

4. Эмануэль Н. И., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1974. С. 313.
5. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 252.
6. Дехант И., Даць Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 191, 217.
7. Попов А. А., Ранопорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М., 1987. С. 85.
8. Gorelik B. A., Matjushin G. A., Nechitailo V. S., Sokolova L. A. // Radiat. Phys. Chem. C. 1990. V. 35. № 1-3. P. 218.
9. Nichimoto S., Kagika T. // Polymer Degrad. and Stab. 1986. V. 32. № 3. P. 199.
10. Lovinger A. I. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25. № 7. P. 1703.
11. Teh J. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 3. P. 605.
12. Ерина Н. А., Компанеец Л. В., Прут Э. В. // Механика композитных материалов. 1988. № 4. С. 609.
13. Кулезнов В. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1959. 12 с.
14. Антипов Е. М., Купцов С. А., Павлов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1448.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров,  
Москва

Поступила в редакцию  
16.08.91

УДК 541(64+127):539.2

© 1992 г. А. М. Файнлейб, Т. И. Новикова, Т. А. Шанталий,  
Л. М. Сергеева

## КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУВЗАЙМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ СЕТЧАТОГО ПОЛИЦИАНУРАТА И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА

Исследована кинетика синтеза полицианурат-полиуретановых полу-взаимопроникающих сеток (полу-ВПС) при различных соотношениях компонентов и варьировании температуры. Синтез полу-ВПС осуществляли путем полициклотримеризации дицианового эфира бисфенола А в присутствии линейного полиуретана при повышенной температуре. Показана взаимосвязь между скоростями реакций и соотношением компонентов. Увеличение в системе содержания полиуретана приводит к увеличению расходования группы  $N=C-O$  дицианового эфира, протеканию побочных процессов и образованию привитых полу-ВПС.

Структура и свойства взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) во многом определяются механизмом их формирования, в частности скоростями формирования составляющих их сеток. В настоящее время установлена взаимосвязь скоростей образования двух разнородных пространственных структур при формировании ВПС, а именно: изменение скорости сшивания одной из сеток существенно влияет на скорость образования другой сетки [1, 2]. При исследовании кинетики формирования сетчатого компонента в присутствии заранее полученного линейного полимера, т. е. при образовании полу-ВПС, экспериментально установлена взаимосвязь кинетики реакции с началом микрофазового разделения в системе [3].

В настоящей работе изложены результаты исследования кинетики реакции полициклотримеризации дицианата на основе бисфенола А в присутствии термопластичного ПУ ( $M=4,0 \cdot 10^4$ ), полученного на основе 4,4'-дифенилметандизоцианата и олигобутиленгликольдиципината. В резуль-

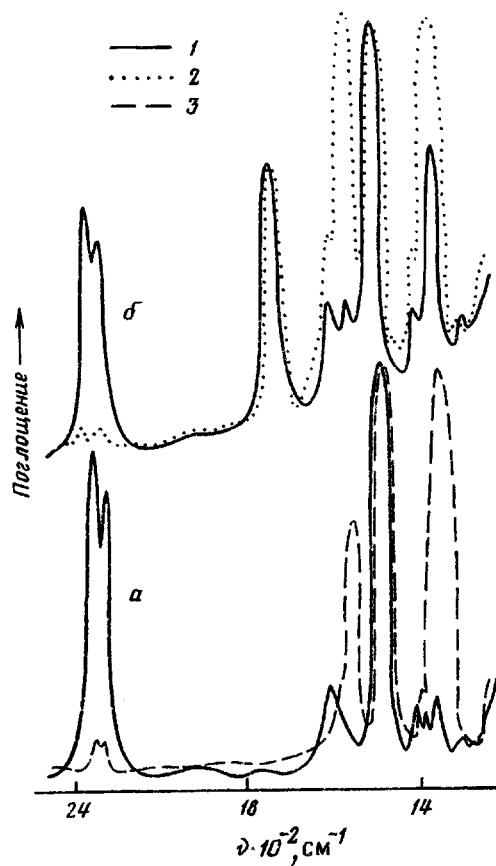


Рис. 1. ИК-спектры дицианата (а) и реакционной смеси (б) при соотношении дицианат: ПУ=80:20 в процессе термоотверждения при 150°. 1 - 25, 2 - 300, 3 - 435 мин

тате образуется полу-ВИС, состоящая из полициануратной сетки и линейного полиуретана.

