

в материалах, находящихся в сложнонапряженном деформированном состоянии, может приводить к возникновению градиента химических потенциалов в материале и, как следствие, к перераспределению пластификатора, а в предельном случае к выделению пластификатора в виде свободной фазы. Предложенные критерии устойчивости системы в напряженном состоянии (уравнений (4) и (5)) могут быть использованы для прогнозирования влияния напряжений на термодинамическую устойчивость и расчета величины термодинамического сродства пластификатора к полимеру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J., Rehner J. Jr. J. Chem. Phys., 1944, v. 12, p. 412.
2. Borchard W. Ber. Bunsenges phys. Chemie, 1977, B. 81, № 10, S. 989.
3. Ельяшевич Г. К., Куличихин В. Г., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Фихман В. Д., Френкель С. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 113.
4. Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Шнеерсон Р. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2351.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по защите металлов
от коррозии

Поступила в редакцию
4.II.1986.

УДК 541.64:539.2

ФОРМИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ИЗ ОЛИГОМЕР-ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ

Головко Л. И., Румянцев Л. Ю.

Формирование сетчатых ПУ широко исследовано из олигомер-мономерных систем типа макродиизоцианат — триметилолпропан, олигоэфиргликоль — мономерный изоцианат [1, 2], а также из среднеконцентрированных и разбавленных растворов олигомер-олигомерных систем при высоких температурах [3]. Реакции уретанообразования в таких системах на начальных стадиях подчиняются обычным кинетическим закономерностям. Однако изменение концентрации растворов или температуры может отразиться на механизме процесса формирования и структуре отверженного полимера [4].

Цель работы — исследование отверждения сетчатых ПУ из высококонцентрированных растворов олигомер-олигомерных систем при комнатной температуре.

Формирование ПУ изучали из композиций на основе полиизоцианатного аддукта 2,4- и 2,6-толуилендизоцианата с триметилолпропаном (ПИА) и бифункциональных олигоэфиров (ОЭ) различной химической природы — полиоксипропиленгликоля (ПОПГ), полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ), сополимера ТГФ с окисью пропилена (ТГФ — ОП) в присутствии триметилолпропана (ТМП) и без него. ММ образцов ПИА составляла 880, а ОЭ — 1000, концентрация раствора исходных реагентов в бутилацетате — 90%, температура отверждения — 298 K, соотношение NCO : OH = 1 или 2, соотношение ОЭ : ТМП = 1. Кинетику процесса контролировали по расходу групп NCO объемным химическим анализом. О структуре отверженных ПУ судили по изменению удельного объема и теплоемкости в зависимости от температуры.

Расчет кинетических параметров показал, что в концентрированных растворах реакционноспособных олигомеров процесс описывается уравнением реакции первого порядка от начальных до высоких (70%) конверсий групп NCO. При этом значения рассчитанных констант скорости k для всех исследованных композиций, как видно из таблицы, практически

Кинетические параметры формирования сетчатых ПУ

Композиция	NCO : OH	$k \cdot 10^3$, мин ⁻¹	E, кДж/моль
ПОПГ – ПИА	1	1,25	–
ПОПГ – ПИА	2	1,40	–
ТГФ-ОП – ПИА	2	1,40	–
ПОТМГ – ПИА	2	1,20	–
ПОПГ – ПИА – ТМП	2	1,28	29,4
ТГФ-ОП – ПИА – ТМП	2	1,10	42,2
ПОТМГ – ПИА – ТМП	2	1,00	47,9

не зависят от природы ОЭ, присутствия триметилолпропана и соотношения NCO : OH. Иными словами, при образовании сетчатых ПУ происходит нивелирование реакционной способности исходных реагентов. Между тем, как показано в работе [5], значения k в реакциях ПОПГ и ТГФ – ОП с ПИА в разбавленных растворах различаются на порядок, а процесс описывается в терминах уравнения второго порядка. Такой характер процесса в исследуемых композициях обусловлен, по-видимому, тем, что уже

