

2. Исследование структуры растворов олигоэтиленгликольадипината до и после адсорбции показало, что в процессе адсорбции в растворе уменьшается концентрация агрегатов в результате перехода их на твердую поверхность.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
16 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, В. П. Максимова, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 2, 1569, 1960.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Коллоидн. ж., 27, 247, 1965.
3. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
4. R. R. Stromberg, A. R. Guasius, S. D. Toner, M. S. Parker, J. Res. Nat. Bur. Standards, 62, 71, 1959.
5. В. И. Кленин, Н. К. Колниболович, Сб. Механизм пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966.
6. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 35, 233, 1961.
7. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 31, 176, 1969.
8. П. И. Ермилов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 1, стр. 18.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ АЛЛОФАНАТНЫХ СВЯЗЕЙ

И. И. Букин, О. Г. Тараканов

Известно [1, 2], что аллофанатные связи образуются как при синтезе пенополиуретанов (ППУ), так и при синтезе полиуретановых эластомеров. Наименее стабильными группами в ППУ являются аллофанатные и биуретовые [2]. Наличие этих групп в реальных системах приводит к изменению физико-механических свойств ППУ уже при довольно низких температурах. Следует учесть также, что при получении ППУ, вследствие экзотермичности реакции и плохих условий отвода тепла, в центре блока пены развивается температура до 140—150°, которая удерживается там довольно продолжительное время и, по-видимому, оказывает значительное влияние на количество аллофанатных и биуретовых групп.

Вопросам термостабильности полиуретанов удалено достаточное количество работ, термические же свойства аллофанатов и влияние катализаторов на их термическую устойчивость практически не изучены. Изучению термической устойчивости аллофана, влиянию различных катализаторов, кислорода и воды на его распад при повышенной температуре и посвящена данная работа.

Методика эксперимента

В качестве объекта для изучения термической устойчивости и влияния различных факторов на скорость распада аллофанатных связей нами использован этилфенилаллофант (ЭФА). Чтобы исключить влияние катализаторов на распад ЭФА был использован метод синтеза ЭФА без катализатора [3] из фенилизоцианата (ФИ) и этилового спирта. В результате синтеза был получен белый кристаллический продукт с т. пл. 91—92°. Элементарный анализ дал следующие значения, %: С 67,72 (67,60); Н 9,88 (9,87); Н 6,01 (5,64) и по разности 0, 16,39 (16,89) (в скобках даны вычисленные значения).

ИК-спектр синтезированного соединения, представленный на рис. 1, подтверждает, что полученный продукт является ЭФА.

Основным методом изучения кинетики распада ЭФА явился метод ИК-спектроскопии. Известно [4], что аллофант распадается при нагревании на уретан и соот-

вательно изоцианат. В работах [5, 6] было показано, что в аллофанате отсутствует полоса поглощения, характерная для NH-групп уретана ($3450-3460 \text{ см}^{-1}$) и поглощение NH-групп аллофаната попадает в область 3300 см^{-1} . Исходя из этого и был выбран метод определения степени превращения аллофаната в уретан и свободный изоцианат путем измерения интенсивности полос поглощения NH-групп уретана и аллофаната. Для этой цели готовили растворы прогретого ЭФА в CCl_4 концентрации $2,82 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Предварительно на ИК-спектрометре снимали калибровочные графики ЭФА и этилфенилуретана (ЭФУ). Образцы ЭФА прогревали в запаянных, вакуумированных ($5 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$) ампулах. При снятии кинетики распада ЭФА в среде кислорода ампулы заполняли чистым сухим кислородом (400 мм рт. ст.). Изучали также влияние воды на кинетику распада ЭФА. В этом случае в ампулу вводили