Кинетику поликапотримеризации дицианата в присутствии ПУ и катализатора триэтиламина (ТЭА, 0,03 моля на 1 моль дицианата) при 150° изучали методом ИК-спектроскопии.

К 15%-ному раствору ПУ в циклогексаноне добавляли рассчитанное количество дицианата и ТЭА. Полученный гомогенный раствор наносили на стекла  $\text{CaF}_2$  и удаляли растворитель в вакууме (0,133 кПа) при 70° до постоянной массы. Стекло  $\text{CaF}_2$  с образованной пленкой термостатировали (от 0 до 350 мин) при 150° и записывали ИК-спектры с шагом 25 мин.

Дицианат получали и очищали по методике [4],  $T_{\text{д.д.}} = 81-82^\circ$ . Циклогексанон сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и перегоняли при 156°/101,3 кПа; ТЭА очищали перегонкой при 90°/101,3 кПа. Физические характеристики очищенных соединений совпадали с приведенными в литературе [5].

Степень конверсии цианатных групп определяли по ИК-спектрам, снятых в области 2500-1200  $\text{cm}^{-1}$  на приборе «Specord M-80».

Объектами исследования служили композиции с соотношением дицианат: ПУ от 80:20 до 20:80%.

Приведенные на рис. 1 спектры дицианата и реакционной смеси при соотношении дицианат: ПУ=80:20 показывают, что в ходе реакции изменение положения и интенсивностей полос поглощения наблюдается

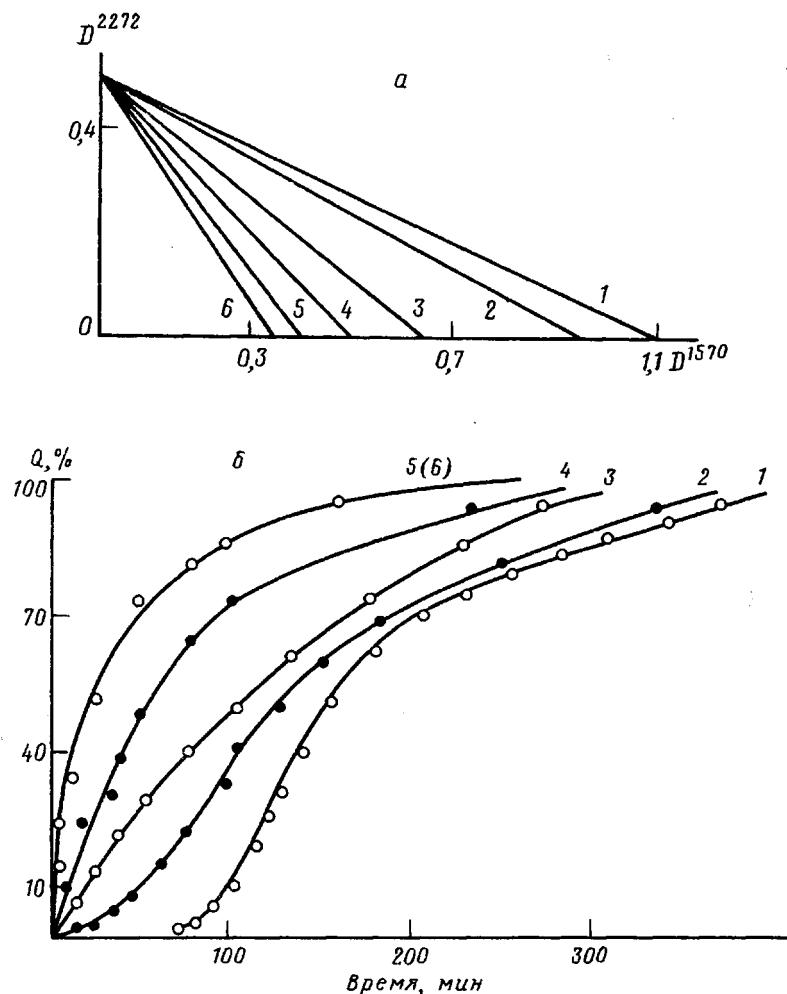


Рис. 2. Зависимость  $D_2^{2272}$  от  $D_1^{1570}$  (а) и кинетические кривые (б) для композиций дицианат: ПУ=100:0 (1), 80:20 (2), 60:40 (3), 50:50 (4), 40:60 (5) и 20:80 (6)