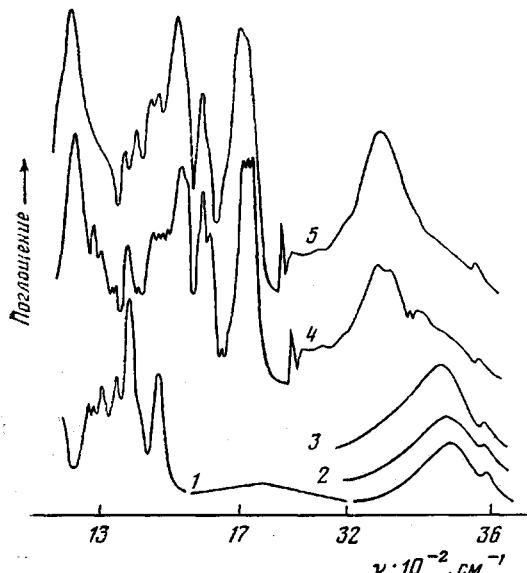


Рис. 1. ИК-спектры олигоэфиров ПОПГ (1), ТГФ-ОП (2), ПОТМГ (3), исходной системы ПОПГ – ПИА (4) и отверженного на ее основе при 298 К в течение 500 ч ПУ (5)

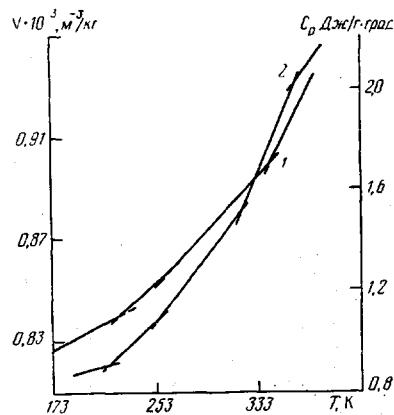


Рис. 2. Температурные зависимости удельного объема (1) и удельной теплоемкости (2) ПУ, отверженного из системы ПОПГ – ПИА

на начальных стадиях система является гетерогенной, и скорость процесса определяется не реакционной способностью исходных компонентов, а скоростью диффузии.

Образование гетерогенной структуры в исходной системе в значительной мере обусловлено наличием ассоциатов олигомеров. Как показали результаты ИК-спектрального анализа (рис. 1, кривые 1–3), на спектрах всех ОЭ имеются широкие полосы поглощения в области валентных колебаний групп OH, включенных во внутри- и межмолекулярные водородные связи различного типа (3300 – 3600 cm^{-1}). Положение пиков и характер огибающей кривой указывают на различную степень ассоциации групп OH в ОЭ, что отражается на величинах энергии активации процесса формирования E . Реакционноспособные группы в таких ассоциатах не все всту-

пают во взаимодействие с группами NCO и присутствуют в отверженном ПУ, о чем свидетельствует полоса поглощения с максимумом при 3580 см^{-1} на ИК-спектре отверженного полимера (рис. 1, кривая 5). Лишь разбавление до высокой степени разрушает физические связи и высвобождает гидроксильные группы, способные участвовать в реакции уретанообразования. На это указывает возрастание скорости процесса и изменение порядка реакции [3, 5].

Исключение из зоны реакции части OH-групп ОЭ приводит к разбалансу соотношения NCO : OH в сторону увеличения относительного содержания изоцианатных групп по сравнению с исходным значением. Это создает условия для протекания вторичных реакций. Из спектральных данных, полученных в процессе отверждения исследованных систем, видно увеличение интенсивности полосы с максимумом 1410 см^{-1} , отвечающей колебаниям изоциануратного цикла, с одновременным смещением максимума поглощения карбонила с 1735 до 1710 см^{-1} , что также характерно для образования изоциануратов. Наряду с этим отмечается уменьшение интенсивности, а на глубоких стадиях превращения — исчезновение полосы 1280 см^{-1} , которую относят к поглощению аллофоната (рис. 1, кривые 4, 5).

Такое изменение спектра свидетельствует о возникновении тримеров изоцианатов последовательно через уретан и аллофонат по механизму, показанному в работе [6]. При этом образование тримера протекает лишь в присутствии ОЭ независимо от их природы, соотношения NCO : OH и наличия ТМП. По-видимому, примеси, присутствующие в ОЭ, катализируют процесс тримеризации, поскольку ОЭ имеет слабощелочную реакцию. Можно полагать, что тримеризация изоцианатов является следствием гетерогенности концентрированных растворов олигомер-олигомерных систем, так как образование изоциануратов из олигомер-мономерных [1, 2] и олигомер-олигомерных систем при разбавлении [5] не наблюдается.

