

6. Pilpel N. Chem. Revs, 1963, v. 63, № 3, p. 221.
7. Справочник химика. 3-е изд. испр. Л.: Химия, 1971.
8. Шевердина Н. Н., Абрамова Л. В., Палеева И. Е., Кочешков К. А. Хим. пром-сть, 1962, № 10, с. 707.
9. Кочешков К. А., Землянский Н. Н., Шевердина Н. И., Панов Е. М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968.
10. Мяков В. Н., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов — добавок для полимерных материалов. Тамбов: Тамбовская правда, 1976, с. 56.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
10.X.1983

УДК 541(24+64) : 532.7

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВЯЗКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОЛИГОДИЕНУРЕТАНЭПОКСИДА ОТ УСЛОВИЙ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

*Валуев В. И., Романовский Г. К., Гордеева С. В.,
Синайский А. Г.*

Прогрессивным направлением применения полимерных материалов является получение изделий методом жидкого формования на основе реакционноспособных олигомеров. Один из таких олигомеров диеновой природы с уретанэпоксидными концевыми фрагментами [1] обычно получают на основе блок-сополимера дивинила и изопрена со вторичными гидроксильными концевыми группами [2], 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и глицидола при мольном соотношении гидроксильных и изоцианатных групп 1 : 2 : 1 соответственно как по двухстадийной схеме с макродиизоцианатом в качестве промежуточного продукта, так и по одностадийной. Известно, что молекулярные характеристики подобных олигомеров в сильной степени зависят от ММР и распределения по типам функциональности исходного олигодиола [3]. Олигодиенуретанэпоксид (ОДУЭ), синтезированный по двухстадийной схеме, имеет ММ, практически равную сумме ММ исходных компонентов [4]. ММР олигомера ОДУЭ, полученного в одностадийном процессе, несколько расширяется вследствие протекания поликонденсации. Свойства ОДУЭ, синтезированных в промежуточных условиях, когда на первой стадии проводится реакция олигодиена, ТДИ и некоторого (меньшего стехиометрического) количества глицидола, а на второй — добавляется остальной глицидол, до сих пор не изучались, хотя в этом случае следует ожидать существенного изменения молекулярных характеристик ОДУЭ, а также свойств эластомеров, получаемых на его основе.

Рассмотрим реакционную смесь, состоящую из $n/2$ молей олигодиендиола, несущего на концах молекул n молей вторичных гидроксильных групп, $2n$ молей изоцианатных групп, принадлежащих n полям ТДИ, из которых половина находится в 2-присоединении, а половина — в 4-присоединении, и m молей первичных гидроксильных групп глицидола ($0 \leq m \leq n$). Исследуем особенности ожидаемого ММР конечного продукта, получаемого при этих условиях. Для этого допустим, что скорости реакций между первичным гидроксилом и изоцианатной группой в 4-присоединении, вторичным гидроксилом с той же изоцианатной группой и вторичным гидроксилом с изоцианатной группой в 2-присоединении (перечислено в порядке убывания скорости) различаются настолько, что можно считать эти реакции протекающими последовательно. Тогда после окончания пер-

