

УДК 541.61

ФОРМИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Е. Б. Тростянская и П. Г. Бабаевский

Дан обзор методов анализа процессов образования сетчатых полимеров из полифункциональных соединений и контроля их структурных параметров. Рассмотрены экспериментальные данные о формировании сетчатых полимеров из мономеров и олигомеров, полученные с использованием этих методов и позволяющие оценить их возможности, установить общие закономерности образования полимерных сеток на начальных и конечных стадиях реакций. На основании накопленных экспериментальных данных обсуждены проблемы регулируемого синтеза сетчатых полимеров из полифункциональных соединений.

Библиография — 114 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	117
II. Методы анализа процессов образования сетчатых полимеров и оценки их структурных параметров	118
III. Закономерности образования сетчатых полимеров из полифункциональных мономеров и олигомеров	122
IV. Регулируемый синтез сетчатых полимеров	136

I. ВВЕДЕНИЕ

Успехи в синтезе линейных полимеров и исследовании их структуры стимулируют развитие методов детального изучения сетчатых полимеров. Установление закономерностей образования и структуры сетчатых полимеров, а также нахождение методов их регулируемого синтеза способствовали бы рациональному подходу к управлению технологическими процессами получения и переработки материалов на их основе, так как образование сетчатых полимеров, в отличие от линейных, обычно протекает в ходе этих процессов.

Сетчатыми (пространственными или трехмерными) по данному еще Штаудингером определению¹ называют полимеры, в которых составляющие их цепи соединены химическими связями в трех направлениях. Из всех химических и физических связей только ковалентные способны образовывать пространственно определенную, необратимую после разрушения структуру. Остальные связи, в том числе ионные, и координационные лабильны и делокализованы в пространстве и могут образовывать обратимые пространственные структуры, как, например, в иономерах, поликоординационных полимерах и др. Поэтому термин «сетчатые полимеры» следует относить только к полимерам, цепи которых образуют сетку распределенных в пространстве ковалентных связей, так называемую полимерную сетку. В полимерной сетке помимо ковалентных связей возможно проявление любых других типов взаимодействий — ионных, координационных, водородных или межмолекулярных связей, физических зацеплений и переплетений, вносящих свой вклад, часто весьма значительный и даже превалирующий, в ее образование, структуру и свойства.

Полимеры, в которых между линейными цепями, образованными ковалентными связями, содержится большое число прочных лабильных

связей (ионных, координационных, водородных и т. п.), и обладающие при определенных условиях свойствами, характерными для сетчатых полимеров, следует считать квазисетчатыми.

Сетчатые полимеры можно получать соединением уже существующих линейных макромолекул ковалентными связями в поперечном направлении к основной цепи, а также вводом в реакцию полифункциональных мономеров и олигомеров, или их смесей. Соединение макромолекул ковалентными связями можно осуществить только в тех случаях, когда полимерные цепи гибкие. Практически этот метод применяется только для вулканизации эластомеров. Второй путь является универсальным и позволяет получать сетчатые полимеры с практически любыми свойствами — от эластомеров с редкой сеткой до так называемых «отверженных» полимеров с густой сеткой. Поэтому в последнее время работы в этом направлении развиваются особенно интенсивно. Проводятся широкие исследования закономерностей образования полимерных сеток при реакциях полифункциональных соединений, развиваются методы прямого исследования структурных характеристик не только редкосетчатых, но и густосетчатых полимеров, изучаются пути направленного синтеза сетчатых полимеров с заданной структурой и свойствами. Попытка обобщения основных результатов, полученных при этих исследованиях, легла в основу настоящей статьи.

II. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЦЕНКИ ИХ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Статистический метод анализа процессов образования сетчатых полимеров при реакции поликонденсации мономеров, содержащих более двух функциональных групп в молекуле, применил Флори^{2,3}. В его работах степень конверсии функциональных групп (P) связывалась с вероятностью разветвления полимерных цепей при их росте (коэффициентом разветвления α). Для наиболее часто встречающихся реакционных систем между P и α существуют следующие соотношения:

1. Для полифункционального мономера $R-(A)_f$, функциональные группы которого реагируют между собой:

$$P = \alpha \quad (1)$$

2. Для смеси полифункционального мономера $R-(A)_f$ с дифункциональным $R^1-(B)_2$, когда группы А реагируют только с группами В:

$$P_A = \sqrt{\frac{\alpha}{r}} \quad (2); \quad P_B = \sqrt{\alpha \cdot r} \quad (3)$$

где P_A , P_B — соответственно степени конверсии групп А и В, r — соотношение начальных компонентов:

$$r = \frac{n_A f_A}{n_B f_B},$$

где n_A , n_B ; f_A , f_B — число молей и функциональность мономеров А и В соответственно.

Возникновение бесконечной пространственной сетки из мономерных звеньев, соединенных между собой ковалентными связями (момент гелеобразования), происходит при некотором критическом значении коэффициента разветвления:

$$\alpha_{\text{крит}} = \frac{1}{f-1} \quad (4)$$

где f — функциональность полифункционального соединения. До точки гелеобразования значения α лежат в интервале $0 < \alpha < \alpha_{\text{крит.}}$.

При поликонденсации рассмотренных реакционных систем в идеальном случае момент гелеобразования наступает при конверсии функциональных групп, соответствующей критическому значению α в уравнениях (1—3). Так, при поликонденсации трехфункционального мономера гелеобразование наступает при степени конверсии функциональных групп, равной $1/2$, а четырехфункционального $1/3$.

При поликонденсации полифункционального мономера с дифункциональным полимерной сетка образуется только в том случае, если: $1/2 < r < 2$. При $r = 1$:

$$P_{A\text{ т. г.}} = P_{B\text{ т. г.}} = \sqrt{\alpha_{\text{крит.}}} \quad (5)$$

где $P_{A\text{ т. г.}}$, $P_{B\text{ т. г.}}$ — степень конверсии групп А и В соответственно в точке гелеобразования.

Статистический анализ процесса поликонденсации после точки гелеобразования позволяет связать весовую долю золя W_3 (количество неприсоединенных к полимерной сетке продуктов реакции) с коэффициентом разветвления α , а следовательно, со степенью конверсии функциональных групп (уравнения 1—3, 5) зависимостью:

$$W_3 = \frac{(1 - \alpha)^2 \alpha'}{(1 - \alpha')^2 \alpha} \quad (6)$$

где α' — меньшее значение α для любого, имеющего физический смысл значения β в уравнении: $\beta = \alpha(1 - \alpha)^{f-2}$, причем β — произвольная величина, лежащая в интервале: $0 < \beta < \alpha_{\text{крит.}}(1 - \alpha_{\text{крит.}})^{f-2}$. Значение

значение α после точки гелеобразования лежит в интервале $\alpha_{\text{крит.}} < \alpha < 1$. Так, при поликонденсации трехфункционального мономера $\alpha_{\text{крит.}} = 1/2$, $\beta = \alpha(1 - \alpha)$. При любом β , лежащем в интервале $0 < \beta < 1/4$, $\alpha^1 = 1 - \alpha$ и тогда:

$$W_3 = \frac{(1 - \alpha)^3}{\alpha^3} \quad (7)$$

Реакции полифункциональных мономеров, протекающие по механизму ступенчатой (миграционной) полимеризации, описываются аналогичными статистическими закономерностями^{4, 5}.

Статистический анализ процесса полимеризации поливинильных мономеров с изолированными двойными связями, развивающегося по цепному механизму, представляет значительно большие трудности^{6—10}. Это вызвано сложностью статистического учета различных механизмов прекращения роста макрорадикалов или макроионов.

В простейшем случае сополимеризации моно- и дивинильных производных степень конверсии двойных связей в момент гелеобразования можно рассчитать из уравнения^{6, 7}:

$$\beta_{\text{крит.}} = \frac{1}{\lambda(P_w - 1)} \quad (8)$$

где $\beta_{\text{крит.}}$ — доля двойных связей, вступивших в реакцию в момент гелеобразования; P_w — средневесовая степень полимеризации в момент гелеобразования; λ — доля двойных связей, приходящихся на дивинильный мономер, от всех двойных связей в реакционной системе

$$\lambda = \frac{2M_2}{M_1 + 2M_2}$$

где M_1 и M_2 — соответственно число молей моно- и дивинильного мономеров. Статистический анализ реакций поливинильных мономеров за пределами гелеобразования не проводился.

Для структурной характеристики полимерной сетки после точки гелеобразования используют частоту (плотность) узлов в ней, которую выражают концентрацией эффективных цепей, т. е. цепей, соединяющих два узла сетки, или средним размером участка цепи между двумя узлами. Концентрация цепей выражается числом цепей N_c или числом молей цепей n_c в единице объема полимера. Размер эффективных цепей оценивают условной величиной среднего молекулярного веса отрезка цепи полимера, заключенного между соседними узлами сетки M_c . Эти показатели связаны между собой следующим соотношением:

$$n_c = \frac{N_c}{N_A} = \frac{\rho}{M_c} \quad (9)$$

где N_A — число Авогадро; ρ — плотность полимера.

Расчет теоретически ожидаемых значений структурных параметров полимерной сетки с учетом состава исходных реагентов и глубины прохождения реакции после гелеобразования зависит от того, как представить себе строение сетки.

Полимерную сетку можно представить себе как сочетание отрезков цепей, присоединенных обоими концами (эффективных цепей), и отрезков, присоединенных только одним концом (неэффективных цепей) к узлам сетки. В случае реакции поликонденсации трехфункционального мономера $R-(A)_3$ с дифункциональным $R'-(B)_2$ при условии, что группы А реагируют только с группами В, число молей эффективных цепей сетки после гелеобразования статистически можно связать со степенью конверсии следующим соотношением¹¹:

$$n_c/\text{моль A} = \frac{3}{2} \left[P^3 \left(1 - \frac{q^6}{P^6} \right) - 3q^2 P \left(1 - \frac{q^2}{P^2} \right) \right] \quad (10)$$

где P — степень конверсии групп А; $q = 1 - P$ — доля непрореагировавших групп А.

