

Исследование состава продуктов термического разложения литьевых полиуретанов

З. Г. Морозова

кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной физики
Вятский государственный университет. Россия, г. Киров. E-mail: kaf_if@vyatsu.ru

Аннотация. Исследована термическая деструкция литьевых полиуретановых каучуков 2,4-толуиленидиизоцианата (2,4-ТДИ) и простых и сложных полиэфиров при высоких температурах. Для исследований разработана комплексная установка на основе хроматографа «Цвет-100», позволяющая методом ОБГ и АВГ исследовать термическое разложение полимеров при высоких (500–1300К) температурах. Предложена методика, позволяющая проводить газохроматографическое исследование качественного и количественного состава летучих продуктов, возникающих при термическом разложении полимеров. Рассмотрен метод обработки хроматограмм с использованием внутреннего стандарта и введения поправочного коэффициента для детектора ДТП. Установлено наличие в продуктах разложения полиуретановых каучуков токсичных веществ: окиси углерода, аммиака, ТДИ, цианистого водорода. Показана зависимость появления этих веществ в пиролизате различных полиуретанов в зависимости от температуры разложения каучука.

Ключевые слова: полиуретаны, каучуки, газовая хроматография, токсичные вещества, термическое разложение.

Введение. Полиуретаны относятся к классу гетероцепных полимеров. За счет разноразветвленной структуры в макромолекулах полиуретанов присутствуют различные по характеру связи: уретановые, аллофанатные, биуретовые, изоциануратные и др. Гетероцепное строение полиуретановых полимеров является, с одной стороны, фактором, улучшающим физико-механические свойства полимеров, повышающим их теплостойкость, а с другой стороны, делает их опасными при термическом разложении. Изучение состава летучих продуктов термического разложения полимеров позволяет оценить токсикологические аспекты их применения.

Цель исследования. Исследование состава летучих продуктов термического разложения литьевых полиуретанов при высоких температурах (500–1300К).

Задача исследования. Количественная оценка содержания в пиролизате токсичных веществ.

Ведущий подход. При исследовании кинетики термического разложения полимерных материалов большое значение имеет исследование состава продуктов распада. Широкое применение для данного вида исследования имеет метод АВГ – анализ выделяющихся газов. Данный метод позволяет определять качественный и количественный состав летучих продуктов, образующихся при термическом распаде вещества. Состав выделяющихся газообразных продуктов термического разложения полимеров можно идентифицировать, используя возможности газовой хроматографии.

Методика проведения газохроматографического исследования разработана [2]. В литературе имеется большой справочный материал для подбора адсорбентов и режимов элюирования при проведении анализа состава газообразных продуктов терморазложения вещества [3], однако, учитывая широкое разнообразие химического состава полимеров, подбор методики исследования носит строго индивидуальный характер.

В данной работе исследовались особенности термического разложения литьевых полиуретанов различных модификаций на основе 2,4-толуиленидиизоцианата (2,4-ТДИ) и простых и сложных полиэфиров.

Состав газообразных продуктов термического разложения полиуретанов исследовался методом газовой хроматографии в инертной среде (гелий марки ВЧ).

Экспериментальная установка монтировалась на базе хроматографа «Цвет-100М». В качестве датчиков, регистрирующих выделение летучих продуктов термического разложения полимеров, использовался детектор по теплопроводности – катарометр (ДТП) и пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Расход газа носителя выбирался, исходя из условий лучшего разделения компонентов в изучаемой газовой смеси. Экспериментально подобранный расход газа-носителя (гелия) – 55 мл/мин. Образец массой 4–6 мг размещался в специальной пиролитической ячейке и вводился в область высоких температур (2520–1100 К). Для измерения температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара (диаметр проводов 0,06 мм), расположенная вблизи образца.

Сложность в определении состава продуктов термического разложения полиуретанов связана с необходимостью регистрации и идентификации большого числа веществ различных классов.

Для полиуретановых эластомеров, учитывая сложный состав их макромолекул, эксперименты по определению состава летучих продуктов термического разложения проводились в два этапа: разделение на легкие и тяжелые фракции.

Для разделения легких фракций использовалась стальная колонка длиной 3 м, диаметром 4 мм, пассивированная СКФТ-803, адсорбент – полисорб-1, разделение летучих продуктов проводилось при комнатной температуре в течение 4 мин элюирования с последующим программированием температуры колонки до 100 °С с темпом нагрева 9 град/мин.

Для разделения тяжелых фракций пиролизата использовалась стальная колонка длиной 1 м, диаметром 5 мм, температура колонки изменялась при программировании температуры с темпом нагрева 20 град/мин в интервале температур 50–250 °С.

Результаты исследований, их обсуждение. Состав летучих продуктов термического разложения зависит от температуры и сходен для всех рассмотренных полимеров.

Качественный состав продуктов термического разложения определяется с помощью реперных веществ. Обработка хроматограмм проводилась по методике [1].