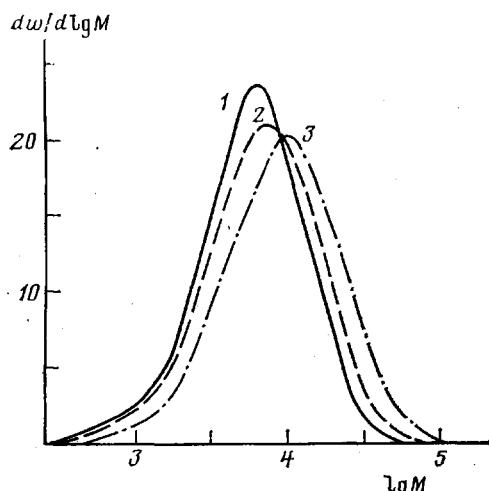


Рис. 1

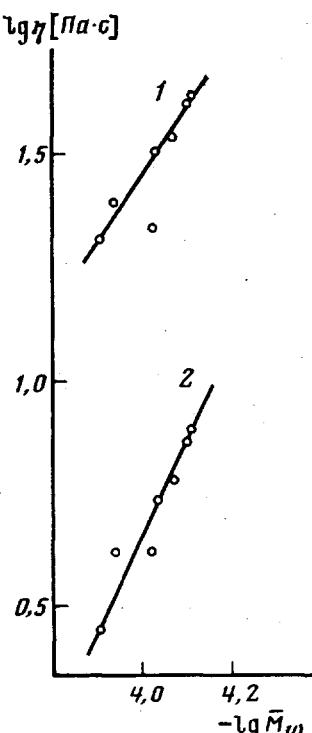


Рис. 3

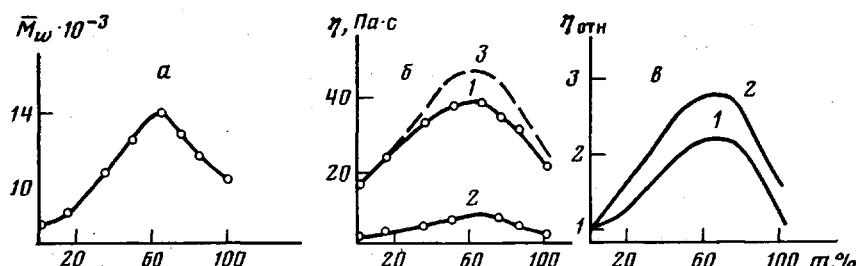


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР образцов ОДУЭ, полученных двухстадийным (1) и одностадийным (2) способами, а также при подаче на первой стадии 65% глицидола (3)

Рис. 2. Зависимость M_w (а), η (б) и $\eta_{\text{отн}}$ (в) для образцов ОДУЭ от дозировки глицидола на первой стадии. $T=50$ (1, 3) и 80° (2). 3 – образцы после хранения в течение 15 сут

Рис. 3. Зависимости вязкости ОДУЭ при 50 (1) и 80° (2) от $\lg M_w$

вой реакции в системе останется $n-m$ молей изоцианатных групп в 4-присоединении, принадлежащих непрореагировавшим молекулам ТДИ, и m молей изоцианатных групп в 2-присоединении, из которых m принадлежит молекулам глицидилизоцианата. Затем произойдет реакция вторичных гидроксильных групп олигодиена с оставшимися изоцианатными группами в 4-присоединении, после чего в системе будет содержаться кроме упомянутых m молей глицидилизоцианата $n-m$ молей изоцианатных групп в 2-присоединении, находящихся на концах молекул олигодиена, и m молей непрореагировавших вторичных гидроксильных групп, также принадлежащих олигодиену. Вероятность поликонденсации, приводящей к расши-

Характеристики образцов ОДУЭ

A *, %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{f}'_n	\bar{v}	\bar{M}_n	Содержание эпоксидных групп, вес. %	Содержание ДГУ, вес. %	\bar{f}_n	$\eta_{(50^\circ)}$, Па·с
	ГПХ	полимерная часть						брутто	
0	8120	4090	1,52	0,12	3610	1,86	11	1,56	17
15	8710	4200	1,55	0,14	3790	1,88	12	1,65	24
35	10860	4880	1,46	0,35	3630	1,90	26	1,61	33
50	12520	5680	1,40	0,49	3730	1,86	33	1,62	38
65	13930	6080	1,37	0,61	3730	1,88	38	1,63	39
75	12820	5400	1,45	0,43	3800	1,88	30	1,66	35
85	11680	5190	1,48	0,39	3710	1,94	28	1,64	32
100	10380	4880	1,45	0,33	3680	1,88	25	1,61	22

* A — количество глицидола, отнесенное к стехиометрическому.

рению ММР конечного ОДУЭ, пропорциональна произведению концентраций взаимодействующих групп $(n-m)m$ и достигает максимума при $m = n/2$. Очевидно, невыполнение на практике принятого допущения, выражающееся в последовательно-параллельном протекании рассмотренных реакций, приведет к смещению максимума. Таким образом, следует ожидать, что при подаче на первой стадии приблизительно половины всего необходимого количества глицидола ММ полученного ОДУЭ будет максимальной.

Настоящая работа поставлена с целью экспериментальной проверки приведенных выше соображений и детального изучения свойств олигомеров, получаемых в описанных условиях.

Изученные образцы получены на основе исходного олигомера с содержанием гидроксильных групп 0,87 вес.%; $\bar{M}_n = 3490$; $\bar{M}_w = 4920$ (среднечисленная функциональность $\bar{f}_n = 1,63$). Синтез проводили в стеклянной колбе при 80° с добавлением дибутилдилурина олова в качестве катализатора. Процесс контролировали по вязкости реакционной массы и содержанию изоцианатных групп. Вязкость измеряли на вискозиметре «Ротовиско». ММР определяли на гель-хроматографе «Уотерс-200», \bar{M}_n — методом эзбулиоскопии.

