

УДК 541.64+541.126]:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ
МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИР. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, И. М. ЛУКАШЕНКО, Т. П. МОРОЗОВА, В. Т. ШАРАФАНОВ,
М. В. ХЛЕБНИКОВА

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Пенополиуретаны являются полимерами, в которых повторяющимся звеном является уретановая группа [1, 2]. Полиуретаны синтезируют различными способами, наиболее распространенное получение методом взаимодействия ди- и полиизоцианатов с соединениями, чаще всего полиэфирами, содержащими две или более гидроксильные группы. Физические и химические свойства полиуретанов определяются типом химических связей и функциональных групп в полимерных цепях. Эти же факторы оказывают большое влияние и на термодеструкцию пенополиуретанов.

В работе изучались две различные пенополиуретановые композиции: 1) пенополиуретановая композиция ППУ-3Ф, модифицированная красным фосфором (3,2 %) и хлором (0,6 %), где в качестве изоцианата использовался компонент ДУДЕГ-2 (молекулярная масса основного компонента 454), получающийся при взаимодействии диэтиленгликоля с толуиленизоцианатом при избытке последнего; в качестве гидроксилсодержащего олигомера применялся полиэфир П-3, получающийся поликонденсацией глицерина с адипиновой и себациновой кислотами (молекулярная масса основного компонента 404, содержание OH-групп 13,5—15,5 %);

2) пенополиуретановая композиция ППУ-КФ, модифицированная фосдиолом (содержание фосфора в полимере 1,8 %). Основными исходными компонентами для синтеза ППУ-КФ являются полиизоцианат, фосдиол и лапрамол-292.

Композиции исследовали методом пиролитической масс-спектрометрии (ПМС), принципы которого описаны в работе [3]. Пиролиз проводили в условиях линейно-программируемого нагрева со скоростью 10 град/мин в интервале температур 30—800° и периодической съемки масс-спектров. До пиролиза масс-спектры исходных компонентов синтеза пенополиуретанов исследовались при введении их непосредственно в ионный источник масс-спектрометра LKB 9000 в условиях ступенчато-изотермического режима при температуре источника 20, 50, 100, 150, 200 и 250°. Это дает возможность изучить поведение данных продуктов при электронном ударе и идентифицировать подобные соединения в продуктах пиролиза композиции.

Масс-спектральное исследование компонента ДУДЕГ-2, входящего в состав композиции ППУ-3Ф, показало, что в образце наряду с основным компонентом, испаряющимся при 100—150°, в значительном количестве присутствует непрореагировавшее сырье — толуиленизоцианат. Во всех спек-

трах максимальная интенсивность у иона с массой 174, что свидетельствует об интенсивном расщеплении сложноэфирной связи под электронным ударом. В результате подобного расщепления из МИ образуется довольно интенсивный ион с массой 280 ($M-174$)⁺. Наряду с этими ионами заметной интенсивностью в спектрах, снятых при 100° и выше, обладают ионы с массами 132, 145, 146, 147, 148, 192, получающиеся в

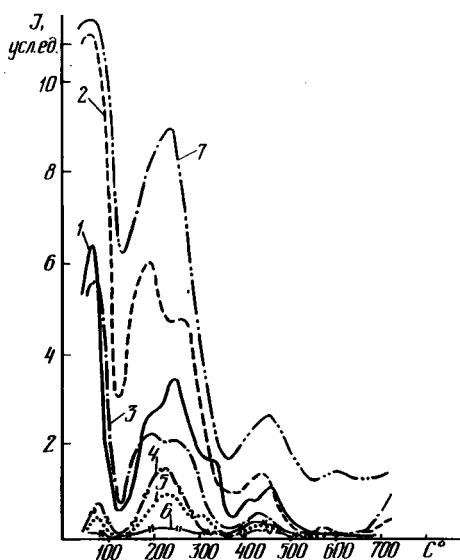
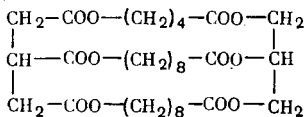


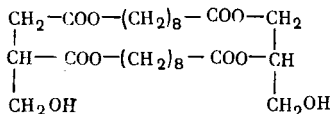
Рис. 1. Масс-термограмма ДУДЕГ-2.
1 — I_{132} ; 2 — I_{144} ; 3 — I_{174} ; 4 — I_{174} ; 5 — I_{148} ; 6 — I_{122} ; 7 — ΣI .