При реакции дифункционального соединения с небольшим количеством полифункционального соединения полимерную сетку можно представить себе состоящей из длинных цепей, образованных звеньями дифункционального мономера и соединенных друг с другом звеньями полифункционального мономера, которые в этом случае можно рассматривать как точечные узлы тетраэдрической сетки. Тогда теоретически ожидаемое число молей эффективных цепей полимерной сетки в единице объема полимера, исходя из состава реакционной системы при полной глубине прохождения реакции, приближенно можно рассчитать^{12, 13} по уравнению^{12, 13}:

$$n_c = Z \cdot \varepsilon \cdot C \quad (11)$$

где Z — среднее число цепей сетки, приходящихся на одну молекулу f — функционального мономера, причем $Z = \frac{f}{2}$; ε — доля f — функционального мономера, вступившего в реакцию всеми функциональными группами; C — число молей f — функционального мономера в единице объема реакционной массы.

В частном случае, при сополимеризации моновинильного мономера с небольшим количеством дивинильного (до 3 мол. %) и при условии полной конверсии двойных связей, число эффективных цепей сетки в единице объема полимера равно¹⁴:

$$N_c = \frac{2\rho [M_2] \cdot N_A}{(1 - [M_2]) M_1 + [M_2] \cdot M_2} \quad (12)$$

Средний молекулярный вес эффективных цепей вычисляется как¹⁵:

$$M_c = \frac{2M_1}{f_2} \left(\frac{1}{[M_2]} - 1 \right), \quad (13)$$

а число молей эффективных цепей в единице объема равно¹²:

$$n_c = C (2[M_1] + 3[M_2]) \quad (14)$$

где $[M_1]$, $[M_2]$, M_1 , M_2 — соответственно молярная доля и молекулярный вес моно- и дивинильного мономеров; f_2 — функциональность дивинильного мономера, равная 4, C — число молей дивинильного мономера в единице объема реакционной массы.

С возрастанием содержания дивинильного мономера в реакционной системе выше 3 мол. % длина эффективных цепей сетки становится соизмеримой с длиной цепи дивинильного мономера. В этом случае узлом сетки следует считать точку встречи трех цепей: двух — образуемых звеньями моновинильного мономера и одной цепи дивинильного мономера. Тогда число эффективных цепей в единице объема полимера можно рассчитать по соотношению¹⁴:

$$N_c = \frac{3\rho [M_2] \cdot N_A}{(1 - [M_2]) M_1 + [M_2] \cdot M_2} \quad (15)$$

При сложном составе начальных компонентов легче всего можно рассчитать среднее значение M_c , выбрав наиболее вероятную структуру узла полимерной сетки, т. е. наиболее вероятное число цепей, сходящихся в одном узле полимерной сетки, и их молекулярный вес¹⁶.

Количественную экспериментальную оценку реальных показателей плотности узлов полимерных сеток можно производить или по результатам анализа продуктов направленной деструкции полимера, или по показателям некоторых свойств полимера, теоретически связанных с показателями плотности узлов полимерной сетки. Первый способ основывается на химическом разрушении полимерной сетки до линейных макромолекул и анализе последних обычными физико-химическими методами¹⁷⁻²⁰. В отношении второго способа следует заметить, что теории, связывающие структурные параметры полимерных сеток с физическими свойствами полимеров, разработаны только применительно к идеальным, тетраэдрическим сеткам с низкой концентрацией узлов в них.

Концентрация эффективных цепей в единице объема n_c идеальных сеток по теории высокой эластичности связана с равновесными деформационными характеристиками полимера соотношениями²¹⁻²³:

$$n_c = \frac{G}{RT} = \frac{E}{3RT} = \frac{\sigma}{RT(\alpha - \alpha^{-2})} \quad (16)$$

где G — равновесный модуль сдвига, E — равновесный модуль растяжения (сжатия), σ — равновесное растягивающее (сжимающее) напряжение, рассчитанное на исходное сечение образца; α — коэффициент растяжения (сжатия):

$$\alpha = \frac{\pm \Delta l}{l_0} + 1 = \frac{l}{l_0},$$

где l — длина деформированного образца; $\pm \Delta l$ — удлинение (сжатие) образца; l_0 — исходная длина образца; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

По теории набухания идеальных сеток в растворителях или их парах n_c связано с величиной равновесного набухания уравнением³:

$$n_c = \frac{\ln a - [\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2]}{V^0 \left(v_2^{1/3} - \frac{2}{f} v_2 \right)} \quad (17)$$

где a — активность паров растворителя; для жидкости $a = 1$; v — объемная доля полимера в набухшем образце; χ — термодинамический параметр взаимодействия: полимер — растворитель; V^0 — молярный объем растворителя; f — функциональность полимерной сетки — число эффективных цепей, сходящихся в одном узле.

Для равновесно набухших идеальных полимерных сеток концентрация эффективных цепей и деформационные свойства связаны зависимостью³:

$$n_c = \frac{\sigma v_2^{1/3}}{RT(\alpha - \alpha^{-2})} \quad (18)$$

Установлена также взаимосвязь осмотического давления равновесно набухшой полимерной сетки $P_{\text{осм.}}$ с концентрацией эффективных цепей в ней²⁴:

$$n_c = \frac{P_{\text{осм.}}}{RT} \quad (19)$$

III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ

В подавляющем большинстве случаев синтез сетчатых полимеров осуществляется из сложных смесей полифункциональных соединений неконтролируемого состава, получивших название смол. В их состав помимо невступивших в реакцию исходных мономеров входят в различных соотношениях олигомеры с разным числом звеньев и разным количеством и взаимным расположением функциональных групп или других реакционноспособных центров, обусловливающих образование полимера. Поскольку точный состав смолы неизвестен и легко изменяется с малейшим изменением условий синтеза, предсказать структурные параметры будущей полимерной сетки невозможно. Поэтому многочисленные работы, в которых образование сетчатых полимеров изучено на примере смол, внесли мало ясности в понимание закономерностей формирования и структуры полимерных сеток. Только проведение синтеза полимеров из индивидуальных полифункциональных соединений (мономеров и олигомеров) или заданных их смесей позволяет накопить достаточно экспериментальных данных для выяснения этих закономерностей.

1. Реакции полифункциональных мономеров и олигомеров на начальной стадии

О закономерностях реакций полифункциональных соединений на начальной стадии можно судить по соответствуанию экспериментально найденных данных о степени конверсии функциональных групп в момент гелеобразования с теоретически рассчитанными (уравнения 1—5). Степень конверсии легко контролировать обычными методами количественного анализа, так как до точки гелеобразования система сохраняет растворимость и реакционная способность функциональных групп легко

проявляется. Точность этих исследований в значительной степени определяется точностью фиксирования момента возникновения геля в реакционной системе.

Согласно теоретическим представлениям в точке гелеобразования наступает мгновенное качественное изменение свойств реакционной массы, в том числе бесконечное возрастание вязкости и возникновение фракции, нерастворимой даже в кипящих растворителях. Фиксация этих изменений и легла в основу большинства способов установления точки гелеобразования. Было предложено устанавливать также начало гелеобразования, фиксируя скачкообразное изменение электрических²⁵ и динамико-механических²⁶ свойств реакционной массы. Эти методы отличаются сложностью экспериментального исполнения и недостаточной точностью. Для дальнейшего контроля процессов формирования полимерных сеток после точки гелеобразования эти методы требуют обычно перестройки приборов.

Одним из наиболее удобных способов фиксирования точки гелеобразования является непрерывный контроль изменения модуля упругости реакционной массы с помощью торзионного маятника. В этом маятнике инерционная масса поддерживается нитью из элементарных волокон, пропитанных исследуемым составом²⁷⁻³¹. Метод отличается простотой, достаточно высокой точностью и позволяет контролировать формирование полимерной сетки до конечной стадии реакции.

Исследования реакций полифункциональных соединений, протекающих по ступенчатому механизму (поликонденсация и ступенчатая полимеризация), показывают, что во многих случаях до начала гелеобразования закономерности реакций весьма близки к статистическим^{2, 4, 5} (табл. 1). В то же время Андрианов с сотр. показали, что при поликонденсации ряда олигомерных органических эфирокислот, органических и элементоорганических спиртов с изменением числа звеньев в олигомерах наблюдаются различные отклонения экспериментальных данных о глубине прохождения реакции в точке гелеобразования от расчетных на основе статистических представлений³²⁻³⁴ (табл. 1). Зависимость начала гелеобразования от длины цепи полифункциональных соединений наблюдалась также при реакции диглицидных эфиров с аминами³⁵ и ряда олигомерных диизоцианатов с полифункциональными спиртами³⁶.

Особенно часто наблюдаются расхождения экспериментальных и расчетных данных о степени конверсии двойных связей в точке гелеобразования в процессе полимеризации поливинильных производных или при их сополимеризации с моновинильными мономерами^{6, 37, 38}.

По-видимому, причиной отклонения закономерностей формирования полимерной сетки из полифункциональных соединений на начальной стадии реакции от статистических может служить невыполнимость ряда допущений, принимаемых при статистическом анализе. Трудно предположить, что в реальных условиях реакции полностью отсутствует циклизация и сохраняется одинаковая активность реакционноспособных групп. Кроме того, нарастание молекулярного веса во время реакции сопровождается резким усилением роли межмолекулярного взаимодействия.

