

А. Я. Самуилов, С. В. Нестеров, Я. Д. Самуилов

ЭМИССИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПРИ ТЕРМОСТАРЕНИИ ПОЛИУРЕТАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: полиуретаны, термический распад, карбодиимиды, фенолы.

Термический распад полиуретанов сопровождается выделением углекислого газа. Это является следствием образования изоцианатных фрагментов из полиуретанов при нагревании. Изоцианатные группы, взаимодействуя друг с другом, образуют карбодиимидные фрагменты и углекислый газ. Образование углекислого газа зафиксировано методом инфракрасной спектроскопии. Образование карбодиимидов ингибируется фенольными соединениями.

Keywords: polyurethanes, thermal decomposition, carbodiimides, phenole.

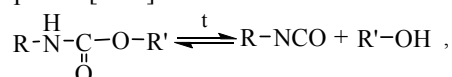
Thermal decomposition of polyurethanes accompanied by the release of carbon dioxide due to the formation of polyurethanes isocyanate fragments when heated. Isocyanate groups interact with each other to form a carbodiimide fragments and carbon dioxide. Formation of carbon dioxide detected by infrared spectroscopy. Formation of carbodiimides inhibited by phenolic compounds.

Введение

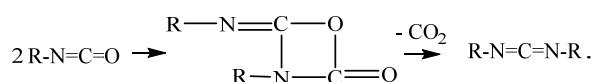
Полиуретаны являются одним из важнейших видов полимерных материалов, производство которых растет из года в год. Различным аспектам производства полиуретанов, композиций на их основе, сферам их использования посвящена обширная литература [1-5].

Полиуретаны находят применение практически во всех областях народного хозяйства. Этому способствуют их уникальные физико-механические свойства. Однако полиуретаны имеют одно отрицательное свойство – температура их долговременной эксплуатации не превышает 80°C, и редко достигает 120°C. При повышенных температурах физико-механические свойства полиуретанов необратимо понижаются. Пониженная термостойкость полиуретанов значительно ограничивает их практическое применение.

Обратимый характер взаимодействия изоцианатов со спиртами [6-9]:



приводит к нарушению целостности макромолекулярной цепи полиуретанов при нагревании. Равновесие этой реакции сдвигается в сторону изоцианатов и спиртов тем сильнее, чем выше температура. Факт обратимости процесса образования карбаматов не является препятствием для восстановления целостности макромолекулярной цепи полиуретанов после прекращения теплового воздействия. Однако изоцианатные фрагменты в массе полимера вступают в конкурентную с гидроксильными группами реакцию – образования карбодиимидов:



Трансформация изоцианатных фрагментов, возникших в ходе теплового воздействия на полиуретаны, делает принципиально невозможным восстановление прежней макромолекулярной цепи. Поэтому

при термическом воздействии на полиуретаны происходит резкое уменьшение их молекулярной массы [10], и, как следствие, практически полная потеря их физико-механических свойств.

В работах [11-14] было показано, что присутствие фенольных соединений в составе полиуретановых композиций позволяет практически полностью восстановить их физико-механические свойства после теплового воздействия. Было высказано предположение, что фенольные соединения в составе композиций полиуретанов при тепловом воздействии на них ингибируют процесс образования карбодиимидов. Если действительно наблюдается такое явление, то при нагревании полиуретанов, содержащих фенольные соединения, должно выделяться мало углекислого газа по сравнению с образцами без фенольных соединений. Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию эмиссии углекислого газа из образцов полиуретановых композиций, содержащих фенольные соединения и не имеющих их в своем составе.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на образцах литьевого полиуретана СКУ ПФЛ-100, содержащие 1% (масс) фенольного соединения - пентаэритрита тетраakis[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенил) пропионата], известного под торговой маркой Ирганокс-1010. Контрольный образец не содержал фенольных соединений.

