

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

## МЕТОДЫ ТГА И ДСК В ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ТИПА SKU-ОМ

*Ключевые слова:* литьевой полиуретан, триизоцианураты, отходы силикагеля, наполнение, термическая устойчивость

*В статье исследовано влияние силикагеля на термостабильность полиуретанов типа SKU-ОМ горячего отверждения. Показано, что введение силикагеля приводит к увеличению эффективной плотности сетки полиуретанов. Совмещенным методом дифференциальной сканирующей колориметрии и термогравиметрического анализа показано, что введение силикагеля повышает суммарную стойкость полиуретана типа SKU-ОМ к термическим воздействиям.*

*Keywords:* molding polyurethane, silica gel waste, filling, thermal stability

*In article influence silica gel on thermostability of polyurethanes such as SKU- OM hot curing at increased temperatures has been investigated. Introduction of silica gel leads to increase in effective density of a grid of polyurethane is shown. 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-OM to thermal influences.*

### Введение

При изготовлении изделий из литьевых полиуретанов (ПУ) как методом свободного литья, так и реакционно-инжекционным формованием наполнители используют ограниченно. Вопрос целесообразности их применения неоднозначен. С одной стороны, введение наполнителя в литьевую композицию в значительных количествах вряд ли возможно, так как при этом система перестает быть литьевой. С другой стороны, введение наполнителя, не ухудшая литьевых свойств композиции, должно несколько снизить стоимость материала и может придать ПУ новые уникальные свойства. В этом направлении имеются положительные результаты [1-3].

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

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны литьевые ПУ типа SKU-ОМ, синтезированные на основе полиэтиленгликоль-адипината (ПЭА) с  $M \sim 2 \times 10^3$  и толуилендиизоцианата (ТДИ) с катализатором Агидол 51, 52, 53, содержащим 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол.

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 SKU-ОМ синтезировались одностадийным способом по изоциануратной схеме отверждения [4]. Количество катализатора составляло 0,2 % от массы реакционной смеси. Мольное

соотношение ПЭА:ТДИ составляло 1,00:1,6. Массовая доля наполнителя в полимере варьировалась в пределах 1–13%. Наполнитель вводился непосредственно в гидроксилсодержащий компонент. Смесь полиэфира с катализатором и наполнителем дегазировалась при  $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$  и (2–5) мм.рт.ст. В охлажденную до  $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$  смесь вводился ТДИ. Реакционная смесь вакуумировалась в течение 2 мин, после чего заливалась в предварительно прогретые при  $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$  щелевые формы. Полученные ПУ отверждались при  $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 72 часов.

Поведение наполненных и ненаполненных SKU-ОМ при повышенных температурах исследовано методами дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на совмещенном термическом анализаторе Perkin Elmer STA-6000 со скоростью нагрева  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  и  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

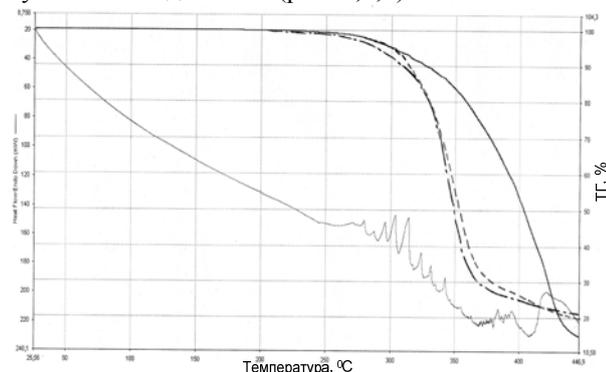
Эффективная плотность сетки исходных и наполненных ПУ определялась по измененному методу Клаффа-Глэддинга на релаксометре осевого сжатия [5]. Время экспозиции образцов при варьируемой нагрузке составляло 15 мин. Температура в термокамере задавалась и автоматически поддерживалась с помощью контактного термометра и терморегулирующего устройства ЭР-4-У. Испытания проводились в диапазоне 25–170 °С.

Математической обработкой кривых ТГА была рассчитана энергия активации  $E$  процесса деструкции исследуемых ПУ по методу Фримена и Кэрола [6].

### Обсуждение результатов

Наполнение силикагелем ПУ типа SKU-ПФЛ придало этому полимеру повышенную термостойкость. Аналогичный эффект ожидался на системах SKU-ОМ.

