

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Wolf, H. Meytz, J. Chromatogr., 34, 59, 1968.
2. T. Alfrey, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 23, 533, 1957.
3. Е. Е. Ергожин, Б. А. Мухитдинова, Б. Р. Таусарова, Синтез и исследование полимеров, «Наука», Алма-Ата, 1976, стр. 7.
4. И. В. Савина, Н. А. Федосеева, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., B17, 518, 1975.
5. В. Н. Цеетков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
6. С. Я. Любина, И. А. Стрелина, Ж. С. Согомонянц, С. И. Дмитриева, О. З. Короткина, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, В. М. Ямщикова, Высокомолек. соед., A12, 1560, 1970.

УДК 541(127+64):536.4

ВЛИЯНИЕ ДИБУТИЛДИЛАУРИНАТА ОЛОВА НА КИНЕТИКУ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СПИТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

**Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурин С. М.,
Смирнов Л. П.**

Дибутилдилауринат олова (ДЛО) широко используется при синтезе полиуретанов, поскольку это вещество в значительной степени ускоряет реакцию уретанообразования [1]. Сведения о влиянии катализаторов уретанообразования на деструкцию полиуретанов противоречивы и носят качественный характер [2–6]. Отмечается, что полиуретаны, полученные с применением оловоорганических катализаторов, обладают повышенной чувствительностью к старению, в частности, гидролитическое расщепление уретановых групп катализируется диэтилдикаприлатом олова [3]. Каталитическое действие соединений четырехвалентного олова на процессы деструкции объясняется их комплексообразованием с уретановой группой [7]; однако, по другим данным, эти соединения не оказывают влияния на скорость деструкции полиуретанов [4, 8].

При исследовании термического разложения линейного полиуретана, полученного из 1,4-бутандиола и 2,4-толуилендиизоцианата, было установлено [9], что в присутствии ДЛО изменяется порядок реакции и увеличивается ее скорость, однако энергия активации уменьшается незначительно. В то же время в случае термодеструкции спицых полиэфируретанов было обнаружено, что образцы, синтезированные в присутствии ДЛО при 30°, имеют энергию активации термодеструкции значительно более низкие, чем образцы, полученные при 60° без катализатора. Снижение энергии активации термодеструкции спицых полиэфируретанов может быть объяснено как непосредственным каталитическим влиянием ДЛО на скорость реакции, так и образованием в присутствии ДЛО пространственных структур с напряженными химическими связями.

В настоящей работе приведены результаты изучения кинетики термодеструкции спицых полиэфируретанов, синтезированных при 60° и содержащих различные количества ДЛО, с целью выяснения причин влияния катализатора уретанообразования на термическую стабильность спицых полиэфируретанов.

Исследованные эластомеры были получены на основе сополимера тетрагидрофурана и окси пропилена (ТГФ – ОП), 2,4-толуилендиизоцианата в качестве спицующего агента и триметилолпропана (ТМП) в качестве разветвляющего агента; соотношение групп OH– и NCO– в исходной смеси отвечало стехиометрии [9]. Условия получения и состав исследованных образцов приведены в табл. 1. Образ-

цы 2–5 были получены путем набухания полимера 1 (отверженного без катализатора) в ТГФ, содержащем различные количества растворенного ДЛО, с последующим вакуумированием при 96° до постоянной массы. Образцы 7–9 синтезировали непосредственно в присутствии ДЛО.

Исследование кинетики термического разложения проводили на автоматических электронных вакуумных весах конструкции ОИХФ АН СССР. Начальную массу образцов изменяли в пределах от 60 до 100 мг. Специальными опытами было показано, что изменение навески в указанном интервале не влияет на кинетику реакции. В ходе эксперимента температуру поддерживали постоянной с точностью $\pm 0,5^\circ$, остаточное давление составляло 10^{-1} тор.

