

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНА
ЗА ТОЧКОЙ ГЕЛЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

***А. И. Иванов, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина,
С. Г. Энтелис***

Изучение кинетики процесса образования полиуретана за точкой геля представляется интересным, как с практической, так и с теоретической стороны, тем не менее этот процесс до сих пор не изучен*, что связано с методическими трудностями. Например, химические методы вообще не позволяют изучать кинетику этих процессов, так как полимеры на стадии гелеобразования уже нерастворимы, а методы, основанные на измерении

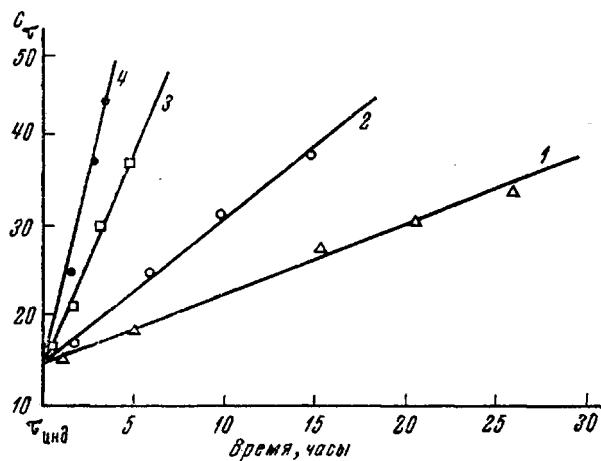


Рис. 1. Зависимость констант скоростей реакции за точкой геля от времени при температурах: 1 — 20; 2 — 35; 3 — 50 и 4 — 60°

электрических свойств (диэлектрическая постоянная, электропроводность и $\operatorname{tg} \delta$), мало чувствительны к процессам, происходящим в полимерах на стадии гелеобразования [2].

Нами был использован метод ИК-спектроскопии, который позволяет изучать кинетику отверждения вплоть до ~100% превращения. Отбор пробы производили при глубинах превращения 90—95%. Каплю вязкого полимера зажимали между стеклами КВг. В случае резиноподобных систем делали срезы с помощью микротома. Для исключения влияния толщины образца при измерении поглощения NCO-группы применяли метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовали полосы при 2800 или 4050 cm^{-1} , коэффициент поглощения которых не изменяется с глубиной превращения. Коэффициент поглощения NCO-полосы на этой стадии превращения также не зависит от глубины конверсии. Текущую концентрацию изоцианата (c_τ^{NCO}) определяли по следующей формуле:

$$c_\tau^{\text{NCO}} = c_0^{\text{NCO}} \frac{D_0^{\text{ct}}}{D_\tau^{\text{ct}}} \cdot \frac{D_\tau^{\text{NCO}}}{D_0^{\text{NCO}}},$$

где c_0^{NCO} — начальная концентрация изоцианата, моль/л; D_0^{ct} и D_τ^{ct} — начальная и текущая оптические плотности полосы внутреннего стандарта соответственно; D_0^{NCO} D_τ^{NCO} — начальная и текущая оптические плотности NCO-полосы (2280 cm^{-1}) соответственно.

* В работе [1] изучена кинетика образования уретана лишь до конверсии ~90%.

Пользуясь описанным методом, была изучена кинетика взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с сополимером тетрагидрофурана и окси пропилена в присутствии trimetilolпропана в качестве сшивывающего агента ($c = 0,34$ моль/л), 1,4-бутандиола — удлинителя цепи ($c = 0,52$ моль/л) и дибутилдиллаурината олова в качестве катализатора ($c = 2,07 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при глубинах превращения от 95

Таблица 1

Константы скорости до (k_d) и
после (k_d') точки геля $\cdot 10^2$
л/моль·мин

T°, C	$k_d, \text{хим}$	$k_d', \text{спектр}$	$k_p, \text{спектр}$
20	1,2	1,1	1,3
35	2,4	2,5	2,6
50	7,9	7,7	8,0
60	9,5	9,2	10,8

до $\sim 100\%$. Соотношение изоцианатных и гидроксильных групп бралось из расчета эквимолекулярности. Константу скорости определяли графическим путем по уравнению реакции второго порядка (рис. 1).

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + k\tau,$$

где c_t и c_0 — текущая и исходная концентрация изоцианата, моль/л; k — константа скорости; τ — время от начала реакции, мин.

Для проверки метода константу скорости стадии реакции, предшествующей гелеобразованию (k_d), определяли как химическим ($k_d', \text{хим}$) [3], так и спектральным методом ($k_d', \text{спектр}$). Оба метода дают близкие результаты. Определения констант скоростей проводили при нескольких температурах.

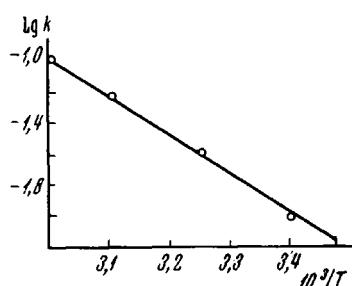


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости процесса от обратной температуры

основанные на измерении времени полного отверждения гель-фракций, являются мало чувствительными.

