

УДК 678.664.074

Т.Р. Сафиуллина, И.В. Ковалевская, Л.А. Зенитова

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ОТХОДАМИ СИЛИКАГЕЛЯ ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ МАРКИ СКУ-ПФЛ МЕТОДАМИ ТГА И ДСК

Ключевые слова: полиуретан, наполнитель, силикагель, промышленный отход, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ

В статье исследовано влияние силикагеля на структуру полиуретанов типа СКУ-ПФЛ горячего отверждения при повышенных температурах. Совмещенным методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа показано, что введение силикагеля повышает суммарную стойкость полиуретана типа СКУ-ПФЛ к термическим воздействиям.

Keywords: polyurethane, filler, silica gel, industrial waste, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis

In article influence silica gel on structure of polyurethanes such as SKU-PFL hot curing at increased temperatures has been investigated. By the combined method of differential scanning calorimetry and the thermogravimetric analysis it is shown that silica gel increases total firmness of polyurethane such as SKU-PFL to thermal influences.

Введение

Высокая себестоимость полиуретанов (ПУ) сдерживают рост их промышленного потребления. Решением этой проблемы может служить их наполнение и модификация. Наполнители, наряду с удешевлением, могут придать материалу некоторые свойства, например, увеличить термостойкость.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал, позволяющий сделать определенные прогнозы относительно направления синтеза ПУ, который позволил бы получить полимеры с требуемым комплексом эксплуатационных свойств [1, 2]. Большое влияние на свойства полимера оказывает баланс внутри- и межмолекулярных взаимодействий в системе, который может быть оценен различными методами.

Целью данной работы стало изучение структуры наполненных ПУ методами ТГА и ДСК при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны литьевые полиуретаны (ПУ) типа СКУ-ПФЛ, синтезированные на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100, (ТУ 38.103-137-78) и отверждающего агента 4,4'-метилена-бис-(о-хлоранилина) (МОКА) (ТУ 6-14-9-80).

В качестве наполнителя использовался отработанный осушитель воздушно-газовых смесей – силикагель (ГОСТ 3956-76). Измельчение силикагеля проводилось на шаровой мельнице с последующим фракционированием частиц ситовым методом. Наполнитель – отход производства, измельченный до размеров менее 45 мкм, подвергался сушке при температуре от 150 до 160 °С с целью удаления свободной и молекулярной влаги.

ПУ марки СКУ-ПФЛ синтезировались по стандартным методикам на основе форполимера

СКУ-ПФЛ-100. Расчетное количество наполнителя вводилось в форполимер и в течение 1-2 часа при температуре 100 °С проводилась сушка под вакуумом. Далее смесь охлаждалась до температуры 50±5 °С и добавлялось расчетное количество отверждающего агента – МОКА. Мольное соотношение СКУ-ПФЛ-100:МОКА составляло 1:0,8. Жидкая полимерная масса заливалась в формы и выдерживалась при температуре 80 °С в течение 72 часов.

Поведение наполненных и ненаполненных ПУ при повышенных температурах исследовано методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на совмещенном термическом анализаторе Perkin Elmer STA-6000 со скоростью нагрева 3 град/мин, 5 град/мин и 10 град/мин.

Обсуждение результатов

Для стандартных и наполненных образцов СКУ-ПФЛ на кривых ТГА наблюдается три участка потери массы: первый участок – 220-320 °С, второй – 320-440 °С и третий – более 440 °С (рис. 1,2,3). Первый участок соответствует незначительной потере массы. Второй участок характеризует температурный интервал интенсивной потери массы. Третий участок отражает процессы выгорания остатков органической фазы и формирования сухого остатка (рис. 1,2,3).

Целесообразным с нашей точки зрения было провести детальное изучение только двух первых участков, так как здесь протекают процессы с участием полимерной фазы. Из кривых ТГА СКУ-ПФЛ, наполненных силикагелем (рис.1), видно, что присутствие наполнителя смещает температуру выхода кривых ТГА на плато в область повышенных температур, в целом, не изменяя их хода.

В тоже время вид кривых ДТГ усложняется, по мере увеличения дозировки силикагеля пики на кривых ДТГ уширяются и происходит их наложение.

По-видимому, при этом происходят глубокие химические изменения в структуре ПУ. Как было показано в работах Сотниковой с сотрудниками [3-5], при наполнении ПУ близким по строению к силикагелю аэросилом происходит взаимодействие

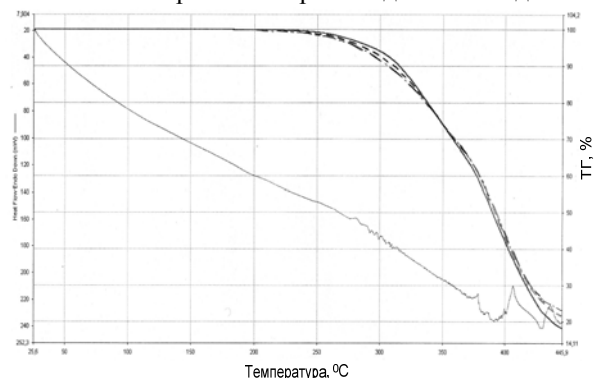
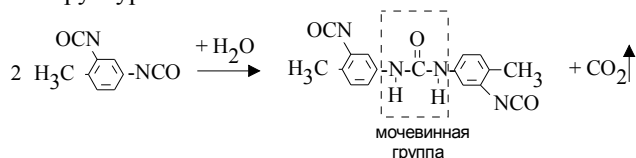


Рис. 1 – Кривые потери массы по результатам ТГА СКУ-ПФЛ, наполненного силикагелем:

- 0 %масс.;
- - - 5 %масс.;
- · - 10 %масс.