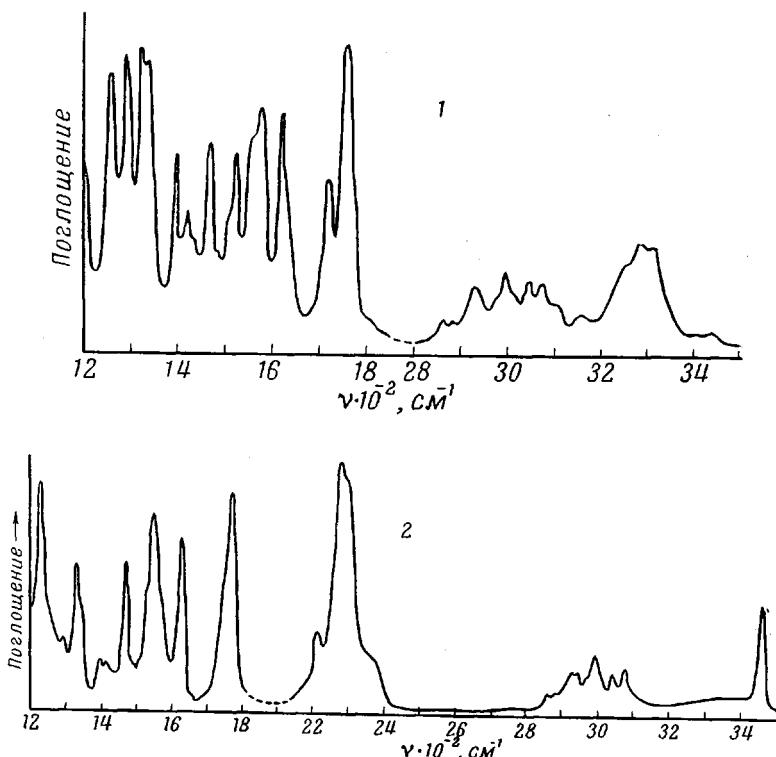


Рис. 1. ИК-спектр исходного ЭФА (1) и прогретого 1 час. при 180° (2)

воду в расчете 2 моля воды на 1 моль ЭФА. Было исследовано влияние на скорость распада аллофаната следующих катализаторов синтеза полиуретанов: диэтилдикарбоната олова (ДЭДО), триэтилендиамина, т. е. 1,4-диаза-2,2,2-бициклооктана (ДАБО) и триэтиламина (ТЭА). Количество вводимых катализаторов 0,15 вес. %. Прогревание запаянных ампул проводили в терmostатированной бане; точность регулирования температуры $\pm 0,5^\circ$. Исследование кинетики диссоциации ЭФА проводили на приборе ИКС-14А с призмой из LiF. Исследуемый раствор помещали в кварцевую кювету толщиной 10 мм с пришлифованной пробкой. Обзорные спектры ЭФА снимали на спектрофотометре UR-10.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования диссоциации ЭФА в вакууме представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, ЭФА начинает заметно распадаться с температуры $130-140^\circ$. Из ИК-спектра ЭФА, прогретого при 180° (рис. 1, спектр 2), видно, что действительно распад аллофаната протекает с образованием уретана и изоцианата (свободные CO-группы — 2270 см^{-1}), в нашем случае ЭФУ и ФИ. Отсутствие в ИК-спектре прогретого ЭФА полос поглощения 1385 и 1780 см^{-1} , однозначно определяющих присутствие димера ФИ [6], а также полос поглощения 1426 и 1720 см^{-1} , характерных для тримера ФИ [6], свидетельствует о том, что даже при таких высоких

температурах (180°) не наблюдается ди- и тримеризации ФИ. Это, по-видимому, обусловлено отсутствием в системе катализаторов. Надо отметить, что из всех вводимых нами катализаторов (ТЭА, ДАБО и ДЭДО) только введение ДАБО приводит к интенсивному образованию тримеров ФИ.

Результаты изучения влияния различных катализаторов, а также кислорода на термическую устойчивость ЭФА приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, наличие кислорода, а также таких катализаторов, как ТЭА и ДЭДО практически не уменьшают термической устойчивости ЭФА. В то же время присутствие катализатора ДАБО значительно увеличивает скорость распада и понижает энергию активации. Как видно из таблицы и рис. 3, а, где представлены кинетические кривые термического разложения ЭФА в присутствии ДАБО, наличие этого катализатора не только увеличивает скорость распада, но и понижает температуру разложения аллофаната до 100° . При этом кинетические кривые термического разложения имеют S-образный характер, что свидетельствует об автокатализическом процессе распада.

Обращает на себя внимание тот факт, что действие катализаторов аминного типа — ТЭА и ДАБО — на процесс термораспада ЭФА проявляется по-разному. Известно [7], что ДАБО обладает гораздо большей активностью по сравнению с другими катализаторами аминного типа и при реакциях образования полиуретанов, что обусловлено, по-видимому, и в случае реакции термораспада ЭФА, отсутствием каких-либо стерических препятствий за счет своеобразной структуры этого катализатора.