Для некоторых реакционных систем или условий прохождения реакций эти отклонения могут стать превалирующими, и тогда реакции полифункциональных соединений вообще не будут подчиняться статистическим закономерностям. Так, например, в некоторых случаях замыкание цикла в полифункциональных соединениях является энергетически более выгодным, чем рост цепи. Это приводит к преимущественному образованию циклополимеров с сохранением растворимости до пре-

ТАБЛИЦА 1

Экспериментально и теоретически установленная (уравнения 1—3) степень конверсии ряда реакционных систем в точке гелеобразования

Реакционная система	τ	РТ.Г.		Метод фиксирования точки гелеобразования	Ссылки на литературу
		экспл.	теор.		
Трикарбалиловая к-та, адипиновая к-та, диэтиленгликоль	1,00 0,80	0,879 0,991	0,879 0,955	По измерению вязкости падающим шариком	2,3
Диглицидный эфир дифенилолпропана, ангидрид гидрофталевой кислоты	1,00 0,80 1,43	0,55 0,50 0,68	0,577 0,516 0,690	По возникновению нерастворимой фракции	4,5
Димер диглицидного эфира, ангидрид гидрофталевой кислоты	1,35	0,597	0,581	То же	
Тетраадипинат пента-эрритрита + $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_3$ $\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_4$	1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0	0,20 0,25 0,27 0,33 0,35 0,40 0,36 0,23	0,575 0,575 0,575 0,575 0,575 0,575 0,41 0,33	По возникновению фракции, нерастворимой в кипящем растворителе	32,33

дельных стадий прохождения реакций. Такие явления наблюдаются при полимеризации дивинильных производных с числом звеньев между двойными связями, необходимым для образования устойчивых циклов^{39—41}. Аналогично может протекать поликонденсация силантриолов до образования полициклических или лестничных полимеров^{42—45}. Ангидриды тетракарбоновых кислот, реагируя с диаминами, или тетраминами — с дикарбоновыми кислотами, обычно образуют полициклические или лестничные структуры⁴⁶, хотя при определенных условиях из тех же компонентов возможно формирование сетчатых полимеров⁴⁷.

Резкое отличие закономерностей реакций полифункциональных соединений от статистически ожидаемых на начальных стадиях может проявиться и вследствие различной активности реакционноспособных групп полифункционального соединения или резкого изменения реакционной способности еще неиспользованных групп после присоединения мономерного звена к полимерной молекуле^{48—50}. При этом в предельном случае возможно образование трехмерных структур ограниченных размеров, диспергированных в реакционной массе, так называемых микрогелей или попкорнов^{48, 51, 52}. Точка гелеобразования в этом случае фиксирует момент агрегирования микрогелей химическим присоединением их друг к другу с образованием статистически неравномерного по плотности макрогеля.

2. Полимерные сетки на конечной стадии формирования

Анализ степени конверсии функциональных групп при реакциях полифункциональных соединений до начала гелеобразования и сравнение полученных данных с теоретически ожидаемыми показывают, что наряду с развитием реакций по закономерностям, достаточно близким к статистическим (образование в точке гелеобразования равномерной полимерной сетки), возможны резкие отклонения в сторону преимущественного образования циклических полимеров или микрогелевых структур. Структура полимера, возникшего на начальной стадии, оче-

видно, в решающей степени определяет ход дальнейшей реакции. Так, если на начальной стадии в основном образуются полимеры полициклической или лестничной структуры, то и на глубоких стадиях реакция будет развиваться в этом направлении, хотя при этом возможно возрастание вероятности межмолекулярных реакций. Если же гелеобразование наступило вследствие агрегирования микрогелей, то за точкой гелеобразования может продолжаться дальнейшее нарастание плотности сетки микрогелей при малом числе химических связей между ними. При этом в экстремальном случае полимер на конечной стадии реакции будет представлять собой густосетчатые частицы (микрозерна, попкорны), распределенные в редкосетчатой матрице⁵¹⁻⁵³. Эти предположения, а также качественные данные о неравномерном набухании пленок^{52, 54} и неравномерной структуре, наблюдаемой при электронно-микроскопических исследованиях⁵⁵⁻⁶⁷ ряда сетчатых полимеров, могут привести к выводу, что образование статистически равномерной полимерной сетки на глубокой стадии превращения полифункциональных соединений маловероятно и является скорее исключением, чем правилом⁴⁸. Однако глобулярная структура сетчатых полимеров, чаще всего наблюдаемая при электронно-микроскопических исследованиях, не обязательно является показателем микрогелевой структуры полимерной сетки. Она может быть, например, следствием сохранения глобулярных структур, характерных для цепей исходных полифункциональных олигомеров, или их восстановления после формирования полимерной сетки, аналогично наблюдаемым в случае некоторых сетчатых полимеров^{68, 69}. Эти образования характеризуют морфологическую структуру сетчатых полимеров и зависят, как и для полимеров с линейными макромолекулами, от природы цепей и физического состояния полимера.

При исследовании закономерностей образования сетчатых полимеров из полифункциональных соединений необходимо учитывать, в первую очередь, топологическую структуру полимерной сетки, которая количественно характеризуется концентрацией эффективных цепей. Сравнение экспериментально найденных структурных параметров сетки с теоретически ожидаемыми, рассчитанными по составу реакционной системы и конверсии функциональных групп, дает возможность выявить особенности формирования полимерной сетки на предельных стадиях прохождения реакции.

а. Экспериментальная оценка структурных параметров полимерных сеток

Количественный анализ конверсии функциональных групп на глубоких стадиях реакции значительно сложнее, чем до момента гелеобразования. При этом можно использовать ИК-спектроскопию⁷⁰, анализ функциональных групп проведением реакций в равновесно набухших полимерах^{5, 32, 70}, анализ выделяющихся при поликонденсации побочных продуктов⁷¹, тепловые эффекты реакции⁷², дилатометрический анализ⁷³ и т. д. Выбор метода зависит главным образом от типа реакционных групп, участвующих в образовании сетчатого полимера.

Выявление закономерностей формирования полимерных сеток после точки гелеобразования сопоставлением экспериментально найденной степени конверсии функциональных групп с теоретически рассчитанной по содержанию золь-фракции (7) практически невозможно, так как содержание золя стремится к нулю задолго до степени конверсии, равной 100 %. Уже при 75 %-ной конверсии функциональных групп трехфункционального мономера теоретическое содержание золя не превышает 3,5 % от веса реакционной массы. Столь малая величина золь-фракции лежит в пределах ошибки опытов по экстракции кипящим растворителем.

Теоретически ожидаемые значения структурных параметров полимерных сеток с учетом степени конверсии функциональных групп рассчитывают по (10—11), а при условии полной конверсии — по (12—15).

Экспериментальные методы определения показателей плотности полимерных сеток, основанные на их химической деструкции, удается эффективно использовать только в том случае, если полимерная сетка имеет два типа ковалентных связей, резко отличающихся по химической устойчивости: слабых, способных легко разрушаться, и более прочных. Примером таких сеток служат сетчатые сополимеры ненасыщенных полизифиров со стиролом^{17, 18} и некоторых других ди- и моновинильных производных¹⁹, а также сетчатые полизифиуретаны²⁰. Деструктивные методы пригодны для полимеров с любой концентрацией химических узлов, однако с их помощью нельзя учесть эффективность цепей сетки, и они не могут быть применены для большого числа сетчатых полимеров с одинаковыми и прочными связями.

Наиболее перспективны и широко развиваются в настоящее время методы, основанные на использовании теорий, связывающих структурные параметры сеток с физическими свойствами полимеров (16—19). Эти закономерности, выведенные на основании статистических теорий высокомодульных деформаций и набухания идеальных тетраэдрических сеток с точечными узлами и идеальной гибкостью цепей, хорошо согласуются с экспериментальными данными в том случае, если в полимере нет других узлов, кроме химических, и M_c сетки значительно больше сегмента полимера, т. е. в случае редкосетчатых эластомеров^{3, 21—23}. При анализе сетчатых полимеров, обладающих малой гибкостью цепей и находящихся в стеклообразном состоянии, только выявление для каждого конкретного случая корреляции экспериментально найденных при заданных условиях параметров сетки с рассчитанными по составу начальных компонентов и степени конверсии реакционноспособных групп позволяет установить применимость данного метода и оценить достоверность получаемых результатов.

Применимость статистической теории высокомодульных деформаций к полимерным сеткам для экспериментального определения их параметров в широком диапазоне концентраций химических узлов, возникающих в результате реакций полифункциональных соединений, подробно исследовали Тобольский с сотр. на примере сополимеров винильных мономеров с олигомерными эфирмалеинатами с заданной структурой звеньев между двойными связями¹², сополимеров винильных мономеров с олигомерными этиленгликольдиметакрилатами^{12, 74—78} и продуктов отверждения диглицидного эфира дифенилолпропана этиленами различного состава¹³. Степень отклонения структурных параметров сеток от идеальных, рассчитанных по составу реакционной смеси с учетом степени конверсии реакционноспособных групп и эффективности участия полифункциональных соединений в реакции, характеризует коэффициент Φ в уравнении:

$$\Phi = \frac{G}{n_c RT} \quad (20)$$

где n_c — расчетная плотность химических цепей сетки, моль/см³; G — экспериментально найденный равновесный модуль сдвига сетчатого полимера в высокомодульном состоянии.

В этих исследованиях было показано, что для полимеров, обладающих горизонтальным участком на кривой зависимости $G-T$ (плато высокой эластичности — рис. 1) наблюдается удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных параметров сетки. При определении G в температурном интервале на 50—100° выше температу-

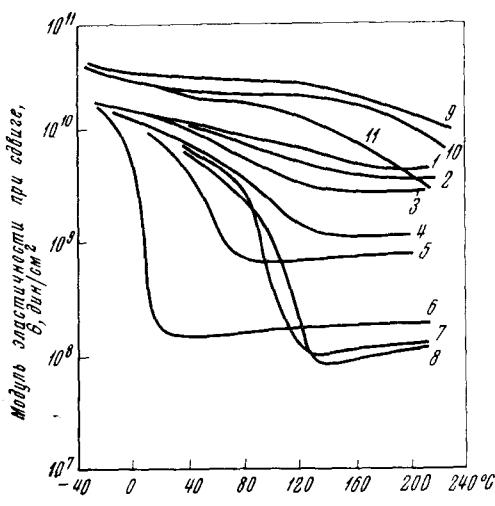


Рис. 1

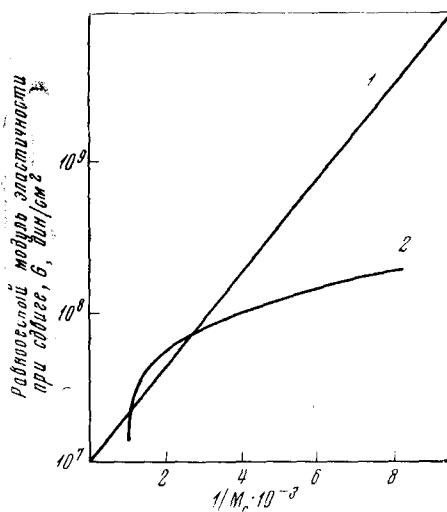


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесного модуля сдвига от температуры. Сетчатые полимеры из диметакрилатов: 1 — этиленгликоля, 2 — триэтиленгликоля, 3 — тетраэтиленгликоля. Сетчатые сополимеры тетраэтиленгликольдиметакрилата с этилакрилатом: 4—68 мол.-% диметакрилата, 5—42 мол.-% диметакрилата, 6—15,1 мол.-% диметакрилата. Сетчатые полимеры из диглицидного эфира дифенилпропана и 7 — диэтилентриамина, 8 — триэтилентетрамина. Отверженные смолы: 9 — меламиноформальдегидные, 10 — феносло-формальдегидные, 11 — мочевиноформальдегидные

