

УДК 541 (64+127)

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СПИТЫХ
ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

*Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурин С. М.,
Смирнов Л. П.*

Применение дибутилдилаурина олова при получении спитых полиэфируретанов приводит к изменению закономерностей термической деструкции (уменьшению энергии активации и предэкспоненциального множителя, изменению порядка реакции), проявляется в ослаблении зависимости активационных параметров реакции от плотности спшивания. Введение низкомолекулярного диола в полиуретановые композиции приводит к увеличению энергии активации и предэкспоненциального множителя термического разложения.

Полиуретаны обладают ценным комплексом физико-химических свойств, обусловливающих широкие области их практического использования. Вместе с тем эти полимеры имеют довольно существенный недостаток: они сравнительно легко разрушаются при повышенных температурах.

Из-за сложности строения и большого разнообразия состава полиуретанов механизм их термического распада окончательно не выяснен. Установлено, что в этих соединениях, как правило, наиболее слабым звеном является уретановая группа [1-6]. Предполагается [2, 3, 7], что распад уретановой группы происходит через стадию образования промежуточного шестичленного комплекса. Имеются данные об ионном [8] и радикальном [9-12] механизмах разложения полиуретанов.

Хотя наиболее ценными для практики свойствами обладают сетчатые полиуретаны, кинетические исследования термической деструкции в основном выполнены для линейных полиуретанов [2, 7, 9, 12-16], причем результаты этих исследований носят противоречивый характер. Так, например, кинетика термического разложения полиуретанов описывается уравнениями нулевого [12] и первого [2, 15, 16] порядков, а также автокатализическим уравнением первого порядка [9]. Существенно отличаются друг от друга и имеющиеся в литературе значения эффективной энергии активации термического разложения [7, 9, 12].

Систематизированные количественные сведения о влиянии плотности спшивания и полярности цепей на термическую стабильность уретановых эластомеров отсутствуют. Основные данные получены методами ТГА и ДТА и носят качественный характер: термическая стабильность эластомеров связывается с так называемой температурой начала разложения, а также с температурами характерных точек кривых ТГА и ДТА [17-23].

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики термического разложения спитых полиэфируретановых эластомеров с целью выяснения влияния условий синтеза, плотности спшивания и полярности цепей на термическую стабильность этих соединений. Отметим, что согласно кинетической теории прочности твердых тел [24], закономерности термической деструкции полимеров определяют кинетику их разрушения, и, таким образом, исследование кинетики термического разложения полиэфируретанов в зависимости от их состава и строения необходимо также для направленного регулирования их физико-механических свойств, являющихся одной из важнейших практических характеристик полимеров.

В работе использовали полиэфируретановые эластомеры, полученные на основе сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена (ТГФ - ОП), trimetilolпропана (ТМП) в качестве разветвляющего агента, 1,4-бутандиола (БД) как регулятора по-

Таблица 1

Состав, условия синтеза и некоторые свойства образцов

Серия, №	Образец, №	Концентрация, % от ве-са сополи-мера		$v_e \cdot 10^4$, моль/см ³	$\lg k_0$, сек ⁻¹	E , ккал/моль	Условия синтеза
		ТМП	БД				
I	1	0,5	0	0,02	6,92	23,2	Отверждение при 30° с ДБДЛО
	2	1	0	0,48	5,22	21,4	Олигомер очищен от BF_3 и ЦТОП **
	3	2	0	2,32	5,02	20,8	
	4	3	0	3,23	5,30	21,3	
	4	3	0	3,23	5,50 *	22,0 *	
II	5	0,5	0	0,17	5,90	23,2	Отверждение при 30° с ДБДЛО
	6	2	0	2,46	5,52	22,0	Олигомер не очищен от BF_3
	7	3	0	3,11	5,72	22,5	
	7	3	0	3,11	1,70 ***	11,5 ***	
III	8	3	0	7,40	14,88	45,5	Отверждение при 60° без ДБДЛО
	9	5	0	14,00	15,98	48,5	Олигомер не очищен
	10	7	0	18,00	17,70	52,7	
	11	10	0	36,80	14,70	45,8	
IV	12	0,6	1,4	0,04	7,08	25,8	Отверждение при 30° с ДБДЛО
	13	0,6	5,7	0,05	8,62	29,5	Олигомер очищен от BF_3 и ЦТОП
	14	0,6	10,7	0,36	11,24	35,5	
V	15	ТДИ+БД без ДБДЛО		14,92		44,0	Отверждение при 60°
	16	ТДИ+БД с ДБДЛО		12,28		37,5	

* Данные получены методом измерения модуля сдвига.

