

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ИЗОЦИАНАТОВ

*Д.А. Козулин, аспирант, С.В. Фомин, доцент, Г.А. Хлебов, профессор
кафедра Химии и технологии переработки эластомеров
Вятский государственный университет
e-mail: gibsonst@mail.ru*

В работе рассмотрен процесс массопереноса толуилنديизоцианата (ТДИ), являющегося компонентом клеев на основе полиуретана, в дивинилстирольный термоэластопласт, а также механизм действия ТДИ при формировании адгезионного контакта.

Ключевые слова: Массоперенос, изоцианат, дивинилстирольный термоэластопласт, кинетика химической реакции, ИК-спектроскопия.

Клеящие материалы играют очень важную роль в народном хозяйстве. С помощью клеев удается надежно склеивать самые различные материалы, причем в ряде случаев склеивание является единственным способом их надежного соединения [1]. При этом широкое применение находят адгезивы, отверждаемые посредством химической реакции [2]. В обувной промышленности наиболее распространены полиуретановые клеи, отверждаемые путем введения изоцианатов. Полученные при этом адгезионные соединения высокопрочны, стойки к нагреванию, действию растворителей и масел [3, 4].

Высокую адгезионную способность полиуретановых клеев, отверждаемых изоцианатами, справедливо связывают с образованием сетки химических связей между адгезивом и субстратом. Однако протекание подобной химической реакции, несомненно, должно осуществляться только в условиях, когда концентрация реагента (в данном случае – изоцианата) на границе раздела между адгезивом и субстратом достаточно велика. Следовательно, при интерпретации результатов исследований следует учитывать роль диффузионных процессов. Значительное влияние массопереноса на формирование полимерных композиционных материалов на сегодняшний день не вызывает сомнений и подтверждена многочисленными исследованиями как отечественных, так и зарубежных авторов [5–10].

С учетом приведенных рассуждений, логично предположить, что, являясь компонентом адгезива, изоцианат способен проявлять диффузионную активность и диффундировать из клеевой пленки к границе раздела и в объем субстрата (в случае подошвы обуви – бутадиев-стирольного термоэластопласта). При этом диффузия

изоцианата, благодаря его высокой химической активности, может сопровождаться протеканием химической реакции как с полиуретаном – основой клея, так и с полимером субстрата – термоэластопластом.

В настоящей работе рассматривается влияние диффузии и реакционной способности изоцианатов на свойства адгезионных соединений. Для решения поставленных в исследовании задач в качестве химически активного соединения использовался технический продукт ТН-720 на основе смеси 2,4- и 2,6-толуиленидиизоцианатов, а в роли субстрата – дивинилстирольный термоэластопласт ДСТ-30Р.

В данной работе были проведены экспериментальные исследования по следующим направлениям:

1. Изучение диффузии изоцианата, оценка коэффициента диффузии и влияние температуры на данный процесс методом ИК-Фурье-спектроскопии;

2. Оценка кинетики химической реакции изоцианата с бутадиев-стирольным термоэластопластом по данным термического анализа.

Моделирование процесса массопереноса осуществляли на субстрате, составленном из дублированных пленок, что позволило определить после расслоения пленок градиент концентрации вещества, которое продиффундировало из адгезива в объем материала.

Подобный метод, названный авторами «методом пачек», был предложен коллективом под руководством профессора Потапова Е.Э. (МИТХТ им. М.В. Ломоносова). Ими проведены исследования диффузии низкомолекулярных компонентов резиновых смесей в процессе вулканизации [11–13].

Исследования процесса диффузии проводили при температурах 20 и 100 °С, варьируя время эксперимента. После выдержки в течение заданного времени пленки

расслаивали и снимали ИК-спектры на приборе Infracum-FT801 для каждой из пленок.

На основании полученных результатов были рассчитаны относительные площади пиков с частотой колебаний 2270 см^{-1} , соответствующей изоцианатной группе, и 1492 см^{-1} , соответствующей группе $-\text{NH}-$. В ИК-спектрах продуктов взаимодействия были также обнаружены полосы поглощения при 1207 см^{-1} ($-\text{CN}$). Вероятно, образуются и циклические структуры лактамов, о чем свидетельствуют полосы при 3435 см^{-1} ($-\text{CONHR}$ в лактамах). Анализ ненасыщенности по поглощению при 3024 см^{-1} ($=\text{CH}-$) позволяет предположить, что реакция протекает за счет взаимодействия с двойными связями в 1,2-положении (рис. 1).

