

УДК 678

С. М. Решетников, З. Г. Морозова

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Рассмотрена термодеструкция литевых полиуретановых каучуков (ПУМ-ПФ-ОП-15, СКУ-ПФ и СКУ-ОМ), синтезированных на основе 2,4ТДИ и различных полиэфирных составляющих в широком температурном интервале (300-900К) методом ОВГ. Применение формально-кинетического подхода к рассмотрению процесса термодеструкции исследуемых материалов позволило определить макрокинетику процесса в виде кинетического уравнения, уточнить стадии протекания процесса деструкции, рассчитать энергию активации этих процессов.53

Для всех рассмотренных каучуков наблюдается двух стадийный процесс распада. Первая стадия не связана с разрушением макромолекулы характеризуется низкой энергией активации и малой степенью разложения. На второй стадии процесса термодеструкции полимера наблюдаются большие скорости разложения, что связано с распадом макромолекулы, причем этот процесс определяется разрушением полиэфирной составляющей. Установлено влияние на термодеструкцию полиуретанового каучука химического состава полиэфирной составляющей.

Ключевые слова: полиуретановые каучуки, термическая деструкция, кинетика термодеструкции, энергия активации.

Полиуретановые каучуки (ПУ) благодаря их высоким физико-механическим свойствам находят широкое применение. Существует ряд областей промышленности, где в процессе эксплуатации этих материалов реализуются их типичные свойства эластомеров и вместе с тем указанные материалы подвергаются воздействию экстремально высоких температур. Условия эксплу-

атации предъявляют высокие требования к термостойкости материалов, а также к составу (токсичных) продуктов разложения [1].

Имеющиеся в литературе данные по исследованию термодеструкции полимеров можно разделить на две группы. Первая включает работы, в которых проводится качественная оценка термостойкости материала по температуре разложения с использованием методов термического анализа. Вторая, значительно меньшая, группа работ посвящена изучению кинетики термодеструкции полимеров. Эти исследования связаны с применением формально-кинетического подхода к рассмотрению термостойкости материала.

Применение формально-кинетического подхода к рассмотрению процесса термодеструкции широкого спектра исследуемых материалов позволяет определить макрокинетику процесса в виде кинетического уравнения, уточнить стадии протекания процесса деструкции, рассчитать энергию активации этих процессов.

Эксперименты по изучению терморазложения названных полиуретанов (ПУ) проводились по методике, изложенной в работе [2]. Экспериментальная установка, изготовлена на базе хроматографа «Цвет-100М» позволяет непрерывно замерять кинетические характеристики деструкции. Эксперименты можно проводить в изотермическом и неизотермическом режимах. В качестве датчиков, регистрирующих выделение продуктов распада каучуков, использовались детектор по теплопроводности – катарометр (ДТП) и пламенно-ионизационный детектор (ДИП).

Оценка скорости разложения оценивалась по скорости газовой выделению с использованием специальной пиролитической ячейки

Терморазложение каучуков изучалось в инертной среде (гелий марки ВЧ). Расход газа – носителя 55мл/мин Исследования проводились в диапазоне температур 320-900К. Для измерения температур использовалась хромель-алюмелевая термопара диаметром 0,06мм (относительная ошибка измерения температуры 2%).

Эксперименты проводились как по изотермической методике (при температурах 500-900К), так и по неизотермической методике при различных темпах нагрева (8 град/мин) в интервале температур (300-800К)

Полиуретаны ПУ – полимеры, в основной цепи которых имеются уретановые связи, образующиеся при взаимодействии изоцианатных групп полиизоцианатов с гидроксильными группами полиэфирных составляющих и агентами удлинения и структурирования. Полиуретаны любых марок имеют многоблочную структуру в которой наблюдается чередование жестких участков (диизоцианатные зерна) и эластичных участков (полиэфирные составляющие).

Для экспериментов использовались литьевые ПУ: 1) полиуретановый каучук СКУ-ПФ на основе 2,4ТДИ и простого полиэфира – полифурита (ПФ); 2) полиуретановый каучук СКУ-ОМ (соотношение групп NCO/OH=1,5; 2,0)., синтезированный путем взаимодействия 2,4ТДИ со сложным полиэфиром – полиэтиленгликольдипинатом (ПЭА) в присутствии каталитических количеств фенольных оснований Манниха (ОМ-Агидол); 3) полиуретан – мочевиный каучук ПУМ-ПФ-ОП-15 на основе 2,4ТДИ и полиэфира – сополимера окиси пропилена, тетрагидрофурана, диэтиленгликоля, форполимерным способом с последующим отверждением смесью дихлордиамино- дифенилметана и дихлордиаминотрифенилметана (соотношение групп NCO/OH=2, NH₂/NCO=0,85-1,15) .