Рис. 2. Зависимость равновесного модуля сдвига от M_c выше температуры стеклования сетчатых полимеров, описываемая: 1 — эмпирическим уравнением $\log G = 7,0 + \frac{293\rho}{M_c}$, 2 — уравнением кинетической теории высокомодульности: $G = \frac{\rho RT}{M_c}$

ры стеклования полимера величина Φ колеблется в пределах от 1 до 3 в зависимости от типа сетчатого полимера (табл. 2). Величина G достигает 10^8 дин/см² и мало зависит от природы цепей полимера. Это характерно для полимерных сеток, содержащих 10 и более σ -связей между соседними узлами сетки (ароматический цикл приравнивается к одной σ -связи). При более высокой плотности, характерной для большинства густосетчатых полимеров, уравнение (16) неприменимо. Предложено⁷⁹ эмпирическое уравнение, связывающее показатели плотности сетки с равновесными модулем G , которое можно использовать до значения $G = 2 \cdot 10^9$ дин/см²

$$\log G = 7,0 + \frac{293\rho}{M_c} \quad (21)$$

где ρ — плотность полимера при температуре эксперимента. На рис. 2 дано сопоставление зависимостей $G — M_c$, описываемых теорией высокомодульности идеальных сеток и эмпирическим уравнением (21).

Кувшинский и сотр. также показали возможность применения закономерностей теории высокомодульности для определения параметров сеток полимеров, полученных сополимеризацией ряда моновинильных мономеров с дивинильными¹⁴.

Гуль с сотр.⁸⁰ установил, что теоретическое соотношение между равновесным напряжением и деформацией в области средних и малых деформаций (16) можно использовать для оценки концентрации эффективных цепей в сетке, образуемой в результате сополимеризации сти-

ТАБЛИЦА 2

Степень отклонения структурных параметров полимерных сеток, экспериментально найденных по равновесному модулю высокомодульности и теоретически рассчитанных

Сетчатый полимер	Равновесный модуль G, дин/см ²	Коэффициент Ф	Ссылки на литературу
Сополимер стирола и тетраэтиленгликольдиметакрилата (ТЭГДМА) 5—15 мол. %	2,93—8,51·10 ⁷	1,74—1,79	12,76
Сополимер метилметакрилата и ТЭГДМА, 10—20 мол. %	6,67—17,2·10 ⁷	1,50—1,62	
Сополимер этилакрилата и ТЭГДМА, 5—8 мол. %	1,37—8,93·10 ⁷	0,77—1,18	
Сополимер стирола и олигоэфирмалеината с молек. весом цепи между двойными связями: 159 (70 вес. %)	4,35·10 ⁸	3,13	12
259 (20—70 вес. %)	3,18—13,5·10 ⁷	1,22—2,06	
362 (60—70 вес. %)	2,5—2,94·10 ⁸	1,99—2,79	
Полимер из диглицидного эфира дифенилпропана и эквимолекулярного количества: этилендиамина	1,43·10 ⁸	1,36	
диэтилентриамина	1,91·10 ⁸	1,87	13
триэтилентетрамина	1,78·10 ⁸	1,78	
тетраэтиленпентамина	1,87·10 ⁸	1,88	

рола с олигомерными эфирмалеинатами. Между концентрацией узлов, определенной деструкцией сополимера с последующим анализом продуктов гидролиза ($n_{\text{хим.}}$) и концентрацией, рассчитанной по равновесной деформации ($n_{\text{физ.}}$), существует линейная зависимость с коэффициентом корреляции 0,8—0,85, причем $n_{\text{физ.}}$ всегда меньше $n_{\text{хим.}}$.

Для сетчатых полимеров, полученных из диглицидного эфира дифенилпропана и ангидридов двухосновных кислот с различной величиной радикала, также наблюдается достаточно близкое соответствие теоретически рассчитанных (по составу исходных реагентов) и экспериментально найденных величин модуля высокомодульности⁸¹ (табл. 3).

Достаточно хорошо соответствуют теоретическим расчетам экспериментально найденные по равновесному модулю высокомодульности параметры сеток, образованных при полимеризации олигоэфирдиметакрилатов с полной конверсией двойных связей⁸² (табл. 4), если теоретически ожидаемое значение M_c приравнять не к молекулярному весу исходного олигомера, а к его молекулярному весу, деленному на функциональность, равную в данном случае 4.

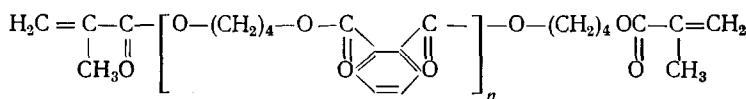
ТАБЛИЦА 3

Расчетный и экспериментальный модуль в высокомодульном состоянии сополимеров диглицидного эфира дифенилпропана и различных ангидридов (Температура эксперимента во всех случаях на 100° выше температуры стеклования полимера)⁸¹

Ангидрид кислоты	Модуль высокой эластичности, дин/см ²		$\Phi = \frac{E_{\text{эксп.}}}{E_{\text{расч.}}}$
	$E_{\text{эксп.}}$	$E_{\text{расч.}}$	
Сукциновой	2,6	2,5	1,04
Метилсукциновой	1,9	2,2	0,87
Додецилсукциновой ($C_{12}H_{23}$)	0,53	1,2	0,44
Фенилсукциновой	1,4	1,9	0,74
Малеиновой	3,1	2,7	1,15
Фталевой	1,9	2,2	0,87
Гексагидрофталевой	1,25	2,1	0,60

ТАБЛИЦА 4

Степень отклонения M_c эксп. от M_c теор. для сетчатых полимеров, получаемых из олигоэфирдиметакрилатов (МБФ-*n*)⁸²



Исходный олигомер	Молекулярный вес олигомера	M_c теор.	M_c эксп.	$\Phi = \frac{M_c \text{ теор.}}{M_c \text{ эксп.}}$
МБФ-1	446	111	85	1,30
МБФ-2	666	166	160	1,02
МБФ-3	886	221	280	0,78

Следовательно, определяя упругие характеристики сетчатых полимеров выше их температуры стеклования, можно с достаточной точностью оценить параметры сетки.

К сожалению, имеется большое число практически очень важных жестких густосетчатых полимеров, температура стеклования которых выше или очень близка к температуре деструкции. Для таких полимеров этот метод неприменим¹² (рис. 1, кривые 9—11).

Особый интерес для оценки параметров полимерных сеток представляет установленная Флори зависимость степени набухания полимеров от плотности узлов идеальных сеток³ (уравнение 17). В этом случае наибольшая экспериментальная трудность заключается в определении термодинамического параметра взаимодействия полимер — растворитель — константы Хаггинса — χ . Этот показатель обычно определяют, исследуя растворимость и свойства растворов полимеров, идентичных по химическому составу сетчатым полимерам^{83—85}. Однако в сетчатых полимерах, особенно получаемых из полифункциональных соединений, структура звеньев слишком разнообразна и ее трудно воссоздать в виде растворимых продуктов. Кроме того, изменение плотности узлов в полимерной сетке обязательно сопровождается изменением химического состава ее цепей⁷⁰. Это существенное затруднение было устранено использованием для набухания паров растворителей и приведением уравнения (17) к виду уравнения прямой⁸⁶. Определением изотермы сорбции полимерами паров растворителя можно графически определить одновременно и плотность узлов сетки, и параметр взаимодействия полимер — растворитель^{16, 71, 87}. Определение степени набухания полимера в парах растворителей, кроме того, упрощает эксперимент и повышает его точность. Не опасаясь погрешности из-за экстракции золь-фракции, можно определять набухание сетчатого полимера в парах растворителей в широком диапазоне температур, так как при нормальной температуре растворитель часто не обеспечивает разрушения физических узлов в полимерной сетке, и набухание в равногеном состоянии ограничивается не только химическими, но и физическими узлами. Естественно, что экспериментально найденный показатель плотности узлов сетки оказывается завышенным по сравнению с теоретически ожидаемым. Так, плотность узлов сетчатого сополимера метилметакрилата и метилендиметакрилата, определенная по набуханию в бензole при комнатной температуре, примерно в 10 раз выше рассчитанной по составу исходной смеси и подтвержденной анализом продуктов деструкции сетки⁸⁸ (табл. 5). Аналогичные результаты получены Нильсеном при исследовании набухания эпоксидных сетчатых полимеров⁶⁵.

ТАБЛИЦА 5

Сравнение экспериментальной оценки концентрации цепей в сополимерах метилметакрилата с метилендиметакрилатом по методу деструкции ($n_{\text{дест.}}$) и по набуханию в бензole ($n_{\text{наб.}}$ ⁸⁸)

Концентрация диметакрилата в сополимере, мол. %	$n_{\text{дестр.}} \cdot 10^5$, моль/г	$n_{\text{наб.}} \cdot 10^5$, моль/г	$\Phi = \frac{n_{\text{наб.}}}{n_{\text{дестр.}}}$
0,201	1,61	16,0	10,0
0,509	3,56	35,7	10,0
1,04	5,61	50,6	9,2

Набуханием полимера в парах специально подобранным растворителем при определенной температуре можно добиться полного разрушения физических узлов в сетке. Так, наличие прочных водородных связей в сетках, полученных из диглицидного эфира и олигоамида, требует применения растворителя (диоксана), способного разрывать эти связи, и повышенной температуры (70°) (табл. 6). В этих условиях экспериментальные данные согласуются с теоретически ожидаемыми. При отсутствии прочных физических связей в полимере из диглицидного эфира и алифатического диамина экспериментальные данные близки к теоретическим, когда опыты проводят при низких температурах с использованием аполярного растворителя (дихлорэтана).