результате распада МИ. Эту группу ионов, а также ионы с массами 174 и 280 можно отнести к характеристическим.

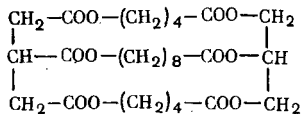
Полиэфир П-3 исследовался в тех же условиях, что и ДУДЕГ-2. Пики МИ появляются в спектрах, снятых при температурах выше 50°, но интенсивность их весьма невелика. Ион с массой 203, имеющий максимальную интенсивность, получается вследствие многоступенчатого распада с участием сложноэфирной группировки. Характерным является процесс элиминирования воды из молекулярного и из других ионов. Анализ масс-спектров, снятых при температурах 200 и 250°, показал наличие молекулярных ионов с массами 626, 570, 516 и 460, которые соответствуют, вероятно, примесным веществам, имеющим следующее строение:



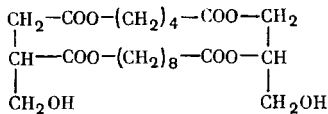
626



516



570



460

К характеристическим ионам распада полиэфира П-3 под электронным ударом можно отнести ионы с массами 43, 55, 73, 74, 111, 129, 171, 185, 203 и 241.

Масс-термограммы ДУДЕГ-2 получены методом ПМС. Как видно из рис. 1, где представлены масс-термограммы, построенные по полному ионному току (ПИТ) и по некоторым наиболее интенсивным пикам ионов, имеется три четко выраженных участка: от начала нагрева до 130°, от 130 до 350° и выше 350°. По соотношению интенсивностей основных ионов в первой температурной области можно считать, что в этой области испаряется ряд компонентов анализируемой фракции ДУДЕГ-2, а также исходных компонентов синтеза, примесей и адсорбированных газов, а также воды. Вторая область (130—350°) соответствует термодеструкции ДУДЕГ-2. Для масс-спектров, снятых при этих температурах, характерны пики с массами 18, 28, 44, 145, 146, 147, 148, 174. Эти же пики наиболее интенсивны и в масс-спектрах, полученных при температурах выше 350°.

Таким образом, наличие перечисленных выше пиков в масс-термограммах композиции ППУ-3Ф может свидетельствовать о присутствии в продуктах ее пиролиза компонентов, полученных при деструкции макромолекулы основного компонента ДУДЕГ-2.

На рис. 2 приведена масс-термограмма полиэфира П-3, построенная по ПИТ. На кривой имеется несколько четких пиков при температурах 200, 330, 390 и 530°. Анализ масс-спектров показывает, что при этих температурных условиях в основном испаряется глицерин. В спектрах, полученных при температурах 330, 390 и 530°, присутствуют те же характеристические пики, что и при распаде под электронным ударом. Наличие в спектре (530°) пиков, характерных для ароматических структур (77, 78, 91, 118, 141, 152, 165, 178 и др.), свидетельствует о том, что при этих температурах происходит термическая деструкция полиэфира, сопровождающаяся дегидроциклизацией.

Таким образом, на масс-термограммах композиции ППУ-3Ф присутствие ионов с массами 111, 129, 171, 185, 203 и выше может свидетельствовать о наличии в продуктах ее пиролиза крупных фрагментов полиэфирной

цепи. Ионы с массами 31, 41, 43, 55, 83, 84 можно считать характеристическими для определения фрагментов полиэфира в продуктах пиролиза композиции.

Полученные данные о качественном составе суммарных и отдельных продуктов деструкции и динамике их выделения были использованы при исследовании термодеструкции композиции ППУ-3Ф.

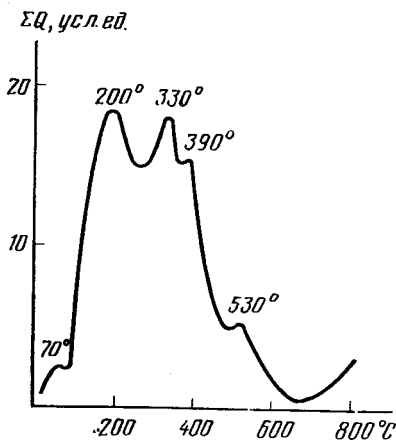
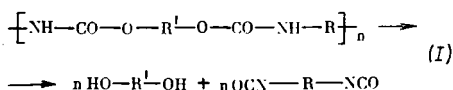


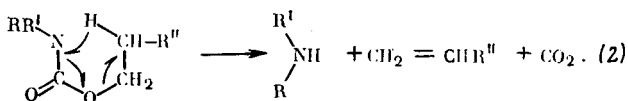
Рис. 2. Масс-термограмма полиэфира П-3, построенная по ПИТ.