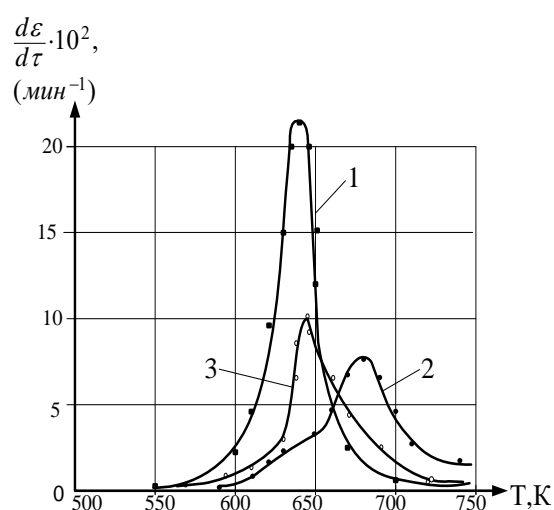


Рис. 1. Зависимость скорости разложения полимера от температуры нагрева 1 – для СКУ-ОМ (NCO/OH=2,0) 2 – для СКУ-ПФ 3 – для ПУМ-ПФ-ОП-15

Результаты экспериментов по оценке термодеструкции эластомеров с различными полиэфирами, проведенных по неизотермической методике (скорость нагрева 8 град/мин) в виде зависимости скорости разложения ПУ от температуры приведены на рис.1

Полученные зависимости скорости разложения от температуры для рассмотренных полиуретановых каучуков СКУ-ОМ, ПУМ-ПФ-ОП, СКУ-ПФ имеют сходный характер. Термодеструкция каучуков наблюдается в интервале температур 550-750К. Максимальная скорость разложения для СКУ-ОМ и ПУМ-ПФ-ОП-15 наблюдается при близких температурах 630К и 640К, соответственно. Максимальная скорость разложения для СКУ-ПФ наблюдается при температуре 690К. В рассмотренном температурном интервале каучук СКУ-ОМ распадается со скоростью значительно большей, чем каучуки ПУМ-ПФ-ОП-15 и СКУ-ПФ.

Результаты исследования термодеструкции полиэфиров, использованных при синтезе ПУ каучуков, показаны на рис.2 в виде зависимостей скорости термодеструкции от температуры.

Скорость деструкции простого полиэфира ПФ значительно меньше, чем у сложных полиэфиров.

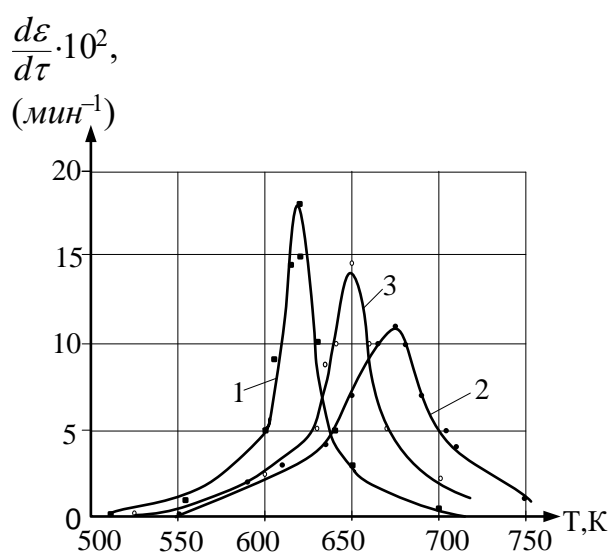


Рис. 2. Зависимость скорости разложения полиэфиров от температуры нагрева 1 – для ПЭА; 2 – для ПФ; 3 – для УП-ПФ-ОП-15

Температура максимальной скорости термодеструкции полимеров СКУ-ПФ значительно сдвинута в область более высоких температур по сравнению с аналогичной температурой для каучука СКУ-ОМ.

Сравнение зависимостей скорости термодеструкции от температуры, представленных для каучуков (рис.1) и полиэфиров (рис.2), указывает на совпадение формы кривых и температурных интервалов активного газовыделения из каучуков и соответствующих полиэфиров. Зависимости скорости процессов разложения от температуры для каучуков (кривые 1,2,3, рис.1) коррелируют с аналогичными зависимостями, полученными для полиэфиров, использованных при синтезе этих каучуков (кривые 1,2,3, рис.2).

Полученные результаты указывают, что в температурном интервале 900 – 750К газовыделение при термодеструкции рассмотренных ПУ каучуков в основном связано с распадом полиэфирной составляющей. Простые эфиры и каучуки, синтезированные на их основе, более термостойкие. Наименьшую стойкость к воздействию высоких температур показал полиэфир ПЭА и каучук на его основе СКУ-ОМ (соотношение групп $\text{NCO}/\text{OH} \leq 2$).