В полиметиленфенолах из триметилолфенола и метилололигометиленфенолов только пары ацетона при 50° разрушают водородные связи и экспериментально найденные значения M_c приближаются к теоретически рассчитанным исходя из структуры исходных соединений с учетом степени конверсии метилольных групп^{71, 87}. (табл. 7). Установлено также, что при набухании в парах циклогексанона только при повышенных температурах экспериментально найденная концентрация цепей сетки, образованной при поликонденсации фенола с формальдегидом, близка к статистически рассчитанной¹¹.

Разрушая физические узлы в сетчатых полимерах, можно облегчить этим проявление высокоэластических деформаций, и используя уравнение (18), определить плотность только химических узлов. Данные, приведенные в табл. 8, показывают, что определенные таким методом параметры сетчатых полиэфируретанов находятся в хорошем соответствии с рассчитанными по составу реакционной смеси⁸⁹.

ТАБЛИЦА 6

Структурные параметры сетчатых полимеров из диглицидного эфира дифенилпропана и диамина или олигоамида, определенные при различных условиях набухания в парах¹⁶

Сетчатый полимер из:	Содержание диамина (%) от стехиометрич. кол-ва)	M_c теор.	Сорбирующий растворитель	Температура сорбции, °C	M_c эксп.	$\Phi = \frac{M_c \text{теор.}}{M_c \text{эксп.}}$
Диглицидного эфира и гексаметилендиамина	100	265	Хлороформ	30—60	240	1,10
	50	492	Диоксан	50	240	1,10
			Хлороформ	40—50	455	1,08
				40	100	2,43
				50	100	2,43
				59,5	100	2,43
Диглицидного эфира и олигоамида («версамид»)				35—50	110	2,20
				60	172	1,41
			Хлороформ	70	205	1,18
				75	205	1,18
			Диоксан			

ТАБЛИЦА 7

Структурные параметры сетчатых полиметиленфенолов, определенные при различных условиях набухания в парах^{71,87}

Полиметиленфенол из:		M_0 расч.	Сорбиру- емый рас- творитель	Темпера- тура сор- бции, °C	M_c эксп.	$\frac{M_c}{M_0}$ расч.	$\Phi = \frac{M_c}{M_0}$ эксп.
Триметилолфенола:		41	бензол	25	40	1,01	
Метилололигомера:		100	ацетон	50	55	0,75	
	$n=1$	100	бензол	25	50	2,00	
	$n=3$	200	ацетон	50	95	1,05	
	$n=5$	320	бензол	25	60	3,35	
			ацетон	50	220	0,92	
			бензол	25	60	5,40	
			ацетон	50	380	0,84	

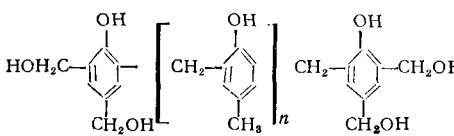


ТАБЛИЦА 8

Сравнение структурных параметров сетчатых полиэфиуретанов, определенных по равновесной деформации набухших и ненабухших образцов⁸⁹

Полиэфиуретаны из:	Соотношение компонентов ПЭ:ГДЦ:А	M_0 расч.	M_c эксп. на набухших образцах	M_c эксп. на ненабухших образцах	M_c расч.	$\Phi_1 = \frac{M_c}{M_0}$ наб.	$\Phi_2 = \frac{M_c}{M_0}$ ненаб.
Полиэфира (ПЭ) из диэтиленгликоля и адииновой к-ты, $M = 1600$,	1:1,10:0,035	33800	33000	3700	1,02	8,90	
Толуилидендиизоцианата (ГДЦ) и смеси ди- и триэтаноламина — в соотношении 1:1,5 (А)	1:1,15:0,070	24000	25000	3300	0,96	7,60	
	1:1,20:0,100	20000	24000	2600	0,92	9,20	

Таким образом, исследование величины равновесного набухания полимеров в растворителях и особенно их парах и изучение деформационных свойств набухших полимеров являются наиболее перспективными методами оценки структурных параметров полимерных сеток. Последовательное разрушение физических узлов подбором природы растворителя и температуры его паров существенно обогащает представления о роли физических узлов в полимерных сетках и их прочности.

б. Особенности формирования полимерных сеток на глубоких стадиях реакции

Экспериментальные анализы структурных параметров полимерных сеток свидетельствуют, что в большинстве случаев представления о топологической структуре сетчатых полимеров как статистически распределенных в пространстве цепях, соединенных в точечных узлах, достаточно близки к реальным. При микрогелевой (гетерофазной) структуре сеток трудно ожидать столь хороших совпадений показателей концентрации цепей, экспериментально найденных с использованием физических теорий полимерных сеток и теоретически рассчитанных на основании структуры начальных реагентов и степени конверсии реакционноспособных групп. Часто наблюдаемые заниженные значения экспери-

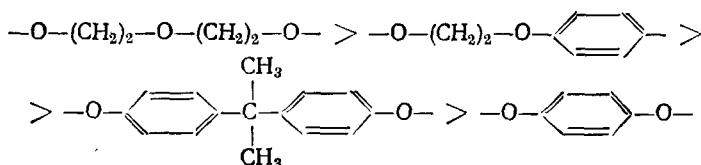
ментально найденных параметров плотности сеток по сравнению с теоретически ожидаемыми можно объяснить наличием дефектов в построении сетки по химическим узлам, а завышенные — существованием прочных физических узлов, вызывающих кажущееся повышение концентрации эффективных цепей сетки.

Применение экспериментальных методов оценки структурных параметров полимерных сеток, обусловливающих разрушение всех физических узлов, позволяет выяснить причины возникновения дефектности сеток по химическим узлам при их формировании. Если закономерности формирования сетчатых полимеров на начальных стадиях до точки гелеобразования достаточно близки к статистическим, то дефектность полимерной сетки по химическим узлам на глубокой стадии реакции может быть вызвана возникновением неэффективных цепей, т. е. цепей, связанных с узлами сетки только одним концом или замкнутых в виде циклов — петель.

Если реакционноспособные группы исходного полифункционального соединения находятся в его средних звеньях, то даже при их полной конверсии доля неэффективных цепей от общего количества составляет $2M_c/M$, где M — молекулярный вес исходного полифункционального соединения^{3, 9}. Следовательно, нецелесообразно применять полифункциональные олигомеры с реакционноспособными группами в центральных звеньях, если ожидаемая величина M_c сетки меньше чем на порядок ниже молекулярного веса олигомера. Примером таких структур служат полизифирмалеинаты, отверженные сополимеризацией со стиrolом. Концентрация эффективных цепей в них, найденная физическими методами, значительно ниже, по сравнению с теоретически ожидаемой или найденной анализом продуктов деструкции, если не принимать во внимание долю неэффективных цепей сетки^{12, 80}.

Дефектность сетки, создаваемой полифункциональными соединениями с концевыми реакционноспособными группами, определяется только степенью их конверсии и расходованием функциональных групп на образование циклов (петель).

Как уже отмечалось, склонность полифункциональных соединений к циклизации может вообще не привести к образованию полимерной сетки. Если же полимерная сетка образуется, то дефектность ее после точки гелеобразования вследствие расходования функциональных групп на образование циклов должна особенно резко проявиться в сетках с редкими узлами. В некоторых случаях удалось оценить роль неэффективных петель в сетчатых полимерах, получаемых сополимеризацией моновинильных производных с малым количеством дивинильных при условии полной конверсии двойных связей. Например, при сополимеризации стирола с различными дивинильными производными склонность к циклизации меняется в зависимости от структуры звена дивинильного производного следующим образом¹⁵:



Участие дивинильного производного в реакции циклизации оценивалось по отличию теоретически ожидаемой плотности сетки (согласно уравнению 12) и экспериментально найденной по набуханию сополимеров в растворителях с использованием уравнения (17). С увеличением

функциональности поливинильных производных склонность к циклизации возрастает¹⁵.

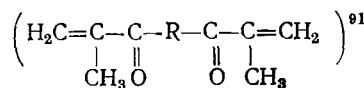
Влияние длины и жесткости цепи между двойными связями в дивинильном компоненте на способность его звеньев к образованию неэффективных петель иллюстрируют также данные, приведенные в табл. 9⁹¹. При этом плотность узлов сеток теоретически рассчитывалась по составу смеси с учетом степени конверсии двойных связей и экспериментально определялась по результатам изменения высокомодульной деформации образцов в набухшем состоянии (уравнение 18).

Возрастание дефектности сетки в полиэфируретанах с увеличением длины гибких цепей олигомеров, состоящих из простых эфирных звеньев^{92, 93}, по-видимому, также в решающей степени определяется возникновением неэффективных петель (табл. 10—11). Завышенные экспериментально найденные параметры в случае более плотных сеток⁹² обусловливаются, по-видимому, большей концентрацией физических узлов в виде водородных связей.

Очевидно, что при возрастании плотности химических узлов полимерной сетки разделить эффективные цепи и неэффективные петли становится все труднее, а в случае густосетчатых полимеров сделать это вообще невозможно. Тогда дефектность сетки, образуемой из олигомеров с функциональными группами в концевых звеньях, определяется только степенью конверсии функциональных групп.

