

УДК 541.64+543.51

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА СТАРЕНИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

И. М. ЛУКАШЕНКО, Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, В. Л. МИКОВ,  
В. Т. ШАРАФАНОВ, М. В. ХЛЕБНИКОВА

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Многие свойства пенопластов определяются особенностями их структуры — наличием твердой и газообразной фаз. Одним из важнейших требований к конструкционным пенопластам является пожаробезопасность, которая достигается в основном двумя способами: химической модификацией рецептуры и введением наполнителей. Важное значение имеет также выбор вспенивающего агента. Изучение характерных свойств вспененных пластмасс показало, что по мере старения последних значительно снижается горючесть полимера. Было высказано предположение, что это обусловлено постепенным замещением содержащегося в порах пенопласта вспенивающего агента атмосферным воздухом вследствие диффузионных явлений. Данное предположение весьма обоснованно, так как открытая пористость достигает в ряде случаев 90 % общей.

Для подтверждения гипотезы и изучения самого явления был выполнен комплекс экспериментов, в которых использовались термогравиметрический и дифференциально-термический анализы в среде инертного газа на дериватографе МОМ и метод пиролитической масс-спектрометрии [2].

Дериватограммы получены в идентичных условиях — скорость подъема температуры составляет 4,5° в минуту в интервале температур от 20 до 900°, масс-термограммы — на модифицированном масс-спектрометре МХ-1303 с пиролизическим устройством. Пиролиз проводили в условиях линейно-программируемого нагрева со скоростью 10° в минуту в интервале температур 30—800°.

Испытанию подвергались образцы двух марок — ППУ-ЗФ и ППУ-КФ, анализируемые непосредственно после приготовления (соответственно образцы I и II) и образцы ППУ-ЗФ и ППУ-КФ, анализируемые через 7 мес после приготовления (соответственно образцы III и IV). Данные о составе исходных образцов и их строении представлены в предыдущем сообщении [3].

Изучалась динамика выделения суммарных продуктов пиролиза, фрагментов с низкими массами, условно называемых газообразными, в число которых входят H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub> и другие, а также фрагментов с более высокими массами, условно называемых жидкими + твердыми. Можно предположить, что газообразные продукты образуются при разрыве слабых связей, в частности при отщеплении функциональных групп и сшивок, а распад более стабильных группировок макромолекулы (например, с образованием мономеров и олигомеров) приводит к возникновению жидких продуктов.

На кривой ДТГ образца I (рис. 1) несколько пиков, наиболее интенсивный из них имеет максимум 280°, и ряд небольших — с

максимумами 330, 390, 430°, начиная с 490° — незначительный размытый пик. На ДТА-кривой прослеживаются слабовыраженные эндо- и экзо-пики, соответствующие указанным реакциям на ДТГ-кривой. К завершению основного процесса термодеструкции потеря массы составляет 68,2%, а к 800° — 94,3%.

Анализ масс-термограмм образца I (рис. 2) показывает, что основному пику с максимумом при 240° (соответственно 280° на ДТГ-кривой) соответствует интенсивное выделение как жидких, так и газообразных продуктов. В этом достаточно узком температурном интервале (~60°) макромолекула интенсивно распадается, что в основном связано с процессом депиколиконденсации [3]. В интервале 260—300° выделение газообразных продуктов намного выше, чем жидких. В этом диапазоне температур деструкция проходит преимущественно по закону случая с интенсивным выделением CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. В диапазоне температур 300—500° с максимумом при 420° на масс-термограмме (соответственно 390 и 430° на дериватограмме) возрастает выделение жидких и уменьшается выход газообразных продуктов, разница между количеством жидких и газообразных продуктов снижается. В этой температурной области, вероятно, распадаются более стабильные участки макромолекулы, возникающие при структурировании исходной макромолекулы в процессе пиролиза. Известно, что термоллиз подобных полимеров идет в двух конкурирующих направлениях: деструкция — структурирование [1]. Поэтому можно утверждать, что в данном случае сдвиг реакции происходит в сторону деструкции. Сильноструктурированный коксовый остаток практически не успевает образоваться, и следует ожидать невысокого значения коксового числа, что подтверждается данными ТГ. На ДТГ-кривой наблюдается слабый размытый пик в области активного коксообразования, сопровождающийся в основном выделением газообразных продуктов.

На ДТГ-кривой образца II (рис. 1) имеются два равных по интенсивности пика с максимумами при 235 и 355°. К моменту завершения основного процесса термодеструкции (510°) потеря массы составляет 67,1%, а к 800° — 85,2%. ДТА-кривая, так же как и в случае образца I, характеризуется слабовыраженными тепловыми эффектами (рис. 1). Если в первом интенсивном пике на масс-термограмме образца I выделяются жидкие и газообразные продукты, то динамика выделения этих продуктов в образце II (рис. 2) существенно различается. Все основные пики на масс-термограмме обусловлены выделением газообразных продук-

