

**ДЕСТРУКЦИЯ**

УДК 541(64+24):536.4

© 1992 г. Е. Ш. Нудельман, Г. А. Горбушина, Ю. А. Ольхов,  
Л. П. Смирнов

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

На основании данных о кинетике накопления золь-фракции и эволюции ее ММР в процессе термической деструкции сетчатых полиуретанов определены закономерности изменения структуры сетки; показано, что местом наиболее вероятных разрывов является уретановая группа в узле сетки; предложена двустадийная схема процесса. Высказано предположение о связи функции ММР золь-фракции с распределением по длинам цепей в сетке.

Для определения стабильности многих эксплуатационных свойств сшитых полимеров необходима информация об изменениях сетки и структурных характеристиках в процессе термической деструкции. Такие данные невозможно получить, ограничиваясь обычными методами — такими, как анализ состава летучих продуктов и скорости их выделения, определение кинетики тепловыделения и величины тепловых эффектов и т. д., позволяющими лишь судить о брутто-кинетике процессов термораспада и типе связей, подверженных термодеструкции.

Одним из наиболее информативных методов для изучения высокомолекулярных продуктов деструкции полимерных цепей может служить гель-проникающая хроматография, до настоящего времени широко используемая лишь при анализе линейных полимеров и продуктов их деструкции [1]. В настоящей работе предпринята попытка изучения методом ГПХ продуктов деструкции сшитых полимеров, выделяющихся в золь-фракцию.

В качестве объектов исследования выбраны сетчатые полиэфируретаны (СПЭУ) на основе полидиэтиленгликольдиинатдиола (ПДЭГА) с  $M_w = 1000$ , 1,1,1- trimетилолпропана (ТМП) и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ). Известно, что термическая стабильность линейных и сетчатых полиуретанов, как правило, определяется уретановыми группами [2, 3]. В сетчатых полиуретанах уретановые группы могут занимать различное положение относительно наименее подвижных частей макромолекулы (узлов сетки), что может привести к различию их реакционной способности [4].

Исходные компоненты высушивали до влажности 0,03–0,05 мас.%. ТДИ очищали вакуумной перегонкой с последующим хранением в запаянных ампулах. Синтез образцов проводили при  $60^\circ$  без катализатора с целью получения более стабильной сетки, имеющей меньшие структурные напряжения [5]. Герметичные формы заполнения исходной смесью реагентов под вакуумом. Характеристики отверждений сшитых полиуретанов приведены в таблице.

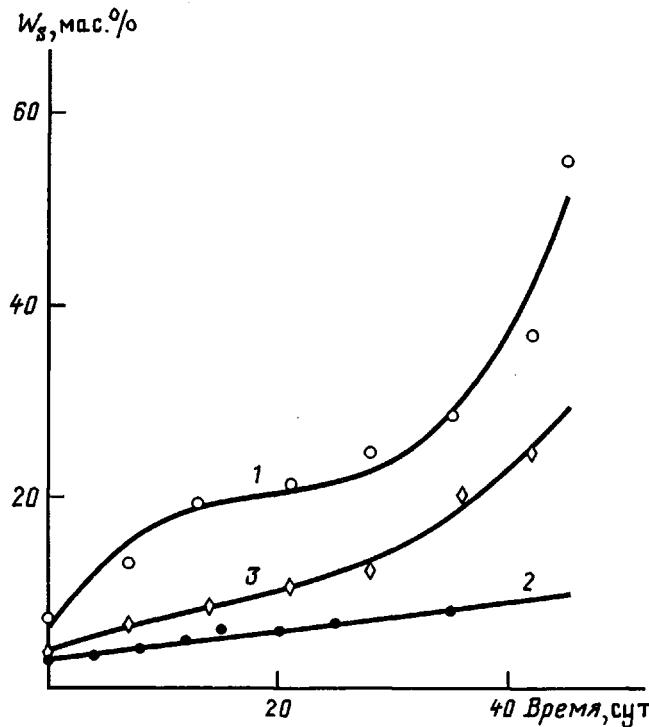


Рис. 1. Зависимость содержания золь-фракции в образцах от времени термодеструкции. Здесь и на рис. 2, 5 номера кри-  
вых соответствуют номерам образцов в таблице

Полученные образцы подвергали термодеструкции в вакуумном термостате при давлении 14,3 Па и  $T=120^\circ$ . Выбор температуры был обусловлен стремлением приблизить скорость и механизм протекания термодеструкции к реальным условиям эксплуатации исследуемых эластомеров.

