

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

К. В. Запунная, В. П. Кузнецова, С. И. Омельченко

Модификация полиэфируретановых композиционных материалов кремнийорганическими полиолами позволила получить новые полимеры с хорошим комплексом физико-механических и защитных свойств [1].

В настоящей работе изучены термические свойства шитых полиэфируретанов, модифицированных кремнийорганическим полиолом (ОФСД), с целью выявить влияние на них соотношения гидроксилсодержащих компонентов, избытка изоцианата и условий формирования. Исследовали полиэфируретаны, полученные на основе сополимера тетрагидрофурана и оксида пропилена (лапрол-1000) — м. м. 980, $n_D^{20} = 1,4602$, 3 % ОН, олигофенилдиэтиленгликоксисилоксана (ОФСД) — м. м. 800, $n_D^{20} = 1,5150$, 11,9 % ОН, аддукта триметилпропана и смеси 2,4- и 2,6-толуилдиизоцианатов (65 : 35) — м. м. 900, 13,4 % NCO. Полиуретаны получали по методике, описанной в [1]. Состав, структурные характеристики и некоторые их свойства приведены в табл. 1.

Для спектральных исследований образцы готовили следующим образом. На поверхность пластинки из NaCl наносили разбавленные растворы композиций в смеси растворителей циклогексана, этилацетата, ксилола и толуола в соотношении 3 : 3 : 2 : 2, которые отверждали при комнатной температуре в течение 15 сут до исчезновения NCO-групп. Полученные пленки вакуумировали до полного удаления растворителя. Затем образец помещали в обогреваемую ячейку, температуру равномерно повышали со скоростью 2—3 град/мин от 20 до 200°. Спектры снимали через каждые 20° на ИК-спектрофотометре UR-20. Перед сканированием температуру выдерживали постоянной в течение 15—20 мин. Скорость записи спектров составляла 160 см⁻¹/мин в области 700—3700 см⁻¹ и 64 см⁻¹/мин в области 1600—1800 см⁻¹. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе системы «Ф. Паулик, И. Паулик, И. Эрдеи» в интервале температур 20—700° на воздухе при скорости повышения температуры 7 град/мин, используя навески 70—80 мг. Расчет кинетических параметров процесса разложения выполняли по методикам [2, 3].

Термическая стойкость полиуретанов, как и других полимеров, зависит от изменения физико-химических свойств, происходящего под влиянием температуры, в период, предшествующий разложению. Изменение структурных характеристик также необходимо знать для оценки температурной области работоспособности материала. С помощью метода ИК-спектроскопии сделана попытка качественно оценить изменения, происходящие в структуре полиуретанов при нагревании от 20 до 200°, когда еще не обнаруживаются потери массы.

ИК-спектры исходных полиэфируретанов с разным соотношением гидроксилсодержащих компонентов, отвержденных при 20°, приведены на рис. 1. Все спектры содержат полосы поглощения, характерные для уретановых (1540, 1710, 3320, 3440 см⁻¹), а также Si—O—Si, Si—O—C, C—O—C связей (1090—1020 см⁻¹). Поглощение карбонильных групп определяется широкой полосой с двумя максимумами при 1710 и 1730 см⁻¹, относящимися к связанным водородными связями и свободным C=O-группам в уретане соответственно. Область поглощения NH-групп характеризуется широкой полосой с максимумом 3320 см⁻¹, что соответствует поглощению NH-групп, связанных водородными связями, и плечом 3440 см⁻¹ — колебания свободных NH-групп [4]. В спектре полиуретана, полученного при эквивалентном соотношении гидроксилсодержащих компонентов, поглощение неассоциированных NH-групп определяется широкой интенсивной полосой в области 3440 см⁻¹ (см. рис. 1, кривая 2).