Время полного отверждения ($\tau_{\text{полн}}$) нами было определено по исчезновению полосы NCO-группы в ИК-спектрах полиуретанов (конверсия выше 99,9%). Время начала гелеобразования ($\tau_{\text{инд}}$) соответствует конверсии по NCO-группам, равной $\sim 95\%$. $\tau_{\text{инд}}$ определяли графически, путем экстраполяции кинетической кривой весовой процент геля — время к нулевой концентрации геля.

Как видно из табл. 2, метод определения времени полного отверждения по ИК-спектрам является более чувствительным, чем метод, основанный на исследовании гель-фракций.

На основе полученных данных в соответствии с уравнением реакции второго порядка можно записать следующие формулы:

$$\tau_{\text{полн}} = (5 \pm 0,3) \tau_{\text{инд}}; \tau_{\text{инд}} = \frac{1}{k_d \cdot c_0} \cdot \frac{2\eta - 1}{1 - \eta},$$

Таблица 2

Зависимость $\tau_{\text{полн}}$ и $\tau_{\text{инд}}$ (часы) от температуры

$T, ^\circ C$	$\tau_{\text{инд}}$	$\tau_{\text{полн}}$ по ИК-спектрам	$\tau_{\text{полн}}$ по гель-фракции
20	22	$122 \pm 2,0$	110 ± 10
35	12	$70 \pm 1,0$	65 ± 5
50	4,0	$18 \pm 0,5$	16 ± 2
60	2,5	$10 \pm 0,2$	10 ± 2

Полученные данные приведены в табл. 1. Энергия активации процесса за точкой геля (рис. 2) равна 10,9 ккал/моль, что мало отличается от энергии активации процесса до точки геля ($E = 9,7$ ккал/моль). Это указывает на то, что скорость реакции за точкой геля не лимитируется диффузией. Иначе, на последней стадии процесса происходят те же химические процессы, что и на ранних стадиях, т. е. в твердом эластическом состоянии сохраняются те же температурные и скоростные зависимости.

С практической точки зрения очень важным является определение времени полного отверждения. Применяемые ранее методы,

где k_d — константа скорости, $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{мин}.$; c_0 — начальная концентрация изоцианата, $\text{моль}/\text{л}$; η — степень превращения.

Эти уравнения могут иметь практическую ценность.

Экспериментальная часть

Сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена сушили при 80° и $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$. Содержание окиси пропилена 15 мол.%, M_n сополимера — 2100. 2,4-толуилендиизоцианат перегоняли под вакуумом 10^{-1} мм при 84° ; n_D^{20} 1,5678, т. пл. $21,8^\circ$. Содержание NCO-групп контролировали по методу Стагга [3]. 1,4-Бутандиол подвергали перегонке под вакуумом при 85° . Триметилопропиан марки х.ч. сушили под вакуумом, т. пл. 59° . Содержание воды в соединениях не превышало 0,02 %. Смешение компонентов производили под вакуумом 10^{-1} мм и при температуре опыта, отбор пробы — в сухом боксе, а измерение поглощения NCO-групп — в термостатированной и сухой кювете ($\pm 0,5^\circ$) на спектрофотометре UR-20. Срезы делали с помощью микротома Om-E, толщину слоя меняли от 0,01 до 1 $\mu\text{м}$.

Выводы

1. Определены константы скорости реакции образования полиуретана за точкой геля и энергия активации этого процесса.
2. Показано, что скорость реакции за точкой геля не лимитируется диффузией.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Золотарев, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 743, 1967.
2. R. Warfield, M. Petres, J. Polymer Sci., 37, 305, 1959.
3. R. Stagg, Analyst., 71, 557, 1946.

УДК 678.01:54:678.743

О ВЛИЯНИИ ТРИЭТИЛСИЛАНА НА ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев

В настоящее время не известно, протекает ли распад поливинилхлорида (ПВХ) по радикальному, ионному или молекулярному механизму [1]. Определенную информацию об этом можно получить при изучении термического распада ПВХ в присутствии триэтилсилана $(C_2H_5)_3SiH$, который синтезировали по обычной методике [2]. Т. кип. — $107-108^\circ$, n_D^{20} 1,4117. В работе использовали сусpenзионный ПВХ, полученный в присутствии 0,1 вес.% перекиси лаурила при 61° ; молекулярный вес — 62 000. Полимер дважды переосаждали из тетрагидрофурана [ТГФ] изопропиловым спиртом и тщательно откачивали под вакуумом от жидкостей. Разложение ПВХ проводили в запаянных, предварительно эвакуированных ампулах при $180 \pm 0,5^\circ$. Количество ПВХ в каждом опыте — 1,000 г, концентрация гидрида — от $2 \cdot 10^{-4}$ до $20 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{г}$; объем ампул — 10 мл. После разложения ампулы вскрывали под водой, полимер промывали водой, растворяли в ТГФ и высаждали водным раствором KOH. Аргентометрическим методом определяли суммарный ионный хлор в промывных водах и фильтрате после переосаждения.