

На правах рукописи



Мухаметзянова
Эльмира Амирзяновна

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОЦИАНАТОВ И ЛАКТОНОВ
В УСЛОВИЯХ АНИОННОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань – 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: кандидат химических наук,
Галибеев Сергей Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Зенитова Любовь Андреевна

доктор химических наук,
профессор Кольцов Николай Иванович

Ведущая организация: Институт органической и физической химии им.
Арбузова КазНЦ РАН

Защита состоится «27» декабря 2006 г. в 11.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу:
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «27» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Возможность гомополимеризации изоцианатов (ИЦ) с образованием высокомолекулярных продуктов по анионному механизму была впервые установлена в середине прошлого века Шашуа. С тех пор появилось большое число работ, посвященных рассмотрению способов и закономерностей полимеризации ИЦ на различных каталитических системах и поиску новых инициаторов этого процесса. Известно, что линейные полиамиды строения нейлона-1 на основе ИЦ образуются при низких температурах (порядка минус 70 °С) под действием высокоактивных металлорганических инициаторов (бутиллитий, натрийнафталин и т.д.) в среде полярных растворителей. При более высоких температурах, в основном, происходит лишь циклотримеризация и димеризация ИЦ с образованием структур триизоциануратного и уретидиндионового характера, а гетероциклические соединения (ГЦС) (оксираны, лактоны (ЛК), карбонаты) в присутствии каталитических количеств третичных аминов, алколюатов и карбоксилатов четвертичных аммониевых оснований использовались лишь в качестве эффективных активаторов таких процессов и не рассматривались в роли возможных сомономеров.

Во-первых, анионная полимеризация ЛК с раскрытием цикла представляет существенный коммерческий интерес, так как позволяет получать высокомолекулярные соединения, обладающие набором ценных характеристик, обуславливающих широкий спектр областей их использования. В то же время подобным материалам присущ ряд недостатков (низкая температура текучести, нестойкость к действию полярных растворителей и агрессивных сред поли-ε-капролактона).

Во-вторых, комплексно улучшить основные технологические и эксплуатационные характеристики полиамидов и полиэфиров возможно вводя активирующие агенты различной функциональности либо используя процесс сополимеризации кислородсодержащих ГЦС, что было показано в трудах А.А. Аскадского, Я. Роды, А. Гудмана, В.А. Котельникова и других. В качестве сомономеров могут быть задействованы такие соединения как нитрилы, гликоли, акрилаты, лактиды, полиэфиры, низкомолекулярные полибутадienes и т.д. Несмотря на достаточно широкий набор возможных сомономеров, ИЦ в этом качестве не изучены. Имеющиеся литературные данные указывают лишь на возможность их применения в качестве активирующих агентов. С этой точки зрения использование ИЦ различного строения может обуславливать эффекты существенного изменения свойств исходных полиамидов и полиэфиров, выполняющих двоякую роль, с одной стороны, сомомера ГЦС, а, с другой, — активатора процесса.

В работах С.Г. Энтелиса, Р.П. Тигера, М.Я. Царфина показано, что использование третичных аминов, карбоксилатов четвертичных аммониевых оснований совместно с рядом ГЦС приводит к протеканию циклизации ИЦ. При этом обнаруженная рядом авторов возможность появления линейных сополимерных структур рассматривается как побочная реакция. Вместе с тем, при использовании ГЦС в качестве сомономеров возможно, вследствие возникновения стерических затруднений из-за встраивания изоцианатных фрагментов в растущую цепь, существенное лимитирование протекания реакции циклизации ИЦ, что может привести к получению линейных сополиамидоэфиров (СПАЭ), сочетающих в своей структуре, как жесткие амидные группировки, так и гибкие эфирные фрагменты, отличающихся не только по гибкости, но и характеру межмолекулярного взаимодействия. Это позволяет, на наш взгляд, варьировать в широком диапазоне макро- и надмолекулярные характеристики, и, как следствие, эксплуатационные и технологические свойства образующихся сополимеров.

Таким образом, проблема синтеза новых полимеров на основе ИЦ и кислородсодержащих ГЦС, изучения его механизмов и закономерностей, а также отыскания возможных областей применения является актуальной теоретической и практически значимой задачей.

