

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1978

УДК 541.64:542.943

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

*Дементьев А. Г., Миронов Д. П., Тараканов О. Г.,
Гуров Е. А., Белова Е. В., Калинин Б. А.*

Исследованы структурно-химические превращения в жестком пенополиуретане на основе простого полиэфира и дифенилметандизоцианата на глубоких стадиях теплового старения.

Изучение термического разложения различных пенополиуретанов (ППУ) в атмосфере воздуха при высоких температурах (200–900°) показало [1–5], что деструкция сопровождается интенсивным выделением азотсодержащих продуктов, CO, CO₂ и т. п., причем отмечается существенная убыль содержания азота уже на начальных стадиях деструкции. Однако старение при температурах до 150° эластичных ППУ на основе сложных полиэфиров значительно отличалось от вышеупомянутого. Так, например, потеря содержания азота в материале была мала даже на глубоких стадиях его старения [6]. Поскольку жесткий ППУ применяют при температурах до 150°, представлялось интересным выяснение процессов, проходящих в материале на глубоких стадиях старения. Цель настоящей работы – изучение структурно-механических особенностей поведения жесткого ППУ на основе простых полиэфиров при длительном тепловом старении.

Объектом исследования был выбран ППУ на основе тетрафункционального азотсодержащего простого олигоэфира, имеющего 21–24% концевых гидроксильных групп, и смеси дифенилметандизоцианата с более высокомолекулярными аддуктами, а также всеми добавками, необходимыми для получения пенопласта [7]. В качестве отгасящей добавки вводили еще 13% трихлорэтилфосфата (ТХЭФ).

Исследование ППУ какущейся плотности 0,16 г/см³ проводили на стандартных образцах размером 30×30×30 и 10×15×120 мм, вырезанных из середины плит размером 2000×1000×100 мм, которые были получены методом напыления.

Испытание на старение проводили в термокамерах типа КТВ-04-155 и воздушных терmostатах, где температуру поддерживали с точностью ±1°. Физико-механические характеристики пенопласта определяли на машине модели «Zwick» по общепринятым методикам [8].

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-22. Образцы для получения спектров готовили в виде таблеток с КБг. Спектры ЭПР снимали на спектрометре «Рубин».

Из рис. 1 видно, что при температуре старения до 75° изменение массы образцов незначительно (3% после 5·10⁴ час. старения) и обусловлено, по-видимому, удалением из ППУ остатков низкомолекулярных веществ. Однако при более высоких температурах (100–150°) скорость убыли массы образцов при старении резко увеличивается. При этом в отличие от эластичного ППУ на основе сложных полиэфиров с увеличением глубины старения скорость убыли образцов не сохраняется постоянной, а постепенно понижается. Вопреки распространенному мнению о сравнительно низкой устойчивости к тепловому старению ППУ на основе простых полиэфиров [9], на глубоких стадиях старения они могут ока-

Таблица 1

Изменение элементного состава ППУ в процессе старения
(Длительность старения $3 \cdot 10^4$ час.)

Температура старения, °C	Найдено, %					Потеря массы, %
	C	H	N	Cl	P	
-	62,3	6,4	8,6	4,0	1,5	-
75	62,2	6,4	9,0	2,6	1,8	3
100	62,3	5,5	9,8	2,2	1,4	13
125	61,9	4,3	10,3	2,2	1,5	28
150	59,1	3,4	11,3	1,4	0,98	49

заться довольно стабильными по этому показателю. Так, если у эластичного ППУ на основе сложных полизифиров после $3 \cdot 10^4$ час. старения при 150° убыль массы образцов составила 73% [6], то у исследованного ППУ в этих же условиях лишь 49%. В то же время на начальных стадиях старения, наоборот, у эластичного ППУ на основе сложных полизифиров после 2000 час. старения при 150° убыль массы образцов составила 12%, а у исследованного ППУ в этих условиях 18%. Таким образом, химическое строение взятого полизифира и диизоцианата может противоположным образом влиять на стабильность ППУ по потере массы на начальных и глубоких стадиях старения при повышенных температурах.