** Циклический тетрамер окиси пропилена.

*** Данные получены весовым методом при разложении на воздухе.

лярности полимерной цепи и 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) в качестве спивающего агента.

Сополимер ТГФ с содержанием 15 мол.% ОИ получали катионной полимеризацией. Молекулярная масса сополимера, определенная по содержанию гидроксильных групп в пересчете на бифункциональность олигомера, составляла 1800 ± 30 , а найденная методом измерения тепловых эффектов конденсации [25] – 1700 ± 50 . ТДИ, ТМП и БД перегоняли в вакуме. Влажность гидроксилсодержащих компонентов не превышала 0,03 %. Составы содержали ОН- и NCO-группы в стехиометрическом соотношении. Отверждение композиций проводили при 30° в присутствии дигутилдилуриката олова (ДБДЛО) или при 60° (без катализатора) в течение времени, достаточного для завершения реакции уретанообразования [26]. Экспериментальные значения плотности спшивания пространственной сетки эластомера v_e определяли методом Клаффа [27] с использованием ТГФ в качестве растворителя для набухания полимера. Условия синтеза, состав и свойства исследованных полиэфируретанов приведены в табл. 1.

Исследование кинетики термического разложения проводили на автоматических электронных вакуумных весах конструкции ОИХФ АН СССР. Начальный вес образцов изменяли от 40 до 100 мг. Специальными опытами показано, что изменение навески вещества в указанном интервале не влияет на кинетику процесса. Температуру разложения в ходе эксперимента поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Деструкцию проводили при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-2}$ тор.

Зависимость скорости термической деструкции от плотности спшивания. Плотность спшивания цепей полимера изменяли введением в реакционную смесь при полимеризации различных количеств ТМП при соответствующем изменении содержания ТДИ (табл. 1, образцы 1–11). На рис. 1, а, б приведены типичные кинетические кривые изменения веса образцов при термическом разложении спищих полиуретанов. Кинетика термической деструкции для образцов 1–7 удовлетворительно описывается совокупностью нескольких (не менее двух) уравнений первого порядка.

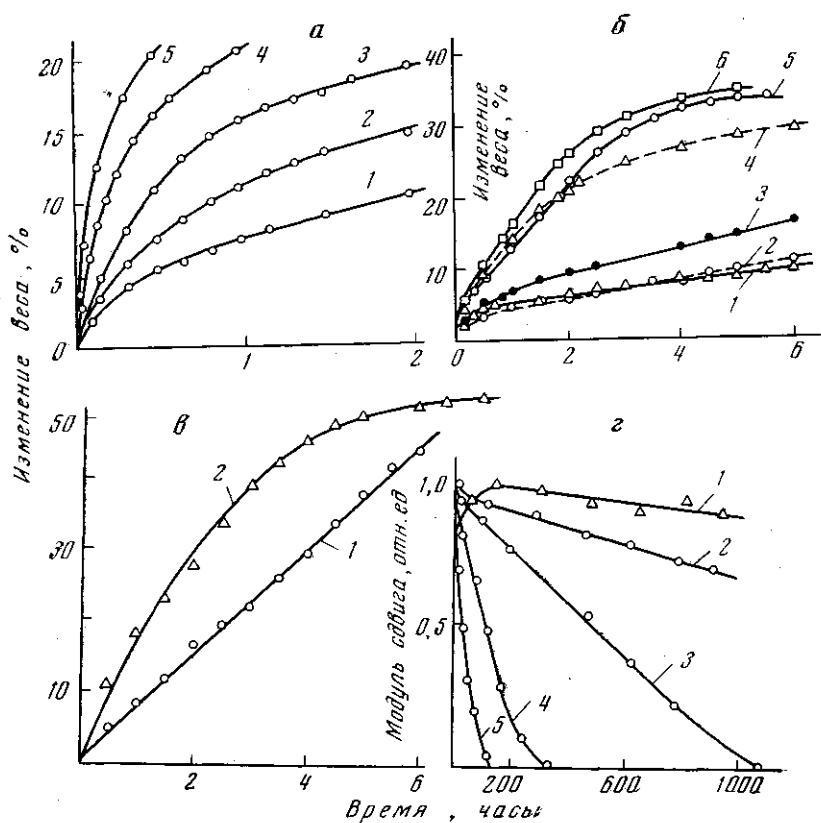


Рис. 1. Кинетические кривые термического разложения:

а — образца 1 при 253 (1); 265 (2); 280,5 (3); 301,5 (4); 314° (5); б — образцов 8 (2, 4); 9 (3, 6) и 10 (1, 5) при 241 (1—3) и 265° (4—6); в — образца 15 при 231 (1) и образца 16 при 230,5° (2); г — образца 4 при 96 (1); 109 (2); 133 (3); 148 (4); 167° (5)

ка (рис. 2), причем скорости стадий различаются по крайней мере в 6—10 раз, что позволяет определить эффективные константы скорости реакции методом постоянных временных интервалов [28]. В отличие от предложенного в работе [28] способа, при обработке кинетических кривых выбирали постоянный интервал времени не между соседними точками на кинетической кривой, а между более удаленными точками, например, между 1 и 6, 2 и 7 и т. д., что в значительной степени увеличивает точность расчета. Температурная зависимость констант скорости наиболее быстрой стадии реакции (табл. 2) хорошо описывается уравнением Аррениуса. Энергии активации E и предэкспоненциальные множители, определенные в результате обработки опытных данных методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Эти данные свидетельствуют о том, что и константы скорости, и активационные параметры термической деструкции полиэфиуретанов, отверждение которых проводили при 30° в присутствии ДБДЛО, практически не зависят от концентрации ТМП, т. е. от числа спивок, а также от наличия в сополимере ТГФ — ОП следов катализатора полимеризации BF_3 и молекул, не содержащих функциональных групп. Доля убыли веса, соответствующая рассматриваемой стадии реакции, возрастает по мере увеличения температуры разложения и содержания уретановых групп в полимере (табл. 2).

В случае образцов, полученных отверждением реакционной смеси ТГФ — ОП, ТМП и ТДИ в отсутствие катализатора (образцы 8—11, табл. 1), начальная стадия термической деструкции характеризуется практически постоянной скоростью изменения веса, что соответствует ли-

Таблица 2

Константы скорости термического разложения

Образец, №	T, °C	$k \cdot 10^3$, сек ⁻¹	$\frac{\Delta m^*}{m}$, %	Образец, №	T, °C	$k \cdot 10^3$, сек ⁻¹	$\frac{\Delta m}{m}$, %	Образец, №	T, °C	$k \cdot 10^3$, сек ⁻¹	$\frac{\Delta m^*}{m}$, %	Образец, №	T, °C	$k \cdot 10^3$, сек ⁻¹	$\frac{\Delta m}{m}$, %
1	253,0	0,17	14	6	251,0	0,21	20	10	241,0	0,02	16	14	241,0	0,15	25
	265,0	0,30	16		262,5	0,24	22		247,0	0,03	17		252,0	0,34	23
	280,5	0,47	19		277,5	0,64	25		254,0	0,07	18		265,0	1,05	30
	301,5	0,99	19		279,0	0,77	24		265,0	0,16	20		281,5	2,18	34
	248,5	0,18	16		301,0	1,30	27		276,0	0,55	22		290,5	3,33	32
2	250,0	0,19	17	7	312,0	1,80	30	11	282,0	0,76	24	15	219,0	0,029	38
	262,0	0,24	18		251,5	0,26	20		241,0	0,01	18		231,0	0,052	42
	277,5	0,75	22		266,0	0,31	25		253,5	0,05	21		236,5	0,092	40
	298,5	1,03	26		280,0	0,54	26		265,0	0,14	20		242,5	0,182	35
	307,0	1,40	26		300,5	1,45	34		270,5	0,16	25		253,5	0,495	40
	309,0	1,33	24		312,0	2,31	27		281,5	0,58	25		259,0	0,670	42
3	250,5	0,18	16	7**	228,5	0,53	18	12	287,0	0,60	24	16	217,0	0,040	50
	280,0	0,77	19		241,0	0,88	19		250,0	0,21	17		224,0	0,068	55
	298,5	1,31	24		253,5	1,03	15		250,5	0,42	18		230,5	0,092	60
	300,5	1,26	24		265,0	1,67	18		280,0	0,71	18		231,0	0,144	50
	309,0	1,34	27		271,0	1,05	19		301,9	1,75	24		234,5	0,157	50
	312,0	1,59	28		281,5	1,91	19		13	249,5	0,23	21	242,5	0,320	60
4	262,5	0,39	20	8	218,0	0,006	20	13	252,0	0,21	22	16	248,0	0,420	60
	279,0	0,74	24		230,0	0,010	20		266,5	0,46	23		253,5	0,510	60
	299,0	1,30	31		241,0	0,035	20		278,5	1,10	26				
	308,0	2,22	20		253,5	0,140	22		301,0	3,28	26				
5	251,5	0,18	19	9	265,0	0,270	30								
	263,0	0,24	21		270,5	0,415	30								
	278,0	0,51	26		241,0	0,02	17								
	301,0	1,30	26		253,5	0,07	18								
	313,5	1,90	29		265,0	0,14	20								
					281,5	0,64	23								