Цель данной работы заключается в установлении возможности, условий, кинетических закономерностей, механизма сополимеризации ИЦ и ЛК в условиях анионного инициирования, а также изучении макро- и надмолекулярных характеристик, технологических и эксплуатационных свойств образующихся СПАЭ.

Научная новизна. Впервые установлена возможность сополимеризации ИЦ и ЛК в присутствии каталитических количеств триэтиламина (ТЭА) и капролактата натрия. Изучены некоторые кинетические закономерности и механизм данного процесса, определена структура образующихся полимеров, их эксплуатационные и технологические характеристики.

Практическая ценность работы заключается в получении новых СПАЭ, с варьируемыми в широком диапазоне надмолекулярными, теплофизическими, прочностными и адгезионными характеристиками.

Апробация работы. Полученные в работе результаты докладывались на международной конференции «Полимерные материалы'2004» (Халле, Германия, 2004), третьей Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры – 2004» (Москва, 2004), Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», (Санкт-Петербург, Россия, 2005), 11-ой Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», (Казань, Россия, 2005), II Санкт-

Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт – Петербург, Россия, 2006). Опубликовано 4 статьи в журналах «Высокомолекулярные соединения» и «Известия ВУЗов. Химия и химическая технология», «Журнал прикладной химии».

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 102 стр., содержит 14 схем, 24 таблиц и 24 рисунка, перечень литературы из 125 наименования и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка использованной литературы, приложения.

Благодарности. Автор выражает глубокую и искреннюю признательность доктору технических наук, профессору Архирееву В.П., доктору педагогических наук, кандидату технических наук, профессору Кочневу А.М. за помощь в постановке задач и обсуждении результатов исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования в работе служили ЛК: β -бутиролактон, γ -валеролактон, ε -капролактон (ε -КЛ), γ -бутиролактон (γ -БЛ), γ -ундекалактон, ω -пентадекалактон, ИЦ: 1,3-бис(1-изоцианат-1-метилэтил)бензол (1,3-БИС), 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), изофорондиизоцианат (ИФДИ), 2,4-толуиленидиизоцианат (ТДИ), 3-хлорфенилизоцианат (3-ХФИ), 4-хлорфенилизоцианат (4-ХФИ), фенилизоцианат (ФИЦ). В качестве инициаторов использовались Na-капролактан (Na-КЛ) и ТЭА.

Химическая структура полученных СПАЭ изучалась с помощью ^1H -ЯМР-спектроскопии на приборе Tesla-100, ближней и средней ИК-спектроскопии на приборах Specord-61 NIR Bruker-FTxIR (модель PC-16), соответственно.

Надмолекулярная структура исследовалась методами импульсного ЯМР, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов, дифференциальной сканирующей калориметрии. Молекулярная масса полученных соединений определялась на хроматографе «Waters 150C», растворителем служил ДМФА. Элементный анализ проводили на анализаторе CHN-3.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ϵ -КАПРОЛАКТОНА И МОНОИЗОЦИАНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ КАПРОЛАКТАМАТА НАТРИЯ

Были изучены реакции взаимодействия ЛК с диизоцианатами (ДИЦ) в присутствии каталитических количеств Na-KЛ. Процессы протекали с высокой скоростью и сопровождались образованием высоковязких систем в течение 1–5 мин. Напротив, гомополимеризация ϵ -КЛ продолжалась порядка 2 ч при постепенном нарастании вязкости реакционной смеси. Увеличение доли изоцианатной составляющей в исходной сомономерной смеси приводило к резкому падению растворимости образующихся продуктов.

Была осуществлена сополимеризация ряда ЛК с ароматическими МИЦ при различных мольных соотношениях в присутствии каталитических количеств Na-KЛ. Реакцию сополимеризации осуществляли в реакционном сосуде при температуре 120–170 °С в среде инертного газа (аргон). Продукты реакции растворялись в ацетоне и высаживались 10-ти кратным избытком гексана.