Образцы литьевого полиуретана СКУ-ПФЛ-100 получали отверждением форполимера ПФЛ-100 диаминовым компонентом - 4,4'-метилтен-бис-(ортохлоранилином), имеющим торговое название МОКА, при их мольном соотношении 1:0,8. Синтез литьевого полиуретана проводили в вакууме, в емкости, снабженной перемешивающим устройством и термометром. В предварительно высушенную смесь форполимера ПФЛ-100 и Ирганокса-1010м при температуре 60°C вводили расплавленный отвердитель МОКА. Реакционную массу перемешивали в течение 2-3 минут и зали-

вали в предварительно смазанные силиконовой смазкой и прогретые при 120°C щелевые формы. Отверждение полимерной композиции проводили при 120°C в течение 24 часов. Контрольный образец получали аналогично без использования фенольного соединения Ирганокса-1010.

Для контроля выделения углекислого газа при термическом воздействии на полиуретаны использовали прибор ТГА (Perkin Elmer STA-6000), дополненным модулем ИК-Фурье спектроскопии Perkin Elmer FT-IR Frontier, оснащенным программным обеспечением Pyris. Условия проведения анализа:

- Атмосфера - аргон;
- Интервал температур (°C): 25 – 200;
- Скорость нагрева – 5°C /мин.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены ИК-спектры отходящих газов из литьевого полиуретана SKU ПФЛ-100 при их нагревании. Углекислый газ в спектрах проявляется в виде двух пиков при 2360 и 2335 см⁻¹ [15]. Только эти пики регистрируются в отходящем газе из контрольного образца.

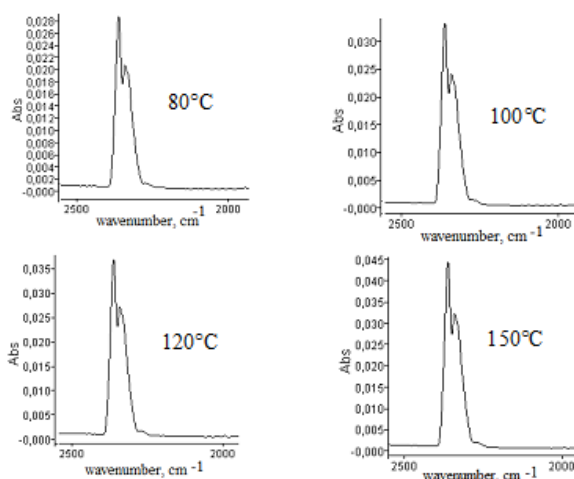


Рис. 1 - ИК-спектры эмитируемых газов из образцов литьевого полиуретана SKU ПФЛ-100, не содержащих фенольных соединений при разных температурах

Выделение углекислого газа из контрольного образца происходит уже при 80°C, и оно существенно возрастает при 150°C.

В отходящих газах из образца, содержащего 1% (масс) фенольного соединения Ирганокс-1010 кроме упомянутых выше сигналов, присутствует пик, с частотой 2325 см⁻¹ (рис. 2). Имеющиеся данные указывают на то, что при данной частоте проявляются комплексы с водородной связью углекислого газа с гидроксилсодержащими соединениями [16, 17]. Возможно, в нашем случае появление этого пика обусловлено появлением в газовой фазе комплекса с водородной связью двуокиси углерода с Ирганоксом-1010, либо с фенольными примесями, которые содержались в нем.

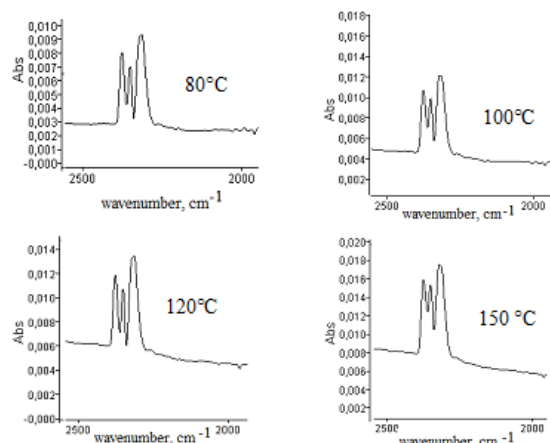


Рис. 2 - ИК-спектры эмитируемых газов из образцов литьевого полиуретана SKU ПФЛ-100, содержащих 1% масс Ирганокса-1010 при разных температурах

Выделение углекислого газа происходит и из образцов литьевого полиуретана, содержащего фенольное соединение - Ирганокс-1010. Однако в этом случае интенсивность сигналов эмитируемого углекислого газа значительно ниже (рис. 2), чем это наблюдается в образцах, не содержащих фенольного соединения (рис. 1).