Характеристики термической устойчивости ЭФА в присутствии различных катализаторов и кислорода

Условия распада ЭФА	Скорость распада при 140° , %/мин	Степень превращения за 30 мин. при 140° , %	Энергия активации процесса распада, ккал/моль
Вакуум	0,52	8,0	27,2
Кислород	0,48	6,0	27,4
ТЭА	0,50	6,0	27,0
ДЭДО	0,46	10,0	27,6
ДАБО	16,40	100,00	13,4

Из данных рис. 3, а видно, что в случае низких температур при термораспаде ЭФА появляется период индукции, который исчезает с увеличением температуры. По-видимому, период индукции при низких температурах обусловлен медленным накоплением продуктов распада ЭФА (ЭФУ и ФИ) и образованием какого-то переходного комплекса с катализатором ДАБО, который при накоплении его в достаточном количестве сильно ускоряет процесс термораспада ЭФА.

Если это так, то введение в исходную систему (ЭФА + ДАБО) продуктов распада (ЭФУ или ФИ) должно изменить характер термораспада ЭФА. Как видно из рис. 3, б, введение ФИ в количестве 5 и 50 вес.% сдвигает процесс термораспада в сторону его образования, т. е. стабилизирует ЭФА от термической деструкции. С другой стороны, введение в исход-

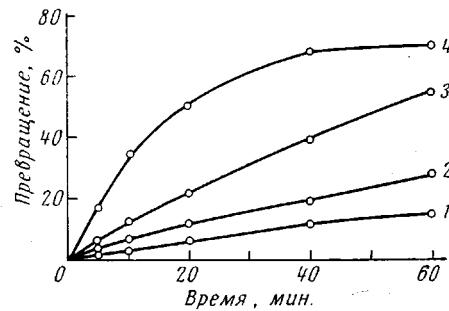


Рис. 2. Кинетические кривые термической диссоциации ЭФА в вакууме: 1 — 130° , 2 — 140° , 3 — 150° , 4 — 160°

ную систему 5 и 50% ЭФУ резко понижает период индукции и значительно (до 100%) увеличивает степень превращения ЭФА в ЭФУ и ФИ.

Таким образом, исходя из экспериментальных данных, можно утверждать, что появление периода индукции и автокатализический характер термического распада ЭФА обусловлен наличием катализатора ДАБО, который, взаимодействуя с образовавшимся в результате распада ЭФУ, образует, по-видимому, переходный комплекс, обладающий своеобразной каталитической активностью. Данное предположение подтверждается также тем, что при введении в аллофанат продуктов его распада (ФИ и ЭФУ)

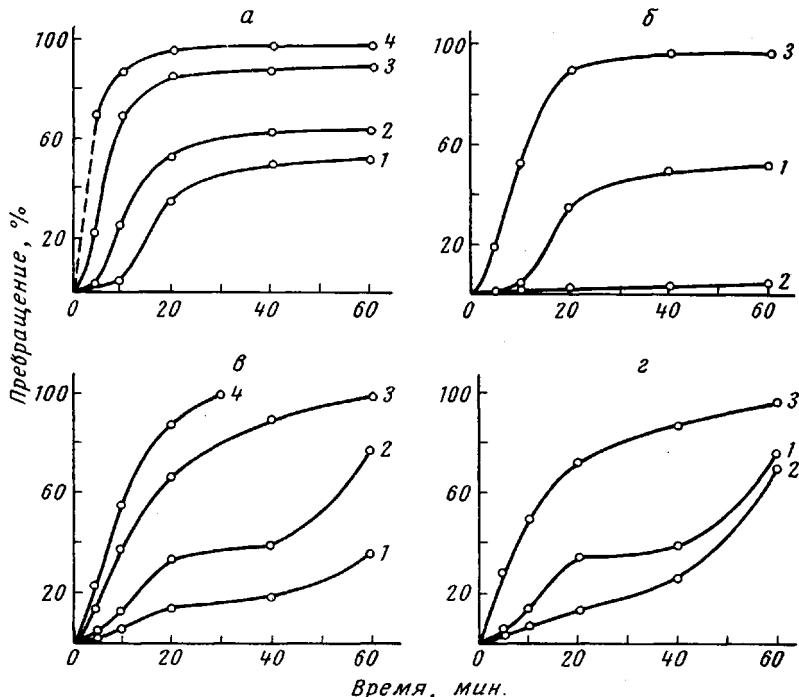


Рис. 3. Кинетические кривые термической диссоциации ЭФА:

a — ЭФА + 0,15% ДАБО: 1 — 100, 2 — 110, 3 — 120, 4 — 140°; *b* — 100°, ЭФА + 0,15% ДАБО: 1 — без других добавок, 2 — 5 и 50% ФИ, 3 — 5 и 50% ЭФУ; *c* — ЭФА + вода: 1 — 130, 2 — 140, 3 — 150, 4 — 160°; *d* — 150°, ЭФА + вода: 1 — без других добавок, 2 — 1%, 3 — 100% анилина