Для подтверждения изложенных соображений был определен параметр термодинамического взаимодействия системы ПОПГ — ПА ($\chi_{1,2}$) по кривой сосуществования фаз [7, с. 177]. Значение $\chi_{1,2}=0,907$ для 313 K выше критического значения этой характеристики $0,226$, оцененной из ММ образцов ПОПГ и ПИА. Это указывает на термодинамическую несовместимость исходных компонентов смеси.

В результате отверждения такой системы образуется гетерофазный полимер. На рис. 2 представлена зависимость изменения удельного объема и теплопемкости от температуры. Эти данные свидетельствуют о множественности температурных переходов, протекающих в отверженном ПУ, из которых целесообразно выделить переходы при 218 и 338 K . Они обусловлены расстекловыванием ОЭ-блока [8] и, вероятно, связей в жестком блоке, образованном изоцианатным компонентом.

Таким образом, формирование сетчатого ПУ из высококонцентрированных растворов олигомер-олигомерных систем при комнатной температуре протекает в гетерогенных условиях, что определяет кинетику этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наук. думка, 1974. 207 с.
2. Батурик С. М., Ольхов Ю. А., Луговой В. Б., Энтелис С. Г. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев, 1973, № 12, с. 58.
3. Опры В. Я. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1977. 16 с.
4. Бабаевский П. Г. Пласт. массы, 1981, № 4, с. 37.
5. Ласковенко Н. Н., Сытник Л. Л., Кривченко Г. Н., Омельченко С. И. Композиционные полимерные материалы, 1985, № 27, с. 21.
6. Бакало Л. А., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. Докл. АН УССР, 1983, т. 268, № 4, с. 879.

7. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 300 с.
 8. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979. 224 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

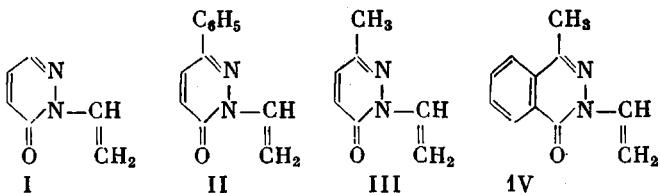
Поступила в редакцию
10.II.1986г.

УДК 541.64:542(952+61)

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛПИРИДАЗОНОВ

Гридин С. А., Шаталов Г. В., Лачинов М. Б.,
Зубов В. П.

Известно [1], что протонодонорные растворители влияют на скорость и механизм радикальной полимеризации мономеров, имеющих гетероциклические заместители, способные образовывать с ними водородные связи. Кинетические эффекты обнаружены и исследованы у виниловых мономеров с гетероциклическими заместителями, содержащими один гетероатом в цикле. Поскольку для виниловых соединений, включающих в структуру циклы с несколькими гетероатомами, реакционная способность сильно зависит от их числа и взаимного расположения [2], представляло интерес исследовать влияние среды на кинетику полимеризации новых мономеров пиридазонового ряда, обладающих слабоосновными свойствами. Синтез, спектральные характеристики и некоторые константы 2-винил-3-пиридазона (I), 2-винил-6-фенил-3-пиридазона (II), 2-винил-6-метил-3-пиридазона (III), 2-винил-6-метил-4,5-бенз-3-пиридазона (IV) приведены в работе [3].



Для решения поставленной задачи дилатометрическим методом измерены скорости полимеризации винилпиридазонов в следующем ряду растворителей: диоксан, хлороформ, уксусная кислота, их бинарные смеси и ДМФА. Одновременно исследовано влияние указанных растворителей на ММ образующихся поливинилпиридазонов. С этой целью определены их характеристические вязкости. Полученные данные представлены в таблице. Видно, что скорость полимеризации мономеров и характеристическая вязкость продуктов реакции имеют максимальные значения при полимеризации всех винилпиридазонов в растворе уксусной кислоты, а минимальное — в растворе диоксана. Добавлением уксусной кислоты к хлороформу и диоксану увеличивает скорость полимеризации и величину характеристической вязкости получаемых полимеров. Изменение указанных величин происходит в следующем порядке: I < III < II < IV. Симбатное возрастание скорости полимеризации и характеристической вязкости продуктов реакции показывает, что влияние растворителей оказывается на величине $k_p/k_o^{1/2}$, а не на скорости инициирования, так как в этом случае v и $[\eta]$ менялись бы в противоположных направлениях.

Возрастание скорости реакции и увеличение характеристической вязкости продуктов полимеризации винилпиридазонов объясняется образо-