* Изменение веса образца на данной стадии деструкции.

** Данные получены при разложении образца на воздухе.

нейным участкам кинетических кривых (рис. 1, б). Эффективная энергия активации термического разложения указанных образцов в зависимости от плотности сшивания изменяется в исследованном интервале концентрации ТМП от 46 до 53 ккал/моль, т. е. она существенно выше энергии активации, найденной для термического разложения образцов, полученных в присутствии ДБДЛО. При этом наблюдается и значительное увеличение (на 8–10 порядков) предэкспоненциального множителя. Следует отметить, что зависимость энергии активации термического разложения указанных образцов от плотности сшивания имеет экстремальный характер.

Для того чтобы проверить, не оказывает ли ДБДЛО катализитического действия на термическую деструкцию, была проведена серия опытов по изучению разложения линейного полиэфиуретана, приготовленного из

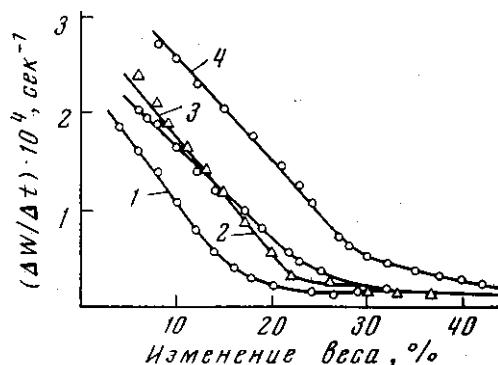


Рис. 2. Зависимость скорости термического разложения от изменения веса образцов 1–4 (цифры у кривых) при 301,5 (1); 298,5 (2); 300,5 (3) и 299° (4)

стехиометрической смеси БД и ТДИ при 60° без ДБДЛО (образцы 15, 16, табл. 1). Начальная стадия разложения образца 15, как и в случае образцов 8–11, характеризуется постоянной скоростью изменения веса (рис. 1, в). Энергия активации термического распада указанного образца составляет 44 ккал/моль. Начальная же стадия термического разложения образца 16, содержащего ДБДЛО *, описывается уравнением реакции первого порядка подобно образцам 1–7 с энергией активации 37,5 ккал/моль. Таким образом, наличие в полиэфиуретане ДБДЛО приводит к уменьшению энергии активации термической деструкции. В случае спицовых полиэфиуретанов понижение энергии активации может быть также обусловлено существенным отличием пространственных структур, полученных при проведении реакции уретанообразования в присутствии или в отсутствие ДБДЛО. Можно предположить, что в первом случае возникают уретановые группы с существенно напряженными химическими связями. Существование внутренних напряжений в сетчатых полимерах, способных, как это следует из кинетической теории прочности [24], понизить величину энергетического барьера разрыва химической связи, показано в работе [29] на основе анализа статистической модели структуры сетчатого полимера. Образование механически напряженных химических связей в полиэфиуретанах может быть вызвано наличием в их структуре участков с повышенной концентрацией полифункциональных узлов [26]. Отметим, что экспериментальные значения плотности сшивания образцов одного и того же состава (образцы 7 и 8, табл. 1), изготовленных в различных условиях, заметно отличаются друг от друга.