Содержание золь-фракции  $W_s$  в состаренных образцах определяли экстрагированием ацетоном в аппарате Сокслета в течение 24 ч по стандартной методике.

Извлечение золя для определения его состава методом ГПХ проводили по методике, позволяющей свести к минимуму возможные искажения состава золь-фракции за счет термического воздействия, побочных реакций и т. д. Для этого измельченный полиуретан выдерживали в избытке ацетона (ос. ч.) при комнатной температуре в течение 2 сут. Полученный раствор фильтровали с последующим удалением растворителя в вакууме при 30–40°.

Исследование ММР золь-фракции проводили на гель-хроматографе «Waters GPC-200» с набором ц-стирогелевых колонок  $3 \cdot 10^5$ ,  $3 \cdot 10^4$ ,  $3 \cdot 10^3$  Å. Элюент – тетрагидрофуран,  $T=25^\circ$ . Полученные хроматограммы нормировали по площади, чтобы иметь возможность сравнения доли фракций в заданных диапазонах ММ, не учитывая концентрацию пробы.

Среднюю плотность сетки  $\nu_e$  определяли по величине равновесного модуля высокозластичности, измеренного с помощью термомеханического анализатора УИП-70М по методике, разработанной в ИХФ РАН (Черноголовка).

Плотность сетки и содержание золя определяли по результатам испытаний, проводимых параллельно на пяти образцах, полученных из одной реакционной массы

#### Характеристики образцов сшитых полиуретанов после отверждения

Образец, №	Содержание ТМП, мас.%	Количество золь-фракции в исходном образце $W_s$ , мас.%	Исходная густота сетки $\nu_e \cdot 10^{-4}$ , см <sup>-3</sup>
1	1	7,3	0,49
2	2	2,89	2,13
3	3	3,74	2,8

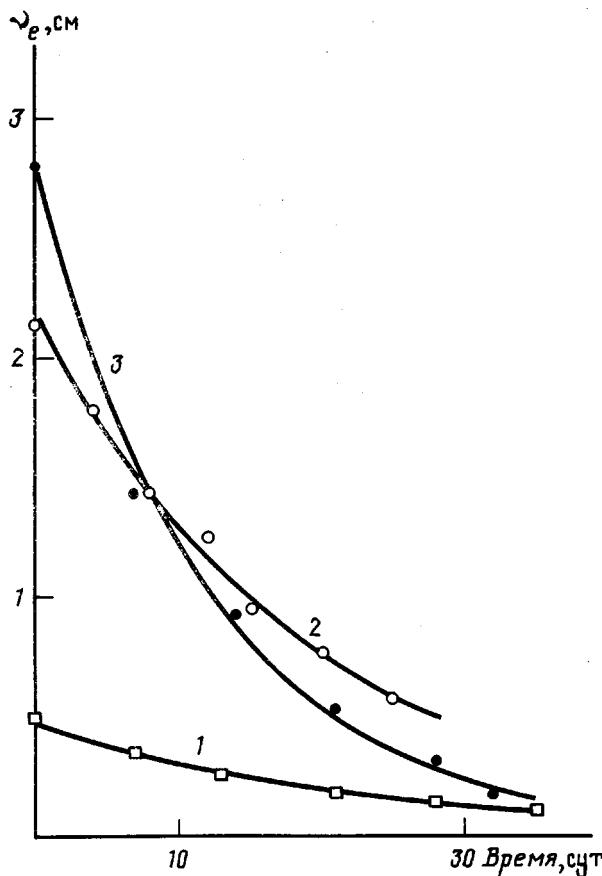


Рис. 2. Уменьшение густоты сетки в ходе деструкции

ПЭУ. Точность измерений составляла для ТМА ( $v_e$ )  $\pm 0,08 \cdot 10^{-4}$  см $^{-3}$ , золь-гель-анализа ( $W_s$ )  $\pm 1\%$ . ММР золь-фракции определяли по хроматограмме золя, извлеченного из всех пяти образцов.

Результаты определения содержания золь-фракции представлены на рис. 1. Наиболее полная зависимость  $W_s = f(t)$  получена для образца 1 и частично для образца 3. Для ПУ с 2% ТМП за время эксперимента удалось получить лишь начальный участок. Кинетические кривые накопления золя в образцах имеют сложный характер. Анализ кривых позволяет выделить две основные стадии накопления золь-фракции в процессе термодеструкции: начальный участок, на котором скорость образования золь-фракции постепенно уменьшается во времени, и участок резкого ускорения выделения макромолекул в золь, начинающийся после 28–30 сут термостатирования (для образцов 1 и 3).

