

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 839988, 1962; Chem Abstrs, 57, 11237, 1962.
2. В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, Успехи химии, 38, 1504, 1969.
3. G. Testi, B. J. A. Otto, F. G. Sherif, L. F. Audrieth, J. Amer. Chem. Soc., 82, 528, 1960.
4. G. Testi, I. A. Matuszko, R. Zimmer-Galler, Chem. Ind., 46, 1916, 1964.
5. A. Lapidot, M. Halmann, J. Chem. Soc., 1958, 1713.
6. C. E. Carraher, D. Burger, Angew. Makromolek., 46, 73, 1975.
7. D. Dell, B. W. Fitzsimmons, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1966, 4070.

УДК 541.64:536.4

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СПИТЫХ ПОЛИДИЕНМОЧЕВИНУРЕТАНОВ

Дашевский Л. И., Кавун С. М., Лыкин А. С.

Известно, что верхний температурный предел работоспособности полиуретанов невысок и обычно не превышает 100—120° [1, 2]. При повышенных температурах, кроме понижения эксплуатационных свойств вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия, наблюдается ощущаемая деструкция пространственной сетки полиуретанов, быстро приводящая к выходу изделий из строя. Обычно это связывают с диссоциацией сеткообразующих связей, в первую очередь биуретовых и аллофанатных [3].

В случае спицтых полидиенмочевинуретанов (ПДМУ) также установлено протекание деструктивных процессов с заметной скоростью при повышенных температурах [4, 5]. Ранее [5] были изучены некоторые основные закономерности термодеструкции спицтых ПДМУ методом химической релаксации напряжений. В частности, было установлено параллельное протекание процессов деструкции и спшивания в условиях термических воздействий, при этом суммарная кинетика процесса хорошо описывалась зависимостью, выведенной в предположении о неспособности к разрыву узлов, образующихся в результате вторичного спшивания. Такая кинетика не объясняется известной схемой деструкции спицтых полимочевинуретанов [1], согласно которой релаксация напряжений в таких системах обусловлена обратимой диссоциацией аллофанатных и биуретовых структур.

Настоящая работа представляет собой попытку установления механизма термической и термоокислительной деструкции ПДМУ и влияния на ее протекание некоторых химических добавок.

В качестве объектов исследования были использованы модельные системы, представляющие собой спицтые ПДМУ с расчетной молекулярной массой 3080, синтезированные из олигодиендиола радикальной полимеризацией в две стадии с образованием макродиизоцианата в результате реакции олигодиендиола с 2,4-толуилидендиизоцианатом и последующим спшиванием его в трехмерную пространственную сетку ароматическим диамином — бис-(4-амино-3-хлорфенил)метаном. В процессе синтеза соотношение реагирующих групп выбрано равным $\text{NCO} : \text{OH} = 2 : 1$ и $\text{NH}_2 : \text{NCO} = 0,8 : 1$, что в заданных условиях синтеза позволяло получить спицтые ПДМУ с максимальной густотой пространственной сетки и с минимальным содержанием неспицтого материала [6]. Отверждение проводили в воздушном термостате при температуре 120° в течение 5 час.

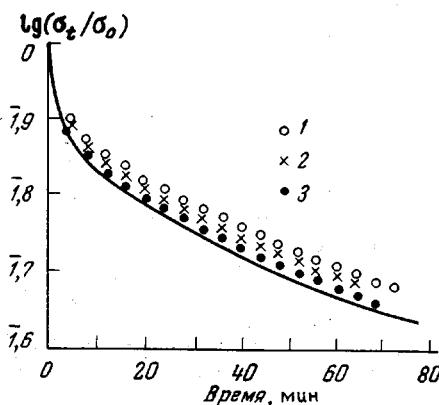
Образцы спицтых ПДМУ в виде пленок толщиной 0,3 мм тщательно экстрагировали бензолом при 20°. Химические добавки в виде очищенных перекристаллизацией технических продуктов вводили в количестве 1 вес.% полимера набуханием образцов в соответствующих растворах с последующей сушкой до полного удаления растворителя.

Скорость термо- и термоокислительной деструкции пространственной сетки ПДМУ оценивали по величине константы скорости химической релаксации напряжений, определенной из начальных участков кинетических кривых [5]. Эксперимент проводили на релаксометре конструкции НИИШП [7] при постоянной деформации одноосного растяжения 50% и 130°.