Состав полученных продуктов был изучен методом ^1H -ЯМР-спектроскопии (рис.1). Спектры продуктов взаимодействия МИЦ с ϵ -КЛ содержали сигналы в области 2,30–2,05 м.д., соответствующие протону при атоме углерода карбонильной группы в раскрытом ЛК, 4,2–3,9 м.д. (протоны CH_2 -группы при атоме кислорода), 7,9–6,8 м.д. (протоны ароматического кольца). Полученные результаты свидетельствуют о присутствии фрагментов обоих сомономеров в конечном продукте. Сигнал в области 5,00–4,80 м.д. может быть отнесен к протону гидроксильной группы, образовавшейся в результате возможных реакций обрыва.

Сравнение интегральных интенсивностей соответствующих сигналов показало, что в олигомерных продуктах сополимеризации ϵ -КЛ с МИЦ содержание амидных и эфирных звеньев практически одинаково.

На ИК-спектрах продукта сополимеризации ϵ -КЛ с ФИЦ обнаруживается полоса поглощения при 1700 см^{-1} (колебания карбонильной группы в амидах), при 1599 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ - валентные колебания ароматических циклов), 1540 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{N}$) (рис. 2). Кроме того, присутствуют полосы при 1730 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ - групп в алифатических сложных эфирах) и 2866 и 2944 см^{-1} (валентные колебания метиленовых групп), характерные для спектра полилактона. Эти же полосы присутствовали и в спектрах сополимеров на основе ϵ -КЛ с 3- и 4-ХФИ.

Полученные СПАЭ на основе ϵ -КЛ и МИЦ имели унимодальное и достаточно узкое ММР. Значения средневесовых ММ варьировались от 3000 до 7500.

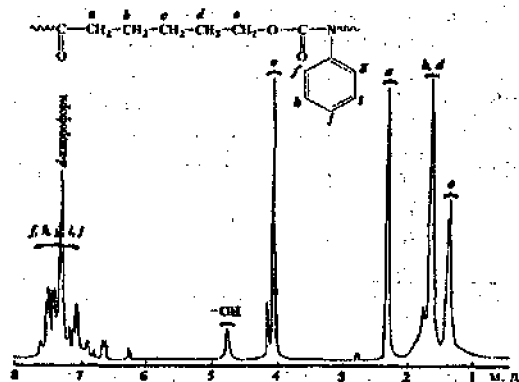


Рис. 1. ¹H-ЯМР-спектр продукта сополимеризации ε-КЛ с ФИЦ.
Соотношение исходных – эквимолярное.
Растворитель – хлороформ – d₁

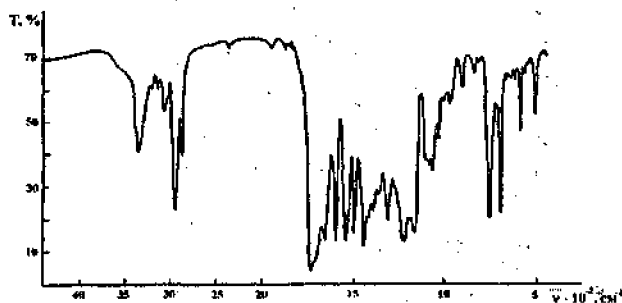


Рис. 2. ИК-спектр сополимера ε-КЛ с ФИЦ.
Содержание ФИЦ в сомономерной смеси – 30 мол.%

Методом аналитического титрования были определены скорости расходования изоцианатных групп на начальной стадии процесса сополимеризации при различных мольных соотношениях ε-КЛ:МИЦ, которые варьировались от 80:20 до 50:50 мол. %. Было установлено, что увеличение содержания ИЦ приводило к существенному ускорению реакции (табл.1).

Таблица 1. Константы скорости реакции сополимеризации ϵ -КЛ и МИЦ при различных мольных соотношениях

Соотношение мономеров, мол %		$v \cdot 10^3$, моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
ϵ -КЛ	ИЦ	4-ХФИ
80	20	2,4
70	30	3,6
60	40	7,7
50	50	9,0

температура реакции составляла +80 °С. Инициатор – Na-КЛ (1 мас.%), активатор – ТДИ (1 мас.%)

Об этом же свидетельствует и характер нарастания выхода сополимера (рис. 3). Подобная зависимость выхода сополимера от времени наблюдалась и в случае ϵ -КЛ с ФИЦ.