Монотонной связи между густотой сетки и термической стабильностью не наблюдается. Так, за одно и то же время термодеструкции (40 сут) содержание золь-фракции достигает 50, 9 и 24% у образцов 1, 2 и 3 соответственно. Падение стабильности у образца 3 с более густой сеткой, по-видимому, связано с уменьшением подвижности цепей сетки при увеличении ее густоты [4]. Таким образом, с точки зрения термической стабильности, существует некоторый оптимальный интервал плотности сшивания, обеспечивающий максимальную устойчивость уретановых групп. Однако

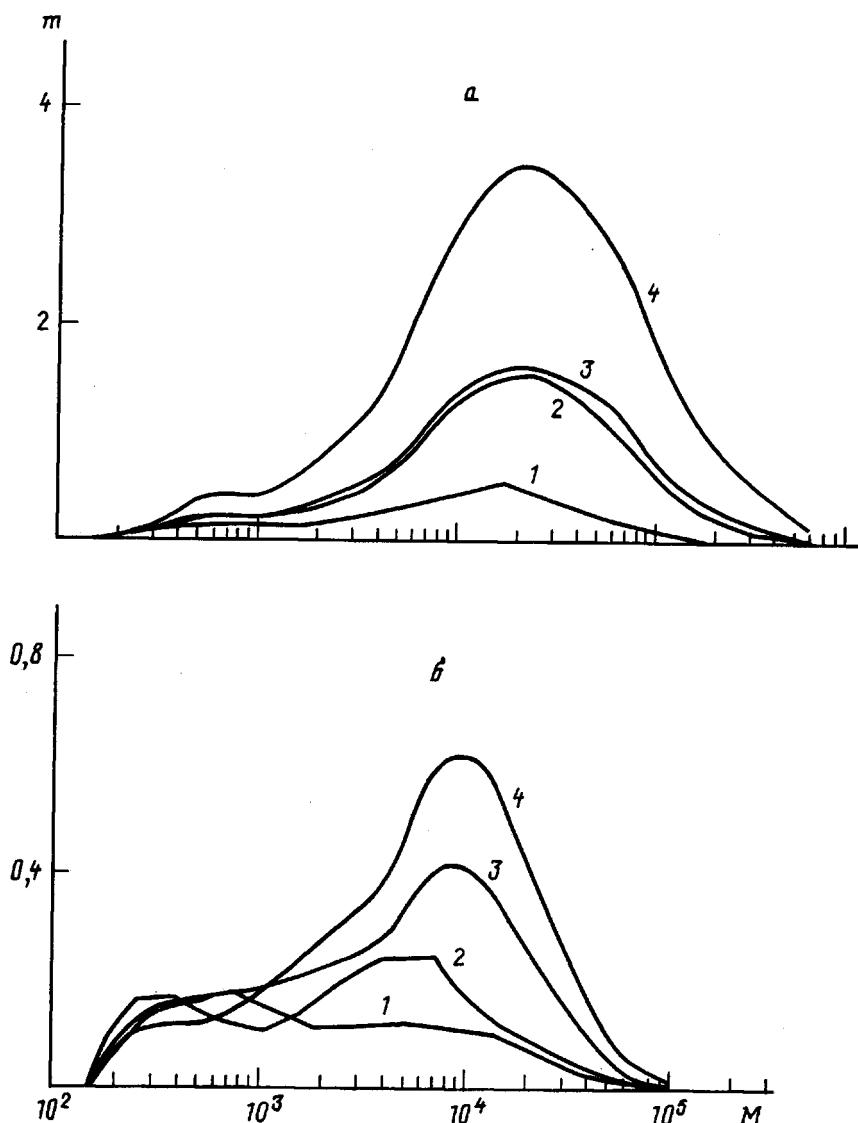


Рис. 3. Распределение относительного содержания макромолекул золя (по хроматограммам), г/100 г полимера. а – образец 1: исходный (1), через 13 (2), 28 (3) и 45 сут выдержки (4); б – образец 2: исходный (1), через 8 (2), 15 (3) и 35 сут (4)

имеющиеся данные не позволяют полностью определить причины существования подобной зависимости скорости деструкции сетчатых полиуретанов от густоты сетки, и необходимо проведение дополнительных исследований.

