

Г. П. БЕЛОНОВСКАЯ, Л. С. АНДРИАНОВА, Ж. Д. ЧЕРНОВА,
Л. А. КОРОТНЕВА, академик Б. А. ДОЛГОПОЛОС

НОВЫЙ ТИП ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТЧАТЫХ СИСТЕМ

Известно, что синтез взаимопроникающих полимерных сеток (IPN) обычно осуществляется путем набухания сшитого полимера (I) во втором мономере (II) в присутствии агентов, вызывающих полимеризацию (II) и структурирование полимера (¹, ²). (Мы показали, что образующиеся при совместной полимеризации диизоцианатов (M_1) с некоторыми полярными мономерами (M_2) прозрачные пластики повышенной термостойкости (³, ⁴) представляют собой новый тип взаимопроникающих (на молекулярном уровне) полимерных сетчатых систем.) Образование таких систем обусловлено спецификой протекания полимеризации смесей M_1 и M_2 . Установлено, что в этих условиях имеет место не сополимеризация (альтернативная, статистическая или блочная), а четко разделенная во времени гомополимеризация этих мономеров. В первом акте осуществляется полимеризация диизоцианата (M_1) по $C=N$ -связи с образованием плотного, прозрачного, набухшего в полярном мономере (M_2) геля, представляющего собой трехмерную сетку, основной структурной единицей которой для толуилендиизоцианата является триизоциануратный цикл (⁵).

В следующей стадии, после завершения формирования изоцианатной «сетки», на регенерированном активном центре (⁶) инициируется полимеризация второго мономера (M_2), зафиксированного в этой сетке и ориентированного за счет полярного взаимодействия.

В результате последовательной полимеризации M_1 и M_2 образуются взаимопроникающие сетчатые полимерные системы (ВПС), представляющие собой прозрачные, нерастворимые и ненабухающие пластики с индивидуальным (не аддитивным) комплексом свойств (табл. 1).

Двухстадийность процесса образования ВПС иллюстрируется данными элементного анализа образцов полимеров, полученных на различных степенях превращения, для систем ТДИ:ПС и ГДИ:ПС (табл. 2) и спектроскопическими данными для систем ТДИ:ММА и ТДИ:АКР.

И.-к. спектры образцов полимеров для систем ТДИ:ММА и ТДИ:АКР, полученных при выходе, не превышающем весовую долю диизоцианата, идентичны спектрам поли-ТДИ, полученного в блоке или в растворе. В спектрах ВПС имеются полосы поглощения $1300-1150$ и $1150-1020$ cm^{-1} , обусловленные наличием $-CO-OSN_2$ -групп полиметилметакрилата и полуацетальных групп полиакролеина соответственно. Другие, характерные для этих полимеров полосы поглощения, совмещаются с интенсивными полосами поглощения политолуилендиизоцианата.

Полимеризация второго мономера, зафиксированного в диизоцианатной сетке, которую можно рассматривать как своеобразную матрицу, приводит к образованию ВПС, в которых утрачиваются основные свойства, известные для этих полимеров, полученных при полимеризации в «свободном» состоянии (табл. 1). Так, ВПС на основе ТДИ и ПС (№ 8, табл. 1) представляет собой изотропное аморфное прозрачное стекло с т.разм. $\sim 250^\circ$, в то время как полипропиленсульфид, полученный под влиянием каталитических систем анионного типа, в том числе и третичных аминов, аморфен и имеет т.ст. -47° (№ 3, табл. 1). Образование аморфного полиэтиленсульфида при

Таблица 1

Некоторые свойства гомополимеров и ВПС на их основе

№ п.п.	Полимер, ВПС ($M_1 : M_2$), мол.	Агрегатное состояние	Т. разм., °С
1	Поли-ТДИ	Прозрачное хрупкое стекло	~300
2	Поли-ГДИ	Прозрачное стекло	~200
3	Поли-ПС	Аморфный	т.ст. —47
4	Поли-ЭС	Кристалл	т.пл. 205—210
5	Поли-АКР	Аморфный	160—170
6	Поли-ММА	Прозрачное стекло	105—115
7	ТДИ : ММА 1 : 2 1 : 5	Прозрачные стекла	~250
8	ТДИ : ПС 1 : 2 1 : 5	Прозрачные стекла	~250
9	ГДИ : ЭС 1 : 1 1 : 2	Прозрачные стекла	~250
10	ТДИ : АКР 1 : 2 1 : 6	Прозрачные стекла	~250
11	ТДИ АН 1 : 1 :	Прозрачное стекло	~350

Примечания. ТДИ — толуилендиизоцианат; ГДИ — гексаметилендиизоцианат; ПС — пропиленсульфид; ЭС — этиленсульфид; ММА — метилметакрилат; АКР — акролеин; АН — акрилонитрил. № 6 — данные радикального поли-ММА; в присутствии третичных аминов ММА не полимеризуется. Для № 7, 9, 11 возможность получения прозрачных пластинок при сополимеризации систем ГДИ : ЭС (1 : 2) и ТДИ : ММА и ТДИ : АН (3 : 2) показана в (4, 5). Авторы трактуют образование таких полимеров как результат альтернативной сополимеризации диизоцианатов со вторым мономером.