Таблица 1
 Свойства полиуретанов, модифицированных ОФСД

| Индекс полимера | Состав композиции ОФСД:лапрол | Температура отверждения, °С | Соотношение NCO:OH | M _c ср.сч | Концентрация групп, 10 ⁻³ моль/г | | | | Относительная твердость | σ _p , кг/см ² (ε, %) | |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|---|------------|-----------------|-------------|-------------------------|--|-----------|
| | | | | | уретановых | мочевинных | простых эфирных | метиленовых | | 20° | 60° |
| I | 50/50 | 100 | 1,75 | 2770 | 3,0 | 0,42 | 2,4 | 20 | 0,74 | 428 (13) | 248 (75) |
| II | 50/50 | 100 | 1,5 | 3020 | 3,32 | 0,32 | 2,2 | 23 | 0,60 | 360 (18) | 150 (60) |
| III | 50/50 | 100 | 1,25 | 3260 | 3,2 | 0,18 | 3,2 | 26 | 0,55 | 313 (20) | 145 (87) |
| IV | 50/50 | 20 | 1,5 | 3020 | 3,32 | 0,32 | 2,2 | 23 | 0,60 | 370 (13) | 133 (98) |
| V | 25/75 | 100 | 1,5 | 3634 | 2,8 | 0,29 | 4,0 | 29 | 0,63 | 203 (30) | 107 (109) |
| VI | 25/75 | 20 | 1,5 | 3634 | 2,8 | 0,29 | 4,0 | 29 | 0,60 | 167 (57) | 107 (140) |
| VII | 75/25 | 20 | 1,5 | 2737 | 3,6 | 0,36 | 1,6 | 16 | 0,60 | 450 (10) | 143 (62) |
| VIII | 75/25 | 100 | 1,5 | 2737 | 3,6 | 0,36 | 1,6 | 16 | 0,60 | 350 (16) | 291 (52) |
| IX | 100/0 | 100 | 1,25 | 1480 | 2,7 | 2,30 | — | — | 0,98 | 666 (16) | — |

 Таблица 2
 Результаты дериватографического исследования полиуретанов

| Индекс полимера | Стадии разложения | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------|-----|-------------------------|-----------------|-------------|-----|-------------------------|-----------------|-------------|-----|-------------------------|-----------------|-------------|-----|
| | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | |
| | Интервал температур, °С | Потеря массы, % | E, кДж/моль | n | Интервал температур, °С | Потеря массы, % | E, кДж/моль | n | Интервал температур, °С | Потеря массы, % | E, кДж/моль | n | Интервал температур, °С | Потеря массы, % | E, кДж/моль | n |
| I | 240—365 | 47 | 95,3 | 1,1 | 356—480 | 29 | 52,6 | 1,1 | 480—640 | 22 | 46,8 | 1,0 | — | — | — | — |
| II | 250—350 | 55 | 79,8 | 1,5 | 350—420 | 17,5 | 32,2 | 1,2 | 420—580 | 21,2 | 17,6 | 1,3 | — | — | — | — |
| III | 260—340 | 55 | 83,0 | 1,6 | 340—390 | 8,5 | 38,0 | 1,1 | 390—465 | 8,8 | 13,4 | 1,2 | 465—600 | 26,3 | 41,4 | 1,1 |
| IV | 235—350 | 43 | 84,0 | 1,1 | 350—470 | 35 | 53,9 | 1,1 | 470—660 | 20 | 39,8 | 1,0 | — | — | — | — |
| V | 250—380 | 53,8 | 76,9 | 1,2 | 380—465 | 28,7 | 41,8 | 1,5 | 465—600 | 17,5 | 46,8 | 1,0 | — | — | — | — |
| VI | 240—365 | 40 | 97,4 | 1,2 | 365—460 | 40 | 52,6 | 0,9 | 460—640 | 12 | 38,0 | 1,0 | — | — | — | — |
| VII | 120—240 | 7 | 28,4 | 1,0 | 240—360 | 34 | 52,6 | 1,0 | 360—480 | 31 | 51,0 | 1,1 | 480—660 | 24 | 46,0 | 1,1 |
| VIII | 215—390 | 57,5 | 85,2 | 1,0 | 330—440 | 22,5 | 23,0 | 1,5 | 440—600 | 16,2 | 17,5 | 1,0 | — | — | — | — |
| IX | 140—250 | 7 | 22,0 | 1,1 | 250—360 | 40 | 54,0 | 1,0 | 360—560 | 24 | 24,0 | 1,1 | — | — | — | — |