Представляет значительный интерес сравнение кинетических данных по термической деструкции полиэфиуретанов, полученных весовым методом, с результатами исследования кинетики модуля сдвига при разложении этих же соединений. Согласно [30], величина модуля вулканизата

* ДБДЛО вводили в полимер путем совместного растворения обоих компонентов в ацетоне с последующим испарением ацетона.

пропорциональна числу участков цепей между узлами сетки и, следовательно, плотности спивки. Поскольку в соответствии с работой [24] при термической деструкции разрываются химические связи, ответственные за физико-механические свойства полимера, значения энергии активации, полученные двумя названными методами, должны быть близки друг к другу. Кинетика изменения модуля сдвига при термической деструкции образца 4 (табл. 1) была изучена в условиях, исключающих доступ воздуха, на приборе РКОП [31]. Как видно из рис. 1, 2, при температурах ниже 133° модуль сдвига меняется во времени по линейному за-

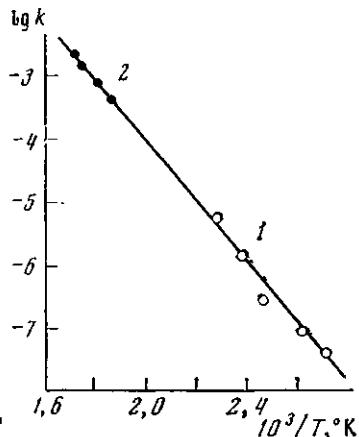


Рис. 3

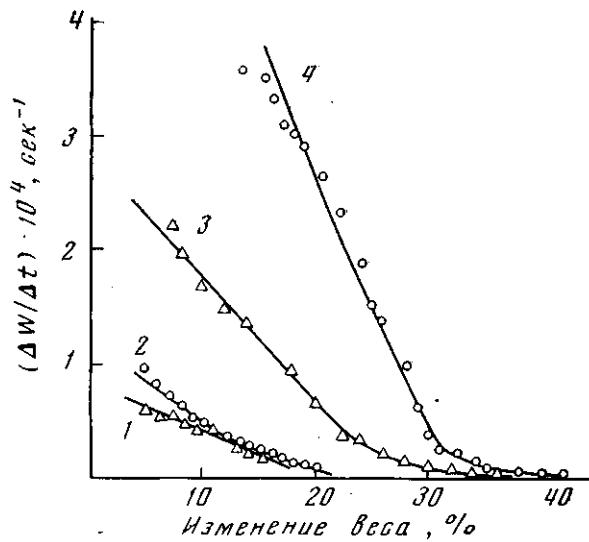


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость констант скорости термического разложения образца 4 по изменению модуля сдвига (1) и по изменению веса (2)

Рис. 4. Зависимость скорости термического разложения от изменения веса образцов 1 (1), 11 (2), 12 (3) и 13 (4) при 280 (1, 2, 4) и 278,5° (3)

кону; при более высоких температурах изменение модуля сдвига удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. Температурная зависимость констант скорости термической деструкции, полученных указанными методами, описывается одной аррениусовской зависимостью (рис. 3).

Зависимость скорости термической деструкции от полярности цепей. Полярность цепей полиэфируретанов изменяли введением в реакционную смесь различных количеств БД. Введение низкомолекулярного диола в полиуретановые композиции является удобным путем изменения числа полярных групп в полимерной цепи и, следовательно, свойств спицовых эластомеров. Так, увеличение полярности полиэфируретанов повышает как разрывную прочность σ_r , так и относительное удлинение при разрыве ϵ_r [26]. В связи с этим представляют значительный интерес проследить затем, как изменяется термическая стабильность полиэфируретановых эластомеров по мере изменения числа полярных групп в их основной цепи, поскольку имеющиеся в литературе данные [18, 19, 23] носят качественный характер. Как видно из рис. 4, скорость изменения веса при термическом разложении полиэфируретановых эластомеров при высоких температурах возрастает с увеличением количества введенного в полимерную цепь БД (образцы 1, 12–14, табл. 1), однако в том же порядке возрастает и энергия активации разложения изученных образцов, что соответствует отмеченному ранее повышению стандартных физико-механических характеристик. Повышение энергии активации при введении БД может быть

связано с образованием более регулярной [26] и, следовательно, менее напряженной структуры сетки.