Сопоставление масс-спектров ППУ-3Ф, исходных компонентов (ДУДЕГ-2 и полиэфира П-3), полученных при температуре 240°, показывает, что в масс-спектре композиции есть пики, характеристические для исходных компонентов: 174, 148, 147, 146, 145, 132, 91, 83, 77, 65 — для ДУДЕГ-2; 111, 57, 45, 44, 43, 42, 41, 31 — для полиэфира П-3. Наряду с этим в масс-спектре ППУ-3Ф имеется интенсивный пик иона с массой 122, который практически отсутствует в масс-спектре ДУДЕГ-2. Следовательно, в продуктах пиролиза ППУ-3Ф есть не только фрагменты, отвечающие за деструкцию структурных частей и соответствующие по строению исходным компонентам, но и фрагменты, получающиеся за счет новых структурных образований.

Известно [4—6], что в процессе пиролиза монозамещенных полиуретанов образуются в основном диизоцианаты и диолы, т. е. идет процесс деполиконденсации.



При разложении полизамещенных полиуретанов образуются амины, олефины, CO_2 , что нельзя объяснить деполиконденсацией. Термическая деструкция таких полимеров, как предполагают авторы работ [4—6], происходит следующим образом: при этом от-

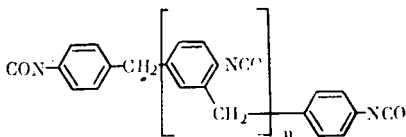


сутствие процессов деполиконденсации приводит к увеличению термической стабильности полимера.

Исследуемая композиция ППУ-3Ф относится по строению к монозамещенным полиуретанам, однако ее пиролиз несколько отличается от схемы реакции (1).

В низкотемпературной области деструкция ППУ-3Ф проходит частично по уравнению (1), т. е. путем деполиконденсации, но интенсивное выделение CO_2 и перераспределение интенсивностей основных пиков свидетельствуют о прохождении пиролиза в основном по схеме (2), т. е. по закону случая, что характерно для полизамещенных ППУ. В макромолекуле исследуемого полиуретана имеются различные по плотности сшитые участки, деструкция которых идет в низкотемпературной области и частично как процесс деполиконденсации, и более сшитые участки, деструкция которых проходит в основном за счет полиэфирных частей и по закону случая.

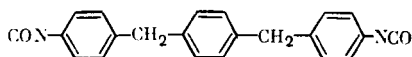
Исследование второй композиции ППУ-КФ проводилось по той же схеме. Один из компонентов композиции — полиизоцианат — представляет собой смесь 4,4-дифенилдиметилизотиоцианата и полиизоцианата типа.



$$n = 2 \div 3$$

На схеме распада полиизоцианата видно, что основными путями деструкции под электронным ударом являются элиминирование групп CO и NCO из молекулярного или осколочного иона и образование ионов с массами 222, 221, 208, 180. Интенсивный пик иона с массой 132, по-видимому, отвечает структуре замещенного тропиллиевого иона. Начиная с масс-спектров, снятых при

температурах выше 50° , появляется нон с массой 381 и вероятной структурой



Одним из наиболее вероятных путей распада под электронным ударом является отщепление группы CO , которое сопровождается зачастую миграцией водорода из образующегося иона. Этим можно объяснить появление иона с массой 352 из иона 381 ($381-29$)⁺. Начиная с температуры 100° и выше в масс-спектрах появляются ионы с массами 512 и 643, из которых при последовательном выбросе CO -групп и H^+ об-

разуются группы ионов с массами 483, 484 и 615, 614. Таким образом, в исходной смеси присутствуют компоненты синтеза полиизоцианата с массами 250, 381, 512 и 643, а к характеристическим можно отнести пики ионов с массами 77, 1К2, 180, 208, 221, 249, 250, 352, 381, 512 и 643.

На рис. 3 приведены масс-термограммы полиизоцианата, полученные методом ПМС.