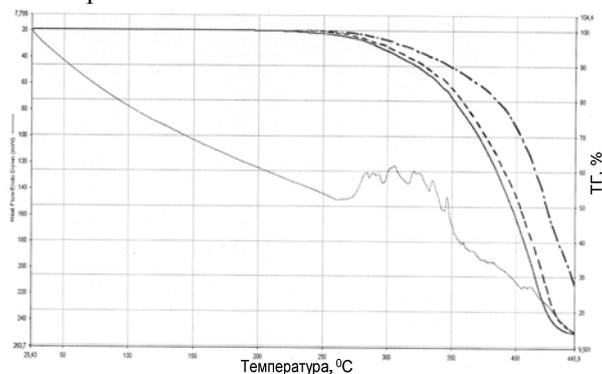
При изучении хода кривых ДСК (рис.1,2,3) было выявлено, что характер кривых как ненаполненного ПУ, так и с наполнителем - силикагелем сохраняется. Влияние наполнителя для данной серии образцов становится заметным при изучении методом ТГА (рис. 1,2,3).



**Рис. 1 – Кривые потери массы по результатам ТГА SKU-ОМ, наполненного силикагелем:**

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

Интенсивная потеря массы образцов начинается выше  $\sim 244$  °С. До этого полимер теряет  $\sim 1-1,5$  %масс., что, вероятно, связано с потерей адсорбционной влаги и других легко летучих продуктов. В интервале  $244-446$  °С происходит интенсивная потеря массы, связанная с деструктивными процессами. Выше  $446$  °С кривая потери массы выходит на плато. При этом, чем выше степень наполнения ПУ, тем больше остаток полимера.

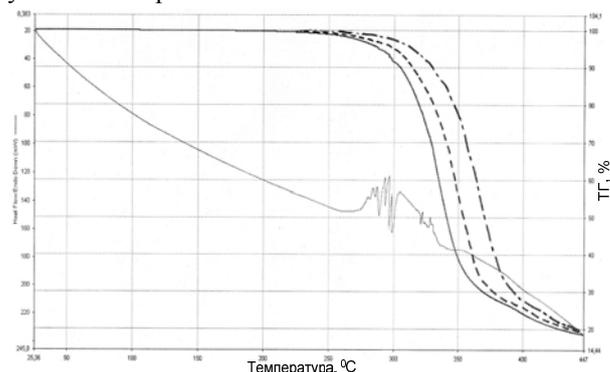


**Рис. 2 – Кривые потери массы образца ненаполненного SKU-ОМ по результатам ТГА с различной скоростью нагрева:**

- 3 °С/мин
- - - 5 °С/мин
- · - 10 °С/мин

При синтезе ПУ в относительно мягких условиях влага микропор силикагеля и частично кристаллизационная вода не оказывает негативного влияния на качество изделий из ПУ. Однако, при испытаниях образцов в области повышенных температур влага микропор испаряется и взаимодействует с продуктами термодиссоциации ПУ. В тоже время количество образованных за счет

присутствия воды в наполнителе более термостойких группировок не так значительно, чтобы существенно увеличить термостойкость ПУ на его основе.



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

- 3 °С/мин
- - - 5 °С/мин
- · - 10 °С/мин

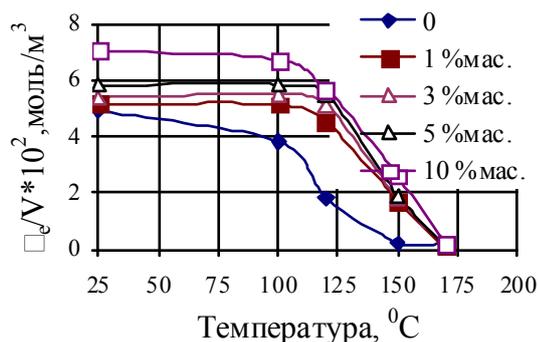
С увеличением степени наполнения температура начала интенсивной потери массы незначительно сдвигается в область пониженных температур. Вид кривых ТГА также изменяется: потеря массы происходит в два этапа. Первый - менее интенсивный, второй - более выраженный. При логарифмировании участка кривых ТГА с интенсивной потерей массы наблюдаются две анаморфозы, по которым были рассчитаны энергии активации процесса, приведенные в таблице 1.

