.II.1984

SOME FEATURES OF ZWITTERIONIC POLYMERIZATION DURING FORMATION OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS ON THE BASIS OF DIISOCYANATES

*Andrianova L. S., Chernova Zh. D., Belonovskaya G. P.,
Podol'skii A. F.*

Summary

In model conditions for polymerization of methyltirane under the action of tertiary amine in the presence of phenylisocyanate additives the kinetic regularities of the second stage of formation of semiinterpenetrating polymer networks on the basis of diisocyanates and polar monomers have been studied. The assumptions about the complex nature of the reactive centre being responsible for proceeding of the first and second phases of IPN formation are discussed.