Сопоставление данных по накоплению золя (рис. 1) с изменением густоты сетки (рис. 2) позволяет определить процессы, протекающие в образце на начальной стадии деструкции сетчатых ПУ. Как видно из рис. 1, за 30 сут в образце 2 происходит увеличение содержания золя с 3 до 10 мас.%, что при расчете степени конверсии по изменению  $W$ , [6] дает очень незначительную величину. Однако за это время деструкции происходит падение плотности сетки в 4,3 раза, так что степень сшивания у соответствующего образца составляет всего 23,5% от исходной величины.

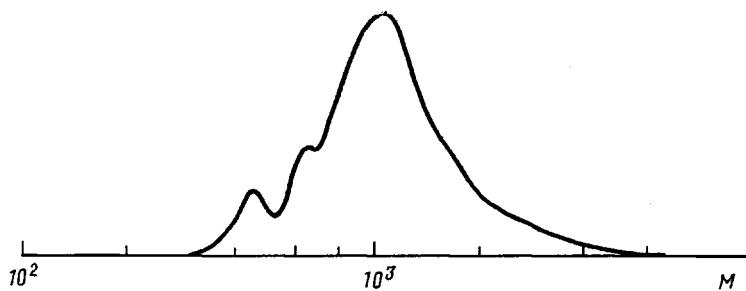


Рис. 4. Хроматограмма исходного олигомера ПДЭГА:  $M_w = 1150$ ,  $K = 1,18$

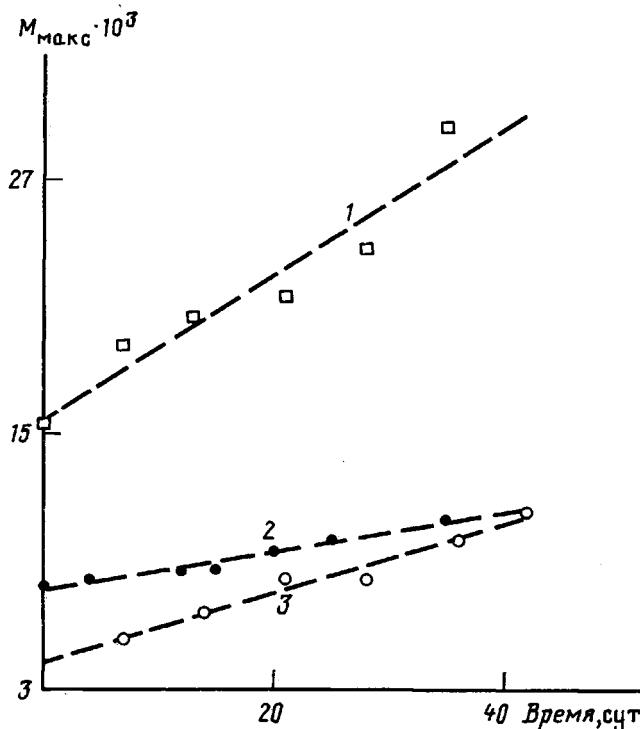


Рис. 5. Зависимость положения максимума полимерного пика от времени деструкции

Таким образом, на начальной стадии деструкции образование золя идет со сравнительно малой скоростью, а разрушение узлов происходит интенсивно, с образованием дефектной сетки с большим количеством свободных цепей.

Изменение вида хроматограмм золь-фракции при деструкции для некоторых образцов приведено на рис. 3. ММР золь-фракции представляет собой тримодальную функцию: пики низкомолекулярной части золя имеют максимумы при  $M \approx 300, 600$  и пик «полимерной» части золя с максимумом  $\approx 10^4$ . Пики низкомолекулярной части золя соответствуют бесфункциональным циклическим примесям исходного олигомера (рис. 4).

В процессе термодеструкции наблюдается общая закономерность изменения вида хроматограммы для всех изученных образцов: уменьшение доли фракций, соответствующих пикам низкомолекулярной части золя,

и увеличение «полимерной» части золя. Величина максимума полимерного пика смещается в сторону больших молекулярных масс (рис. 5), одновременно в золь-фракции появляются все более высокомолекулярные фрагменты, отсутствующие в исходном образце.