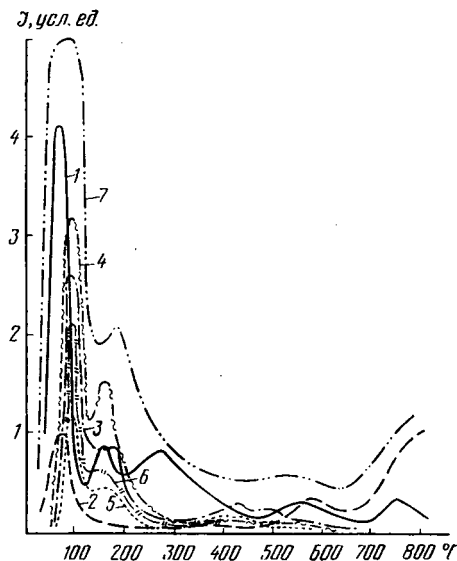
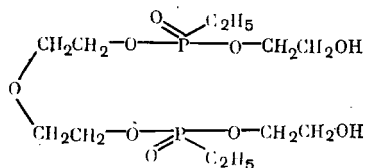


Рис. 3. Масс-термограмма полиизоцианата. 1— I_{144} ; 2— I_{128} ; 3— I_{177} ; 4— I_{132} ; 5— I_{180} ; 6— I_{220} ; 7— ΣI .

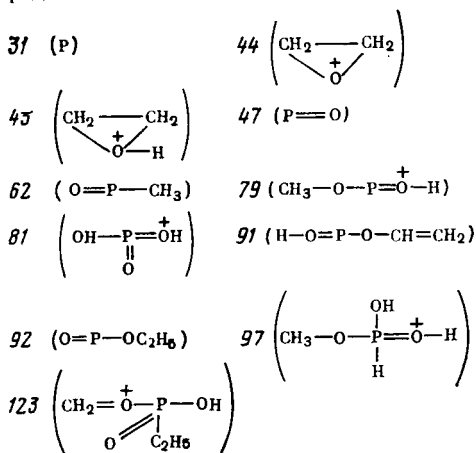
В данных условиях исходные компоненты испаряются при температурах до 200° . При более высоких температурах начинаются процессы термодеструкции, приводящие в основном к выделению CO и CO_2 и в меньшей степени к выделению крупных фрагментов с молекулярными массами до 200.

Характерными пиками для определения термических фрагментов, выделившихся за счет полиизоцианатов при пиролизе композиции, будут пики ионов с массами 28, 44, 77, 132, 180, 208 и 252.

Второй компонент композиции ППУ-КФ — фосфодиол (оксипропилированный дифосфонат диэтиленгликоля), содержащий ОН-группы в количестве 6,7—9,0%, молекулярная масса основного компонента 378, структурная формула:

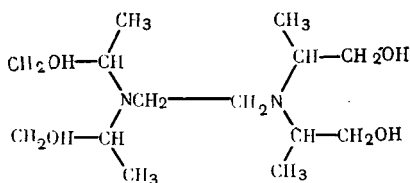


Ввиду большого количества слабых связей в молекуле распад осуществляется по многим направлениям с образованием очень большого числа интенсивных пиков, в основном с низкими массовыми числами. Предполагаемые структуры ионов, получающихся в результате распада фосфодиола, представлены ниже.



Исследование фосдиола методом ПМС показало, что в области температур до 350°, по-видимому, происходит испарение основных компонентов, а при более высоких температурах начинается деструкция. Характеристические пики для идентификации фрагментов фосдиола в продуктах пиролиза композиции те же, что и для фосфодиола.

Лапрамол получают взаимодействием окиси пропилена и этилендиамина. Содержание ОН-групп — 21,24%, молекулярная масса основного компонента 292, структурная формула:



В масс-спектре, снятом при комнатной температуре, максимальная интенсивность приходится на ион с массой 146, который может быть образован в результате распада центральной С—С связи. В дальнейшем его интенсивность снижается. Пик молекулярного иона отсутствует во всех спектрах. Начиная с температуры 100° и выше в масс-спектрах наибольшую интенсивность имеют ионы с низкими массовыми числами 18, 28,