Для сопоставления относительной площади пиков с частотами колебаний 2270 см^{-1} и 1492 см^{-1} выполнялось построение калибровочного графика в осях относительная концентрация (г изоцианата/г пленки) – относительная площадь пиков.

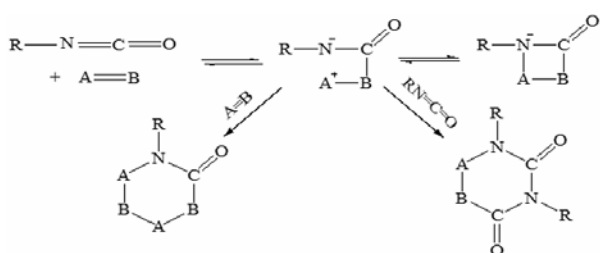


Рис. 1. 1,2-Циклоприсоединение изоцианатов по кратным связям.

По полученным данным были построены графические концентрационные профили, представленные на рис. 2, 3.

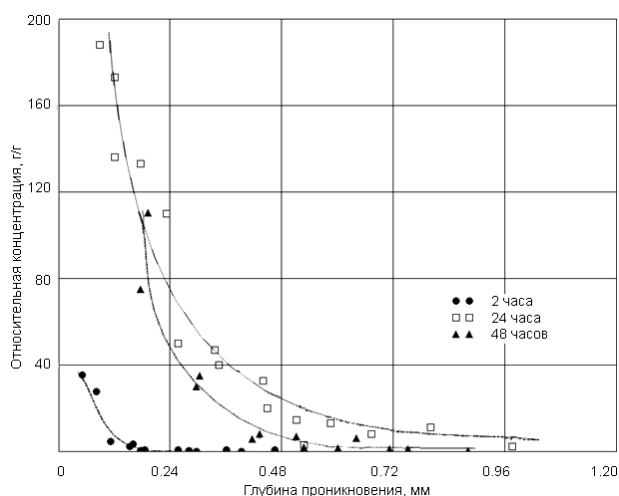


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации от глубины проникновения (время контакта 2, 24, 48 часов, температура $20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

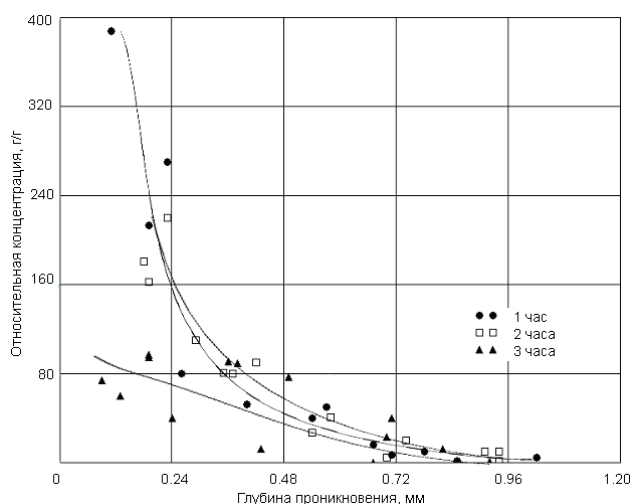


Рис. 3. Зависимость относительной концентрации от глубины проникновения (время контакта 1, 2, 3 часа, температура $100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Из полученных концентрационных профилей находили градиент концентрации (первую производную концентрации от глубины проникновения) dc/dx , являющийся тангенсом угла наклона касательной к кривой концентрационного профиля. Далее определяли зависимости «градиент концентрации dc/dx – глубина проникновения» и выводили уравнения для каждой кривой. Результаты представлены на рис. 4.

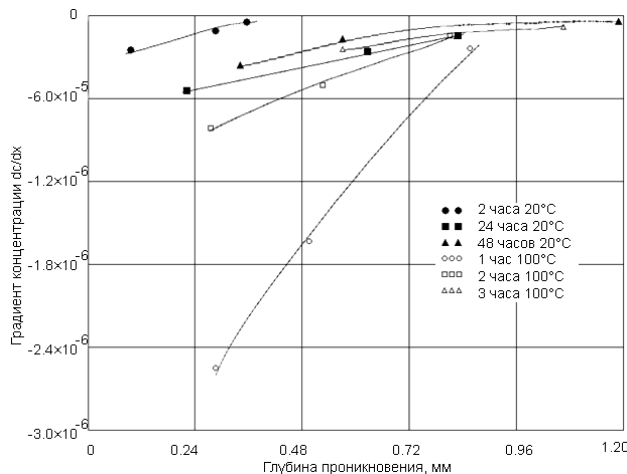


Рис. 4. Зависимость градиента концентрации от глубины проникновения.