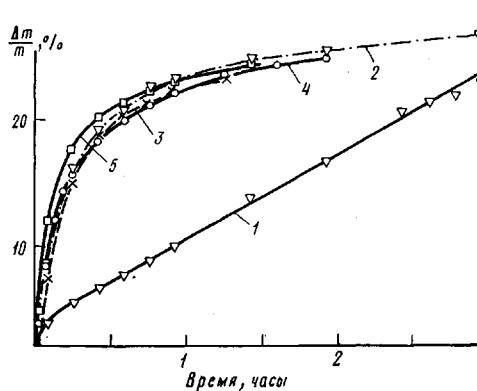


Рис. 1. Кинетические кривые термического разложения образцов 1–5 (цифры у кривых); 253,5°

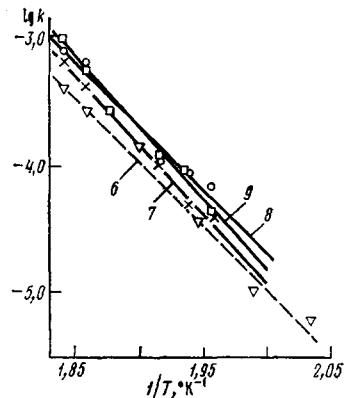


Рис. 2. Температурная зависимость констант скорости термического разложения образцов 6–9 (цифры у кривых)

Типичные кинетические кривые относительного изменения массы образцов при термическом разложении спицых полиэфиуретанов показаны на рис. 1. Начальная стадия разложения образцов 1 и 6, не содержащих ДЛО, характеризуется постоянной скоростью изменения массы. Кинетика термической деструкции образцов, содержащих в своем составе ДЛО, описывается совокупностью нескольких уравнений первого порядка.

Температурная зависимость констант скорости наиболее быстрой стадии разложения, приведенных в табл. 2, подчиняется уравнению Аррениуса:

Таблица 1

Состав, свойства и условия получения изученных полиэфиуретанов

Образец, №	Концентрация ДЛО с·10³, моль/л	$\lg k_0$, [сек⁻¹]	E , ккал/моль	Образец, №	Концентрация ДЛО с·10³, моль/л	$\lg k_0$, [сек⁻¹]	E , ккал/моль
1	—	13,0	39	6	—	14,9	46
2	0,4550	13,0	38	7	0,0028	16,9	50
3	1,1567	12,0	36	8	0,0112	15,7	47
4	1,2958	15,3	43	9	0,0179	17,2	50
5	2,1121	14,2	41				

* Концентрация ТМП 5 вес. % (образцы 1–5) и 3 вес. % (образцы 6–9).

Примечание. Для образцов 1–5 ДЛО вводили при набухании полиуретановых образцов в ТГФ, для 6–9 — при отверждении образцов.

уса (рис. 2). В табл. 1 приведены значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 , определенные в результате обработки опытных данных по методу наименьших квадратов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что энергия активации термического разложения спицых полиэфиуретанов, синтезированных при 60°, не меняется при введении ДЛО. Однако наличие катализатора приводит к увеличению скорости деструкции в 2–4 раза (причем, в изученном

Таблица 2

Константы скорости термического разложения

Образец, №	T, °C	$k \cdot 10^3$, сек ⁻¹	$\Delta m^*/m, \%$	Образец, №	T, °C	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹	$\Delta m/m, \%$
1	224,0	0,08	20	6	218,0	0,06	20
	229,0	0,10	20		230,0	0,10	20
	237,0	0,15	20		241,0	0,35	20
	242,5	0,19	20		253,5	1,40	20
	253,5	0,47	20		265,0	2,70	30
	259,0	1,00	23		270,5	4,15	30
2	268,0	2,20	23	7	238,0	0,40	26
	219,5	0,14	20		243,0	0,50	26
	225,5	0,17	20		250,0	1,10	25
	231,0	0,21	20		265,0	4,20	24
	248,5	1,18	20		270,9	6,60	25
	253,5	1,70	20		282,0	7,82	31
3	259,0	1,90	23	8	238,0	0,71	24
	219,5	0,13	20		243,5	0,90	24
	219,5	0,12	20		249,0	1,12	27
	232,0	0,27	20		249,5	1,10	27
	248,5	0,76	25		265,0	6,61	30
	253,5	1,36	20		270,0	8,32	24
4	259,0	2,04	25	9	238,0	0,43	25
	219,5	0,09	20		243,5	1,01	16
	225,0	0,28	20		243,5	0,92	24
	242,5	0,69	20		249,0	1,21	25
	253,0	1,92	22		260,0	2,92	24
	259,0	2,52	23		265,0	5,81	23
5	219,0	0,08	20		270,5	10,2	21
	225,0	0,22	20				
	232,0	0,23	20				
	248,5	1,22	20				
	254,0	3,66	22				
	259,5	2,50	23				

* Изменение массы образца на данной стадии.

интервале это увеличение не зависит от концентрации ДЛО, табл. 2) и к повышению порядка реакции с нулевого до первого.

