

в сумме также вносят существенный вклад (34%). Поэтому при прогнозировании работоспособности материалов и изделий, особенно в режиме динамических деформаций, где физические процессы определяют долговечность материалов и изделий [2], учет только химических процессов релаксации будет приводить к большим ошибкам. Вклады у всех исследованных эластомеров зависели лишь от состава (содержания наполнителя, типа вулканизационной сетки и т. п.) и не зависели от температуры.

Из наших данных для этого же эластомера (рис. 2) виден ход длительной релаксации напряжения (до 70 сут) и доля участия каждого из отдельных релаксационных процессов в спаде напряжения.

Таким образом, вклады отдельных процессов релаксации не зависят от температуры, но определяются структурой и типом эластомера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 288.
2. Акопян Л. А., Овручская Н. А., Гронская Э. В., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 512.

Ленинградский филиал
научно-исследовательского
института резиновой промышленности
Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
11.VI.1985

УДК 541.64 : 542.952

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЭФИРУТАНОВ

Головко Л. И., Румянцев Л. Ю.

При образовании сетчатых полимеров из реакционноспособных олигомерных систем в присутствии наполнителей адсорбция исходных олигомеров и растущих полимерных молекул на поверхности ведет к изменению процесса отверждения [1]. Используя наполнители различной природы, можно установить взаимосвязь между характером адсорбционного взаимодействия и кинетикой процесса образования композиционных полимерных материалов.

В представленной работе изложены результаты исследования процесса образования сетчатого полиэфируретана (ПУ) из реакционноспособной олигомерной системы в присутствии оксида цинка марки БЦ-0 (ГОСТ 202-76) и диоксида титана марки Р-1 (ГОСТ 9808-84) в интервале температур 298–338 К. В качестве полимерной матрицы использовали бифункциональный сложный алициклический олигоэфир (кислотное число 5 мг КОН/г, содержание влаги 0,01%, ОН-групп 2%, $M=1500$) в сочетании с биуретовым производным гексаметилендиизоцианата (содержание NCO-групп 14%, $M=826$) при соотношении NCO:ОН=1,3. Наполнители с удельной поверхностью 6–7 м²/г и содержанием влаги 0,05% диспергировали в растворе олигоэфира в бутилацетате (содержание влаги 0,01%); концентрация олигомеров в реакционной смеси 80%.

Кинетику процесса контролировали по расходу изоцианатных групп объемным химическим анализом, константы скорости реакции рассчитывали согласно [2]. О взаимодействии полимерной матрицы и олигоэфира с наполнителями судили по ИК-спектрам наполнителей, отмытых от оли-

гоэфиров или реакционной смеси на различных стадиях превращения после прерывания реакции амином. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИР-20 в таблетках из КВг.

Как видно из рис. 1 (кривая 1), на ИК-спектре оксида цинка, отобранного из суспензии олигоэфир — оксид цинка, появляются сильные полосы поглощения с максимумами при 1390 и 1520 см^{-1} , которые относят к валентным колебаниям карбонила в карбоксилат-ионе [3]. Его образование является результатом взаимодействия карбоксильных групп сложного олигоэфира с оксидом цинка, что подтверждается снижением на 30–40% кислотного числа суспензии по сравнению с исходным значением. Их