Неполная конверсия функциональных групп на предельной стадии образования сетчатых полимеров может быть обусловлена диффузионными и стерическими препятствиями^{94, 95}. Эти препятствия зависят от длины и гибкости цепей полифункциональных соединений, от количества и расположения функциональных групп. Стерические препятствия увеличиваются с повышением плотности узлов сетки и возрастанием физического взаимодействия между цепями сетки, т. е. с уменьшением вероятности столкновения функциональных групп. Если температура реакционной системы на какой-то стадии становится ниже температуры стекловидования образовавшегося полимера, то реакция практически прекращается^{43, 96}. Например, при сополимеризации моновинильных мономеров

ТАБЛИЦА 9
Степень циклизации диметакрилатов при сополимеризации со стиролом в зависимости от строения звена R



Строение звена R	Степень циклизации, %
—O—	52
—O—(CH ₂) ₄ —O—	28
—O—  —O—	11
—O—  —  —O—	0

ТАБЛИЦА 10
Влияние молекулярного веса макродиизоцианата на степень отклонения концентрации эффективных цепей сетчатых полиуретанов от расчетной⁹²

(Параметры сетки экспериментально определялись по равновесному модулю высокомодульной деформации)

Сетчатый полиуретан из:	Молекулярный вес диизоцианата	Коэффициент $\Phi = \frac{n_{\text{эксп.}}}{n_{\text{теор.}}}$	Сетчатый полиуретан из:	Молекулярный вес диизоцианата	Коэффициент $\Phi = \frac{n_{\text{эксп.}}}{n_{\text{теор.}}}$
Диизоцианата полиоксициропиленгликоля и trimetilolпропана	650 960 1450 1930 3000	1,54 1,14 0,94 0,71 0,58	Диизоцианата полиокси-тетраэтиленгликоля и trimetilолпропана	500 1000 1500 2000 3000	2,05 1,06 0,80 0,57 0,58

с дивинильными увеличение концентрации последних затрудняет достижение полной конверсии двойных связей вследствие возрастания температуры стеклования сетчатого сополимера, которая становится выше температуры реакции⁴³ (рис. 3). Увеличение длины и гибкости цепи дивинильного производного при этом повышает предельную степень конверсии двойных связей. Аналогично, при образовании сетчатого полимера из диглицидного эфира дифенилолпропана и тетрамина повышение температуры реакции выше температуры стеклования полимера уменьшает дефектность полимерной сетки⁶⁵ (табл. 12). Уменьшение функциональности компонентов также облегчает конверсию функциональ-

ТАБЛИЦА 11

Отклонение параметров сетки от теоретически ожидаемых для сетчатых полиуретанов с различной длиной эффективных цепей⁹³

Сетчатый полиуретан из триизоцианата и:	Теоретически ожидаемое M_c	Коэф. $\Phi = \frac{M_c \text{ теор.}}{M_c \text{ эксп.}}$
Диэтиленгликоля	351	1,29
Триэтиленгликоля	395	0,90
Тетраэтиленгликоля	439	0,72
Гексаэтиленгликоля	527	0,66
Октаэтиленгликоля	615	0,66
Декаэтиленгликоля	763	0,57

ТАБЛИЦА 12

Влияние температуры реакции на структурные параметры полимерных сеток из диглицидного эфира дифенилолпропана и триэтилентетрамина (соотношение 7:1)⁶⁵

Максимальная температура реакции, °C	Температура стеклования полимера, °C	Коэффициент $\Phi = \frac{M_c \text{ теор.}}{M_c \text{ эксп.}}$
40	92	0,82
60	93	0,83
120	97	0,87

ных групп на предельной стадии синтеза полимера⁹⁷. При отверждении диглицидного эфира ангидридами кислот увеличение объема молекулы ангидрида, а следовательно, возрастание стерических и диффузионных препятствий увеличивает разлине между теоретически рассчитанными и экспериментально найденными параметрами сетки⁸¹ (табл. 3).

При гомополимеризации олигомерных эфирдиакрилатов также установлено⁷², что после точки гелеобразования реакция формирования по-

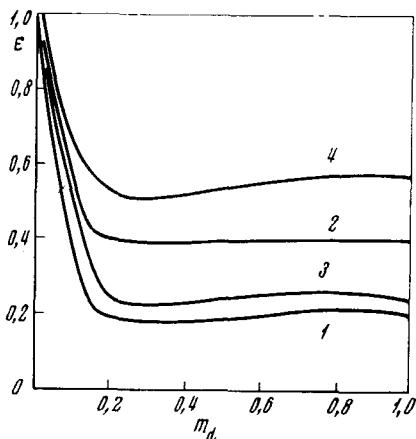


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость эффективности участия различных дивинильных мономеров (диметакрилатов: 1 — этиленгликоля; 2 — декаметиленгликоля; 3 — 2,2-диметилпропандиола; 2-этил-2-бутилпропандиола) в образовании сетчатого полимера (ϵ) от их молярной доли (m_d) при сополимеризации с метилметакрилатом⁴³

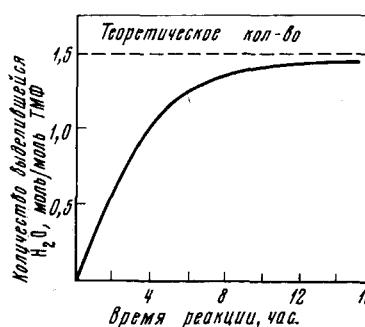


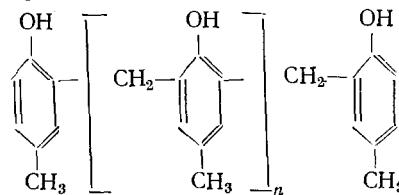
Рис. 4

Рис. 4. Кинетика поликонденсации триметилолфенола при температуре 130°¹⁰³

лимерной сетки затормаживается вследствие диффузионных и стерических ограничений, и степень конверсии двойных связей практически никогда не достигает 100 %. С увеличением длины и гибкости цепей олигомеров облегчается достижение предельной степени конверсии двойных связей.

При синтезе некоторых редкосетчатых полимеров, особенно полиэфируретанов, роль диффузионных ограничений оценивается по-разному^{20, 98-101}.

Существует убеждение, что при использовании жестких полифункциональных молекул при синтезе сетчатых полимеров вообще невозможно достигнуть полной конверсии функциональных групп вследствие непреодолимых стерических и диффузионных препятствий¹⁰². Однако в некоторых случаях подбором структуры исходных реагентов и условий проведения реакции можно достигнуть практически полной конверсии функциональных групп. Так, например, поликонденсация триметилолфенола проходит до полной конверсии метилольных групп¹⁰³ (рис. 4). С такой же практически полной конверсией метилольных групп проходит поликонденсация тримера метиленфенола с метилольными группами в концевых звеньях^{71, 87} с образованием полимерной сетки, близкой к статистически рассчитанной (табл. 7). С увеличением числа звеньев олигомера до 5 и 7, 33 и 38 % метилольных групп соответственно не вступают в реакцию, очевидно, вследствие стерических и диффузионных ограничений. Аналогично резко падает реакционная способность активных атомов водорода в фенольных ядрах олигометиленкрезолов:



как только число звеньев в них становится больше четырех^{104, 105}. Авторы¹⁰⁵ объясняют это явление свертыванием олигомеров в клубки вследствие наличия водородных связей между гидроксильными группами, что затрудняет доступ к реакционноспособным группам.

Присутствие растворителя или пластификатора при формировании полимерной сетки, способствующего свертыванию молекул в плотные клубки, повышает вероятность внутримолекулярной циклизации и обра-

ТАБЛИЦА 13

Влияние пластификатора на формирование полимерных сеток из диглицидного эфира дифенилолпропана (ДГЭ) и триэтилентетрамина (ТЭТА) при соотношении ДГЭ/ТЭТА—7:1⁶⁵

Соотношение ДГЭ пластификатор	Температура стеклования полимеров, °C	Динамич. модуль при $T_{\text{ст}}+30^\circ$, $G \cdot 10^{-7}$, дин/см ²	M_c		Коэффициент $\frac{M_c \text{ теор.}}{M_c \text{ эксп.}}$
			теоретич. расчет.	эксперим. опред. по G	
100/0	92	8,6	305	367	0,83
90/10	84	6,8	425	411	1,04
80/20	65	4,9	544	496	1,10
70/30	60	3,9	664	580	1,14
60/40	50	3,6	783	615	1,28
50/50	26	1,5	903	1950	0,42
30/70	10	0,84	1142	3640	0,31

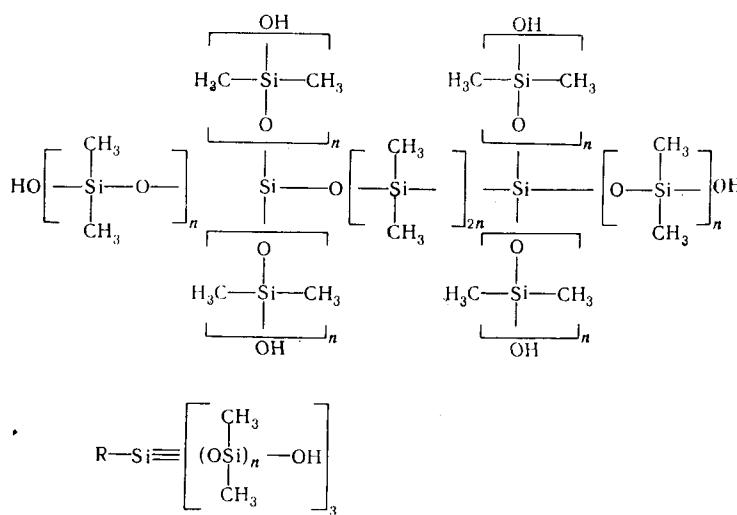
зования микрогелевой структуры^{20, 48, 77}. С другой стороны, присутствие пластификатора уменьшает стерические и диффузионные ограничения, что приводит к более глубокой конверсии функциональных групп и в случае плотных сеток уменьшает их дефектность⁷⁸. Длинные боковые радикалы в начальных компонентах могут выполнять функцию внутримолекулярного пластификатора⁷⁸.

Присутствие небольшого количества активного пластификатора, например олигомерного эфира с концевой карбоксильной группой в системе диглицидный эфир дифенилолпропана — триэтилентетрамин, способствует более глубокой конверсии функциональных групп и, следовательно, уменьшению дефектности сетки. При высоком содержании пластификатора способность к циклизации оказывается превалирующей. Это приводит к образованию полимера, структурные параметры которого резко отличаются от теоретически ожидаемых (табл. 13)⁶⁵. В таких условиях возможно образование микрозернистой (гетерофазной) структуры полимерной сетки, что подтверждается изучением динамических механических свойств этих полимеров⁷⁹.