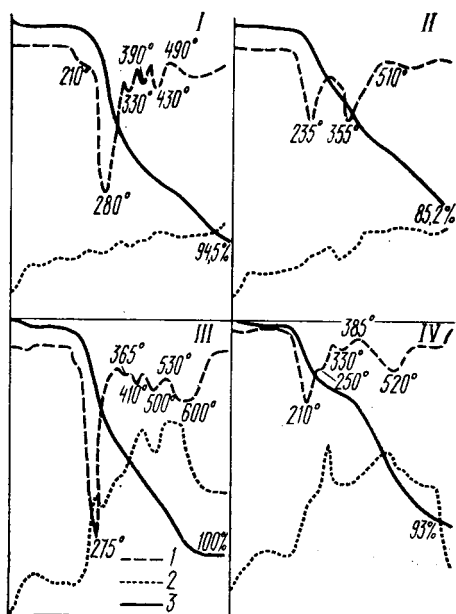


Рис. 1. Дериватограммы исследуемых пенополиуретанов.  
I-IV — образцы; 1 — ДТГ; 2 — ДТА; 3 — ТГ.

тов. Жидкие продукты выделяются в широком диапазоне температур с максимумом при  $360^{\circ}$ . Как показано ранее [3], при пиролизе образца II процессы деполиконденсации практически отсутствуют и при распаде основной цепи образующиеся жидкие продукты имеют небольшие массовые числа. Пиролиз начинается с разрушения функциональных групп и сшивок, с отщепления слабосвязанных частей макромолекулы, которое приводит к образованию газообразных продуктов.

В термических превращениях при более высоких температурах в отличие от образца I процесс структурирования преобладает над процессом деструкции, в результате образуется больше коксового остатка.

Для образца III, исследованного через 7 мес (рис. 1), отмечается изменение ДТГ-кривой, увеличивается интенсивность основного пика, несколько смещаются температурные максимумы в область более высоких температур, появляется широкий пик с максимумом при  $600^{\circ}$ . При  $680^{\circ}$  происходит полное разрушение образца практически без коксового остатка. ДТА-кривая, соответствующая в основном экзотермическим реакциям, существенно изменяется.

Анализ масс-термограмм динамики выделения продуктов пиролиза (рис. 2) показывает, что скорость реакций, проходящих в области основного процесса термодеструкции, резко возрастает. С более высокой скоростью выделяются жидкие продукты, соответствующие глубокому разрушению мак-

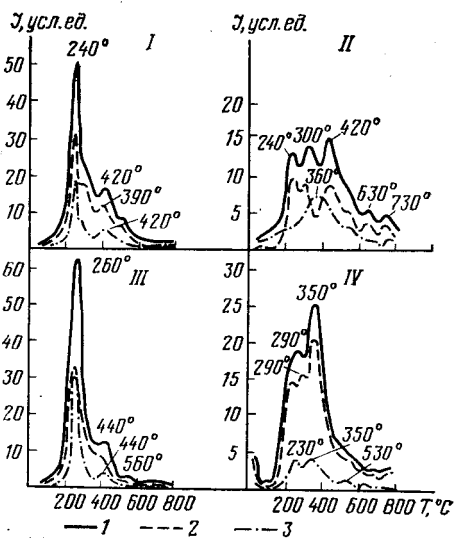


Рис. 2. Динамика выделения суммарных (I), газообразных (2) и жидких (3) продуктов пиролиза.  
I-IV — образцы.

ромолекулы. Весь процесс термодеструкции заканчивается к  $600^{\circ}$ .

Дериватограммы, снятые через 7 мес для образца IV (рис. 1), аналогичны дериватограммам образца III. Основные процессы на ДТГ-кривой образца IV усиливаются в области низких температур, при этом резко уменьшается интенсивность второго пика. ДТА-кривая для образца IV, как и для образца III, характеризуется ярко выраженным экзопиком. На масс-термограмме образца IV происходит расщепление пика выделения жидких продуктов (рис. 2): кроме пика с максимумом  $350^{\circ}$ , проявляется равный ему по интенсивности пик с максимумом при  $260^{\circ}$ . Усиливается выделение газообразных продуктов, причем в отличие от образца II максимумы выделения жидких и газообразных продуктов в области температур  $300-450^{\circ}$  совпадают.

При старении исследуемых образцов заметно увеличивается общее содержание газообразных продуктов. Так, в исходных образцах I и II содержание газообразных продуктов составляет соответственно 73,8 и 72,4%, а в образцах III и IV — 78,9 и 87,5%.

Таким образом, проведенные методами дериватографии и ПМС исследования свидетельствуют о заметном изменении структуры пенополиуретанов в процессе старения, что отражается на термических параметрах процесса деструкции. Наблюдается постепенное изменение ДТА-кривой, т. е. эндотермическое разложение трансформируется в экзотермическое, увеличивается скорость разложения, особенно в области более низких температур, существенно уменьшается выход твердого остатка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. — 2. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Брод-

ский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980. — 3. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Мо-

#### SUMMARY

An investigation of the influence of the process of aging on the thermic characteristic of foam polyurethane has been carried out by the methods of thermic analysis and pyrolytical mass spectrometry. It is shown that the process of aging reverberated on the thermic parameters of the destruction process. Gradual change of differential thermic analysis curve is observed, the speed of decomposition process increases, and there is a considerable diminishing of the output of solid residum.