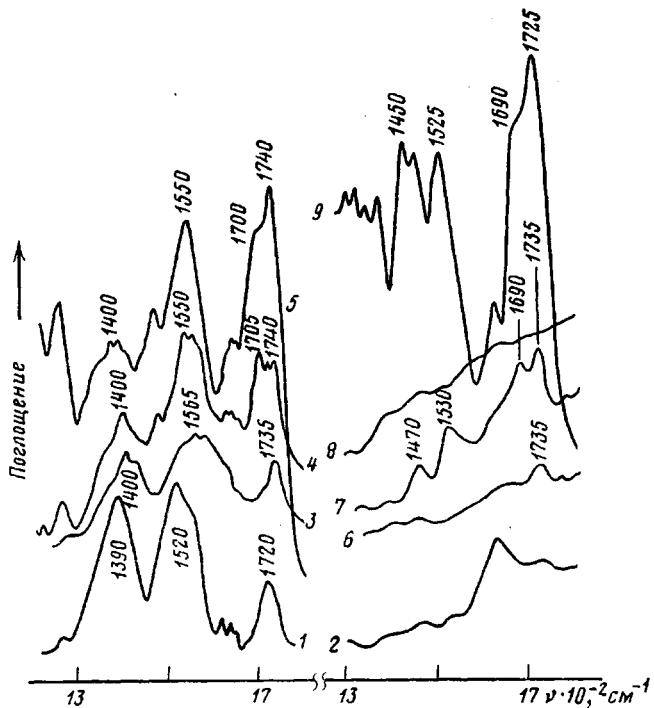


Рис. 1. ИК-спектры оксида цинка (1, 3, 5, 8), диоксида титана (2, 6, 7), отобранных из суспензии сложный олигоэфир — наполнитель (1, 2), простой олигоэфир — наполнитель (8) и реакционная смесь — наполнитель (3–7) и отверженного ПУ, наполненного оксидом цинка; конверсия NCO-групп 17 (3), 44 (4), 88 (5), 7 (6) и 52% (7)

химическое взаимодействие подтверждается также присутствием в спектре отмытого наполнителя полосы 1720 см^{-1} , относящейся к карбонилу сложноэфирной группы олигоэфира. ИК-спектр диоксида титана, взятого из суспензии, не содержит каких-либо полос, характерных для исходного олигоэфира (рис. 1, кривая 2). Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия его с диоксидом титана.

Характер ИК-спектров оксида цинка, отобранного из реакционной массы на различных глубинах превращения NCO-групп (рис. 1, кривые 3–5), в области 1300 – 1600 см^{-1} аналогичен спектру отмытого наполнителя, взятого из суспензии в олигоэфире, что свидетельствует о наличии солей цинка в отверждаемом ПУ. Интенсивность и положение полос в области 1700 – 1740 см^{-1} по мере протекания реакции меняются, появляется плечо в области 1700 см^{-1} , растет интенсивность полосы 1550 см^{-1} . Указанные изменения связаны с присутствием уретановых и мочевинных групп на поверхности наполнителя. Характер спектров по мере протекания реакции постепенно приближается к спектру отверженного ПУ (рис. 1, кривая 9).

Спектры диоксида титана, отобранного из реакционной смеси на начальных стадиях реакции (рис. 1, кривая 6), аналогичны спектрам TiO_2 , отобранного из суспензии в олигоэфире. При увеличении конверсии NCO-групп ($>10\%$) на спектрах появляются полосы в области 1690—1740 cm^{-1} , интенсивность которых возрастает с увеличением глубины превращения. Это свидетельствует об образовании ПУ, химически связанного с поверхностью диоксида титана. По-видимому, в этом случае

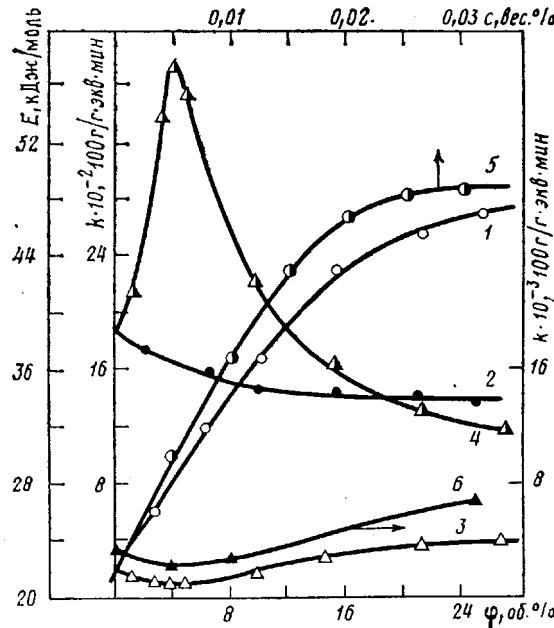


Рис. 2. Зависимость константы скорости (1, 3, 5, 6) и энергии активации (2, 4) от концентрации оксида цинка (1, 2, 6), диоксида титана (3, 4) и дистеарата дигидроцистеина (5) в композициях сложный олигоэфир — полизоцианат (1—5) и простой олигоэфир — полизоцианат (6) при 298 К

происходит «вытеснение» молекул олигоэфира с поверхности TiO_2 более полярными «растущими» уретановыми молекулами, которые непосредственно связываются с наполнителем за счет взаимодействия NCO-групп с гидроксильным покровом поверхности.