IV. РЕГУЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Накопленные экспериментальные данные о процессах формирования сетчатых полимеров из полифункциональных соединений позволяют оценить перспективы развития синтеза сетчатых полимеров с регулируемой структурой. Очевидно, что выбор начальных соединений должен предопределять наибольшую вероятность формирования полимерной сетки с равномерным расположением узлов и заданной их концентрацией, а также обеспечивать вовлечение всех звеньев в число эффективных цепей. Наиболее перспективны в регулируемом синтезе сетчатых полимеров — олигомеры, содержащие реакционноспособные группы в концевых звеньях (телофункциональные олигомеры), поскольку использование олигомеров с функциональными группами во внутримолекулярных звеньях приводит к формированию полимерной сетки с большим числом неэффективных концевых цепей даже при полной конверсии функциональных групп.

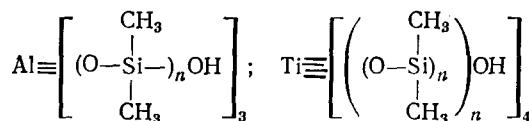
Использование индивидуальных телофункциональных олигомеров с двумя и более функциональными группами, способными реагировать между собой, с различной природой и длиной цепи между концевыми



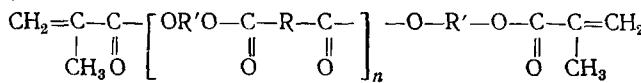
звеньями позволяет в достаточно широких пределах регулировать структурные параметры и свойства сетчатых полимеров.

Так, Андрианов с сотр. разработали методы синтеза сетчатых полимеров регулируемой структуры поликонденсацией олигомерных полифункциональных органосилоксанов¹⁰⁶.

Регулируя величину n удается получать сетчатые полимеры, находящиеся при комнатной температуре в стеклообразном или эластическом состоянии. Аналогично можно получать различные сетчатые полиалюмопи титанорганосилоксаны:



Создан способ регулируемого синтеза сетчатых полимеров из телоакрилатолигоэфиров реакцией цепной полимеризации по концевым акрилатным звеньям⁷². Плотность сетки регулируется числом сложноэфирных звеньев между акрилатными, а жесткость — строением радикалов R и R' :



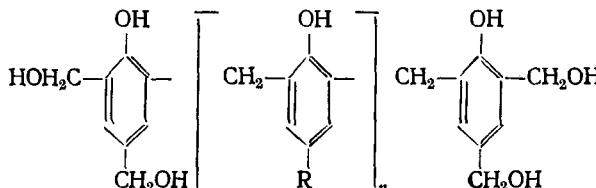
Свойства сетчатых полимеров из олигоэфиракрилатов различной природы и размера олигомера приведены в табл. 14.

ТАБЛИЦА 14

Некоторые свойства сетчатых полиэфиракрилатов, зависящие от природы и длины олигомерного блока исходных олигомеров⁷²

Наименование	Исходный олигоэфиридметакрилат			Объемная усадка при полимеризации, %	Показатели механ. свойств		
	R'	R	n		Твердость H_B , кгс/см ²	Эффективн. модуль, кгс/см ²	Уд. ударная вязкость, кгс·см/см ²
МДФ- n	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		1	7,5	12,0	—	5,0
			2	4,8	8,6	—	10,0
			3	4,3	6,9	—	11,4
			4	3,7	1,1	—	16,0
			5	—	0,9	—	19,0
МБФ- n	$-(\text{CH}_2)_4-$		1	—	12,8	8700	3,5
			2	—	8,9	8650	5,7
			3	—	6,4	7170	10,5
МБС- n	$-(\text{CH}_2)_4-$	$-(\text{CH}_2)_5-$	1	—	0,9	—	9,7
			2	—	0,4	—	10,2

Сетчатые полиметиленфенолы (феноло-формальдегидные полимеры) с регулируемой структурой можно получить поликонденсацией триметиолфенола (ТМФ) и метиольных производных олигометиленфенолов (метиололигомеров) следующего строения^{71, 87}:

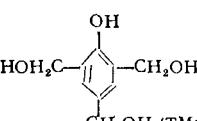
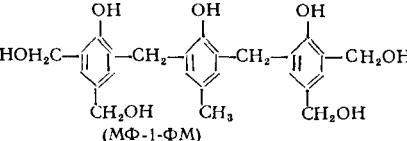
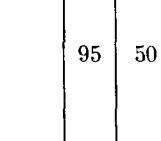
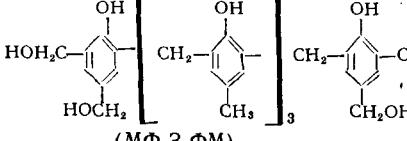
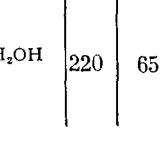


Структурные характеристики образующихся при этом полимерных сеток и некоторые свойства сетчатых полимеров приведены в табл. 15.

Однако использование индивидуальных телофункциональных олигомеров не всегда дает возможность регулировать плотность полимерной сетки изменением длины олигомерного блока при одинаковой его природе. Варьирование длины олигомера приводит к резкому изменению условий формирования полимерной сетки. Как правило, возрастание длины олигомера приводит к увеличению его способности к внутримолекулярной циклизации и к уменьшению предельной степени конверсии функциональных групп. Вследствие этого нарастает дефектность сетки по химическим узлам, которую трудно регулировать. Уменьшить этот эффект можно, используя для синтеза сетчатых полимеров двухкомпонентные системы. Они должны состоять из телофункционального олигомера с заданной природой и определенным числом звеньев между концевыми функциональными группами (в зависимости от предполагаемой плотности узлов сетки), и значительно более низкомолекулярного полифункционального соединения — отвердителя. Низкий молекулярный вес второго компонента облегчает достижение предельной конверсии функциональных групп практически при любой длине олигомера. Для предупреждения конкурирующего процесса внутримолекулярной циклизации необходимо, чтобы функциональные группы одного и того же компонента не реагировали между собой. Такой метод получает все большее распространение в регулируемом синтезе редкосетчатых полимеров — вулканизатов. Так, при полимеризации или сополимеризации диенов в присутствии телогенов определенной структуры получаются низкомолекулярные каучуки — праймеры с функциональными группами в концевых звеньях, которые при реакции с вулканизующим агентом участвуют в формировании полимерной сетки^{36, 137}.

ТАБЛИЦА 15

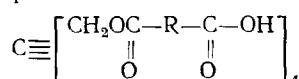
Свойства сетчатых продуктов поликонденсации метилололигомеров в зависимости от структурных характеристик сетки^{71, 87}

Исходный метилололигомер	Структурные характеристики сетки (экспер.)		Плотность, $\text{g}/\text{см}^3$ при 20°	Показатели механических свойств						
	M_0 с учетом химич. узлов	M_0 с учетом хим. и водород-ных связей		Модуль при изгибе, $\text{kg}/\text{см}^2$		Твердость по Роквеллу		Уд. ударная вязкость, $\text{kg} \cdot \text{см}/\text{см}^2$		Предел прочн. при скж., $\text{kg}/\text{см}^2$
				При изгибе	При изгибе	При изгибе	При изгибе	При изгибе	При изгибе	При изгибе
HOH ₂ C-  -CH ₂ OH (TMF)	55	40	1,300	43500	35	32— —37	3,5	1100	600	
HOH ₂ C-  -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -  -CH ₂ OH (MF-1-FM)	95	50	1,280	41500	32	30— —33	7,5	1250	1200	
HOH ₂ C-  -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -  -CH ₂ OH (MF-3-FM)	220	65	1,230	40000	30	30	9,5	1120	1650	

Для регулируемого синтеза редкосетчатых эластичных полиуретанов в качестве телофункциональных олигомеров используют сложные эфиры с гидроксильными группами в концевых звеньях, получаемые поликонденсацией двухосновных кислот и двухатомных спиртов при избытке гликоля. Такие же концевые группы содержат олигомерные простые эфиры, получаемые полимеризацией оксициклов. Вулканизующим агентом при этом могут служить три- или тетраизоцианаты^{93, 108}.

Из олигомерных простых и сложных эфиров со спиртовыми гидроксилами в концевых звеньях и диизоцианатов при избытке последних получают олигомеры с концевыми изоцианатными группами так называемые макродиизоцианаты (форполимеры). В качестве отвердителей применяют полифункциональные низкомолекулярные спирты или амины^{89, 108}.

Использование низкомолекулярных отвердителей, например спиртов или аминов, способствует более полному формированию полимерных сеток из олигомерных эфирокислот^{32-34, 109}.



В случае олигомерных диглицидных эфиров наилучшие условия формирования полимерных сеток обеспечиваются применением низкомолекулярных отвердителей — аминов или ангидридов кислот^{35, 97}.

Использование телофункциональных олигомеров заданного строения для синтеза сетчатых полимеров с регулируемой структурой позволяет устанавливать взаимосвязь между параметрами полимерных сеток и свойствами полимеров, а следовательно, создавать полимеры с заданными свойствами. Помимо приведенных в табл. 14 и 15 и обзоре⁷⁹ данных имеются некоторые сведения о влиянии структурных параметров сеток на свойства эпоксидных полимеров^{81, 96, 110, 111}, полиуретанов¹⁰⁸, сополимеров дивинильных олигомеров с моновинильными мономерами^{112, 113} и некоторых других сетчатых полимеров¹¹⁴. Однако установление однозначной связи между структурой исходных олигомеров и свойствами сетчатых полимеров затруднено, так как свойства сетчатых, особенно густосетчатых полимеров, часто в решающей степени определяются не только параметрами густоты сетки, но и другими факторами. К ним относятся условия формирования полимеров, определяющие их морфологическую структуру, объемные усадки, вызывающие появление внутренних напряжений, условия испытаний, наполнители и др. Многие свойства сетчатых полимеров в большей степени зависят от их физического состояния, чем от плотности химических узлов полимерной сетки. В связи с этим необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных о процессах формирования сетчатых полимеров и их свойствах с тщательным контролем структуры исходных олигомеров и параметров образующихся сеток.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Штайднер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Л., 1935, стр. 118.
- P. Flory, Chem. Revs., **39**, 137 (1946).
- P. Flory, Princ. Polymer. Chem., Cornell Univ., Ithaca, N.Y., 1953.
- Y. Tanaka, H. Kakusho, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1951 (1963).
- Y. Tanaka, H. Kakusho, J. Polymer Sci., **A3**, 3279 (1965).
- C. Walling, J. Am. Chem. Soc., **67**, 441 (1945).
- W. Stockmayer, J. Polymer Sci., **9**, 69 (1952).
- J. Millar, D. Smith, W. Marg, T. Kressman, J. Chem. Soc., **1963**, 218.
- M. Gordon, B. Grieveson, J. McMillan, Trans. Faraday Soc., **52**, 1052 (1956).
- L. Case, J. Polymer Sci., **26**, 333 (1957).
- S. Strella, A. Bibeau, J. Macr. Chem., **1**, 417 (1966).