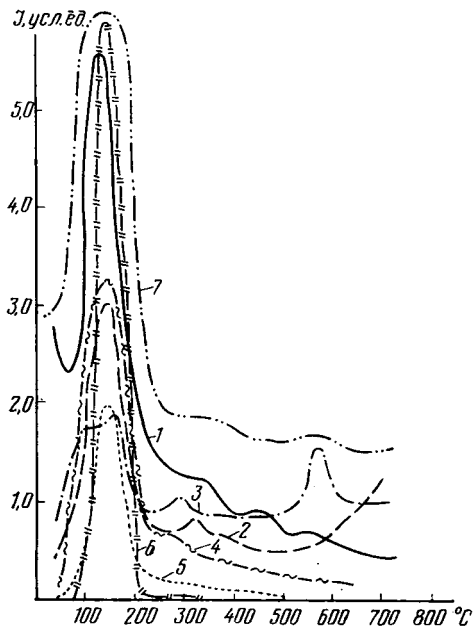


Рис. 4. Масс-термограмма лапрамола.

1 — I₁₈; 2 — I₂₈; 3 — I₄₃; 4 — I₄₄; 5 — I₅₆; 6 — I₁₄₆; 7 — ΣI.

43, 44, 45, 55, 57. Вероятно, уже при этих температурах начинаются процессы термодеструкции.

Масс-термограммы лапрамола 292 приведены на рис. 4. Как уже отмечалось, начиная с температуры 100° и выше начинаются процессы термодеструкции. Правильность этого предположения подтверждается данными об интенсивном выделении в интервале температур 130—200° всей гаммы продуктов, т. е. в этих пределах происходит испарение основного продукта, а при более высоких температурах идет процесс деструкции с выделением только низкомолекулярных продуктов. Характеристическими пиками для идентификации лапрамола в продуктах деструкции композиции ППУ-КФ могут служить пики ионов с массами 18, 28, 41, 42, 43, 44, 56, 58, 146.

Исследование методом ПМС композиции ППУ-КФ и сравнение полученных данных с такими же по исходным компонентам показало, что в продуктах пиролиза ППУ-КФ практически нет крупных фрагментов: масс-спектры композиции, полученные при разных температурах, наиболее насыщены и интенсивны в области низких масс и в отличие

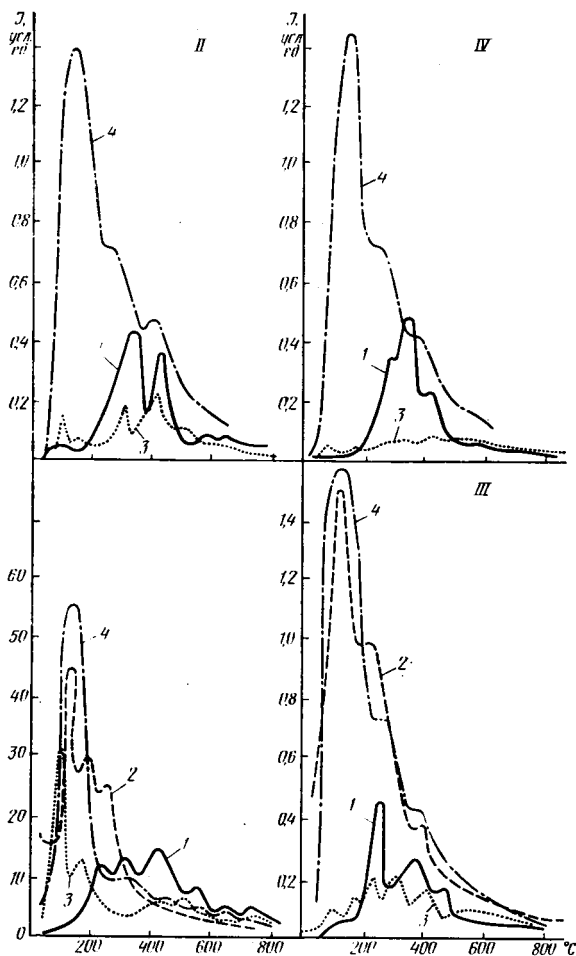


Рис. 5. Масс-термограммы, построенные по ПИТ (1) и по пикам ионов с массами 41 (II), 43 (III), 42 (IV) для ППУ-КФ (1), фосфодиола (2), полиизоцианата (3) и лапрамола (4).