При анализе вида ММР золь-фракции и полученных закономерностей его изменения необходимо учесть следующее соображение; известно [3], что при термодеструкции в основном разрушаются уретановые группы, обладающие меньшей стабильностью, чем сложноэфирная цепь олигомера. Исследование подвергали образцы с редкими сетками, средняя длина цепи между узлами сетки в исходных образцах, определенная из густоты сетки  $v_e$ , составляла от 5000 до 20 000, т. е. в цепи между узлами находилось в среднем от 5 до 20 олигомерных звеньев, соединенных уретановыми группами.

Рассмотрим задачу определения ММР золя при деструкции сетчатых ПУ при равной вероятности разрыва любой из уретановых групп как в цепи, так и в узле сетки и при допущении абсолютной стабильности олигомерного фрагмента. Теоретические модели, позволяющие точно описывать изменение ММР золь-фракции в процессе деструкции с учетом реальной полидисперсности и топологии сетки, в настоящее время авторам неизвестны.

Качественное определение эволюции ММР можно провести, разделив влияние на состав золь-фракции: 1) процессов деструкции цепей подвески, образовавшихся в результате обрыва первичных межузловых цепей; 2) выделения в золь разветвленных и линейных участков геля, состоящих из нескольких первичных в результате обрыва соседних цепей сетки.

Для цепей подвески модель можно представить как процесс равновероятной деструкции набора линейных цепей, имеющих ММР, близкое к распределению по длинам межузловых цепей в сетке. В этом случае массовое распределение золь-фракции должно описываться известным уравнением

$$\Psi_x = \left( \frac{1-1/N}{1-1/N_0} \right)^{x-1} \left( 1 - \frac{1-1/N}{1-1/N_0} \right)^2, \quad (1)$$

где  $\Psi_x$  — массовая доля макромолекул, состоящих после обрыва из  $N$  звеньев;  $N$ ,  $N_0$  — текущее и исходное значения числа олигомерных фрагментов в цепи [7].

Расчеты по уравнению (1) и экспериментальные исследования [8] показывают, что в случае деструкции линейных полимеров изменение вида функции ММР имеет следующий характер: постепенное уменьшение средней ММ, смещение пика ММР в сторону меньших молекулярных масс, последовательное приближение к средней ММ мономера.

Вклад реакций обрыва соседних цепей, приводящих к выделению в золь линейных и разветвленных участков с длиной, превышающей исходную межузловую цепь, вызовет смещение пика ММР в сторону больших молекулярных масс.

Таким образом, при равновероятном распаде уретановых групп, независимо от места их расположения в сетке, при небольших степенях деструкции должно наблюдаться уширение пика «полимерной» части золя с преобладающим увеличением числа низкомолекулярных цепей, с дальнейшим, по мере увеличения глубины деструкции, общим смещением ММР золя к ММР олигомера.

Полученные экспериментальные данные находятся в прямом противоречии с изложенной выше картиной, поскольку даже на глубоких стадиях разрушения полимерной сетки в золь-фракции не происходит значительного накопления фрагментов с малой ММ (рис. 6), а функция ММР смещается в сторону больших ММ. На основании полученных данных можно

