

УДК 541.64

ХИМИЯ

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

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, перастворимые и ненабухающие пластики с индивидуальным (не аддитивным) комплексом свойств (табл. 1).

Двухстадийность процесса образования ВПС иллюстрируется данными элементного анализа образцов полимеров, полученных на различных стадиях 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 см⁻¹, обусловленные наличием –CO–OCН₃-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. ~250°, 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 полиэтиленсульфida при

Таблица 1

Некоторые свойства гомополимеров и ВПС на их основе

| №№ п.п. | Полимер, ВПС ($M_1 : M_2$), мол. | Агрегатное состояние | Т. разм., °C |
|------------|------------------------------------|---------------------------|---------------|
| 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 |

П р и м е ч а н и я. ТДИ — толуилидендиизоцианат; 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 пластиков при сополимеризации систем ГДИ : ЭС (1 : 2) и ТДИ : ММА и ТДИ : АН (3 : 2) показана в (*, *). 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 ^a Нет » » » 14,7 ^b | 1 : 2 100% M_1 То же » » » 1 : 1,16 |

^a Теоретическое содержание серы при количественном выходе для соотношения $M_1 : M_2 = 1 : 2$ составляет 19,9%; ^b 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 ССР
Ленинград

Поступило
4 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. H. Sperling, H. F. George et al. J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2845 (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. ССР, № 176397, Бюлл. изобр., № 22, 57 (1965). ⁴ В. Н. Николаев, А. В. Косточки и др., в сборнике 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. Sweeney, R. F. Tietz, J. Am. Chem. Soc., **82**, 866 (1960).

Таблица

Зависимость T_g^0 (°К) от χ_{12} для смеси $(CH_3)_2CO$ и $CH_2=CH-CH_2Cl$

| Состав смеси, % | χ_{12} , % | χ | Состав смеси, % | χ_{12} , % | χ |
|-----------------|-----------------|--------|-----------------|-----------------|--------|
| 65 | 14,00 | 0 | 35 | 10,00 | 0 |
| 67 | 20,00 | 0 | 33 | 16,00 | 0 |
| 68 | 21,00 | 0 | 32 | 17,00 | 0 |
| 69 | 21,50 | 0 | 31 | 17,50 | 0 |
| 70 | 22,00 | 0 | 30 | 18,00 | 0 |