от масс-спектров исходных компонентов практически не имеют сигналов в области высоких масс. На рис. 5 и 6 приведены масс-термограммы, построенные по ПИТ и по отдельным пикам с низкими массами. Как следует из рисунков, термодеструкция ППУ-КФ проходит в широком диапазоне температур — от 200 до 600° — в несколько стадий с максимума температур при 220, 310, 410 и 530°. Пики на всех масс-термограммах могут быть отнесены к фрагментам с низкими массами, полученными из исходных компонентов. Исключение составляет интенсивное выделение при пиролизе композиции CO_2 , что не очень свойственно исходным компонентам. Если фрагменты, происхождение которых может быть связано с лапрамолом и фосфодиолом, выделяются при относительно низких температурах, то термические осколки, образовавшиеся за счет участков полиизоцианата, появляются в основном в области высоких температур. Причем CO_2 интенсивно выделяется во всем диапазоне температур, особенно в интервале 200—500°. Вероятно, такое термическое поведение ППУ-КФ можно объяснить повышенной прочностью сшивок пенополиуретана, причем наиболее стабильны полиизоцианатные участки макромолекулы.

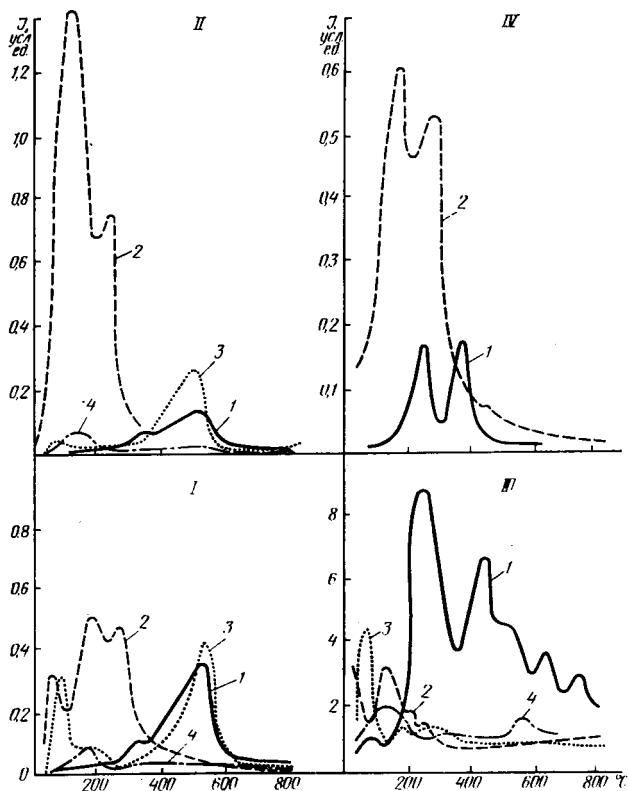
Механизм термодеструкции данного пенополиуретана протекает по закону случая согласно схеме (2).

Таким образом, деструкция ППУ-ЗФ в низкотемпературной области идет частично с образованием мономеров. Однако интенсивное выделение CO_2 в этой области свидетельствует о том, что уже при этих температурах и далее пиролиз проходит в основном по закону случая. Деструкция ППУ-КФ протекает без образования мономеров, но с активным выделением CO_2 и других фрагментов с низкими массами. Термодеструкция данного полимера также проходит по закону случая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Домброу В. А. Полиуретаны. М.: Гос. науч.-техн. изд-во, 1951.
2. Саундерс Д. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
3. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1982.
4. Ballisturi A., Toti S., Maraviglio P., Montando G., Scamporrino E. — J. Pol. Sci., 180, vol. 18, p. 1923—31.
5. Ballis-

Рис. 6. Масс-термограммы, построенные по пикам ионов с массами 91 (I), 92 (II), 44 (III), 58 (IV) для ППУ-КФ (1), фосфодиола (2), полиизоцианата (3) и лапрамола (4).



turi A., Toti S., Marabigio P.
 a. o. l. — *Markomol. Chem.*, 1980, vol. 181,
 p. 2161—73. — 6. Kurlokosa T. J.,

Browner R. F. — *Anal. Chem.*, 1980, vol.
 52, p. 1083—85.

Статья поступила 7 июня 1982 г.

Summary

Two foampolyuretane compositions were studied with the help of pyrolytic mass-spectrometry method. It was shown that the destruction of one of them occurs under low temperature conditions with partial depolycondensation, while the destruction of the other — without forming monomers. With both compositions pyrolysis takes place according to the law of random.