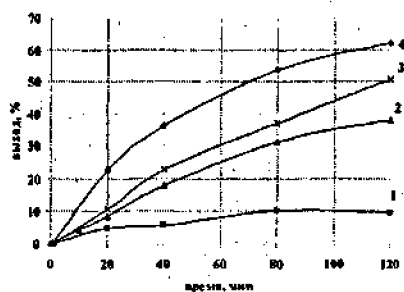


Рис. 3. Зависимость выхода сополимера от времени при различных мольных соотношениях мономеров в исходной смеси. (ϵ -КЛ:4-ХФИ: 1 – 80:20; 2 – 70:30; 3 – 60:40; 4 – 50:50). $T = 120$ °С

С помощью метода Файнемана–Росса были определены константы сополимеризации r_1 (ϵ -КЛ) и r_2 (ИЦ). Показано, что их значения примерно равны, а произведение меньше единицы (табл. 2).

Это позволяет говорить об образовании полимеров с преимущественно чередующимися звеньями и практически одинаковой активности сомономеров в условиях проведения синтеза. Подтверждением этому является также зависимость состава олигомерного продукта от соотношения мономеров в исходной смеси.

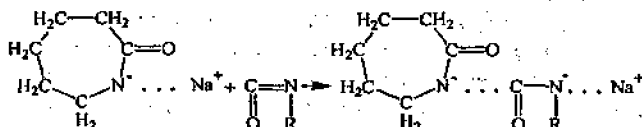
Таблица 2. Константы сополимеризации для системы ϵ -КЛ:МИЦ

МИЦ	ГЛК	ГМИЦ
ФИЦ	$0,67 \pm 0,07$	$0,55 \pm 0,06$
3-ХФИ	$0,63 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,06$
4-ХФИ	$0,50 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,05$

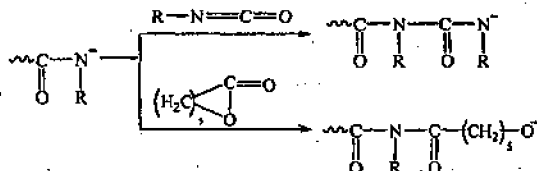
По мере протекания реакции состав олигомеров существенно не менялся, причем соотношение амидных и эфирных звеньев в них практически прямопропорциональны составам исходных смесей. Отклонения от этой зависимости при больших временах полимеризации может быть объяснено протеканием побочных реакций, в первую очередь, деструктивных процессов, что подтверждалось снижением выхода конечного продукта.

Таким образом, можно предположить, что процесс взаимодействия ϵ -КЛ с ИЦ в присутствии Na-КЛ протекает следующим образом:

1. На первой стадии происходит нуклеофильное присоединение анионного катализатора к электрофильному атому углерода изоцианатной группы. За счет такого взаимодействия происходит смещение электронной плотности кумулированных связей, и образуется анион с отрицательным зарядом на азоте, принадлежащем ИЦ:

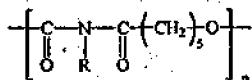


2. Образующийся изоцианатный анион способен к гомополимеризации с ИЦ с образованием третичных полиамидных структур и к взаимодействию с ϵ -КЛ, раскрытию цикла ЛК и присоединению его по электрофильному атому углерода.



На основании расчета значений констант сополимеризации, а также зависимости состава образующегося в присутствии Na-КЛ СПАЭ от времени

реакции можно предположить, что конечный полимер имеет преимущественно структуру с чередованием звеньев:



СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОПОЛИАМИДОЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ϵ -КАПРОЛАКТОНА И ДИИЗОЦИАНАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ КАПРОЛАКТАМАТА НАТРИЯ

Закономерности, выявленные при изучении взаимодействия МИЦ с ЛК, могут быть перенесены и на реакции с участием ДИЦ. Если при использовании монофункциональных ИЦ, образующиеся СПАЭ обладали невысокими значениями молекулярных масс, то при использовании бифункциональных ДИЦ, являющихся более реакционноспособными, можно ожидать получения высокомолекулярных сополимеров частично-сшитой структуры, характеризующихся высокими физико-механическими свойствами.

В ^1H -ЯМР-спектре продукта сополимеризации ϵ -КЛ с ГМДИ присутствовали сигналы при 1,0 – 0,9 м.д., соответствующий протонам метиленовых групп ИЦ, а так же обнаруживался сигнал в области 4,0 м.д. (протоны метиленовой группы связи $\text{CH}_2\text{--O}$ в раскрытом ЛК).