Термоокислительная деструкция. При разложении на воздухе термостабильность полизифиретанов существенно ниже, чем при деструкции в вакууме. Кинетика уменьшения веса удовлетворительно описывается совокупностью нескольких (не менее двух) уравнений первого порядка, причем скорости стадий отличаются между собой не менее чем в 10 раз. Полученные значения констант скорости наиболее быстрой стадии деструкции образца 7 на воздухе значительно выше констант скорости самой быстрой стадии деструкции того же образца в вакууме (табл. 2). Отметим, что значение энергии активации, полученное для деструкции образца 7 на воздухе, вдвое ниже энергии активации термического разложения этого образца (табл. 1).

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
19 IV 1977

Литература

1. T. Mukaiyama, J. Hoshino, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1946, 1956.
2. E. Dyer, J. Wright, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2138, 1959.
3. A. F. McKay, G. R. Vavasour, Canad. J. Chem., 31, 688, 1953.
4. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1965, № 5, 12.
5. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1965, № 6, 11.
6. С. А. Степанян, А. В. Козлов, Высокомолек. соед., Б14, 246, 1972.
7. E. Dyer, E. R. Read, J. Organ. Chem., 26, 4388, 1961.
8. M. A. Fletcher, M. V. Lakin, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3898, 1953.
9. В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А10, 599, 1968.
10. C. J. Pederson, J. Organ. Chem., 23, 255, 1958.
11. Е. С. Лукошевичене, М. М. Гутаускас, Э. Э. Торнау, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, вып. 13, стр. 147.
12. J. D. Ingham, N. S. Rapp, J. Polymer Sci., A2, 4941, 1964.
13. J. D. Ingham, Polymer Engng Sci., 6, 36, 1966.
14. N. S. Rapp, J. D. Ingham, J. Polymer Sci., A2, 689, 1964.
15. Н. П. Курган, А. А. Качан, Н. В. Кулик, Г. Ф. Гончаренко, Л. Н. Корсакова, В кн. Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», 1967, стр. 112.
16. Ю. Е. Мальков, А. И. Бенин, М. С. Вилесова, Тезисы доклада на совещании «Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них», Владимир, 1973.
17. Н. П. Апухтина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1970, вып. 7, стр. 137.
18. Д. Ш. Коршикова, Б. Н. Пантелеева, Э. Н. Сотникова, Е. А. Сидорович, Н. П. Апухтина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, вып. 13, стр. 166.
19. А. Ф. Маслюк, В. В. Магдинец, Н. К. Ивченко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1972, вып. 10, стр. 88.
20. Л. Л. Червяцова, С. С. Демченко, Л. А. Редько, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 12, стр. 115.
21. Г. Б. Германова, Е. В. Кувшинский, Л. В. Мозжухина, И. Б. Белов, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 11, стр. 90.
22. Н. П. Сметанкина, В. Я. Опры, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1975, вып. 15, стр. 30.
23. J. Fergusson, Z. Petrovic, Eurpol. Polymag J., 12, 177, 1976.
24. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
25. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2574, 1967.
26. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А18, 150, 1976.
27. E. E. Class, E. K. Gladding, S. J. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
28. N. E. Shank, Inter. J. Chem. Kinetics, 5, 577, 1973.
29. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, А. А. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Пррут, Н. С. Ениколоян, Докл. АН СССР, 225, 1124, 1975.
30. P. J. Flory, J. J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 542, 1943.
31. Ю. М. Сивергин, Н. Б. Миренская, Е. Т. Шаликова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А11, 1919, 1969.

KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION
OF CROSS-LINKED POLY(ETHER URETHANE) ELASTOMERS

Volkova N. N., Olkhov Yu. A., Baturin S. M., Smirnov L. P.

S u m m a r y

The usage of the tin dibutyl dilaurate during synthesis of cross-linked poly (ether urethanes) results in the change of character of its thermal decomposition (decrease of the activation energy and of the preexponent, change of the reaction's order) and in diminishing of the dependence of the activation energy and other activation parameters of the reaction upon the density of the cross-linking. The introduction of the low-molecular diol into polyurethane compositions results in enhancing of the activation energy and of the preexponent.