На рис. 2 показана зависимость изменения отношения интенсивности поглощения уретановых связей при различной температуре (I_t) к интенсивности поглощения при 20° (I_{20}) от температуры. Известно, что на интенсивность поглощения при разных температурах накладывается эффект изменения коэффициента экстинкции с температурой: $\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha(T - T_0)$, где α в основном величина отрицательная. Поэтому понижение интенсивности поглощения уретановых связей с температу-

рой закономерно. Однако для каждого из испытуемых образцов зависимость I_t/I_{20} — температура носит индивидуальный характер, что по-видимому, обусловлено особенностями структуры полиуретанов.

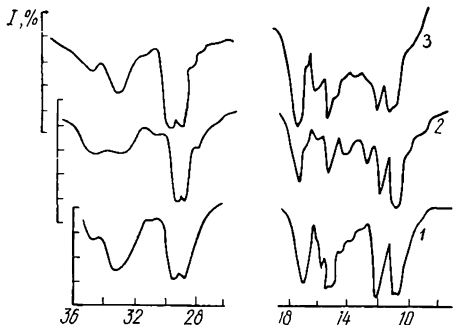


Рис. 1. ИК-спектры полиуретанов при соотношении ОФСД: лапзол, равном 75 : 25 (1), 50 : 50 (2), 25 : 75 (3).

Различная тенденция к изменению наклона кривых I_t/I_{20} — температура для поглощения связанных водородными связями (1710 см^{-1}) и свободных (1733 см^{-1}) карбонильных групп прослеживается на рис.

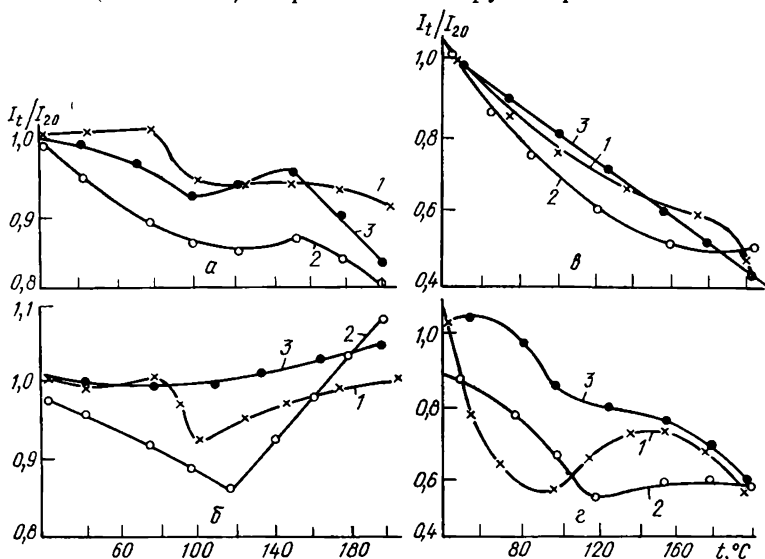


Рис. 2. Зависимость I_t/I_{20} от температуры при полосах поглощения 1710 (а), 1730 (б), 3320 (в) и 3440 см^{-1} (г) в спектрах полиуретанов: 1 — ОФСД : лапзол = 0,25 : 0,75; 2 — 0,50 : 0,50; 3 — 0,75 : 0,25.