Сополимеры обнаруживали высокую способность к набуханию в толуоле. При увеличении содержания ДИЦ в мономерной смеси степень набухания образующихся СПАЭ снижалась, что обусловлено увеличением числа сшивок (рис. 4).

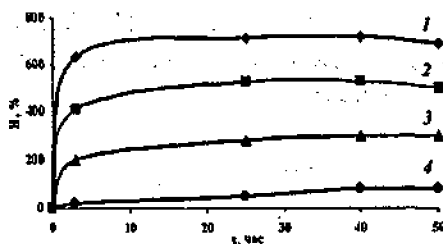


Рис. 4. Степень набухания сополимеров (H) на основе ϵ -КЛ и ИФДИ.
Содержание ИФДИ в сомономерной смеси (мол.%):
1 – 3, 2 – 5, 3 – 15, 4 – 30

В случае ГМДИ наблюдалось частичное растворение сополимера, что может быть объяснено образованием линейных полимеров, содержащих в основной цепи циклические фрагменты. При использовании ароматических ДИЦ, по достижению равновесной степени набухания, вес образца не претерпевал существенных изменений.

При исследовании степени кристалличности СПАЭ показано, что ее значение уменьшалось с возрастанием содержания ИЦ в сополимере. Это, вероятно, связано с возрастающими стерическими затруднениями для кристаллизации, обусловленными увеличением разветвленности макромолекул за счет бифункциональности использовавшихся ИЦ. Так, у СПАЭ на основе ИФДИ пик плавления на кривой ДТА присутствует лишь при содержании ИЦ порядка 1–5 мол. % в исходной мономерной смеси, температура и интервал плавления при этом практически не менялись, что может свидетельствовать о способности к кристаллизации лишь эфирной составляющей (табл. 3).

Таблица 3. Данные дифференциально-термического анализа сополимеров на основе ϵ -КЛ с ИФДИ*

Соотношение мономеров, мол. %		$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/кг}$
ϵ -КЛ	ИФДИ			
99	1	44	7	1000
97	3	46	7	730
95	5	47	5	621

* ΔT – интервал плавления, ΔH – теплота плавления

Соответствующим образом менялись деформационные кривые полученных СПАЭ. Если для гомополимера ϵ -КЛ кривая отвечала закономерностям, присущим типичным кристаллическим полимерам, у которых четко выражен предел вынужденной эластичности, то по мере увеличения содержания ИФДИ ее вид принимает форму, характерную для аморфных полимеров (рис. 5).

Разрушающее напряжение при растяжении σ_p и модуль упругости E значительно падали при увеличении содержания ИЦ, а затем начинали возрастать (табл. 4).

Подобные эффекты связаны, очевидно, с тем, что при увеличении содержания ИЦ в сомономерной смеси образуются (учитывая их бифункциональность) преимущественно разветвленные структуры, затрудняющие плотную упаковку макромолекул. Происходящее при этом увеличение свободного объема предопределяет падение степени кристалличности и уменьшение прочностных свойств. Дальнейшее

повышение содержания ИЦ ведет к образованию сшитых структур, что вызывает увеличение прочности сополимеров.

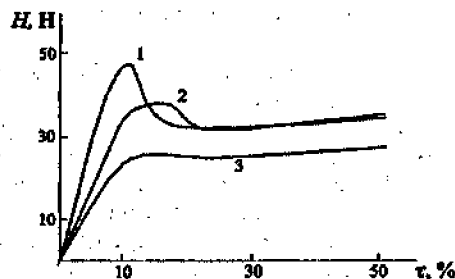


Рис. 5. Начальный участок диаграмм "напряжение H – деформация ϵ " сополимеров на основе ϵ -КЛ и ИФДИ. Содержание ИФДИ в сомономерной смеси (мол.%): 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10