В табл. 1 приведен элементный состав ППУ на глубоких стадиях старения. Погрешность в определении состава, полученная на четырех параллельных образцах, составила по абсолютной величине: C $\pm 0,3\%$; N $\pm 0,2\%$; H $\pm 0,1\%$; Cl $\pm 0,2\%$; P $\pm 0,2\%$.

Из табл. 1 видно, что в случае длительного старения при температуре 75° незначительная убыль массы образцов не сопровождается существенным изменением содержания какого-либо из элементов ППУ. При более высоких температурах (100 – 150°) наблюдается значительное снижение содержания водорода в образце и заметное увеличение доли азота. Содержание углерода в образцах изменяется сравнительно мало. Такое поведение ППУ в случае старения при температурах до 150° сильно отличает его от деструкции при температуре выше 200° . Согласно литературным данным [1–5], деструкция выше 200° приводит к довольно быстрой потере азота, т. е. она проходит с выделением азотсодержащих продуктов деструкции, включая цианистый водород. В случае же старения при температурах до 150° , как видно из представленных в табл. 1 данных, деструкция проходит через стадии распада с незначительным выделением азотсодержащих продуктов, что представляет интерес с точки зрения оценки токсикологических свойств ППУ в случае длительного применения его при повышенных температурах.

Из табл. 1 также видно, что после длительного старения при 75° содержание хлора в образце существенно понизилось, а при 150° уменьшение его оказалось еще более значительным. В то же время после $3 \cdot 10^4$ час. старения при температуре до 125° заметного выделения фосфора не обнаружено. Это указывает на протекание деструкционных процессов в ТХЭФ на глубоких стадиях старения ППУ и на выделение хлорсодержащих продуктов деструкции. Заметное же выделение фосфорсодержащих продуктов деструкции на глубоких стадиях старения (до $3 \cdot 10^4$ час.) обнаруживается лишь при температуре выше 120° .

На рис. 2 приведены ИК-спектры исходного ППУ и образцов, подвергнутых старению при 100 , 125 и 150° (спектр образца, подвергнутого старению при 75° , почти не отличается от спектра исходного ППУ и поэтому не приведен). Спектр исходного ППУ характеризуется четырьмя интенсивными полосами поглощения при 1060 , 1230 , 1520 и 1720 см $^{-1}$.

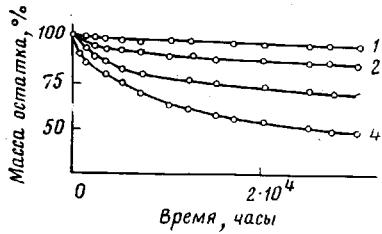


Рис. 1

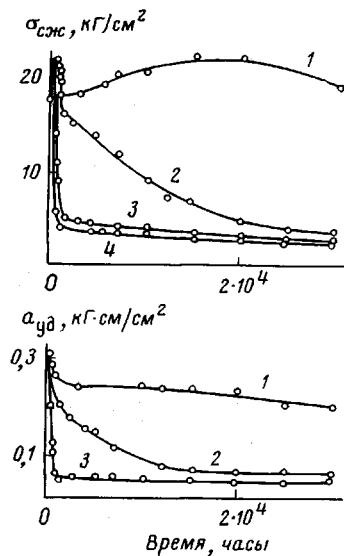


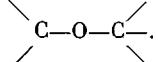
Рис. 3

Рис. 1. Изменение массы образцов ППУ в процессе старения при 75 (1), 100 (2), 125 (3) и 150° (4)

Рис. 2. ИК-спектры исходного ППУ (1) и ППУ, подвергнутого старению при 100 (2), 125 (3) и 150° (4)

Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и ударной вязкости $a_{уд}$ от длительности старения ППУ при 75 (1), 100 (2), 125 (3) и 150° (4)

Последние три полосы принадлежат непосредственно колебаниям уретановых групп $-NHCOO-$, а первая – валентным колебаниям связей



Как показывают изменения в спектрах, в процессе старения ППУ при повышенных температурах происходит исчезновение полос уретановых групп, и при температуре 150° они наблюдаются в спектрах только в виде следов.