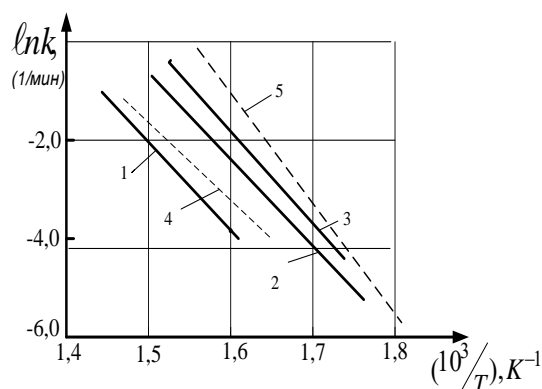


Рис. 3. Аррениусовская анаморфоза константы скорости терморазложения литьевых ПУ и соответствующих полиэфиров. 1 – для СКУ-ПФ, 2 – для полиэфира ПФ, 3 – для ПУМ- ПФ-ОП-15, 4 – для СКУ-ОМ, 5 – для полиэфира ПЭА

Кинетики процесса деструкции полимера модулируется основываясь на формально-кинетическом проходе к рассматриваемой реакции. Расчет логарифмической зависимости константы скорости реакции от обратной темпера-

туры (аррениусовской анаморфозы) позволяет определить энергию активации процесса, сделать определенные выводы о стадиях протекания реакций.

Для всех рассмотренных каучуков наблюдается двух стадийный процесс распада. Первая стадия характеризуется низкой энергией активации ~ 40 кДж/моль и малой степенью разложения $\sim 0,05$. На второй стадии процесса термодеструкции полимера наблюдаются большие скорости разложения, что связано с распадом макромолекулы. Приведенная на рис.3 аррениусовская анаморфоза для процесс второй стадии термодеструкции каучуков и полиэфиров, участвующих в их синтезе позволяет определить энергию активации разложения рассмотренных каучуков и соответствующих им полиэфиров. Результаты расчетов приведены в таблице.

Полиэфир - ПЭА	$E_A=(180 \pm 20)$ кДж/моль
Полиэфир - ПФ	$E_A=(220 \pm 20)$ кДж/моль
Каучук - СКУ-ОМ	$E_A=(200 \pm 20)$ кДж/моль
Каучук – ПУМ-ПФ-ОП	$E_A=(200 \pm 20)$ кДж/моль
Каучук - СКУ-ПФ	$E_A=(230 \pm 20)$ кДж/моль

Сравнение полученных данных по кинетике термодеструкции полиуретановых полимеров СКУ-ОМ, СКУ-ПФ и ПУМ показывает сходный результат. Процесс термического разрушения каучуков при приблизительно одинаковой степени сшивки не зависит от типа возникающих химических связей. Наблюдаются две стадии с разными энергиями активации. Первая с малой энергией активации, не связанной с разрушением макромолекулы и вторая ответственная за распад макромолекулы, причем этот процесс связан с разрушением полиэфирной составляющей. Подобные процессы, протекающие при термической деструкции ПУ других классов, при температурах ~ 400 °С в мягких сегментах макроцепи полимера и зависят от структуры этих сегментов[3] Согласно дан-

ных ИК спектроскопии и значения энергии активации наиболее слабой связью в ПУ является С-НН связь. Разрыв этой связи инициирует процесс разрушения полимера [4]. Термодеструкция полиэфирного звена макромолекулы определяется химическим составом полиэфира. При сравнении прочности связей в полиэфирах на основании [5], можно предположить, наиболее вероятно инициирование процесса разрушения мягкого сегмента при разрыве С-С связи в α -положении к эфирному кислороду. Прочность связи С-С для сложных полиэфиров слабее, чем для простых полиэфиров [6] – полиуретаны содержащие простые полиэфиры более термостойкие.

Список литературы

1. Решетников С. М. Высокотемпературное разложение полимерных материалов // Труды КАИ. Вып.184. Казань, 1975. С.18–24.
2. Морозова З. Г., Решетников С. М., Бакирова И. Н., Зенитова Л. А. Особенности термического разложения полиуретанов // Пластмассы. 1990. № 7. С. 29–31.
3. Zhanq Y. Thermal degradation of polyurethane based on IPDI. /Y. Zhanq, Z. Xia, H. Huanq, H. Chen // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. Vol. 84. P. 89–94.
4. Нестеров С. В., Бакирова И. Н., Самуилов Я. Д. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 14. С. 10–23. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/termicheskaya-i-termookislitel'naya-destruktsiya-poliuretanov-mehanizmy-protokaniya-factory-vliyaniya-i-snovnye-metody-povysheniya#ixzz4XNB95JNS>.
5. Блюленфельд Ф. Б., Гогаев Р. С., Коварская Б. М., Нейман М. В. О прочности химических связей в простых полиэфирах // Высокомол. соед. Сер. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2215–2221.
6. Мальков Ю. Е., Бенин А. И., Израилит И. С., Вилесова М. С. Исследование кинетики терморазложения простых полиэфиров и жидких каучуков // Высокомол. соед. Сер. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2738–2750.

РЕШЕТНИКОВ Станислав Михайлович – доктор технических наук, профессор, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: rsm@e-kirov.ru

МОРОЗОВА Зоя Григорьевна – кандидат технических наук, доцент, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: mzg@e-kirov.ru