Таблица 4. Некоторые физико-механические характеристики полученных сополимеров

Соотношение мономеров, мол. %	* σ_p , МПа	ϵ , %	E, МПа
ϵ -КЛ : ИЦ			
ИФДИ			
98 : 2	19,5	769	---
95 : 5	12,8	135	2,6
56 : 44	54,0	46	16,4
ГМДИ			
95 : 5	49,3	5	6,5
73 : 26	16,6	63	3,2
60 : 40	8,3	62	1,6
50 : 50	27,7	53	5,7
1,3-БИС			
98:2	43,4	62	7,9
94:6	31,4	689	4,7
92:8	20,6	1086	3,7
84:16	7,7	684	0,4

* ϵ – относительное удлинение при растяжении; E – модуль упругости

При изучении СПАЭ методом импульсной ЯМР-спектроскопии обнаружилось также, что они обладают лишь одним временем спин-решеточной релаксации T_1 , что может косвенно свидетельствовать об образовании сополимеров, а не смеси соответствующих гомополимеров.

Наличие частично-сшитых структур обуславливает и существенное повышение температуры размягчения полимеров. Так, если для поли-ε-КЛ значение температуры размягчения находится в пределах 50 – 60 °С, то для сополимеров с высоким содержанием ИЦ оно увеличивается до 220 °С.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТОНОВ С ДИИЗОЦИАНАТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛАМИНА

Была осуществлена сополимеризация ЛК с рядом ДИЦ (ТДИ, ГМДИ) в присутствии ТЭА. Попытки проведения гомополимеризации изоцианатсодержащих соединений в присутствии незначительных (до 5 мол. %) количеств ЛК не увенчались успехом. Результатом реакции являлось лишь образование тримерных структур. Дальнейшее увеличение сложнотримерной составляющей позволило получить в случае ТДИ прозрачные блоки, обладавшие определенными эластическими свойствами и способные к пленкообразованию.

О происходящих химических превращениях в процессе взаимодействия ЛК с ТДИ в присутствии ТЭА судили по данным ¹H-ЯМР-спектроскопии. По сравнению со спектром исходных мономеров, после проведения реакции в среде ацетона-d₆ в течение 30 мин происходило значительное уширение сигнала в области 7,2–6,9 м.д. (протоны ароматического кольца) и 2,5–2,2 м.д., (протоны метильной группы ТДИ и метиленовой группы лактонного цикла), что может свидетельствовать о нарастании молекулярной массы и об изменениях в окружении соответствующих атомов. Раскрытие цикла γ-БЛ подтверждается также и смещением сдвига в ходе реакции до 1,9 м.д.

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия ТДИ и ε-КЛ обнаруживались полосы при 1730 и 1708 см⁻¹ (валентные колебания карбонильной группы в алифатических сложных эфирах и третичных амидах, соответственно), при 1168 см⁻¹ (валентные связи C-O в сложных эфирах), 1592 см⁻¹ (C=C валентные колебания ароматических циклов). Так же отмечено поглощение при 2926 и 2856 см⁻¹ (соответственно валентные асимметричные и симметричные колебания алифатических метиленовых групп). Подобные же полосы наблюдаются и в ИК-спектрах продуктов реакции ТДИ с другими исследовавшимися ЛК. Принимая во внимание, что гомополимеризации ЛК в присутствии ТЭА не происходит, характер спектра позволяет предположить,

что в процессе взаимодействия ЛК с ИЦ может происходить их сополимеризация.

Полученные сополимеры растворялись лишь в сильнополярных органических растворителях (муравьиная кислота, диметилформамид, диметилсульфоксид) при температурах свыше 90 °С. Растворимость ухудшалась по мере увеличения содержания ТДИ в исходной мономерной смеси. Это связано, вероятно, с увеличением разветвленности макромолекул, а также их сшивки, что является следствием бифункциональности применявшегося ИЦ.

С помощью ИК-спектроскопии ближней области были рассчитаны скорость расходования изоцианатных групп и константа скорости реакции k . Видно, что наибольших значений в случае γ -БЛ эта величина достигает при эквимолярных соотношениях сомономеров в исходной реакционной смеси (табл. 5).