практически во всей исследуемой спектральной области. Процесс поликликотримеризации дицианата при повышенных температурах в присутствии катализаторов сопровождается уменьшением интенсивности полос поглощения с максимумами 2272–2236 см<sup>-1</sup>, характеризующих валентные колебания связей N≡C—O, и появлением (с последующим увеличением интенсивностей) полос поглощения 1570 и 1370 см<sup>-1</sup>, характеризующих колебания связей циануратного цикла [6]. Причем независимо от концентрации ПУ изменение этих полос сохраняется.

С целью нивелирования влияния толщины слоя исследуемых композиций на стекле CaF<sub>2</sub> применяли методику [7]. В качестве аналитических полос поглощения были выбраны полосы 2272 и 1570 см<sup>-1</sup>. Построив график зависимости  $D_2^{2272}$  от  $D_1^{1570}$ , находим значения  $D_0^{2272}$  и  $D_0^{1570}$ . Найденные таким способом начальная и конечная концентрации реакционноспособных групп не зависят от толщины поглощающего слоя, что позволяет сопоставить полученные кинетические кривые всех изучаемых составов (рис. 2, а).

Приведенные на рис. 2, б кинетические кривые отверждения дициана-

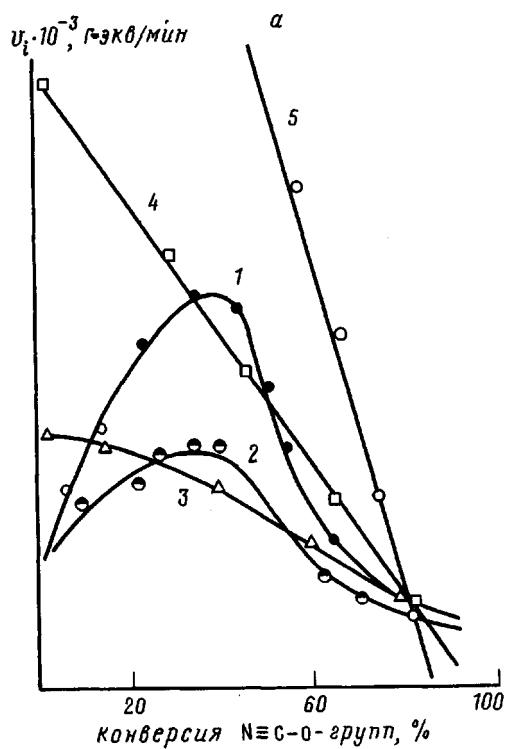
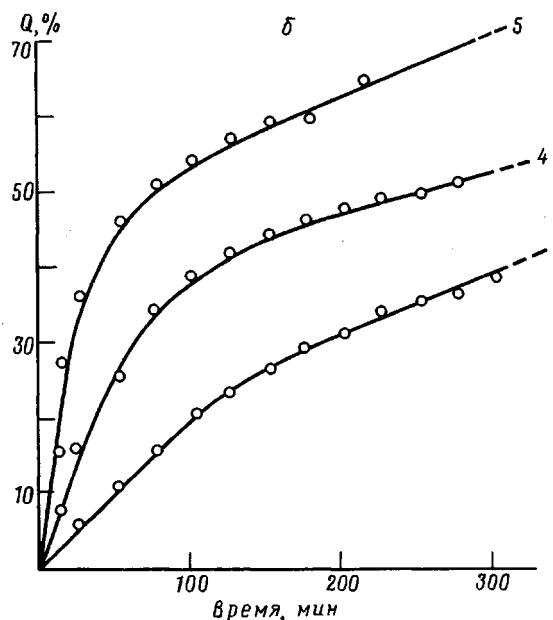
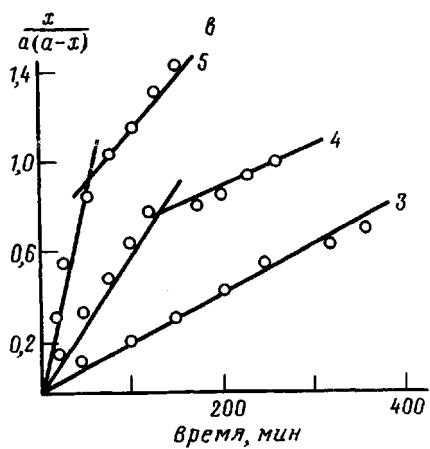