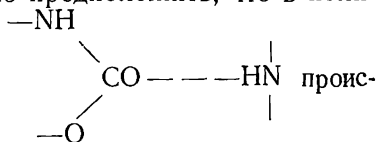
2, а и б. С ростом температуры заметно снижается интенсивность поглощения полосы 1710 см^{-1} особенно для образца, содержащего 50 % ОФСД. Кривые, характеризующие эту же зависимость для свободных $\text{C}=\text{O}$ -групп, имеют перегибы в области $100\text{--}120^\circ$, и далее наблюдается рост интенсивности поглощения этих связей с повышением температуры. Это свидетельствует об увеличении концентрации свободных $\text{C}=\text{O}$ -групп в результате разрыва водородных связей, а также, по-видимому, за счет окислительных процессов в полиуретане. Наиболее ярко выражен излом кривой для полиуретана, содержащего 0,5 г-экв ОФСД.

Снижение поглощения ассоциированных связей — NH (см. рис. 2, в) носит линейный характер, в то время как кривые I_t/I_{20} — температура свободных NH-групп имеют минимум в области температур $100\text{--}120^\circ$. Далее наблюдается увеличение концентрации свободных NH-групп

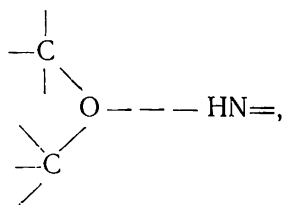
вследствие диссоциации водородных связей. Поскольку коэффициенты экстинкции связанных и свободных NH-групп относятся как 3,5 : 1 [5], повышение интенсивности поглощения последних менее заметно по сравнению с падением интенсивности поглощения связанных NH. Для образца, содержащего 0,75 г·экв ОФСД, при 60° наблюдается некоторое повышение концентрации связанных NH-групп, а затем монотонное снижение интенсивности поглощения.

При 200° в полиуретанах сохраняется свыше 50 % исходного количества связанных водородными связями NH-групп. Поскольку изменение отношения интенсивностей I_t/I_{20} для связанных водородной связью C=O-групп не превышает 20 %, можно предположить, что в поли-

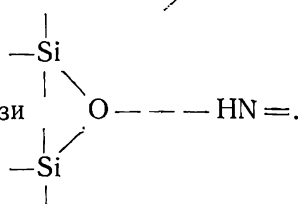
уретанах наряду с межуретановыми связями



ходит ассоциация NH-групп с эфирным кислородом



а также с кислородом силоксановой связи



Эти ассоциаты менее устойчивы и диссоциируют при более низких температурах, тогда как межуретановые связи ответственны в основном за высокотемпературную диссоциацию водородных связей [5]. По-видимому, это является одной из причин понижения термической устойчивости полиуретанов, имеющих значительную концентрацию силоксановых групп [6].

О большей чувствительности к термическим воздействиям полиуретанов, содержащих 0,75 и 0,5 г·экв ОФСД, свидетельствует также появление в ИК-спектрах, начиная от 180°, вначале слабой, а затем широкой полосы 2320—2380 см⁻¹, интенсивность которой увеличивается с ростом температуры и затем падает. По данным [7], она относится к колебаниям C=O в CO₂, и ее появление связано с распадом уретановых групп. В образце, содержащем 0,25 г·экв ОФСД, эта полоса появляется лишь после его выдерживания в течение 20 мин при 200°, и ее интенсивность незначительна.

Отчетливее зависимость термической устойчивости полиуретанов от состава и условий формирования проявляется при изучении деструкции в более высокотемпературном режиме 20—700°. Данные термического анализа представлены в табл. 2. Зависимость τ_{10}^* и τ_{50} от соотношения ОФСД — лапрол и температуры отверждения приведена на рис. 3, а. Полимеры с добавкой 25 % кремнийорганического полиола значительно стабильнее независимо от условий формирования.

Можно предположить, что снижение термостойкости полиуретанов, полученных при высоких концентрациях ОФСД, являющегося намного более реакционноспособным мономером по сравнению с лапролом, связано с некоторой дефектностью сетчатой структуры полимера, образовавшегося при большой скорости синтеза. Кроме того, эти полимеры

* τ_{10} и τ_{50} — температуры, при которых наблюдаются 10- и 50 %-ные потери массы соответственно.