Таблица 5. Константы скорости реакции сополимеризации ТДИ с γ -БЛ

Содержание γ -БЛ, мол. %	$v \cdot 10^6$, моль $\cdot$ л ⁻¹ $\cdot$ сек ⁻¹
20	0,81
25	1,13
50	4,11
65	2,29
70	1,72
80	1,67
90	1,58

Были рассчитаны значения энергии активации процесса сополимеризации. Низкие показатели E_a в случае ϵ -КЛ (15,7 кДж $\cdot$ моль⁻¹), по сравнению с данными для системы с участием γ -БЛ (18,3 кДж $\cdot$ моль⁻¹), обусловлены, очевидно, его большой активностью, что не удивительно, т.к., известно, что γ -БЛ, не способен к гомополимеризации при обычном давлении. ϵ -КЛ же достаточно легко образует высокомолекулярные продукты в присутствии катализаторов как катионного, так и анионного типа.

Подтверждение этому было получено при изучении состава сополимера с помощью элементного анализа. Так, видно (рис. 6), что во всем концентрационном диапазоне содержание амидных звеньев в конечном продукте больше, чем сложноэфирных. Расчет констант сополимеризации методом Файнемана-Росса также показал большую активность ТДИ, по сравнению с активностью ЛК. Для всех использовавшихся циклических сложных эфиров, значения констант сополимеризации близки к нулю

(табл. 6), что является дополнительным подтверждением отсутствия их гомополимеризации.

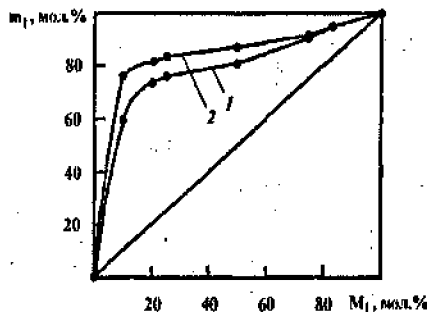


Рис. 6. Зависимость содержания амидных звеньев m_1 в сополимере лактонов с ТДИ от содержания последнего M_1 в исходной смеси:
1 – ϵ -КЛ, 2 – γ -БЛ

Таблица 6. Константы сополимеризации для систем лактон:ТДИ

лактон	$\Gamma_{\text{лактон}}$	$\Gamma_{\text{ТДИ}}$
γ -БЛ:ТДИ	$0,01 \pm 0,01$	$5,01 \pm 0,5$
ϵ -КЛ:ТДИ	$0,29 \pm 0,03$	$4,21 \pm 0,4$

При изучении полученных сополимеров с помощью термogrавиметрического анализа было установлено, что кривые потери веса имеют монотонный характер, что может косвенно свидетельствовать об однородной химической структуре полимеров. СПАЭ характеризовались высокими значениями 10-ти процентной потери массы $T_{\Delta m=10\%}$, которая уменьшалась по мере увеличения содержания ЛК в исходной смеси.

Наличие более гибких, по сравнению с третичными амидными, сложноэфирных группировок позволило сформировать методом полива пленочные материалы при избытке ЛК в мономерной смеси. Изучение их физико-механических характеристик показало, что они обладают достаточно высокими адгезионными свойствами (табл. 7). Так, прочность при нормальном отрыве $\sigma_{н.о.}$ сополимеров варьировалась в интервале от 0,6 до 3,8 МПа, причем наилучшие значения достигались при избытке ЛК, когда сополимер содержит относительно большое количество эластических фрагментов сложноэфирной природы. При избытке ТДИ получаемые материалы характеризовались высокой хрупкостью.

Изучение разрушающего напряжения при растяжении σ_p сополимера на основе γ -БЛ и ТДИ показало, что оно также существенным образом зависит от соотношения мономеров и варьируется от 22 до 37 МПа (табл. 7).

Таблица 7. Некоторые физико-механические свойства сополимеров на основе ТДИ и лактонов

Соотношение мономеров, мол. %		$\sigma_{н.о.}$, МПа		σ_p , МПа
лактон	ТДИ	γ -БЛ	ϵ -КЛ	γ -БЛ
50	50	2,2	---	---
60	40	2,5	3,8	37,3
65	35	2,6	3,5	36,5
70	30	2,0	1,4	35,0
75	25	0,8	0,7	33,1
80	20	0,1	0,6	22,6

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы сополимеры на основе ИЦ и ЛК различного строения в присутствии лактаматов щелочных металлов и третичных аминов. Установлено, что применение ЛК в качестве сомономеров позволяет в значительной мере подавлять реакции ди- и тримеризации ИЦ.