12. A. Tobolsky, D. Katz, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1587, 1595, 1597 (1964).
13. D. Katz, A. Tobolsky, *Polymer*, **4**, 417 (1963).
14. С. К. Захаров, Л. И. Медведева, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед., **7**, 1554 (1965).
15. И. И. Вишняков, Там же, **7**, 239 (1965).
16. T. Kwei, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2977 (1963).
17. W. Funke, *Adv. Polymer Sci.*, **4**, 157 (1965).
18. W. Funke, S. Knödler, R. Feininger, *Makrom. Chem.*, **49**, 52 (1961).
19. A. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1855 (1958).
20. L. Minnett, A. Stavetaap, *J. Polymer Sci.*, **29**, 281 (1958).
21. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, ИЛ, М., 1953, гл. IV.
22. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», М., 1964, гл. 1, § 7.
23. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИЛ, М., 1952, гл. III.
24. R. Seely, R. Rand, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 3903 (1965).
25. R. Watfield, M. Petree, *Polymer*, **1**, 178 (1960).
26. A. Pande, *Instr. Practice*, **20**, 442 (1966).
27. A. Lewis, J. Gillham, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 422 (1962); **7**, 2293 (1963).
28. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Н. Г. Косарева, Л. М. Челядинов, О. Ф. Шебаршов, А. Ф. Кузнецова, сб. Полимеры в литейном производстве, МДНТИ им. Дзержинского, 1969, стр. 46.
29. С. В. Акимов, М. В. Баркова, Пласт. массы, **1969**, № 9, 65.
30. A. Adicoff, A. Yukelson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 159 (1966); **12**, 1959 (1968).
31. J. Gillham, *Appl. Polym. Simposia*, **1966**, No 2, 45.
32. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Высокомол. соед., **A11**, 1005 (1967).
33. К. А. Андрианов, W. N. Емельянов, *J. Macr. Sci.*, **A1**, 455 (1967).
34. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, И. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомол. соед., **A9**, 2254 (1967).
35. М. С. Акутин, Там же, **A11**, 675 (1969).
36. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Там же, **A11**, 601 (1969).
37. M. Gordon, R. Roe, *J. Polymer Sci.*, **21**, 27 (1956).
38. M. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **22**, 610 (1954).
39. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, «Химия», М., 1964, стр. 129.
40. W. Simpson, T. Holt, P. Zetie, *J. Polymer Sci.*, **10**, 489 (1953).
41. С. Асо, Там же, **39**, 475 (1959).
42. J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960).
43. J. Brown, *J. Polymer Sci.*, **C1**, 83 (1963).
44. J. Brown, G. Slusarczyk, *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **8**, 157 (1967).
45. А. А. Берлин, М. Г. Чaucер, сб. Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 256.
46. Н. А. Адррова, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», Л., 1968.
47. Р. Негман, J. Street, *Makrom. Chem.*, **74**, 133 (1964).
48. W. Funke, *Chimia*, **22**, 111 (1968).
49. D. Solomon, B. Soft, J. Swift, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1593 (1967).
50. B. Storey, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 265 (1965).
51. L. Gallaher, F. Bettelheim, *J. Polymer Sci.*, **58**, 697 (1962).
52. W. Funke, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 1497 (1967).
53. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, ДАН, **184**, 877 (1969).
54. H. Stager, R. Sanger, W. Siegfried, *Helv. Phys. Acta*, **12**, 561 (1939).
55. К. А. Андрианов, Г. А. Слонимский, ДАН, **166**, 593 (1966).
56. И. И. Оперчук, А. В. Морозов, С. И. Омельченко, Н. Г. Виденина, Высокомол. соед., **B10**, 281 (1968).
57. Л. А. Сухарева, Ю. П. Коврижных, П. И. Зубов, Там же, **A11**, 1888 (1969).
58. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Л. И. Безрук, ДАН, **178**, 1116 (1968).
59. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, В. К. Иващенко, Т. Э. Липатова, Ю. В. Пасечник, Высокомол. соед., **B12**, 35 (1970).
60. R. Guthrell, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 949 (1967).
61. R. Guthrell, Там же, **12**, 1263 (1968).
62. E. Erath, H. Robinson, *J. Polymer Sci.*, **C3**, 65 (1963).
63. А. Н. Неверов, Н. А. Биркина, Ю. В. Жердев, В. А. Козлов, Высокомол. соед., **A10**, 463 (1968).
64. H. Wohnsiedler, *J. Polymer Sci.*, **C3**, 77 (1963).
65. L. Nielson, A. Kengon, *J. Macr. Sci.*, **A3**, 275 (1969).
66. Г. А. Слонимский, К. А. Андрианов, Высокомол. соед., **8**, 1312 (1966).
67. М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, А. А. Тагер, Л. Я. Карась, В. А. Карапин, Там же, **B11**, 338 (1969).

68. Н. Г. Матвеева, Э. С. Панков, О. Г. Сельская, ДАН, **173**, 364 (1969).
69. Ю. С. Липатов, Л. М. Сушко, В. Г. Синявский, Г. Г. Барашенков, Высокомол. соед., **Б11**, 248 (1969).
70. Н. Даппенберг, W. Нагр, Anal. Chem., **28**, 86 (1956).
71. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Высокомол. соед., **A10**, 288 (1968).
72. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», М., 1967.
73. S. Loshaek, T. Fox, J. Am. Chem. Soc., **75**, 354 (1953).
74. A. Tobolsky, D. Carlson, N. Indictor, J. Polymer Sci., **54**, 175 (1961).
75. A. Tobolsky, D. Katz, Там же, **62**, S176 (1962).
76. A. Tobolsky, D. Katz, M. Takahashi, R. Schaffhauser, J. Polymer Sci., **A2**, 2749 (1964).
77. A. Tobolsky, M. Shen, Там же, **A2**, 2513 (1964).
78. A. Tobolsky, M. Shen, Там же, **A3**, 629 (1965).
79. L. Nielsen, J. Macr. Sci., Rev. Macrom. Chem., **C3**, 69 (1969).
80. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Е. С. Осипова, Н. И. Мозжечкова, Н. Ф. Пугачевская, О. И. Савичева, В. М. Авдеева, Высокомол. соед., **A11**, 2475 (1969).
81. N. Shito, M. Sato, J. Polymer Sci., **C16**, 1069 (1967).
82. В. Ф. Бабич, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Л. А. Рабинович, Механика полимеров, 1966, № 1, 3.
83. M. Huggins, Ind. Eng. Chem., **35**, 218 (1943).
84. T. Ogoi, P. Flory, J. Chem. Phys., **26**, 1067 (1957).
85. И. И. Вишняков, Высокомол. соед., **5**, 1549 (1963).
86. C. Rogers, V. Stappet, M. Zwarg, J. Phys. Chem., **63**, 1406 (1956).
87. П. Г. Бабаевский, Диссертации, М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968.
88. J. Hwa, J. Polymer Sci., **58**, 715 (1962).
89. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькович, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, Киев, Н—Д, 1967, стр. 131.
90. C. Uraneck, H. Hsich, O. Bick, J. Polymer Sci., **46**, 148 (1960).
91. H. Wesslau, Makrom. Chem., **93**, 55 (1966).
92. В. И. Павлов, Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Т. П. Светенеко, Высокомол. соед., **A11**, 2784 (1969).
93. M. Huggins, Ind. Eng. Chem., **35**, 218 (1943).
94. М. Гордон, Химия и технология полимеров, 1965, № 7, 52.
95. T. Alfrey, W. Lloyd, J. Polymer Sci., **62**, 159 (1962).
96. W. Fisch, W. Hoffman, R. Schmidt, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 295 (1969).
97. Е. М. Бляхман, Высокомол. соед., **Б10**, 730 (1968).
98. А. И. Иванов, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Там же, **Б11**, 659 (1969).
99. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Там же, **A11**, 2784 (1969).
100. M. Gordon, J. McMillan, Makrom. Chem., **23**, 188 (1957).
101. M. Gordon, W. Simpson, Polymer, **2**, 383 (1961).
102. N. Megson, Phenolic Resin Chemistry, London, 1958, гл. VIII.
103. H. Kammereg, M. Grossman, G. Umsonst, Makrom. Chem., **39**, 39 (1960).
104. H. Kammereg, Kunststoffe, **56**, 154 (1966).
105. M. Imoto, J. Jiehi, C. Tanaka, M. Kinoshita, Makrom. Chem., **113**, 117 (1968).
106. К. А. Андрианов, ДАН, **140**, 1310 (1960).
107. C. Uraneck, H. Usiek, R. Sonnegerfeld, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 149 (1969).
108. Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 326—424.
109. К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1267.
110. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. И. Бодрова, Высокомол. соед., **Б11**, 3 (1969).
111. G. Pogalup, Европ. Polym. J., **6**, 343 (1970).
112. М. С. Злотников, И. А. Арбузова, Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед., **A10**, 41 (1969); **A12**, 730 (1970).
113. K. Shiba yama, J. Suzuki, J. Polymer Sci., **A3**, 2637 (1965).
114. Б. М. Зуев, Высоком. соед., **A12**, 730 (1970).