Характеристики ОДУЭ, полученных при различных мольных дозировках глицидола на первой стадии $0 \leq m \leq n$, где n — стехиометрическое количество, приведены в таблице.

Как и ожидалось, при подаче глицидола на первой стадии синтеза происходит расширение дифференциальных кривых ММР получаемых ОДУЭ и смещение их в сторону больших ММ (рис. 1). Этот эффект достигает максимума при подаче на первой стадии глицидола в количестве 60–75% от стехиометрического. Предполагаемые причины смещения координаты максимума от теоретического значения 50% приведены выше. Расход ТДИ на поликонденсацию компенсируется образованием на второй стадии синтеза молекул диглицидилуретана (ДГУ), так что получаемый ОДУЭ на самом деле является многокомпонентной системой.

Поскольку функциональность исходного олигодиена меньше двух, концы его молекул, не несущие гидроксильную группу, служат точками обрыва поликонденсации. Вследствие этого функциональность \bar{f}'_n полимерной части ОДУЭ убывает по мере увеличения их ММ (таблица). Параллельно происходит увеличение среднего чистла \bar{v} «внутренних» диуретановых фрагментов, находящихся между диеновыми блоками исходного олигомера, в расчете на одну молекулу полимера таким образом, что общая концентрация уретановых групп во всех образцах остается постоянной.

Вязкость η полученных олигомеров изменяется симбатно изменению M_w (рис. 2, б). В то же время можно отметить ряд особенностей их вяз-

костных свойств, связанных с влиянием межмолекулярных взаимодействий уретансодержащих фрагментов, входящих в состав макромолекул.

Зависимость вязкости η от M_w может быть представлена в двойных логарифмических координатах прямой (рис. 3). Тангенс ее угла наклона равен 1,5 при 50° и 2,1 при 80° , что является, очевидно, следствием влияния межмолекулярных взаимодействий, среди которых важную роль играют водородные связи с участием уретановых групп. Зависимость угла наклона от температуры, по-видимому, объясняется тем, что доля концевых уретановых групп в олигомерах с низкой среднечисленной ММ полимерной части относительно больше, чем в олигомерах с высокой ММ (таблица). В то же время межмолекулярные взаимодействия с участием концевых уретансодержащих фрагментов в ОДУЭ эффективнее влияют на вязкость олигоэпоксида, чем взаимодействия с участием внутренних уретановых групп [5].

Учитывая сказанное выше, зависимость угла наклона прямой на рис. 2 от температуры является следствием известного факта увеличения энергии активации вязкого течения при усилении межмолекулярного взаимодействия в полимерных системах.

Формальным следствием описанной особенности изученных олигомеров является то, что максимум на зависимости их вязкости от дозировки глицерола на первой стадии синтеза при 80° выражен относительно сильнее, чем при 50° (рис. 2, в).

После хранения образцов ОДУЭ, полученных в области максимума ММ наблюдается возрастание их вязкости, связанное с кристаллизацией ДГУ (рис. 2, б, кривая 3) [6].

Из результатов работы следует, что свойства реакционноспособных олигомеров в ряде случаев могут зависеть от порядка ввода исходных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Г. Н., Рапопорт Л. Я., Файнштейн Б. И., Бляхман Е. М., Коган Ф. С. А. с. 283569 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1970, № 31, с. 109.
2. Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П., Шибанова О. М. А. с. 224060 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1968, № 25, с. 79.
3. Романов А. И., Валуев В. И., Евреинов В. В., Шляхтер Р. А., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1364.
4. Шляхтер Р. А., Валуев В. И. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 21, с. 22.
5. Романовский Г. К., Валуев В. И., Гордеева С. Б., Шляхтер Р. А. Каучук и резина, 1981, № 2, с. 12.
6. Романовский Г. К., Синайский А. Г., Грасинская С. Б. В кн.: исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1974, № 4, с. 124.

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

Поступила в редакцию
17.X.1983

УДК 541(64+24) : 532.77

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТ — РАСТВОР

*Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Прозорова Г. Е.,
Окромчедлидзе Н. П., Куюнцев М. Ф., Папков С. П.*

Область исследования полимерных кристаллосольватов сравнительно мало изучена, хотя в самые последние годы заметно возросло число работ в этом направлении. Интерес к этой области в значительной мере обусловлен тем, что для целого ряда перспективных волокнообразующих полиме-