2. На основе анализа данных ^1H -ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также изучения кинетических закономерностей предложен механизм сополимеризации ИЦ и ЛК в условиях анионного инициирования. Показано, что если в присутствии капролактамата натрия образуются преимущественно чередующиеся сополимеры, то при использовании ТЭА конечный СПАЭ обременен сложнотермическими звеньями, что связано с неспособностью к гомополимеризации ЛК в данных условиях.

3. Впервые показано, что использование ДИЦ в качестве сомономера позволяет получать сополимерные продукты на основе непотерирующихся при нормальных условиях ЛК, в частности γ -БЛ.

4. Выявлено, что тип мономеров оказывает определенное влияние на комплекс теплофизических, надмолекулярных и физико-механических характеристик образующихся СПАЭ.

5. Показано, что наилучшая совокупность этих свойств достигается при использовании в качестве изоцианатной составляющей ГМДИ и сложнотермической составляющей ϵ -КЛ.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Галибеев, С.С. Сополимеры на основе изоцианатов и лактонов/ С.С. Галибеев, И.Л. Бейлин, Э.А. Мухаметзянова, Р.В. Якимов, В.П. Архиреев// Третья Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2004»: Тез. докл. – Казань. – 2004. – Т. 1. – С.56.
2. Galibeev, S.S. The effect of the formulation of comonomers on structure and properties of γ -buthyrolactone copolymers/ [text] S.S. Galibeev, E.A. Mukhametzyanova, V.P. Arkhireev, R.V. Yakimov// Internationale Fachtagung «Polymeric Materials'2004». – Halle, Germany. – 2004. – P.49.
3. Галибеев, С.С. Синтез и свойства полиамидоэфиров на основе ϵ -капролактона/ С.С. Галибеев, В.П. Архиреев, Э.А. Мухаметзянова, Р.В. Якимов// Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»: Тез. докл. – Санкт – Петербург. – 2005. – Ч.1. – С.33.
4. Мухаметзянова, Э.А. Сополимеризация γ -ундекалактона в присутствии триэтиламина/ Э.А. Мухаметзянова, Р.В. Якимов, С.С. Галибеев, В.П. Архиреев// 11-ая Международная конференция студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений»: Тез. докл. – Казань. – 2005. – С. 35.
5. Сибгатуллин, М.К. Сополимеры на основе 3-хлорфенилизотиоцианата и лактонов, полученные в присутствии триэтиламина/ М.К. Сибгатуллин, А.А. Ярцева, Л.Ш. Колдров, Э.А. Мухаметзянова, С.С. Галибеев// II Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» Тез. докл. – Санкт – Петербург. - 2006. – Ч.1. – С.38.
6. Мухаметзянова, Э.А. Сополимеры на основе ϵ -капролактона и изоцианатов/ [текст] Э.А. Мухаметзянова, С.С. Галибеев, Р.В. Якимов, А.М. Кочнев// Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Серия Б. – Т.47. – № 9 – С. 1750-1754.
7. Мухаметзянова, Э.А. Сополимеризация фенилизотиоцианата и ϵ -капролактона в присутствии капролактомата натрия/ [текст] Э.А. Мухаметзянова, С.С. Галибеев, В.П. Архиреев, А.М. Кочнев, Р.В. Якимов// Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т.48. - вып.4. – С. 133-135.
8. Галибеев, С.С. Изучение сополимеризации хлорзамещенных моноизоцианатов с ϵ -капролактоном в присутствии капролактомата натрия/ [текст] С.С. Галибеев, Э.А. Мухаметзянова, А.М. Кочнев, В.П. Архиреев, О.И. Гнездилов// Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. - Вып. 11. – С. 1917-1920.

9. Галибеев, С.С. Изучение сополимеризации γ -бутиролактона с 2,4-толуилنديдиизоцианатом в присутствии триэтиламина/ [текст] С.С. Галибеев, Э.А. Мухаметзянова, А.М. Кочнев, В.П. Архиреев, Р.В. Якимов// Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78 – Вып. 12. – С. 2033-2036.

Составитель



Э.А. Мухаметзянова

Заказ № 490

Тираж 80 экз

Офсетная лаборатория КГТУ 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68