При температурах разложения полимеров ниже 720 К в составе летучих продуктов термического разложения полиуретанов обнаружены: диоксид углерода, углеводороды, вода, спирты. При температурах выше 720 К в составе продуктов пиролизата найдены токсичные вещества: оксид углерода, аммиак, цианистый водород, ТДИ.

Количественный состав летучих продуктов терморазложения полиуретанов определялся в соответствии с методиками, изложенными в [4].

Количество толуиленидиизоцианата 2,4-ТДИ определялось методом прямого стандарта:

$$m_{\text{ТДИ}} = \frac{S_{\text{ТДИ}} m_1}{S_1}, \quad (1)$$

где $m_{\text{ТДИ}}$, $S_{\text{ТДИ}}$ – масса и соответствующая ей площадь пика ТДИ на хроматограмме продуктов распада полиуретанов; m_1 , S_1 – масса и соответствующая ей площадь пика пробы ТДИ, введенной для тарировки.

Для количественной оценки содержания высокотоксичных веществ (цианистого водорода) метод прямого стандарта невозможен. В этом случае применялась специальная методика введения внутреннего стандарта и поправочного коэффициента для детектора ДТП.

Для получения результатов содержания цианистого водорода в весовых единицах вводится поправочный коэффициент для детектора ДТП:

$$RM R_{ir} = \frac{2\pi L^2 \left(\frac{k_i}{A_{0i}} - k_0 A_{i0} \right) + V \left(\frac{C_{pi} - C_{p0}}{2} \right)}{2\pi L^2 \left(\frac{k_r}{A_{0r}} - k_0 A_{r0} \right) + V \left(\frac{C_{pr} - C_{p0}}{2} \right)}, \quad (2)$$

где $L=15\text{мм}$ длина камеры детектора ДТП, V – скорость потока газа, C_{pi} , C_{p0} , C_{pr} – изобарные молярные теплоемкости для одного моля исследуемого вещества, стандарта, газа-носителя соответственно; k_i , k_r , k_0 – коэффициенты теплопроводности для исследуемого вещества, стандарта, газа-носителя соответственно; A_{i0} , A_{0i} , A_{0r} , A_{r0} – постоянные безразмерные величины, рассчитанные по формулам (2) и (3) соответственно:

$$A_{0i} = \left(\frac{\sigma_i + \sigma_0}{2\sigma_i} \right)^2 \left(\frac{\mu_i + \mu_0}{2\mu_0} \right)^{1/2}, \quad A_{i0} = \left(\frac{\sigma_i + \sigma_0}{2\sigma_0} \right)^2 \left(\frac{\mu_i + \mu_0}{2\mu_i} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

$$A_{0r} = \left(\frac{\sigma_r + \sigma_0}{2\sigma_r} \right)^2 \left(\frac{\mu_r + \mu_0}{2\mu_0} \right)^{1/2}, \quad A_{r0} = \left(\frac{\sigma_r + \sigma_0}{2\sigma_0} \right)^2 \left(\frac{\mu_r + \mu_0}{2\mu_r} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где σ_i , σ_r , σ_0 – эффективные диаметры молекул исследуемого вещества стандарта и газа-носителя соответственно; μ_i , μ_r , μ_0 – молярные массы исследуемого вещества стандарта и газа-носителя соответственно.

Поправочный коэффициент RMR_{ir} определяет относительный мольный отклик детектора ДТП:

$$RMR_{ir} = \frac{S_i v_r}{S_r v_i}, \quad (5)$$

где S_i, S_r – площади пиков на хроматограмме искомого вещества и стандарта соответственно; v_i, v_r – число молей исследуемого вещества и стандарта соответственно.

Используя формулу (4), можно рассчитать массу исследуемого вещества в пиролизате:

$$m_i = \frac{S_i \mu_i m_r}{S_r \mu_r RMR_{ir}}, \quad (6)$$

где m_i, m_r – массы исследуемого вещества и стандарта соответственно. В качестве стандарта в данном исследовании взята вода.

Используемые коэффициенты для определения массы цианида водорода (HCN) по массе воды приведены в таблице 1.

Таблица 1

Коэффициенты для определения массы цианида водорода (HCN) по массе воды

Величина	Значение величины	Источник
Эффективный диаметр, σ_i	$6 \cdot 10^{-10}$ м	[6]
Эффективный диаметр, σ_r	$4 \cdot 10^{-10}$ м	[6]
Эффективный диаметр, σ_0	$2 \cdot 10^{-10}$ м	[6]
Молярная масса, μ_i	$27 \cdot 10^{-3}$ кг/моль	[6]
Молярная масса, μ_r	$18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль	[6]
Молярная масса, μ_0	$4 \cdot 10^{-3}$ кг/моль	[6]
Молярная теплоемкость, C_{pi}	33,2 Дж/моль·К	[6]
Молярная теплоемкость, C_{pr}	33,2 Дж/моль·К	[6]
Молярная теплоемкость, C_{p0}	20,7 Дж/моль·К	[6]
Коэффициент теплопроводности, k_i	0,3 Вт/м·К	[6]
Коэффициент теплопроводности, k_r	0,6 Вт/м·К	[6]
Коэффициент теплопроводности, k_0	0,2 Вт/м·К	[6]

Результаты исследования состава токсичных продуктов термического разложения литьевого уретан-мочевидного каучука ПУМ-ПФ-ОП-15 в зависимости от температуры разложения полимера приведены на рис. 1.