Наряду с исчезновением уретановых полос в спектрах ППУ, подвергнутого старению при повышенных температурах, появляются две довольно интенсивные полосы поглощения – 1270 и 1670 см⁻¹. Последняя соответствует валентному колебанию групп C=O, т. е. при деструкции полимера эти группы сохраняются в значительном количестве, меняются лишь соседние связи. Полосу поглощения 1270 см⁻¹ трудно отнести к колебаниям каких-либо определенных связей, что в свою очередь указывает на протекание сложных химических превращений при тепловом старении ППУ.

Изменение механических характеристик ППУ при старении иллюстрирует рис. 3. При определении механической прочности за результат

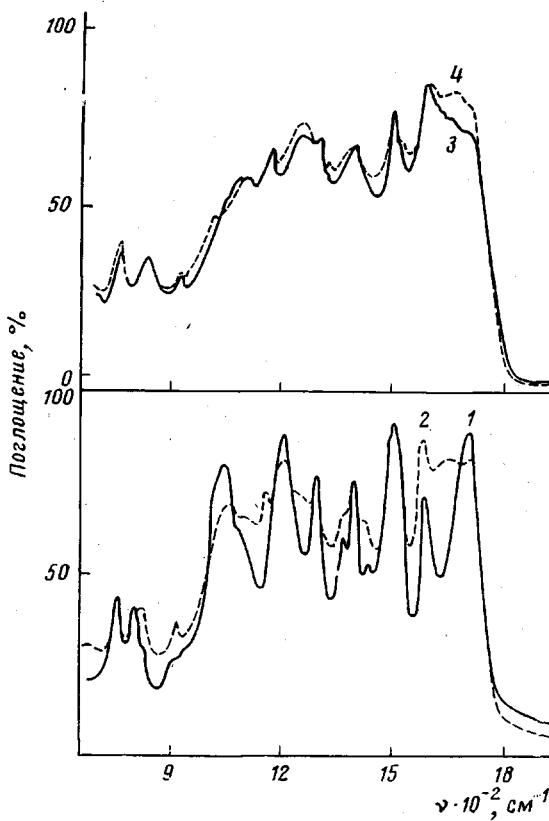
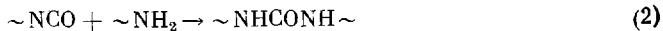
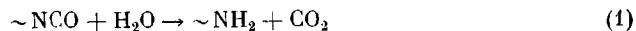


Рис. 2

испытаний принималось среднее арифметическое испытаний трех — пяти образцов, что, согласно предварительно выполненным расчетам, обеспечивало точность в пределах 6% при надежности 0,95.

Из рис. 3 видно, что на начальной стадии старения прочность при сжатии ППУ возрастает. Поскольку увеличение прочности при сжатии ППУ сопровождается увеличением модуля упругости полиуретана [10], отмеченное обстоятельство указывает на преобладание в этом случае структурирующих процессов и разрушение пластификатора ТХЭФ. На этой стадии представляют интерес прежде всего те реакции, за счет которых происходит исчезновение концевых изоцианатных групп в отверженном ППУ [9]



Протекание последовательных химических реакций (1)–(3) приводит в конечном счете к увеличению степени спшивки и вместе с большим вкладом физических взаимодействий в эффективную плотность сетки [11] повышает жесткость образцов.

Из рис. 3 также видно, что экстремальный характер изменения прочности при сжатии ППУ в случае теплового старения отличается резким уменьшением ширины максимума с повышением температуры и более значительным относительным изменением механических характеристик в сравнении с эластичным ППУ на основе сложных полизифиров [6]. На более глубокой стадии старения преобладают деструкционные процессы, сопровождающиеся значительными изменениями структуры полимера, что уменьшает степень спшивки и понижает жесткость образцов. На глубоких стадиях старения ППУ при температурах 100–150° на образцах для испытания на сжатие появлялись трещины.