изоцианатных групп, высвободившихся за счет диссоциации уретановых групп при высоких температурах (230 °С), с силанольными группами на поверхности аэросила. Вероятно, что аналогичные процессы протекают и на поверхности силикагеля. Кроме того, не исключено, что изоцианатные группы также взаимодействуют с влагой, высвободившейся из структуры наполнителя.



Образующиеся в результате этих процессов мочевинные группы, как более термостойкие, повышают суммарную стойкость ПУ к термическим воздействиям. Следовательно, данный наполнитель для этих систем является термостабилизирующей добавкой.

Интересным представлялось выяснить характер поведения испытываемых образцов при разных скоростях нагрева с целью изучения влияния наполнителя на механизм процесса термодеструкции. Анализ проводился совмещенным методом ТГА и ДСК. Сравнивая кривые ТГА ненаполненного и наполненного СКУ-ПФЛ (рис.2,3) видно, что ход кривых в первом и втором случае практически идентичен. При скорости нагрева 3 град/мин в обоих случаях происходит потеря массы на 10% примерно при 296 °С, при скорости нагрева 5 град/мин - при 310 °С, при 10 град/мин – 322 °С. Таким образом, чем выше скорость нагрева образца, тем медленнее он теряет массу. Такой характер поведения полимера говорит о том, что процессы потери массы, несомненно, связаны с термоокислительной деструкцией полимерной матрицы. Причем чем медленнее идет нагрев, тем глубже протекает процесс деструкции. При высоких скоростях прогрев образца столь быстр, что некоторые процессы разрушения не успевают

реализоваться. Причиной этого также может служить образование гетерогенной среды при последовательном процессе деструкции. Постепенно твердая фаза (полимер и в наполненных образцах частицы силикагеля) должны взаимодействовать с жидкой фазой (деструктировавший полимер) или с газовой, например, кислород воздуха, продукты распада. Это взаимодействие обусловлено не только скоростями химических процессов, но и скоростями физических процессов: диффузии и адсорбции – десорбции. По-видимому, скорости физических процессов диффузии, адсорбции и десорбции являются лимитирующими, что замедляет собственно процесс деструкции.

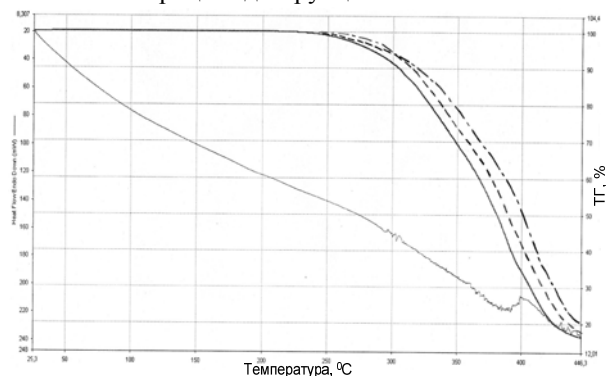


Рис. 2 – Кривые потери массы образца ненаполненного СКУ-ПФЛ по результатам ТГА с различной скоростью нагрева:

- 3 град/мин;
- - - 5 град/мин;
- · - 10 град/мин

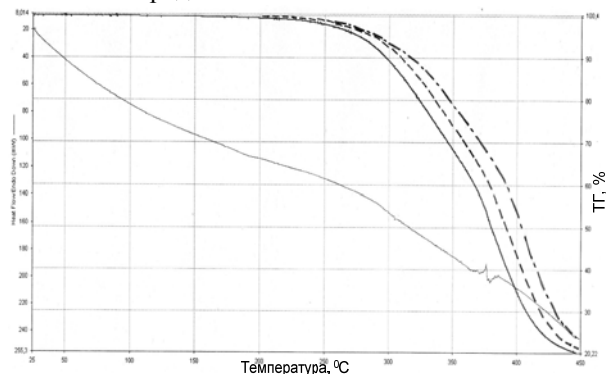


Рис. 3 – Кривые потери массы образца СКУ-ПФЛ, содержащего 5 %масс. силикагеля по результатам ТГА с различной скоростью нагрева:

- 3 град/мин;
- - - 5 град/мин;
- · - 10 град/мин

Нами были рассчитаны энергии активации и порядок реакции процесса термоокислительной деструкции по методу Фримена и Кэрролла (табл.1) путем логарифмирования участка кривых ТГА с интенсивной потерей массы, где наблюдаются две анаморфозы.