Таким образом, в случае синтеза спицых полиэфируретанов при 60° наличие ДЛО не приводит к образованию напряженных химических связей. Низкие значения энергии активации термической деструкции спицых полиэфируретанов, полученных в присутствии ДЛО при 30° [9], по-видимому, связаны с тем, что в этих условиях скорость изменения конформации молекул олигомера существенно меньше, чем скорость их присоединения к сетке; отличие конформации макромолекулы от равновесной приводит к появлению внутренних напряжений в сетчатых полимерах, способных понизить величину энергетического барьера разрыва химической связи. Повышение температуры синтеза спицых полиэфируретанов в присутствии ДЛО до 60°, по-видимому, в большей степени увеличивает скорость изменения конформации молекул олигомера, чем скорость их присоединения к сетке. Последнее предположение весьма вероятно, поскольку энергия активации уретанообразования в присутствии ДЛО невелика [10].

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
2. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 8, 1139, 1966.
3. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1966, № 11, 46.
4. J. H. Saunders, Rubber Chem. and Technol., 33, 1293, 1960.
5. В. П. Кузнецов, К. В. Запущная, С. И. Омельченко, Л. А. Бакало, А. П. Соболева, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1976, вып. 18, стр. 3.
6. К. В. Запущная, В. П. Кузнецов, Э. А. Трушина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1976, вып. 19, стр. 38.
7. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, А. Л. Сиротинская, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971, вып. 8, стр. 68.
8. A. Negishi, Kobunshi Ronbunshu, 32, 27, 1975, РЖХим, 1975, 14C189.
9. Н. Н. Волкова, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, Л. П. Смирнов, Высокомолек. соед., А20, 199, 1978.
10. О. В. Нестеров, Кандидатская диссертация, Москва, 1966.

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ КАУЧУКА ДССК

Служкин А. Д., Служкин С. А.

Усиление каучуков техническим углеродом имеет большое значение для производства резиновых изделий. Введение углерода в каучук коренным образом изменяет свойства вулканизатов—резко возрастают разрушающее напряжение, сопротивление раздиру, износостойкость и другие показатели. Характеристика технического углерода и существующие представления об усилении им каучуков освещены в работах [1, 2]. Однако до настоящего времени единой теории усиления каучуков углеродом нет.

В данной статье сообщаются результаты исследования влияния технического углерода марок ПМ-50 и ПМ-100 на разрушающее напряжение σ_p вулканизатов бутадиен-стирольного каучука (ДССК).

Объектом исследования взят бутадиен-стирольный каучук ДССК-22, полученный методом анионной полимеризации в растворе в присутствии литийорганического инициатора. Каучук содержит 22% связавшего стирола и имеет строго линейное строение цепей и узкое молекулярно-массовое распределение. По данным ИК-спектроскопии он содержит по 45% звеньев бутадиена *цикло-1,4-* и *транс-1,4*-конфигурации и 10% звеньев 1,2-присоединения. Молекулярная масса, определенная осмометрически, равна 190 000.

Для изучения взятые серийные типы технического углерода ПМ-50 и ПМ-100 с удельной геометрической поверхностью ~ 50 и $100 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Смеси приготавливали на лабораторных вальцах размером $160 \times 320 \text{ мм}$ при температуре $60 \pm 5^\circ$ в течение 30–35 мин. по рецепту (в вес. ч.): каучук – 100; сера – 2; сантокюр – 0,7; окись цинка – 5; неозон Д – 1; технический углерод – 0, 20, 40, 50, 70.

Резиновые смеси вулканизовали в виде пленок толщиной 0,10–0,15 мм при температуре $143 \pm 1^\circ$ в течение 30 мин.

Прочностные характеристики линейных и спицовых полимеров наиболее полно могут быть обоснованы теоретическими представлениями, развитыми в [3, 4]. Зависимость σ_p вулканизатов от скорости растяжения v и температуры T описывается уравнением для спицовых полимеров [3]

$$\sigma_p = Kv^n e^{U/RT}, \quad (1)$$

где σ_p – разрушающее напряжение, kГ/см^2 ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{кал}/\text{г·град}$; T – абсолютная температура, $^\circ\text{К}$; K , n , U – параметры уравнения, имеющие определенный физический смысл; v – скорость растяжения образца, $\text{мм}/\text{мин}$.

В пологарифмических координатах зависимость σ_p от обратной температуры имеет линейный характер

$$\ln \sigma_p = \ln (Kv^n) + \frac{U}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$