Удельная ударная вязкость ППУ на глубоких стадиях старения, как видно из рис. 3, понижается аналогично прочности при сжатии, однако экстремальной зависимости на начальной стадии старения в этом случае не наблюдается, что вызвано, вероятно, значительной хрупкостью сильно спущего полимера.

Таблица 2

Изменение концентрации ПМЦ при старении ППУ

Температура старения, °С	Длительность старения, часы	Концентрация ПМЦ $N \cdot 10^{-18}$, спин/г	Температура старения, °С	Длительность старения, часы	Концентрация ПМЦ $N \cdot 10^{-18}$, спин/г
—	Свежеприготовленный	0,39	100	$3 \cdot 10^4$	1,1
25	8 лет	0,38	125	$3 \cdot 10^4$	1,5
75	$3 \cdot 10^4$	1,2	150	$3 \cdot 10^4$	1,4

Ранее [12–14] исследовано образование парамагнитных центров (ПМЦ) при термолизе (200–300°) полиуретанов и их влияние на развитие деструкции. В дальнейшем [6] была показана возможность образования и значительного накопления парамагнитных продуктов в ППУ на основе сложного полизифира и толуилендиизоцианата при длительном воздействии более низких температур (до 150°). Поэтому представлялось интересным оценить возможность образования в исследованном ППУ системы сопряженных связей.

Были сняты ЭПР-спектры исследованного ППУ на глубоких стадиях старения (табл. 2). Спектры ЭПР исследованных образцов представляют собой одиночные симметричные линии шириной 5–8 э с g-фактором свободного электрона. Оказалось (табл. 2), что глубина старения мало изменяет концентрацию ПМЦ. Можно предположить, что это связано с взаимодействием одного из продуктов разложения пластификатора (вероятно, фосфорной кислоты) с аминными, изоцианатными и карбодиимиидными группами, за счет которых в полиуретанах образуются сопряженные связи.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
30 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Bott, I. G. Firth, T. A. Jones*, Brit. Polymer J., *1*, 203, 1969.
2. *Б. М. Булыгин, А. А. Карнишин*, Сб. Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них, Владимир, 1976, ч. 2, стр. 270.
3. *H. H. G. Iellinck, K. Tanada*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *13*, 2709, 1976.
4. *J. Ferguson, Z. Petrovic*, Europ. Polymer J., *12*, 177, 1976.
5. *Morimoto Takayoshi, Takeyama Kenichi, Konishi Fumija*, J. App. Polymer Sci., *20*, 1967, 1976.
6. *О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева*, Polymery, *18*, 279, 1973.
7. *Г. А. Кузнецов, Н. И. Никифоров, Р. А. Потехин, Б. А. Калинин, О. Г. Тараканов*, Высокомолек. соед., *A18*, 2454, 1975.
8. Сб. Методы физико-механических испытаний пенопластов, под ред. О. Г. Тараканова, НИИТЭХим, 1976.
9. *Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш*, Химия полиуретанов, «Мир», 1968.
10. *А. Г. Дементьев, О. Г. Тараканов*, Механика полимеров, 1970, 859.
11. *Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева*, Структура и свойства полиуретанов, Киев, 1970.
12. *А. А. Берлин, В. К. Беляков, Л. В. Невский, О. Г. Тараканов*, Высокомолек. соед., *A9*, 1677, 1967.
13. *А. А. Берлин, В. К. Беляков, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов*, Кинетика и катализ, *8*, 867, 1967.
14. *В. К. Беляков*, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1967.

THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF FOAMED RIGID POLYURETHANE

*Dement'ev A. G., Mironov D. P., Tarakanov O. G.,
Gurov E. A., Belova E. V., Kalinin B. A.*

Summary

A study has been made of the structural-chemical transformations in foamed rigid polyurethane on the basis of polyether and diphenylmethane diisocyanate at later thermal ageing stages.