Масс-спектры газообразных продуктов деструкции ПДМУ регистрировали на приборе ИПДО-2А в динамическом режиме изменения температуры. Скорость подъема температуры составляла ~ 5 град/мин. Перед регистрацией масс-спектров образцы вакуумировали при комнатной температуре в измерительной ячейке до полной десорбции растворенного воздуха. Разряжение в приборе при этом составляло 10^{-7} — 10^{-8} тор.

Ранее было установлено [5], что термическая релаксация напряжений в исследуемых системах обусловлена деструкцией биуретовых и аллофанатных узлов пространственной сетки, однако механизм процесса представлялся неясным. В литературе имеются указания [8] на способность аллофанатных и биуретовых группировок к обратимой диссоциации с об-

Рис. 1. Кинетика релаксации напряжений в ПДМУ в вакууме 10^{-3} тор при 130° образцов с добавкой дифенилмочевины (1), бис-(4-аминофенил)метана (2), бис-(4-амино-3-хлорфенил)метана (3); сплошная кривая — образец без добавок



разованием изоцианата и уретана или мочевины соответственно, однако такой механизм деструкции установлен для соответствующих низкомолекулярных соединений в среде полярных растворителей. Поэтому перенесение известной схемы на реакции группировок, входящих в состав полимера и находящихся в неполярной углеводородной матрице, не может быть вполне строгим. Для проверки этого механизма деструкции в образцы ПДМУ были введены добавки бис-(4-амино-3-хлорфенил)метана, бис-(4-аминофенил)метана и дифенилмочевины. Изоцианатные группы, которые могли появиться в полимере в результате диссоциации аллофанатных и биуретовых структур, должны вступать в реакцию с низкомолекулярными добавками, в результате чего разорванные полимерные цепи не могли бы участвовать во вторичном сшивании, что проявилось бы в спрямлении кривой химической релаксации напряжений и увеличении константы скорости процесса. Как видно из рис. 1 и таблицы, практически этого не наблюдается.

В работе [9] высказывали соображения о возможности радикального механизма термодеструкции полиуретанов. Только допущение такого механизма позволило авторам объяснить образование выделенных продуктов деструкции, в том числе окиси углерода. С целью проверки применимости представлений о радикальном механизме деструкции ПДМУ в условиях повышенных температур мы исследовали газообразные продукты, выделяемые на начальных стадиях термодеструкции.

На рис. 2 можно видеть, что из образца ПДМУ при 140—150° наблюдается выделение окиси углерода, в то время как из взятого в качестве эталонного образца полидиенуретана, содержащего исключительно уретановые группы, выделение CO в аналогичных условиях не обнаружено*.

* Выделение с постоянной интенсивностью продуктов с $m/e=28$ из этого образца обусловлено остаточным содержанием азота воздуха.

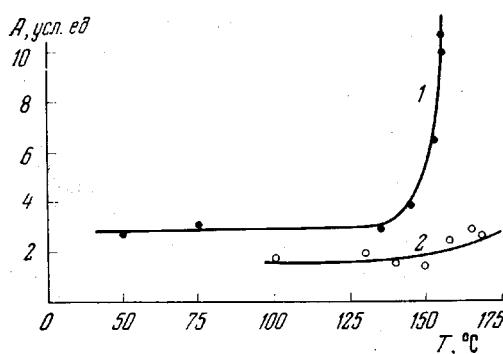


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности выделения A продуктов с $m/e=28$ от температуры: 1 – ПДМУ, 2 – полидиенуретан

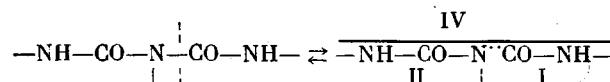
ции (таблица). Введение классических стабилизаторов (2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), N-изопропил-N'-фенил-p-фенилендиамин, дигутилдитиокарбамат никеля) в образцы ПДМУ при химической релаксации напряжений в вакууме не влияет на кинетику процесса, а в условиях термоокисления при проведении эксперимента в воздушной среде – замедляет деструкцию, понижая значение константы химической релаксации напряжений до ее величины в вакууме.