в отсутствие катализатора ДАБО скорость и характер процесса распада ЭФА по сравнению с распадом его без добавок не изменяется.

На рис. 3, *c* представлены кинетические кривые термораспада ЭФА в присутствии влаги. При температурах 130—140°, как видно из этого рисунка, кинетические кривые имеют как бы два участка ускорения распада ЭФА. При увеличении температуры до 150—160° эти перегибы исчезают. Если первый участок — ускорение процесса термораспада ЭФА при 130—140° — обусловлен влиянием влаги (сдвиг процесса распада ЭФА в сторону образования продуктов распада за счет связывания одного из продуктов (фенилизоцианата) водой с образованием амина), то второй, вероятно, вызван разрушением аллофанатной связи большим количеством образующегося амина [8]. Появляющийся участок стабилизации на кинетических кривых термораспада ЭФА при 130—140° вызван, по-видимому, стабилизирующим действием небольших количеств амина. Для подтверждения этого предположения в систему ЭФА + вода вводили различные количества амина (анилин). Как видно из рис. 3, *c*, введение анилина в количестве одного процента приводит к стабилизации термического распада ЭФА в присутствии влаги, а введение 100% анилина сильно ускоряет распад ЭФА.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно утверждать, что высказанное предположение о механизме распада ЭФА в присутствии влаги верно.

Попытка подобрать стабилизаторы, увеличивающие термическую устойчивость аллофаната, не привела к успеху. Изучение влияния катализатора синтеза аллофаната (нафената кобальта) показало, что присутствие этого катализатора не только не увеличивает стабильность, а наоборот, сильно ускоряет процесс термораспада. Так, например, скорость распада ЭФА при 150° в присутствии нафтената кобальта увеличивается более чем в два раза по сравнению со скоростью распада исходного аллофаната в тех же условиях без нафтената Со.

Выводы

1. Исследована кинетика термораспада этилфенилаллофаната и показано, что присутствие кислорода не влияет на его термическую устойчивость.

2. Показано, что из катализаторов используемых при синтезе ценоополиуретанов активирующее действие на распад аллофанатных связей оказывает 1,4-диаза-2,2,2-бициклооктан, в то время как присутствие триэтиламина и диэтилдикаприлата олова не изменяют его термическую устойчивость.

3. Исследовано влияние влаги на процесс диссоциации этилфенилаллофаната и показано, что она ускоряет распад последнего.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
17 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Saunders, Rubber Chem. and Technol., 32, 337, 1959.
2. W. Cooper, R. W. Rearson, S. Darke, Ind. Chem., 36, 481, 1960.
3. J. C. Kogon, J. Amer. Chem. Soc., 26, 3004, 1961.
4. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
5. С. Р. Маск, Appl. Plast., 3, 36, 1960.
6. Л. И. Копусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 125, 1966.
7. A. Farkas, K. G. Flym, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6426, 1960.
8. R. C. Arnold, J. A. Welton, J. Verganc, J. Amer. Rev., 57, 47, 1957.

УДК 541.64:539

О КОНФОРМАЦИИ ЦЕПЕЙ ПОЛИОКТАДЕЦИЛАКРИЛАТА И ПОЛИОКТАДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ОДНООСНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

Т. Х. Пooлак, В. П. Шibaев, Н. А. Платэ

Изучение структуры некоторых ориентированных полимеров с длинными боковыми ответвлениями (полиалкилакрилаты, полиалкилметакрилаты) показало, что кристаллизация этих соединений осуществляется за счет упаковки боковых метиленовых цепей, располагающихся преимущественно нормально по отношению к оси основной цепи в гексагональной решетке [1]. Обнаруженное различие в величине большого периода и энталпии плавления у полимеров акрилового и метакрилового рядов, имеющих одинаковую длину боковых ответвлений, было приписано различному характеру расположения метиленовых цепей, образующих двухслойную (поли-