По концентрационным профилям были найдены градиенты концентрации dc/dx для глубины проникновения $5 \times 10^{-4}\text{ м}$ и выведены уравнения для полученной кривой «относительная концентрация – время контакта». Производная от данного уравнения является первой производной концентрации по времени dc/dt .

По полученным из графиков значениям определяли зависимость первой производной

по времени dc/dt от второй производной по концентрации d^2c/dx^2 для образцов, испытанных при температуре 20 °С и 100 °С (рис. 5).

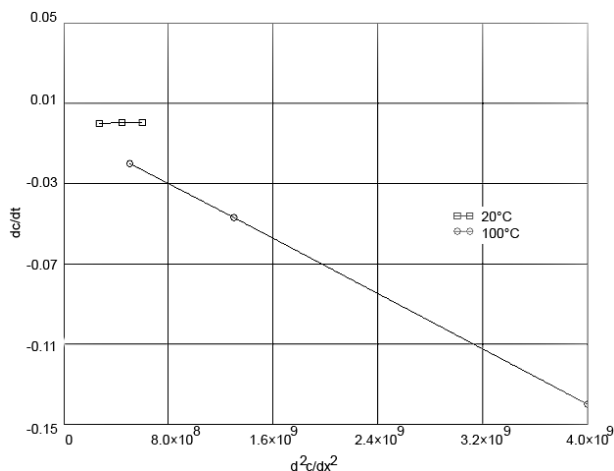


Рис. 5. Зависимость первой производной по времени dc/dt от второй производной по концентрации d^2c/dx^2 для образцов, испытанных при температуре 20 °С и 100 °С.

С помощью зависимости на рис. 4 был найден коэффициент диффузии при температуре 20 °С. Для температуры 20 °С коэффициент диффузии 2,4-толуилен-диизоцианата составил 2×10^{-13} м²/с. Значение коэффициента сопоставимо с литературными данными [4].

По полученным данным для температуры 100 °С найти коэффициент диффузии не представляется возможным, так как тангенс угла наклона полученной прямой в координатах « $dc/dt - d^2c/dx^2$ » имеет отрицательное значение. Объяснить полученные данные, по-видимому, можно тем, что при повышенных температурах преобладает химическая реакция 2,4-толуилен-диизоцианата с ДСТ – и весь продиффундировавший изоцианат реагирует полностью за малый промежуток времени.

Второй частью работы являлось определение кинетики реакции изоцианата с дивинилстирольным термоэластопластом. Как показано в предыдущем разделе химическая реакция между 2,4-толуилен-диизоцианатом и ДСТ протекает довольно интенсивно, а при 100 °С превалирует над диффузией. Оценку изменения вязкости системы изоцианат-ДСТ проводили на приборе «REOLOGICA» при следующих условиях: постоянная температура 20 °С, частота осцилляции 20 с⁻¹, система «плоскость-плоскость». Результаты исследования показаны на рис. 6.

Повышение вязкости в начальный период времени можно объяснить протеканием

реакции структурирования термоэластопласта при взаимодействии с изоцианатом. Понижение вязкости после прохождения максимума, соответствующего времени наблюдения 1000 с, предположительно можно объяснить протеканием релаксационных процессов в термоэластопласте после окончания структурирования.

Полученные данные реологических исследований позволяют оценить сам факт протекания химической реакции между 2,4-толуилен-диизоцианатом и ДСТ, но осуществить кинетический анализ по этим данным довольно сложно. В связи с этим проводили исследование по данным термического анализа.

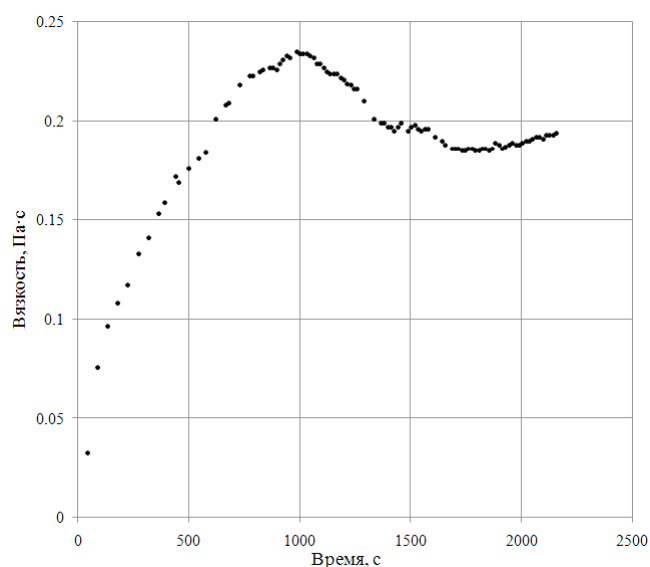


Рис. 6. График зависимости вязкости от времени для смеси растворов ДСТ и изоцианата (постоянная температура 20 °С, частота осцилляции 0.02 с).