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от степени превращения группы  $N \equiv C - O$  (а), кинетические зависимости (б) и их аноморфозы (в) для реакций в смесях при соотношении дицианата: ПУ = 100 : 0 (1), 80 : 20 (2), 60 : 40 (3), 50 : 50 (4) и 40 : 60 (5)



та и дицианата в присутствии малых количеств ПУ показывают, что процесс циклотримеризации дицианата происходит с индукционным периодом, который уменьшается в присутствии ПУ, а при доле последнего более 40% индукционный период исчезает, реакция начинается практически с первых минут прогревания при  $150^\circ$ . Скорость реакции возрастает с увеличением количества линейного полимера.

На рис. 3, а приведены зависимости скоростей реакций от степени превращения групп  $N \equiv C - O$ . Как видно из рис. 2, б и 3, а, небольшие концентрации ПУ (до 30%) не влияют на вид кинетической кривой, и зависимость скорости от степени превращения имеет максимум при 40%-ном превращении цианатных групп. Для других ВПС при небольших содержаниях второго компонента наблюдается аналогичная картина [8]. В композициях с содержанием ПУ > 30% вид кинетических кривых меняется, а скорость реакции становится максимальной в ее начальный момент.

Изменение скорости реакции образования сетчатого полимера с ростом содержания второго компонента (линейного или сетчатого) в формирующихся ВПС наблюдали и для других систем [2, 3], что трактовали с позиций одновременного протекания процессов образования трехмерных полимеров и микрофазового разделения, приводящих к образованию композитов с различной степенью сегрегации компонентов в зависимости от их соотношения в композиции. Нельзя исключить и влияние на скорость реакции возрастания вязкости реакционной среды с ростом содержания в формирующемся композиции второго компонента [4].

В рассматриваемой системе более вероятно предположить наличие химического взаимодействия дицианата и продуктов его циклотримеризации с ПУ. Известна [9] способность цианатов к взаимодействию с соединениями, содержащими активный водород. На рис. 2, а представлены приведенные зависимости  $D^{2272}$  от  $D^{1570}$ . Видно, что при одной и той же концентрации исходного дицианата, концентрация конечного продукта — полицианурата уменьшается с ростом содержания в смеси ПУ. Зная кинетику полициклотримеризации, отдельно взятого дицианата и построив кинетические кривые процессов, происходящих в присутствии ПУ, можно путем вычитания самого процесса поликлотримеризации дицианата получить кинетические кривые параллельных реакций. Из приведенного графика зависимости  $D^{2272}$  от  $D^{1570}$  (рис. 2, а) рассчитали долю групп  $N \equiv C - O$ , участвующих в реакции гомоциклизации при всех рассматриваемых соотношениях компонентов, и путем вычитания получили кинетические кривые предполагаемого взаимодействия дицианата с ПУ (рис. 3, б).

Из рис. 3, в видно, что при концентрации ПУ 40% реакция до глубоких степеней превращения подчиняется уравнению второго порядка. Для составов дицианат: ПУ = 50 : 50, 40 : 60 и 20 : 80 наблюдается излом на аморфозах кинетических кривых, который обусловлен, по-видимому, более сложным протеканием процессов в системах с большим содержанием ПУ. Надо отметить, что в таких композициях затруднительным становится и протекание реакции циклотримеризации дицианата в силу существенного понижения концентраций группы NCO в смеси. Расчеты показали, что с увеличением содержания ПУ с 10 до 80% расход цианатных групп на реакцию поликлотримеризации уменьшается с 90 до 33%.