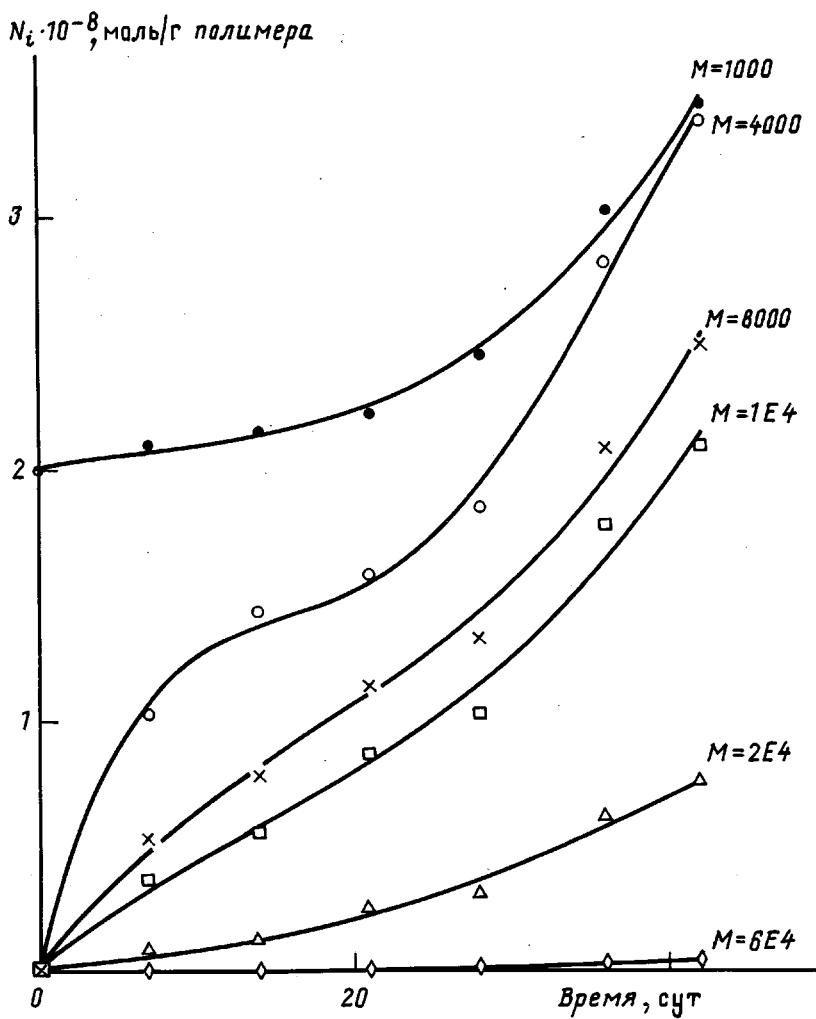


Рис. 6. Изменение количества цепей в золе для выделенных фракций (образец 3)

предположить, что распад уретановых групп, находящихся в линейных участках, протекает значительно медленнее, чем распад этих же групп, располагающихся вблизи узлов сетки.

В соответствии с принципами обратимости теории трехфункциональной полимеризации Флори – Штокмайера авторами работы [9] было выведено уравнение для расчета изменения среднемассовой степени полимеризации золя при деструкции

$$\bar{x}_w = \frac{y \left\{ 1 + W_s \left( \frac{1 - W_s^{1/y}}{1 - W_s} \right) [1 + 2(1 - W_s^{1/y})] \right\}}{1 - W_s \left\{ \left( \frac{1 - W_s^{1/y}}{1 - W_s} \right) [1 + 2(1 - W_s^{1/y})] \right\} (y - 1)}, \quad (2)$$

где  $\bar{x}_w$  – среднемассовая степень полимеризации золя,  $y$  – степень полиме-

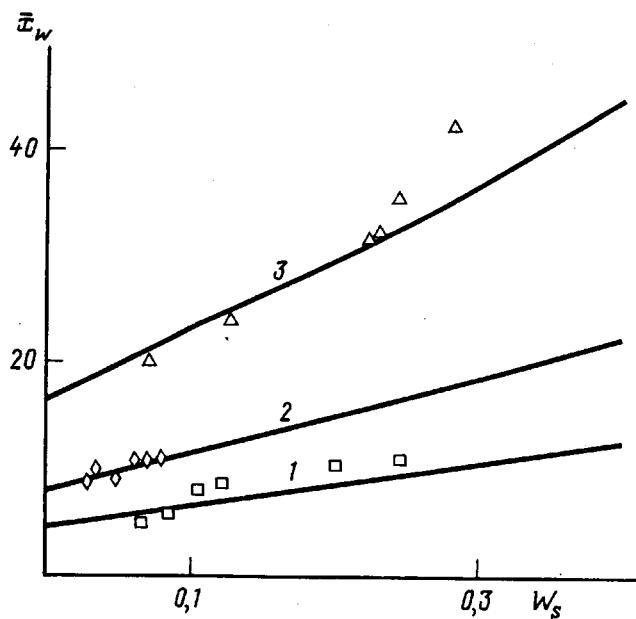


Рис. 7. Среднемассовая степень полимеризации золя при деструкции СПЭУ. Точки – эксперимент, кривые – расчет по уравнению (2) при  $y=4,5$  (1); 8 (2); 16,5 (3)

ризации исходных монодисперсных цепей,  $W_s$  – массовая доля золь-фракции.

Применимость этого уравнения и хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных для случая деструкции трехфункциональных монодисперсных сеток при обрыве только по узлам подтверждены также в работе [10]. Результаты проведенных расчетов деструкции СПЭУ по уравнению (2) в сопоставлении с данными ГПХ приведены на рис. 7. Очевидно, что в предположении монодисперсности сетки СПЭУ (величину  $y$  рассчитывали по средней длине межузловой цепи) полученные расчетные кривые находятся в хорошем соответствии с экспериментом, что является еще одним аргументом в пользу подтверждения преимущественного распада узлов в СПЭУ.