Таблица 2

Состав продуктов совместной полимеризации диизоцианатов (M_1) с пропиленсульфидом (M_2), 20°, $R_3N = 0,2$ мол. % к $[M_1 + M_2]$

$M_1 : M_2$, мол. (исходное)	Выход от $M_1 + M_2$, %	Сера, %	Состав «сополимера» $M_1 : M_2$, мол.
ТДИ : ПС 1 : 2 (54 : 46, вес.)	8,8 13,0 22,0 51,0 56,0	Нет » » Следы 0,5	100% B_1 То же » » » M_1 + незначительное количество M_2
ГДИ : ПС 1 : 2 (53 : 47, вес.)	97,0 1,6 3,1 15,0 21,0 29,0 80,3	19,9 ^а Нет » » » » 14,7 ^б	1 : 2 100% M_1 То же » » » » 1 : 1,16

^а Теоретическое содержание серы при количественном выходе для соотношения $M_1 : M_2 = 1 : 2$ составляет 19,9%; ^б то же, 20, 25%.

«реплике» или матричной полимеризации в системе ГДИ:ЭС очевидно из №№ 4 и 9 табл. 1.

Молярные соотношения пар мономеров, при которых могут быть синтезированы совместимые ВПС, различны. Так, прозрачные пластики получены при соотношениях ТДИ:ММА=1:5; ТДИ:ПС=1:5; ГДИ:ЭС не более 1:2; ТДИ:АКР свыше 1:6. При увеличении этих соотношений образуются непрозрачные, а в некоторых случаях неоднородные полимеры.

Очевидно, что возможность образования совместных ВППС связана с особым типом укладки полимерных цепей и определяется в первую очередь структурой полиизоцианатной «сетки», взаимодействием полярных групп «сетки» и второго мономера (образование «физической сетки»), стерическими факторами и соотношением $M_1:M_2$.

Эффект полярного взаимодействия при формировании совместимых ВИС показан при моделировании первого акта путем полимеризации диизоцианата в растворе полярного и неполярного растворителей. В растворе окиси пропилена или тетрагидрофурана образуется плотный прозрачный гель полиизоцианата, из которого растворитель может быть полностью удален только при нагревании в вакууме, в то время как при полимеризации в бензоле полиизоцианат выпадает из раствора в виде белого порошка. Здесь следует отметить, что при проведении совместной полимеризации диизоцианатов с полярными мономерами в растворе неполярного растворителя процесс завершается на первой стадии и из раствора осаждается высокомолекулярный полиизоцианат; в растворе полярного растворителя идут оба процесса, образуется прозрачный блок, из которого растворитель может быть удален при нагревании в вакууме.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
4 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. H. Sperling, H. F. George et al. J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2815 (1970).
- ² A. J. Courtius, M. J. Covitch et al., Polym. Eng. Sci., **12**, № 2, 101 (1972).
- ³ В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Авт. свид. СССР, № 176397, Бюлл. изобр., № 22, 57 (1965).
- ⁴ В. Н. Николаев, А. В. Косточко и др., в сборн. Химия и химич. технология, в. 2, Чебоксары, 1971, стр. 17.
- ⁵ R. Tsuzuki, K. Ichikawa, M. Kase, J. Org. Chem. **25**, 1009 (1960).
- ⁶ V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, J. Am. Chem. Soc., **82**, 866 (1960).

№ п/п	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %	Содержание, %
1	100	100	100	100	100
2	95	95	95	95	95
3	90	90	90	90	90
4	85	85	85	85	85
5	80	80	80	80	80
6	75	75	75	75	75
7	70	70	70	70	70
8	65	65	65	65	65
9	60	60	60	60	60
10	55	55	55	55	55
11	50	50	50	50	50
12	45	45	45	45	45
13	40	40	40	40	40
14	35	35	35	35	35
15	30	30	30	30	30
16	25	25	25	25	25
17	20	20	20	20	20
18	15	15	15	15	15
19	10	10	10	10	10
20	5	5	5	5	5