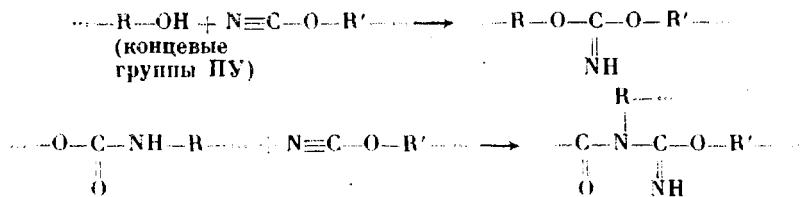
В табл. 1 приведены результаты отнесения частот колебаний и их относительные интенсивности, рассчитанные по методу «внутреннего стандарта» для композиций состава дицианат: ПУ = 80 : 20 и 40 : 60. Как ожидалось, полоса поглощения при  $2272 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям групп NCO, в спектрах конечных продуктов отсутствует, появляются две новые полосы поглощения  $1570$  и  $1370 \text{ см}^{-1}$ . Однако, несмотря на различие исходных составов, относительные интенсивности полосы  $1570 \text{ см}^{-1}$  различаются незначительно. Различия относительных интенсивностей полосы поглощения  $1370 \text{ см}^{-1}$  в данных спектрах адекватны различиям в исходных концентрациях дицианата в этих составах. Полоса  $1370 \text{ см}^{-1}$  характеризует колебания циануратного цикла и относится только к процессу циклотримеризации дицианата. Полоса же  $1570 \text{ см}^{-1}$  характеризует связь  $-C=N-$  циануратного цикла, а также может быть в структуре продуктов взаимодействия дицианата с ПУ, например, по следующим схемам:

Табл. 1

Относительные интенсивности  $D_i/D_{\text{ст}}$  полос в ИК-спектрах композиций

Полоса, см <sup>-1</sup>	Значения $D_i/D_{\text{ст}}$			Отнесение полос поглощения
	исходная смесь	150°	180°	
3340	0,4/0,57	0,43/0,51	0,39/0,43	v(N—H)
2272	2,36/1,67	—	—	v(C≡N)
1740	2,9/3,66	3,64/3,46	3,37/3,43	v(C=O)
1598	1,0/1,1	2,07/1,7	2,00/1,9	
1570	—	3,5/3,23	3,56/2,86	(C≡N) продукт реакции
1534	1,26/1,86	2,14/2,06 Плечо полосы 1570 см <sup>-1</sup> /Плечо	2,1/2,00 Плечо/Плечо	δ(N—H)
1498	3,88/3,1	3,42/3,0	3,25/2,66	
1370	—	5,42/4,4	5,56/3,66	(C≡N) продукт реакции
1224	1,2/1,66	4,5/3,5	4,31/3,2	(C—O—)    O
1198	1,72/1,73	—	—	(—C—O—C—)
1172	2,08/1,75	2,93/2,4	2,75/2,6	(—C=O) 

Примечание. В числителе даны значения  $D_i/D_{\text{ст}}$  для композиций дицианат : ПУ состава 80 : 20, в знаменателе — состава 40 : 60



Изменение относительной интенсивности полос поглощения в области 1740 и 1224 см<sup>-1</sup>, характерных для уретановой связи (табл. 1), также указывают на участие уретановых фрагментов в химических процессах, происходящих в исследуемых системах.

Интересно отметить различия интенсивностей полос поглощения при 1570 и 1370 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах конечных продуктов, полученных при 150 и 180°. При избытке дицианата интенсивность полос не зависит от температуры. Для соотношения дицианат : ПУ = 40 : 60 с увеличением температуры интенсивность полос поглощения падает, что указывает на низкую термостойкость связей, образованных дицианатом с ПУ, в отличие от высокой термостабильности циануратных циклов.

Таким образом, при формировании рассматриваемых полу-ВПС одновременно протекают следующие процессы: во-первых, образование полициануратной сетки (циклотримеризация дицианата) в присутствии линейного ПУ, что может сопровождаться микрофазовым разделением компонентов, которое начинается на определенном этапе вследствие несовместимости компонентов; во-вторых, химическое взаимодействие цепей формирующейся сетки с ПУ, которое должно препятствовать микрофазовому разделению компонентов.