Задачей работы являлось определение порядка реакции ДСТ с изоцианатом. Исследование проводили на дифференциально-сканирующем калориметре DSC-60 (Shimadzu). Были выполнены две серии опытов:

1. С избытком ДСТ (нахождение порядка реакции по изоцианату);
2. С избытком изоцианата (нахождение порядка реакции по ДСТ).

Перед тем как поместить в калориметр тигель герметично упаковывали с помощью кримпера для того, чтобы исключить побочную реакцию изоцианата с влагой воздуха. По результатам опыта был рассчитан порядок реакции. По уравнению Аррениуса были вычислены значения констант скорости химической реакции. Порядок реакции по ДСТ – составил 3.5. Константа скорости k

химической реакции для 20°C – 0.01 мин^{-1} ; для 100°C – $0.95 \times 10^6 \text{ мин}^{-1}$.

Таким образом, по результатам опытов было выявлено, что изоцианат диффундирует в полимерные пленки, причем коэффициент диффузии зависит от времени контакта и от температуры. Параллельно с процессом диф-

фузии протекают химические реакции изоцианата с макромолекулами бутадиен-стирольного термоэластопласта. Увеличение вязкости смеси растворов ДСТ с изоцианатом с течением времени подтверждает протекание химических реакций, порядок которой по изоцианату составил 3.1, а по ДСТ – 3.5.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Петрова, А. П. Клеящие материалы: справочник / А. П. Петрова – М. : ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с.
2. Кинлок, Э. Адгезия и адгезивы / Э. Кинлок. – М. : Мир, 1991. – 484 с.
3. Кардашов, Д. А. Синтетические клеи / Д. А. Кардашов. – М. : Химия, 1976. – 504 с.
4. Притыкин, Л. М. Мономерные клеи / Л. М. Притыкин, Д. А. Кардашов, В. Л. Вакула. – М. : Химия, 1988. – 176 с.
5. Surface Flux Limited Diffusion of Solvent into Polymer / P. J. McDonald [et al.] // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34 (4). – P. 1048–1057.
6. Self-Diffusion Anisotropy of Small Penetrant Molecules in Deformed Elastomers / D. E. Demco [et al.] // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38 (13). – P. 5647–5653.
7. Katzenberg, R. Surface diffusion of metal atoms on polymer substrates during physical vapour deposition / R. Katzenberg, Janlewing, J. Petermann // *Colloid & Polymer Science*. – 2000. – Vol. 278, № 3. – P. 280–284.
8. Kinetics of swollen surface layer formation in the diffusion process of polymer dissolution / L. Lapcik [et al.] // *Progress in Colloid & Polymer Science*. – 1988. – Vol. 77. – P. 221–226.
9. On oxygen diffusion in poly(methyl methacrylate) films / Vladimir L. Vyazovkin [et al.] // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2002. – Vol. 77, № 2. – P. 293–299.
10. Khozina, E. V. Adsorption and Mobility of Water and Benzene Molecules in Carbon and Polymer Adsorbents / E. V. Khozina, R. Sh. Vartapetyan // *Adsorption*. – 2005. – Vol. 11, № 3-4. – P. 341–356.
11. Исследование процессов массопереноса дифенилгуанидина в системе полиизопрен-полихлоропрен / Н. И. Грачева [и др.] // *Каучук и резина*. – 1979. – № 2. – С. 14–17.
12. Исследование процессов массопереноса продукта 4010 НА в системе полиизопрен-полихлоропрен / Н. И. Грачева, Е. Э. Потапов, А. Е. Корнев, В. А. Глаголев // *Каучук и резина*. – 1982. № 10. – С. 18–20.
13. Влияние технического углерода и оксида цинка на процессы массопереноса сульфенамида Ц в многослойных резиновых изделиях / Н. И. Грачева, Е. Э. Потапов, А. Е. Корнев, Д. В. Гинзбург // *Каучук и резина*. – 1984. – № 1. – С. 13–15.