Эти данные согласуются с тем, что введение фенольных соединений в состав полиуретанов действительно приводят к торможению реакций образования карбодиимидов при тепловом воздействии. Сохранение изоцианатных фрагментов, образовавшихся в процессе распада карбаматных групп при нагревании полиуретанов в присутствии фенольных соединений в композиционном составе, приводит к восстановлению целостности макромолекул после снятия термического воздействия. Это, в свою очередь, приводит к восстановлению исходных физико-механических свойств полиуретанов.

Литература

1. Дж. Х. Саундерс, К.К. Фриш. *Химия полиуретанов*. Химия, Москва, 1968. 470 с.
2. G. Oertel, L. Abele. *Polyurethane Handbook: Chemistry - Raw Materials - Processing - Application - Properties*. Hanser - Gardner, New York, Barcelona, 1994. 688 p.
3. S. Lee. *The Polyurethanes Book*. Wiley, New York, 2003. 494 p.
4. I. Clemitson. *Castable Polyurethane Elastomers*. CRC Press, Boca Raton, 2008. 250 p.
5. M. Szycher. *Szycher's handbook of polyurethanes*. CRC Press, Boca Raton, 2013. 1092 p.
6. W. P. Yang, C. W. Macosko, S. T. Wellinghoff, *Polymer*. **27**, 8, 1235-1239 (1986).
7. R.P. Lattimer, H. Muenster, H. Budzikiewicz, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **17**, 3, 237 – 249 (1990). –
8. C. Rotival, E. Renacco, C. Arfi, A.M. Pauli, J. Pastor, *J. Therm. Anal. Calorim.* **41**, 6, 1519 – 1527 (1994).
9. M. Wirts, T. Salthammer, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 8, 1827 -1832 (2002).
10. T. Hentschel, H. MuÈnstedt, *Polymer*, **42**, 7, 3195 - 3203 (2001).

11. С. В. Нестеров, Я. Д. Самуилов, И. Н. Бакирова, А. Я. Самуилов, *Бутлеров. сообщения*, **30**, 6, 127 -131 (2012).
12. С. В. Нестеров, Я. Д. Самуилов, И. Н. Бакирова, А. Я. Самуилов, *Бутлеров. сообщения*, **31**, 7, 116 -119 (2012).
13. С. В. Нестеров, И. Н. Бакирова, Я. Д. Самуилов, А. Я. Самуилов, *Вест. КГТУ*, **15**, 7, 100 – 103 (2012).
14. 13. С. В. Нестеров, И. Н. Бакирова, Я. Д. Самуилов, А. Я. Самуилов, *Вест. КГТУ*, **15**, 9, 364 – 366 (2012).
15. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*. Мир, Москва, 2006. 438 с.
16. T. L. Neoh, H. Yoshii, T. Furuta, *J.Incl.Phen.Macrocycl. Chem.* **56**, 1-2, 125 - 133 (2006).
17. B. F. Graham, J.M. Harrowfield and R.D. Tengrove, *J.Incl.Phen.Macrocycl.Chem.*, **43**, 3-4, 179 - 182 (2002).

© **А. Я. Самуилов** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ; **С. В. Нестеров** - канд. хим. наук, асс. каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ; **Я. Д. Самуилов** – д-р хим. наук, профессор каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ, ysamuilov@yandex.ru.

© **A. Y. Samuilov** - associate professor, department of synthetic rubber technology of Kazan National Research Technological University; **S. V. Nesterov** - assistant professor, department of synthetic rubber technology of Kazan National Research Technological University; **Y. D. Samuilov** - Prof., Kazan National Research Technological University, ysamuilov@yandex.ru.