Проведенные спектральные исследования показывают, что в присутствии обоих наполнителей образование полимера протекает с их участием. Причем, в случае как ZnO , так и TiO_2 образующийся ПУ химически связан с твердой поверхностью. Однако при использовании оксида цинка эта связь осуществляется преимущественно через олигоэфир, а при использовании диоксида титана непосредственно за счет взаимодействия NCO-групп реакционной смеси с поверхностью наполнителя.

Различное адсорбционное взаимодействие реакционной системы с наполнителями, как видно из рис. 2, оказывает влияние на кинетику процесса формирования ПУ. В общем случае введение наполнителей ускоряет реакцию, особенно при высоких степенях наполнения φ . Характер и степень ускорения в зависимости от природы наполнителя существенно различаются. Увеличение содержания оксида цинка приводит к монотонному росту константы скорости k во всем интервале концентраций наполнителя. По сравнению с ненаполненной композицией скорость реакции возрастает на порядок (рис. 2, кривая 1), при этом энергия активации E снижается (рис. 2, кривая 2). Характер зависимости k от φ типичен для катализитического процесса, что хорошо видно из сравнения кривых 1 и 5

(кривая 5 соответствует зависимости k от концентрации дистеарата дибутилолова — катализатора уретанообразования). В присутствии оксида цинка катализитический эффект обусловлен наличием в системе цинковых солей, являющихся, как известно [4], катализаторами реакции полиприсоединения. При замене сложного олигоэфира на простой олигоэфир (олигооксипропиленгликоль) катализитический эффект при образовании ПУ не проявляется (рис. 2, кривая 6); на ИК-спектре ZnO, отобранного из суспензии в простом олигоэфире, не обнаруживаются полосы, присущие карбоксилат-иону (рис. 1, кривая 8). Поэтому можно утверждать, что катализитическое действие на процесс формирования ПУ оказывают цинковые соли, а не сам оксид цинка, что хорошо согласуется с данными работы [5].

Введение максимальной концентрации диоксида титана повышает скорость процесса всего в 2 раза. С увеличением φ рост k связан со слабым катализом мочевинных групп, которые образуются при взаимодействии изоцианатного компонента с гидроксильным покровом поверхности диоксида титана [6]. Зависимость k и E от φ имеет экстремальный характер с минимумом в области 4 об.% TiO₂ (рис. 2, кривые 3 и 4). При таком содержании наполнителей по мере образования ПУ из высококонцентрированных растворов на поверхности наполнителя адсорбируются толстые слои, состоящие из ассоциированных молекул. Это приводит к возрастанию вязкости композиции, снижению подвижности реагирующих молекул и соответственно скорости реакции, при этом катализитическое влияние мочевинных групп еще не проявляется. Установленное неоднозначное влияние степени наполнения диоксидом титана на кинетику формирования сетчатого ПУ должно реализоваться и в присутствии оксида цинка, однако это влияние маскируется более сильным катализом образующихся цинковых солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
2. Липатова Т. Э. Катализическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наук. думка, 1974. 208 с.
3. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
4. Саундерс Дж. Х., Фриш К. Р. Химия полиуретанов/Пер. с англ. под ред. Энелиса С. Г. М.: Химия, 1968. 470 с.
5. Благонравова А. А., Левкович Г. А., Пронина И. А. В кн.: Междунар. симп. по макромолек. химии. М., 1960, с. 255.
6. Липатова Т. Э. В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, с. 130.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
11.VI.1985

УДК 541.64 : 536.7

ВЛИЯНИЕ ЭНТАЛЬПИЙНЫХ И ЭНТРОПИЙНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ ПАРАМЕТРА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Барашков О. К., Барштейн Р. С.

В связи с повышением уровня требований, предъявляемых к ПВХ-композициям, происходит расширение ассортимента пластификаторов.

Необходимое условие применения данного вещества в качестве пластификатора — его совместимость с полимером [1]. Термодинамической величиной, характеризующей взаимодействие пластификатора с полиме-