отличаются более высокой концентрацией термически нестойких уретановых связей (см. табл. 1).

Полиуретаны, отвержденные при 20°, за исключением образца VII, содержащего 0,75 г·экв ОФСД, проявляют большую устойчивость к температурным воздействиям на воздухе, по-видимому вследствие регулярности сетки, образованной с меньшей скоростью. Увеличение плотности сшивки при избытке изоцианатных групп, образующих мочевиные связи в полиуретанах, способствует повышению их термоустойчивости (см. рис. 3, б).

На рис. 4 представлены дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) и температурные (ДТА) кривые деструкции на воздухе иссле-

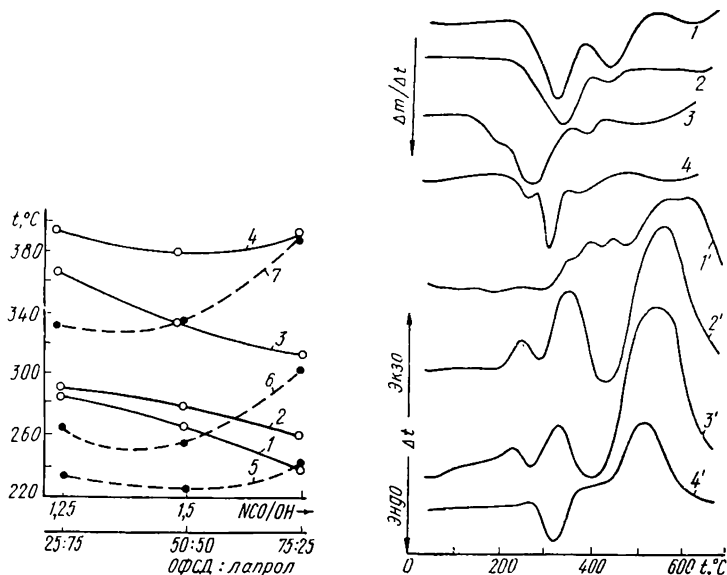


Рис. 3. Влияние температурных характеристик деструкции полиуретанов на состав и условия формирования в зависимости от соотношения ОФСД:лаурол (1—4) и NCO:OH (5—7): 1, 3 — τ_{10} и τ_{50} полиуретанов, отвержденных при 100°; 2, 4 — при 20°; 5—7 — τ_0 , τ_{10} и τ_{50} соответственно полимеров, отвержденных при 100°.

Рис. 4. Кривые ДТГ (1—4) и ДТА (1'—4') полиуретанов, отвержденных при 100°: 1, 1' — полиуретан I; 2, 2'—V; 3, 3'—II, 4, 4'—VIII (см. табл. 1).

дуемых полиуретанов в интервале температур 20—660°. Анализ кривых свидетельствует о сложности процесса, который имеет не менее трех основных стадий. Кривые ДТА образцов II—VI имеют по 3 четко выраженных экзотермических пика с максимумами в области 225—270°, 330—390° и 550—580°. Кривая ДТА образца I (см. рис. 4, кривая 1) имеет более сложный характер, дополнительно появляются пики с максимумами 400—445°, что, по-видимому, обусловлено более высокой степенью сшивки и большей концентрацией мочевиных связей вследствие значительного избытка изоцианатного компонента ($\text{NCO/OH} = 1,75$).

Эндотермы на кривых ДТА с максимумами 290—315° сопровождаются термическим распадом уретановых групп [8], протекающий с наибольшей скоростью при этих температурах. Температурные пики эндотерм совпадают с максимумами скорости разложения на кривых ДТГ. Общие потери массы при этом составляют 40—58%. По-видимому, наряду с термическим распадом уретановых связей происходит окисление продуктов деструкции, о чем свидетельствуют интенсивные экзотермы с максимумами 330—360°, особенно ярко выраженные для образцов с избытком полиэфирного фрагмента.