Симбатно с кривой ТГА изменяется вид кривых ДСК. С ростом количества наполнителя вид кривых усложняется, и появляются дополнительные эндопики (рис. 1,3). Такой характер потери массы и ход кривых ДТГ указывает на изменения механизма термодеструкции.

Исследование кривых ТГА при повышенных температурах с разными скоростями нагрева также отличаются от ПУ типа SKU-ПФЛ. Кривые ТГА для ненаполненного SKU-ОМ при скоростях нагрева 3 и 5 °С/мин практически идентичны. На кривой ТГА при скорости нагрева 10 °С/мин наблюдается значительное смещение в область повышенных температур (рис. 2). У наполненных SKU-ОМ смещение температуры начала потери массы по сравнению с ненаполненным аналогом наблюдается в сторону более низких температур примерно на  $10-20$  °С. Для объяснения этого явления целесообразным представлялось изучить плотность пространственной сетки SKU-ОМ при введении наполнителя – силикагеля.

При изучении хода кривых эффективной плотности сетки в широком интервале температур ПУ (рис. 4), наполненных силикагелем, можно выделить три участка. Наполнение ПУ силикагелем оказывает влияние на ход кривых во всем изученном температурном диапазоне. Чем выше степень наполнения, тем больше значение плотности сетки. Причем падения кривых на первом участке

практически не наблюдается. Кривые расположены параллельно оси абсцисс тем выше, чем более наполнен ПУ. Такой характер поведения полимеров можно объяснить двумя причинами. Во-первых, за счет высокоразвитой поверхности наполнителя может происходить более равномерное распределение молекул полиэфира и формирование сетчатой структуры ПУ. Это, в свою очередь, отражается на величине эффективной плотности сетки. Во-вторых, присутствие на поверхности оксида кремния гидроксильных групп не исключает возможность образования дополнительных уретановых связей и, как следствие, также увеличивает суммарную плотность сетки образца.



**Рис. 4 - Зависимость эффективной плотности сетки от температуры при различном массовом содержании силикагеля**

В интервале температур 100-150 °С ход кривых  $v_e/V$  от температуры имеет различный характер в зависимости от количества наполнителя. При наполнении до 5 %масс. чем выше степень наполнения, тем при более высокой температуре начинается интенсивный спад кривых. При наполнении 10 %масс. оксида кремния интенсивный спад кривой начинается уже при 100 °С, как и у ненаполненного аналога. Такой характер изменения хода кривых можно объяснить следующим. При небольших степенях наполнения при температуре несколько выше 100 °С связи, образованные за счет дополнительных уретановых группировок, ввиду присутствия наполнителя остаются достаточно прочными. К тому же невысокая степень наполнения не нарушает мольное соотношение изоцианат - полиэфир. При наполнении оксидом кремния выше 5 %масс. количество гидроксильных групп, поставляемых наполнителем, становится достаточно ощутимым и смещает соотношение NCO:ОН в сторону меньших избытков диизоцианата. Это приводит к недостаточной плотности сетки и, как следствие, к резкому ее падению при воздействии температуры выше 100 °С.

В интервале 150 °С и выше ход кривых также неоднозначен. Независимо от степени наполнения значения  $v_e/V$  составляют  $\sim 20$  моль/м<sup>3</sup>, в то время как у ненаполненного ПУ эта величина незначительна и обусловлена присутствием в ПУ термостойких триизоциануратных фрагментов ( $\sim 7$  % масс.). Более высокое значение  $v_e/V$  у наполненных ПУ можно

объяснить, во-первых, трудностью разрушения более регулярной структуры сшитых ПУ и, во-вторых, возможностью формирования в полимере достаточно термостойких мочевиновых группировок за счет присутствующей в силикагеле влаги ( $\sim 13$  %масс.). Однако при 170 °С все химически нестойкие к температуре группировки, за исключением триизоциануратных, разрушаются, и величина  $v_e/V$  становится ниже ненаполненного аналога за счет нарушения соотношения изоцианат - полиэфир при больших степенях наполнения.

В подтверждение результатов эффективной плотности сетки выступают расчетные данные энергии активации и порядка реакции, полученные логарифмированием кривых ТГА (табл.1). Так как на кривых ТГА имеется два участка с различной скоростью потери массы, то нами были рассчитаны две энергии активации  $E_1$  и  $E_2$ .