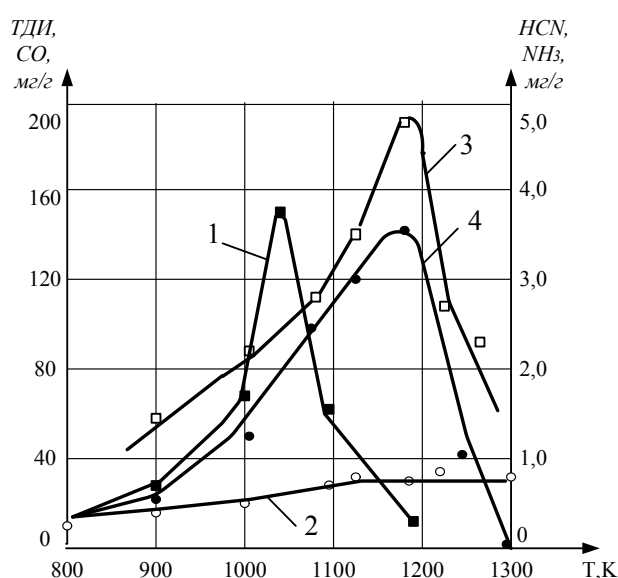


Рис. 1. Содержание токсичных продуктов термического разложения литьевого полиуретана ПУМ-ПФ-ОП-15 от температуры деструкции. Кривая 1 – для ТДИ, кривая 2 – для окиси углерода (СО), кривая 3 – для цианистого водорода (HCN), кривая 4 – для аммиака (NH₃)

Выводы. Количество оксида углерода в продуктах разложения полиуретанов слабо зависит от температуры разложения. Кривые, определяющие выход ТДИ, аммиака и цианистого водорода в зависимости от температуры деструкции полимера имеют максимум. Из полученных зависимостей видно, что появление аммиака и цианистого водорода связано с разложением ТДИ.

Список литературы

1. Вигдергауз М. С., Семенов Л. В. и др. Качественный газохроматографический анализ. М. : Наука, 1978. 243 с.
2. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М. : Химия, 1974. 375 с.
3. Коцев А. Справочник по газовой хроматографии. М. : Мир, 1976. 202 с.
4. Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии. М. : Мир, 1978. 179 с.
5. Ступина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М. : Мир, 1977. 256 с.
6. Яворский Б. М., Детлаф Д. А. Справочник по общей физике. М. : Наука. 657 с.

Investigation of the composition of products of thermal decomposition of injection polyurethanes

Z. G. Morozova

PhD of Technical Sciences, associate professor of the Department of engineering physics, Vyatka State University.
Russia, Kirov. E-mail: kaf_if@vyatsu.ru

Abstract. Thermal degradation of cast polyurethane rubbers of 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and simple and complex polyesters at high temperatures is investigated. For research, a complex installation based on the chromatograph "Color-100" is designed, which allows the method of Detection of Evolved Gas and Analysis of Evolved Gas to study the thermal decomposition of polymers at high (500–1300K) temperatures. The technique allowing to carry out gas chromatographic research of qualitative and quantitative structure of the volatile products arising at thermal decomposition of polymers is offered. The method of chromatogram processing with the use of internal standard and introduction of correction factor for the accident detector is considered. The presence of toxic substances in the decomposition products of polyurethane rubbers: carbon monoxide, ammonia, TDI, hydrogen cyanide – is detected. The dependence of the appearance of these substances in the pyrolyzate of different polyurethanes depending on the decomposition temperature of rubber is shown.

Keywords: polyurethanes, rubbers, gas chromatography, toxic substances, thermal decomposition.

References

1. Vigdergauz M. S., Semenenko L. V. et al. *Kachestvennyj gazohromatograficheskij analiz* [Qualitative gas chromatographic analysis]. M. Nauka. 1978. 243 p.
2. Holbert K. A., Vigdergauz M. S. *Kurs gazovoj hromatografii* [Course in gas chromatography]. M. Himiya. 1974. 375 p.
3. Kocev A. *Spravochnik po gazovoj hromatografii* [Handbook of gas chromatography]. M. Mir. 1976. 202 p.
4. Novak I. *Kolichestvennyj analiz metodom gazovoj hromatografii* [Quantitative analysis by gas chromatography]. M. Mir. 1978. 179 p.
5. Stupina V. *Nasadochnye kolonki v gazovoj hromatografii* [Packing column in gas chromatography]. M. Mir. 1977. 256 p.
6. Yavorskij B. M., Detlaf D. A. *Spravochnik po obshchej fizike* [Handbook of general physics]. M. Nauka. 657 p.