Влияние химических добавок на константу скорости химической релаксации напряжений в ПДМУ на воздухе и в вакууме при 130°

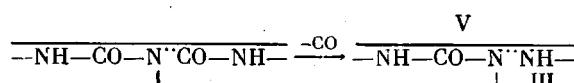
Добавка	Константа скорости релаксации $k \cdot 10^3$, мин^{-1}	
	вакуум	воздух
Бис-(4-амино-3-хлорфенил) метан	8,1	13,8
Бис-(4-аминофенил) метан	7,9	14,4
Дифенилмочевина	7,5	12,2
2,2-Метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол)	7,3	-
N-Изопропил-N'-фенил-p-фенилендиамин	8,7	8,8
Дигутилдитиокарбамат никеля	8,9	8,2
	8,1	7,9

Эти данные позволяют заключить, что продукты термораспада биуретовых и аллофанатных групп инициируют термоокислительную деструкцию полидиеновых цепей на воздухе, а вводимые добавки стабилизаторов понижают скорость деструкции, уменьшая длину окислительных цепей.

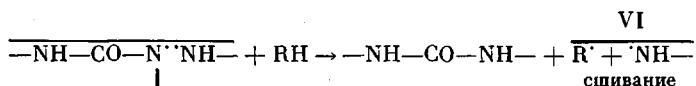
На основании изложенного можно представить следующую схему процессов термической и термоокислительной деструкции исследованных эластомеров. Первой стадией процесса является термический распад биуретовых и аллофанатных связей по радикальному механизму.



Образующийся радикал I способен отщеплять молекулу CO и превращаться в радикал III



Радикальные пары IV и V стабилизируются в реакции с углеводородом полидиена (RH), по-видимому, по следующей схеме:



с образованием стабильных спивок. На воздухе радикальные пары типа VI с определенной вероятностью реагируют с растворенным в системе кислородом, что приводит к развитию термоокисления, которое может тормозиться введением стабилизаторов.

В вакууме, как следует из таблицы, стабилизаторы не влияют на скорость релаксации, что в рамках предложенной схемы деструкции свидетельствует об отсутствии реакции стабилизаторов с радикальными парами и согласуется с литературными данными [11] о способности классических антиоксидантов тормозить деструкцию с обрывом цепей лишь на кислород-центрированных радикалах. Отсутствие влияния добавок аминов и мочевин на кинетику химической релаксации напряжений в вакууме свидетельствует также о том, что радикальный механизм термических превращений в исследуемых резинах имеет доминирующий характер и другой возможный путь их деструкции, который должен ускоряться введением аминов, в исследуемых условиях несуществен.

Таким образом, установлено, что в ПДМУ при воздействии повышенных температур деструкция протекает по радикальному механизму. Термоокисление инициируется продуктами термораспада биуретовых и аллофанатных групп и может быть ингибирано известными стабилизаторами.

Авторы благодарны В. В. Седову за помощь в получении экспериментальных данных и обсуждении результатов работы.

Научно-исследовательский
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию
2 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Апухтина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1970, вып. 7, стр. 137.
2. Н. П. Апухтина, Э. Н. Сотникова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 661, 1974.
3. В. Г. Гольдер, В. Ш. Пастернак, И. М. Тункель, А. С. Лыкин, Л. С. Кофман, Промышленность СН, 1973, № 11, 10.
4. И. М. Тункель, Кандидатская диссертация, Москва, НИИШП, 1975.
5. Л. И. Дашевский, С. М. Кавун, А. С. Лыкин, Высокомолек. соед., A18, 2758, 1976.
6. Е. Г. Анисимова, З. Н. Котова, И. М. Тункель, Л. А. Галата, Каучук и резина, 1972, № 9, 7.
7. А. М. Снисаренко, З. Н. Тарасова, Каучук и резина, 1962, № 2, 37.
8. I. C. Kogon, J. Organ. Chem., 23, 1594, 1958.
9. В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A10, 599, 1968.
10. Ф. Файгль, Капельный анализ органических веществ, Госхимиздат, 1962, стр. 437.
11. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», 1972, стр. 84.

УДК 541.64:542.3

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ОБЪЕМА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Цыганков С. А., Гольдман А. Я.

Процесс изготовления композиционных материалов с применением полимеров сетчатого строения сопровождается образованием в них усадочных напряжений, которые необходимо учитывать при изучении дальнейшего поведения конструкций из этих материалов под действием различного рода