**Таблица 1 – Значения энергии активации (E) и порядок реакции (n) процесса термодеструкции полиуретановых эластомеров марки СКУ-ОМ, наполненных силикагелем**

Скорость нагрева		Степень наполнения, %		
		0	5	10
3 °С/мин	$E_1$ , кДж/моль	55	102	88
	n	11,82	18,32	16,11
	$E_2$ , кДж/моль	52	91	132
	n	0,91	0,62	0,87
5 °С/мин	$E_1$ , кДж/моль	37	103	94
	n	7,4	37,7	19,12
	$E_2$ , кДж/моль	58	99	159
	n	0,76	0,42	0,43
10 °С/мин	$E_1$ , кДж/моль	51	123	96
	n	12,66	30,24	49,42
	$E_2$ , кДж/моль	58	114	126
	n	0,37	0,97	0,68

На основании расчетных данных видно, что на первом участке при введении наполнителя до 5 %масс. энергия активации резко возрастает примерно в 2 раза, а при наполнении до 10 %масс. немного снижается, но остается на более высоком уровне по сравнению с ненаполненным образцом. Такая картина наблюдается для всех скоростей нагрева. Этот факт говорит о влиянии наполнителя на процессы, которые протекают на этих участках. С одной стороны частицы наполнителя препятствуют протеканию реакций, и они становятся более затрудненными с точки зрения кинетики реакции. С другой стороны эти процессы становятся более чувствительными к повышению температур. Такое поведение, по-видимому, обусловлено увеличением числа физических связей, которые препятствуют быстрому разрушению полимера, но более неустойчивы в условиях высоких температур, чем химические. Наряду с этим рассчитанный кинетический порядок реакции имеет очень большое значение, что говорит о значительном числе конкурирующих между собой химических и физических процессов.

На втором участке также наблюдается рост значений энергии активации для наполненных образцов по сравнению с ненаполненными. Причем

чем больше наполнение, тем больше рост  $E_2$ . Кинетический порядок реакции на этом участке кривой ТГА примерно равен 1, что соответствует процессам разрушения сложных молекул на более простые фрагменты. Увеличение значений энергии активации с ростом количества силикагеля можно предположительно объяснить увеличением числа процессов с участием твердой фазы наполнителя, в том числе и адсорбционным взаимодействием осколочных фрагментов полимера на поверхности твердой фазы.

Таким образом, обобщая все результаты исследований, можно констатировать:

1. Введение силикагеля в ПУ марки СКУ-ОМ способствует росту величины пространственной сетки  $v_c/V$  полимера за счет физических связей в зависимости от степени наполнения, – чем больше массовая доля наполнителя, тем больше величина  $v_c/V$ .

2. Наполнение силикагелем приводит к изменению характера кривых ТГА и ДСК, что можно объяснить иным механизмом термодеструкции наполненного полимера по сравнению с

ненаполненным аналогом и участием твердой фазы наполнителя в процессах деструкции ПУ.

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

### Литература

1. И.В. Ковалевская, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова *Вестник КГТУ*, 20, 140–143 (2012).
2. С. В. Нестеров, Я. Д. Самуилов, И. Н. Бакирова, А. Я. Самуилов *Вестник КГТУ*, 7, 100–102 (2012).
3. Э.Н.Сотникова, Н.С. Песочинская, Г.Т. Ткаченко *Каучук и резина*, 12, 16-18 (1986)
4. Патент РФ 914574 (1993).
5. В.И. Кимельблат, Л.А. Зенитова, Н.А. Розенталь, *Изучение пространственной сетки литьевых полимочевин-уретановых эластомеров*. КХТИ, Казань, 1979. 30 с.
6. Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун, А.Е. Заикин, Е.В. Кузнецов, В.Ф. Куренков, *Практикум по химии и физике полимеров*. Химия, Москва, 1990, С. 254-260.

---

© **И.В. Ковалевская** – ст. преп. каф. химии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», ira-kova@yandex.ru **Т.Р. Сафиуллина** – канд. хим. наук, доцент, декан технол. факультета НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», saf-ncht1@yandex.ru; **Л.А. Зенитова** – д-р технических наук, проф. каф. технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **В.А. Французова** – студент НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».