В зависимости от соотношения компонентов в исходной композиции наблюдается превалирование того или другого процесса. Можно полагать, что при существенном избытке в смеси дицианата идет преимущественно процесс циклотримеризации, при этом непрерывной фазой является полициануратная сетка, в которой диспергирован линейный ПУ, практически не экстрагируемый при его небольшом содержании (табл. 2). При увели-

Таблица 2

### **Содержание гель-фракции в образцах полу-ВПС**

Композиция, № (рис. 2, 3)	Дипиранат : ПУ, %	Гель-фракция, %
1	100 : 0	100
2	80 : 20	100
3	60 : 40	81
4	50 : 50	77
5	40 : 60	61
6	20 : 80	10

чении содержания ПУ в смеси все большее значение приобретает химическое взаимодействие полициануратной сетки с ПУ, ведущее к получению привитых полу-ВПС, при этом происходит обращение фаз, полиуретан становится непрерывной фазой, степень его вымывания при экстракции растет (табл. 2). Изломы на кинетических кривых, судя по всему, обусловлены более сложными процессами, протекающими при увеличении содержания полиуретана в формирующейся композиции.

При большом содержании ПУ в композиции (70–80%) образование полициануратной сетки затруднено, очевидно, вследствие эффекта разбавления, приводящего к понижению вероятности протекания элементарного

акта циклопримеризации молекул дицианата. В результате, как видно из табл. 2, величина гель-фракции, соответствующая содержанию полициануратной сетки в полу-ВПС, в этом случае составляет 10%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеева Л. М., Семенович Г. М., Карабанова Л. В., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288, № 5. С. 1134.
2. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Скиба С. И., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301, № 2. С. 384.
3. Липатов Ю. С., Григорьева О. П., Сергеева Л. М., Шилов В. В. // Высокомолек соед. А. 1986. Т. 28, № 2. С.335.
4. Бочецкая А. К., Кравченко М. А., Коршак В. В., Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17, № 4. С. 282.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М., 1958. 518 с.
6. Панкратов В. А., Ладовская Л. А., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Коршак В. В., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20, № 5. С. 1074.
7. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л., 1986. 246 с.
8. Jin S. H., Widmaier J. M., Meyer G. C. // Polymer. 1988. V. 29. № 2. P. 346.
9. Погосян М., Панкратов В. А., Заплишный В. Н., Мацоян С. Г. Политриазины. Ереван, 1987. 615 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
Академии наук Украины.  
Киев

Поступила в редакцию  
16.08.91

УДК 541.64:532.72

© 1992 г. А. В. Филиппов, Р. С. Гиматдинов, В. С. Смирнов,  
М. М. Дорогиницкий

#### САМОДИФФУЗИЯ В РАСПЛАВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследована самодиффузия молекул в процессе кристаллизации полиэтиленоксида из расплава. Обнаружено увеличение среднего коэффициента самодиффузии в ходе процесса. Показано, что наблюдаемое явление может быть обусловлено молекулярно-массовым фракционированием полимера.

Диффузия макромолекул имеет существенное значение для кинетики кристаллизации полимеров [1] и морфологии образующейся кристаллической фазы [2]. Это одна из причин, по которым она является объектом изучения в течение последних лет [3–5]. Однако самодиффузию при кристаллизации полимера из расплава до сих пор не изучали. Цель настоящей работы – исследование самодиффузии в расплаве полимера в процессе его кристаллизации.

Объектом исследования служил ПЭО производства «Shuchardt» с  $M_n = 2,0 \cdot 10^4$  и  $M_w/M_n \sim 1,1$ . Изотермическую кристаллизацию осуществляли в датчике ЯМР-релаксометра. Измерения выполняли методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [6] на ЯМР-релаксометре с резонансной частотой для протонов 60 МГц и максимальной амплитудой градиента 40 Тл/м. Среднее значение коэффициента самодиффузии  $\langle D \rangle$  опре-