В этом случае весь процесс термодеструкции кинетически легко описывается схемой двух последовательных реакций



где А – исходные цепи сетки, закрепленные в двух узлах; В – цепи с одним свободным концом, имевшиеся в исходной сетке или образовавшиеся в результате обрыва цепи в одном из узлов; С – молекулы золь-фракции, имевшиеся в исходном образце или образовавшиеся в результате распада уретановой группы, закрепляющей свободный конец во втором узле (дetailedное описание кинетики требует отдельного рассмотрения).

Причиной значительно меньшей термостабильности узлов сетки, как указано, может служить локальное уменьшение подвижности, приводящее к затруднениям в диссипации энергии в области узлов сетки, обладающих малой подвижностью. По-видимому, нельзя исключить из возможных причин и образование деформированных уже на стадии синтеза связей узла сетки из-за стерических ограничений на размещение громоздких изоцианатных фрагментов.

Так как по данным ГПХ распад сшитых ПУ идет преимущественно в узлах сетки, можно считать, что в данном случае ММР «полимерного» пика золь-фракции является отражением функции распределения по длинам цепей в полимерной сетке (межузлового распределения). Следовательно, по изменению вида хроматограмм можно судить об изменении межузлового распределения. Отметим, что методы измерения последнего с помощью ЯМР-спектроскопии начали разрабатываться лишь в последнее время [11].

В результате исследований межузлового распределения в процессе термодеструкции сшитых ПУ при 210° методом ЯМР [12] получены результаты, свидетельствующие о сложном, немонотонном характере изменения функции межузлового распределения, причем на начальных стадиях процесса наблюдается увеличение ММ цепей между узлами и смещение пика функции межузлового распределения в сторону больших ММ. Эти данные находятся в хорошем качественном соответствии с результатами настоящей работы по изменению функции ММР «полимерной» части золь-фракции.

Таким образом, в настоящей работе на основании анализа данных золь-гель-анализа и эволюции ММР золь-фракции сделан предположительный вывод о различной термостабильности уретановых групп в линейных участках межузловых цепей и в узлах сетки. Более строгое подтверждение этого предположения требует детального анализа кинетики процесса и соответствующих расчетов с помощью теоретических моделей деструкции.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность А. И. Кузавеу за помощь в работе и обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang W. P., Macosko C. W., Wellinghoff S. T. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 2. P. 321.
2. Волкова Н. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984. 162 с.
3. Simha R., Ingham I. D., Rapp N. S., Hardy J. // J. Polymer Sci. B. 1964. V. 132. P. 675.
4. Эмануэль Н. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 12. С. 2113.
5. Волкова Н. Н., Смирнов Л. П. // Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. А25.
6. Мальков Ю. Е., Бенин А. И. // Термодинамика и кинетика химических процессов. Л., 1985. С. 22.
7. Эмануэль Н. М., Кнопре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984. С. 436.
8. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М., 1959. С. 252.
9. Bolker H. I., Brenner H. S. // Science. 1970. V. 170. P. 173.
10. Argyropoulos D. S., Bolker H. I. // Makromolek. Chem. 1988. B. 189. S. 607.
11. Kulagina T. P., Sumanen K. T. // 9th Specialized Colloquy Ampere Magnetic Resonance in Polymers. Prague, 1989. Р. 32.
12. Волкова Н. Н., Ерофеев Л. Н., Сандаков Г. И., Смирнов Л. П., Сумманен К. Т. // Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черноголовка, 1990. С. 45.

Институт химической физики  
в Черноголовке  
Российской академии наук

Поступила в редакцию  
01.03.91

**Ye. Sh. Nudel'man, G. A. Gorbushina, Yu. A. Ol'khov,  
L. P. Smirnov**

**FEATURES OF THERMAL DEGRADATION OF NETWORK  
POLYURETHANES**

**S u m m a r y**

Regularities of the change of the network structure in the course of thermal degradation of network polyurethanes have been determined from the data on kinetics of accumulation of the sol fraction and evolution of its MMD. The urethane group in the network point is shown to be a site of the most probable ruptures, the two-stage scheme of this process is proposed. The relation of MMD of the sol fraction with the length distribution of chains in a network is assumed.