На кривых ДТА в области 180—290° имеются экзотермические пики, которым на кривых ТГ соответствуют незначительные изменения массы. Очевидно, в этом интервале температур также происходит окис-

ление полиэфирных звеньев полиуретана под воздействием кислорода воздуха. Об этом может свидетельствовать увеличение интенсивности поглощения $C=O$ связей в ИК-спектрах при температурах 180—200° (см. рис. 2, б).

Эффективные энергии активации деструкции на первой, определяющей, стадии деструкции составляют 77—97 кДж/моль, за исключением полиуретана VII, содержащего 0,75 г-экв ОФСД в гликолевой составляющей, отвержденного при 20°, $E_{эф}$ которого на стадии деструкции при 240—360° равна 53 кДж/моль. Наибольшими эффективными энергиями активации разложения обладают образец VI (97,3 кДж/моль), содержащий 0,25 г-экв ОФСД, отвержденный при 20°, и образец I (95,3 кДж/моль), полученный при соотношении $NCO/OH=1,75$.

В интервалах температур, соответствующих второй эндотерме на кривых ДТА (см. рис. 4 и табл. 2), реакция сопровождается значительными потерями массы и глубокими, трудно поддающимися учету, превращениями. $E_{эф}$ при этом снижается до 54—23 кДж/моль. В дальнейшем, при температурах 420—600°, очевидно, происходит разрушение и окисление углеродного скелета молекулы, деструкция связей $Si-O-C$ и $Si-C$ в ОФСД с образованием новых, энергетически более выгодных структур. Об усилении процесса структурирования свидетельствует появление интенсивных экзотермических пиков на кривых ДТА с максимумами 500—580° [9].

Таким образом, в изучаемых кремнийорганических полиэфируретанах в интервале 100—180° происходит разрушение водородных связей. При этом значительная часть ассоциированных уретановых связей сохраняется и при 200°. Деструкция полимеров на воздухе начинается с распада уретановых групп, сопровождаемого окислительными процессами, и завершается распадом силоксанового фрагмента. Наиболее устойчивым к деструкции на воздухе является полиуретан, содержащий 0,25 г-экв ОФСД, независимо от условий его формирования. По-видимому, при таком сочетании жестких (ОФСД) и гибких (лапрол) сегментов реализуется оптимальная структура сетки. Повышение термостойкости достигается также при использовании избытка изоцианатного компонента до 1,75 г-экв, что связано с увеличением плотности сшивки и концентрации мочевиновых групп в отвержденной системе.

1. Кузнецова В. П., Ефремова Э. А., Шепеткина Н. И. Синтез олигофенилгликоксисилоксана и получение пленкообразующих полиуретанов на его основе.— В кн.: Исследования в области синтеза полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, с. 67—74.
2. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis.— *Anal. Chem.*, 1957, 29, N 11, p. 1702—1706.
3. Broide A. A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analyse data.— *J. Polymer. Sci.*, 1969, A-2, 7, p. 1761—1773.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.—590 с.
5. Srihatrapimuk W. W., Cooper S. L. Infrared thermal analysis of polyurethane block polymers.— *J. Macromol. Sci.: Phys. B*, 1978, 15, N 2, p. 267—311.
6. Исследование термической деструкции полиуретансилоксанов / К. А. Андрианов, С. А. Павлова, Ю. И. Толчинский и др.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1978, 21, № 7, с. 540—545.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.— М.: Мир, 1976.—530 с.
8. Тараканов-Шорих О. Г. Изучение структуры и деструкции полиуретанов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1968.—26 с.
9. Влияние дисперсионного висмута на деструкцию полисилоксана на основе дифенилсиландиола / М. Т. Брык, В. К. Карданов, В. А. Компаниец, И. А. Павлова.— В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, вып. 22, с. 54—58.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила
7 июня 1982 г.