На основании расчетных данных видно, что на первом участке ненаполненного образца с увеличением скорости нагрева растет значение энергии активации E_1 с 60 до 79 кДж/моль. Этот факт предположительно подтверждает то, что в процессе

разрушения образца участвуют не только химические, но и физические процессы, причем при высоких скоростях нагрева доля последних увеличивается. Физические процессы диффузии, адсорбции и десорбции и процесс разрушения сетки физических связей более чувствительны к влиянию температуры и имеют более высокие значения энергии активации. Рассчитанный кинетический порядок реакции имеет очень большое значение (от 16 до 19-22), что также говорит о значительном числе конкурирующих между собой химических и физических процессов.

Таблица 1 – Значения энергии активации и порядок реакции (n) процесса термодеструкции полиуретановых эластомеров на основе СКУ-ПФЛ, наполненных силикагелем

Скорость нагрева		Степень наполнения, %		
		0	5	10
3 град/мин	E_1 , кДж/моль	60	74	75
	n	16,57	28,73	41,42
	E_2 , кДж/моль	28	14	17
	n	0,88	1,27	1,04
5 град/мин	E_1 , кДж/моль	70	71	76
	n	22,92	22,20	23,13
	E_2 , кДж/моль	25	29	13
	n	0,60	0,48	0,43
10 град/мин	E_1 , кДж/моль	79	75	81
	n	19,26	21,22	47,23
	E_2 , кДж/моль	28	24	25
	n	0,77	0,64	1,59

При введении наполнителя до 5 %масс. энергия активации СКУ-ПФЛ плавно возрастает до 74 кДж/моль (скорость нагрева 3 град/мин) и имеет практически неизменное значение при других скоростях нагрева. Причем эта энергия активации соизмерима с энергией активации ненаполненных образцов при нагреве со скоростью 5-10 град/мин. Можно предположить, что введение наполнителя увеличивает количество узлов сетки полимера за счет возникновения дополнительных физических связей. Еще большее увеличение энергии активации наблюдается у образцов, содержащих 10 %масс. силикагеля (75-81 кДж/моль). Как видим, предположение о возникновении дополнительной сетки физических связей и присутствия физических процессов диффузии, адсорбции и десорбции находит здесь дополнительное подтверждение. Об этом же свидетельствует резкое увеличение кинетического порядка реакции до 41-47, что также можно объяснить лишь появлением дополнительных процессов разрушения и образования связей, предположительно, физических.

Второй участок на кривых ТГА у ненаполненных образцов при разных скоростях нагрева имеет приблизительно одинаковые значения

энергии активации E_2 (28-25-28 кДж/моль), что почти в 2-2,5 раза меньше, чем E_1 . По-видимому, на этом участке протекают реакции деструкции основной полимерной цепи. Косвенным подтверждением этому может служить кинетический порядок реакции, который имеет значение близкое к 1. Как известно, первый порядок реакции соответствует реакциям распада громоздких молекул на более мелкие фрагменты и осколки. Такая же картина наблюдается и для наполненных образцов с той лишь разницей, что при 10%-ном наполнении и скорости нагрева 10 град/мин порядок реакции равен 1,59. Это может указывать на возникновение дополнительных процессов, протекающих по кинетическому уравнению второго порядка, к которым можно отнести рекомбинацию активных частиц на поверхности наполнителя или в массе полимера. Причем активные частицы появляются в ходе процессов деструкции основных цепей полимера и разрушении химических сшивок сетчатой структуры ПУ.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Наполнение силикагелем повышает суммарную стойкость ПУ типа СКУ-ПФЛ к термическим воздействиям
2. Данный эффект предположительно связан с образованием дополнительной сетки физических связей между наполнителем и ПУ матрицей.
3. Частицы наполнителя в условиях повышенных температур могут являться центрами адсорбции и десорбции для активных частиц, приводя к их рекомбинации и взаимодействию с образованием более термостойких фрагментов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на выполнение НИР в 2013. Шифр 3.3024.2011.

Литература

1. И.В. Ковалевская, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова *Вестник Казан. технол. ун-та*, 20, 140–143 (2012).
2. И.В. Ковалевская, Г.Р. Хусаинова, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова *Вестник Казан. технол. ун-та*, 1, 225–233 (2010).
3. Э.Н. Сотникова и др. *Каучук и резина*, 12, 16-18 (1986).
4. Э.Н. Сотникова и др. *Каучук и резина*, 12, 26-29 (1988).
5. И.И. Фомченко, Э.Н. Сотникова, Л.В. Мозжухина, Н.П. Апухтина *Каучук и резина*, 7, 11-14 (1979).

© Т. Р. Сафиуллина – канд. хим. наук, доцент, декан технол. факультета НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», saf-nchtil@yandex.ru; И. В. Ковалевская – ст. преп. каф. химии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», ira-kova@yandex.ru; Л. А. Зенитова – д-р технических наук, проф. каф. технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ».