

УДК 668.3:678.01

Термостабільність і кінетика термічної декомпозиції системи поліуретан – сульфат кальцію

*В.В. Давиденко*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Наповнення поліуретану суспензіями гіпсу підвищує термостабільність композицій на відміну від наповнення сухим гіпсом, який знижує термостабільність, порівняно з ненаповненим поліуретаном. Термічна декомпозиція поліуретану відповідає рівнянню Ареніуса і відбувається за моделлю автокаталізу. Введення в композицію суспензії гіпсу приводить до підвищення енергії активації процесу.

Ключові слова: суспензії гіпсу, термостабільність, термічна декомпозиція, енергія активації.

Вступ.

Утворення наповненої системи поліуретан – сульфат кальцію відбувається за рахунок одночасного тверднення реакційноздатного поліуретанового олігомеру і водної суспензії напівводного гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). На стадії змішування наповнювач перебуває в рідкому агрегатному стані і переходить у твердий протягом полімеризації реакційноздатного олігомеру. Отже, під час утворення композиції наповнювач змінює свій агрегатний стан і піддається фізико-хімічному перетворенню, внаслідок чого утворюється наповнений композиційний матеріал, в якому полімерною матрицею є зшитий поліуретан, а наповнювачем двоводний гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Вода, яка міститься в суспензії напівводного гіпсу (СНГ), є отверджувачем для олігомеру з кінцевими ізоціанатними групами, а також необхідна для переходу (гідратації) напівводного гіпсу (НГ) в інертний двоводний гіпс (ДГ). Результатом процесу гідратації є кристалізація нанорозмірних частинок ДГ у полімерній матриці [1], що дає додатковий ефект зміцнення [2, 3] та покращення адгезійних властивостей композиту [4]. В попередніх роботах були вивчені фізико-механічні властивості композицій, які містять наповнювач, що структурується під час утворення композиту, зокрема в'язкопружні та релаксаційні характеристики композицій [1–4]. Дослідження теплофізичних характеристик, які чутливі до змін хімічного складу та морфології композиту (полімерної матриці), дадуть змогу з'ясувати природу ефекту зміцнення композиту і, таким чином, мають значний науковий інтерес.

Матеріали та методи дослідження.

В роботі використовували форполімер з кінцевими ізоціанатними групами, який отримували шляхом взаємодії олігооксипропіленгліколю ММ 1000 та 2,4-2,6 толуїлендіізоціанату за співвідношення

функціональних груп $\text{NCO}:\text{OH} = 2:1$. Як наповнювач використовували водну суспензію напівводного гіпсу (СНГ) і для порівняння водну суспензію двоводного гіпсу (СДГ), сухий напівводний гіпс (СхГ), а також ненаповнений поліуретан, отверднений еквівалентними кількостями води. Еквівалентна – це надлишкова кількість води (35,4 % від ваги в'язучої речовини) в суспензії, яка доступна для реакції полімеризації. Вагове співвідношення води та гіпсу в суспензії було 35:65. Склад композицій наведений в табл. 1. Композиції отримували змішуванням олігомеру з суспензією гіпсу, напівводним сухим гіпсом або водою. Після змішування відливали плівки товщиною приблизно 0,5 мм. Перед дослідженнями плівки витримували не менше одного місяця для надання стабільних властивостей композиції.

Термогравіметричні дослідження проводили за допомогою приладу Q50 TA Instrument. Швидкість нагрівання становила $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв.}$ в інтервалі від 20 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Результати дослідження та їх обговорення.

Термостабільність композицій.

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) вивчали залежність втрати ваги композицією при нагріванні з постійною швидкістю. З експерименту були отримані значення температури початку розкладання, температури найбільшої швидкості розкладання композицій та ваги неспаленого залишку. На кривих залежностей втрати ваги від температури можна знайти три характерних процеси: втрата ваги за рахунок видалення води (адсорбованої в ПУ і наповнювачі та дегідратації двоводного гіпсу з переходом його в напівводний) в інтервалі температур $50\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$; розкладання ПУ в інтервалі температур $290\text{--}340\text{ }^\circ\text{C}$; дегідратація напівводного гіпсу з переходом його в безводний

Таблиця 1. Склад композицій, що досліджувались

Позначення	Суспензія, ваг. ч.	Концентрація, %			
		Суспензія	Тверда речовина	Вода	Еквівалентна кількість води
ПУ*	-	-	-	-	-
ПУ10	-	-	-	-	3,2
ПУ25	-	-	-	-	6,9
ПУ50	-	-	-	-	11,7
ПУ75	-	-	-	-	15,1
ПУ100	-	-	-	-	17,5
ПУ+СНГ10	10	9,1	5,9	3,2	-
ПУ+СНГ25	25	20,0	13,1	6,9	-
ПУ+СНГ50	50	33,3	21,6	11,7	-
ПУ+СНГ75	75	42,9	27,8	15,1	-
ПУ+СНГ100	100	50,0	32,5	17,5	-
ПУ+СДГ10	10	9,1	5,9	3,2	-
ПУ+СДГ25	25	20,0	13,1	6,9	-
ПУ+СДГ50	50	33,3	21,6	11,7	-
ПУ+СДГ75	75	42,9	27,8	15,1	-
ПУ+СДГ100	100	50,0	32,5	17,5	-
ПУ+СхГ10	-	-	5,9	-	-
ПУ+СхГ25	-	-	13,1	-	-
ПУ+СхГ50	-	-	21,6	-	-
ПУ+СхГ75	-	-	27,8	-	-
ПУ+СхГ100	-	-	32,5	-	-
НГ	-	-	100	-	-
ДГ	-	-	100	-	-

* – олігомер, який тверднув під дією вологи повітря.

сульфат кальцію в інтервалі температур 600–670 °С. Для ненаповненого ПУ існують тільки два процеси видалення адсорбованої води та розкладання ПУ. Отримані дані наведені в табл. 2.

Як видно, ненаповнений ПУ містить 0,6–0,7 % вологи. Зі збільшенням кількості наповнювача в композиції кількість видаленої води закономірно зростає. Ця кількість залежить також від способу наповнення. Композиції, наповнені СхГ, втрачають набагато менше води, ніж наповнені однаковою кількістю гіпсу в суспензії. Кількість втраченої води композицією з СхГ відповідає втратам води НГ (табл. 2). Тобто, при полімеризації композиції вологою повітря на поверхні композиції утворюється щільна непроникна або дуже погано проникна для водяного пару плівка ПУ. За цих умов (відсутність води в об'ємі композиції) не відбувається перетворення (гідратація) НГ у ДГ. За рівних кількостей гіпсу композиція, яка містить СНГ, також втрачає води менше порівняно з композицією, яка містить СДГ, але більше, ніж композиція з СхГ. Що вказує на неповне перетворення НГ у ДГ, незважаючи на надлишок води в суспензії. Це можна пояснити великою швидкістю реакції олігомеру з водою, порівняно зі швидкістю реакції гідратації НГ [5, 6]. Тобто, в першу чергу, на межі фаз відбувається утворення непроникної для води щільної плівки ПУ на поверхні гіпсу і вода стає недоступна для реакції гідратації. На

відміну від композицій з СхГ, у цьому випадку утворення ПУ відбувається від поверхні наповнювача в об'ємі олігомеру. Враховуючи втрати води та кількість твердого залишку, була розрахована реальна кількість твердої фази в композиції.

Введення наповнювача в композицію приводить до збільшення температури початку розкладання ПУ та температури максимальної швидкості втрати ваги для систем, які містять суспензії гіпсу. Найбільше зростання температури початку розкладання ПУ спостерігали для композиції, яка містить 10 % СНГ. З ростом концентрації наповнювача температура початку розкладання ПУ зменшується до температури ненаповненого ПУ як для композицій з СНГ, так і для композицій з СДГ. Для всіх концентрацій СхГ температура початку розкладання ПУ практично співпадає з такою ненаповненого ПУ. Термостабільність композицій оцінювали за допомогою інтегральної температури розкладання (T_{ip}), яку розраховували за полуемпіричним рівнянням [7]:

$$T_{ip} = A \cdot K \cdot (T_f - T_i) + T_p \quad (1)$$

де: T_{ip} – інтегральна температура розкладання; A – коефіцієнт, який визначається співвідношенням площ експериментальної термограми (рис. 1) $A = (S_1 + S_2) / (S_1 + S_2 + S_3)$; K – коефіцієнт, який визначається співвідношенням площ експериментальної термограми (рис. 1) $K = (S_1 + S_2) / S_3$; T_p , T_i – кінцева та початкова температура

Таблиця 2. Термогравіметричні характеристики композицій, що досліджувались

Позначення	Температура		Втрата води, %	Залишок, %	Кількість твердої фази, %
	Початку розкладання, °С	Максимально і швидкості розкладання, °С			
ПУ*	289	320	0,60	0,60	-
ПУ10	291	321	0,50	0,73	-
ПУ25	292	-323	0,50	0,68	-
ПУ50	293	325	0,55	0,65	-
ПУ75	290	321	0,60	0,70	-
ПУ100	290	320	0,60	0,65	-
ПУ+СНГ10	302	337	0,77	5,60	5,6
ПУ+СНГ25	295	334	2,73	11,94	13,9
ПУ+СНГ50	294	328	3,59	17,17	20,2
ПУ+СНГ75	290	314	7,21	27,12	33,7
ПУ+СНГ100	289	306	8,55	32,13	39,5
ПУ+СДГ10	294	325	1,58	4,41	5,4
ПУ+СДГ25	298	328	3,09	10,01	12,6
ПУ+СДГ50	290	323	5,05	17,23	21,7
ПУ+СДГ75	294	320	6,92	24,33	30,7
ПУ+СДГ100	286	321	8,06	28,32	35,8
ПУ+СхГ10	288	319	1,07	5,48	6,05
ПУ+СхГ25	291	320	1,56	11,48	12,9
ПУ+СхГ50	288	323	2,17	22,60	24,3
ПУ+СхГ75	291	326	2,64	30,25	32,4
ПУ+СхГ100	288	325	3,11	37,48	41,6
НГ	101/606	116/640	6,03	88,49	100,0
ДГ	122/608	138/643	19,64	78,25	100,0

* – олігомер, який тверднув під дією вологи повітря.
розкладання відповідно.

Інтегральна температура розкладання корелює з утворенням летких компонентів полімерної композиції і характеризує внутрішню термостабільність матеріалу [7]. Залежності T_{ip} від концентрації наповнювача наведені на рис 2а. Як видно, зі збільшенням кількості гіпсу T_{ip} зростає для всіх наповнених систем і практично не

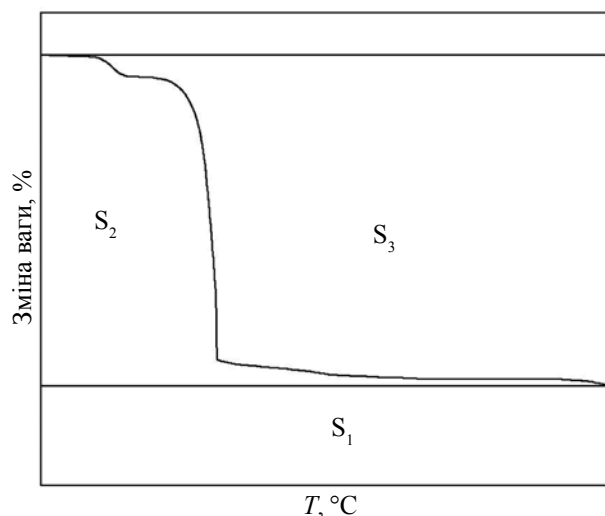


Рис. 1. Схема розрахунку інтегральної температури розкладання

змінюється для полімерної матриці. З отриманих даних видно, що такий підхід до визначення T_{ip} не коректний. В наповнених композиціях наявний наповнювач з високою температурою розкладання і збільшення його кількості закономірно призводить до збільшення інтегральної характеристики розкладання, що не враховує той факт, що за таких температур полімерна матриця вже не існує. Тому T_{ip} була розрахована для температурного діапазону існування полімерної матриці, результат наведений на рис. 2б. Внутрішня термостабільність (T_{ip}) композицій, наповнених суспензією гіпсу (СНГ і СДГ), спочатку зростає зі збільшенням кількості наповнювача, а потім спадає, причому термостабільність композицій, які містять СНГ, вища ніж композицій з СДГ. Ненаповнений ПУ і композиції, які містять СхГ, мають протилежний характер залежностей, T_{ip} з ростом вмісту сухого гіпсу спадає, а потім зростає до величини композицій, які містять СНГ і СДГ. Залежності T_{ip} від концентрації сухої речовини мають однаковий характер як для ненаповненого, так і наповненого СхГ поліуретану. Тобто, для концентрацій твердої речовини вище 25 % T_{ip} не залежить від типу та способу введення наповнювача в композицію. Для концентрацій менших, ніж 25 % T_{ip} більшою мірою залежить від способу введення і меншою мірою від типу наповнювача (СНГ або СДГ). Це пов'язано з різними умовами проведення реакції

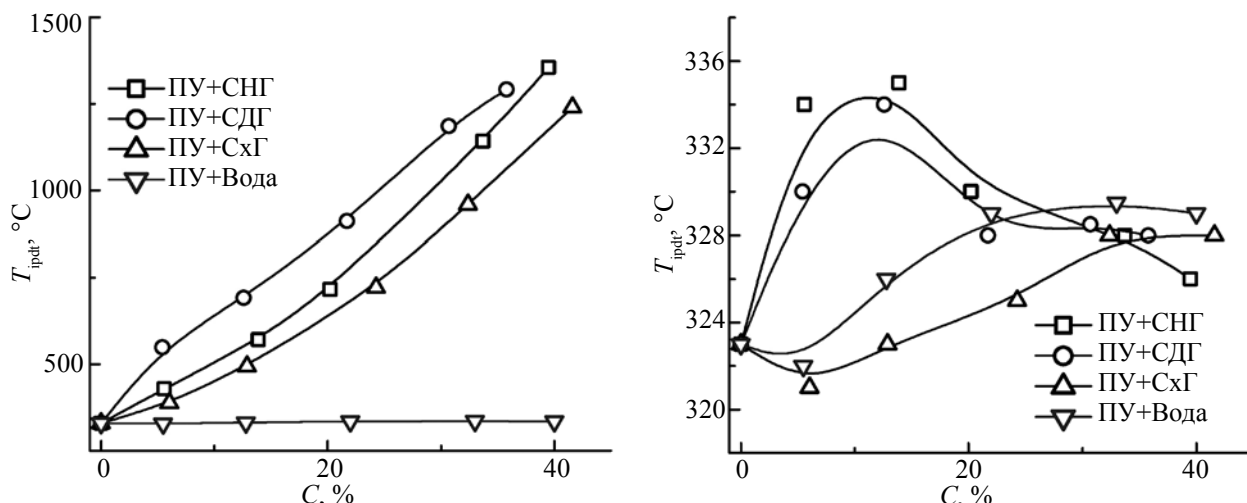


Рис. 2. Залежність інтегральної температури розкладання композицій (а) та полімерної матриці (б) від вмісту наповнювача

твердіння поліуретанової матриці – за рахунок водяного пару в повітрі та за рахунок води, яка вводиться в об’єм олігомеру.

Кінетика декомпозиції.

Зазвичай, швидкість процесів, які відбуваються під впливом температури, є функцією двох змінних – температури та ступеня конверсії. У випадку термогравіметричного аналізу температура (T) задається програмою приладу, а ступінь перетворення (α) визначається з вимірювання втрати ваги за формулою:

$$\alpha = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f}, \quad (2)$$

де: α – ступінь перетворення; m_T – вага за температури T ; m_i , m_f – початкова та кінцева вага відповідно.

Рівняння швидкості реакції можна подати як:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (3)$$

де: $k(T)$ – константа швидкості; $f(\alpha)$ – модель реакції [8].

Температурну залежність константи швидкості визначають рівнянням Ареніуса:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (4)$$

де: A і E – приекспоненціальний фактор і енергія активації; R – універсальна газова постійна. Комбінуючи рівняння (3) і (4) отримуємо:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha). \quad (5)$$

Комбінацію енергії активації, приекспоненціального фактора та моделі реакції називають «кінетичним триплетом». Визначення «кінетичного триплету» з експериментальних даних є предметом кінетичного аналізу. Для визначення кінетичних параметрів використовують експериментальні результати, отримані за ізо- та неізотермічних умов. Ізотермічний метод

передбачає витримування зразка за постійної температури для різних температур (три або більше) протягом певного часу. Неізотермічний метод передбачає проведення експерименту за умов зростання температури з постійною швидкістю та розділяється на ізо-конверсійний метод, який вимагає проведення експерименту за різних швидкостей нагрівання (трьох або більше) і неізотермічний метод за однієї швидкості нагрівання. Використання неізотермічного методу дає змогу отримати «кінетичний триплет» з результату одного експерименту, що значно заощаджує час експерименту [9–13]. Для визначення «кінетичного триплету» з експериментальних даних одного неізотермічного експерименту був обраний метод Фрідмана [9, 12]. Лінійний диференціальний метод Фрідмана базується на рівнянні (5), припускаючи модель реакції $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln A + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E}{RT}. \quad (6)$$

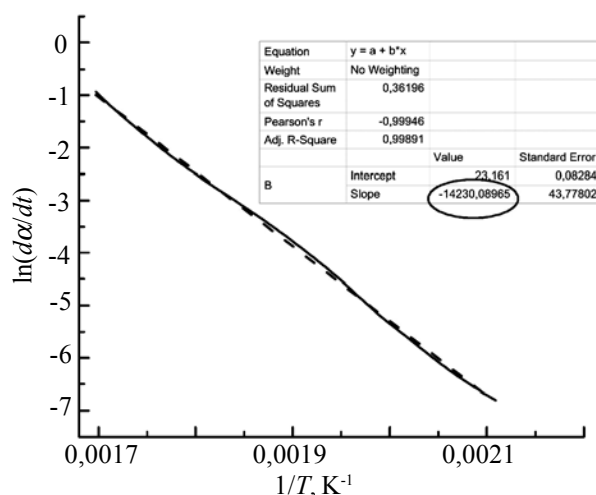


Рис. 3. Розрахунок енергії активації на прикладі композиції ПУ+СхГ75

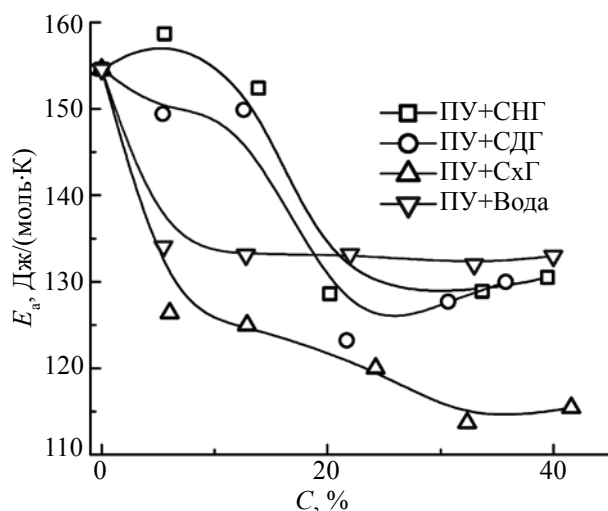


Рис. 4. Залежність енергії активації термічної декомпозиції від концентрації наповнювача

Графік у координатах $\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] - 1/T$ є прямою

лінійною з нахилом, який дорівнює $-E/R$ і відсікає величину $\ln[A(1-\alpha)^n]$. На рис. 3 для композиції ПУ+СхГ75 наведений приклад розрахунку енергії активації (E) за методом Фрідмана. Для цієї композиції $-E/R = -14230,08965$, або $E = 118$ кДж/моль. Залежність E від вмісту наповнювача показана на рис. 4. Видно, що E більшою мірою залежить від умов проведення реакції, ніж від типу наповнювача. Для систем, які містять суспензію гіпсу, E трохи збільшується, і з ростом концентрації суспензії вище 25 % сухої речовини зменшується до величини E ненаповненого ПУ. Характер зміни E корелює з характером зміни внутрішньої термостабільності (інтегральної температури розкладання).

На рис. 5 наведені залежності порядку реакції (n) від концентрації наповнювача, розраховані за методом Фрідмана [9, 12]. Порядок реакції зменшується з ростом концентрації наповнювача до 25 % сухої речовини і слабо залежить від способу та типу наповнювача. З ростом концентрації наповнювача вище 25 % порядок реакції збільшується для композицій, які містять суспензію гіпсу, та не змінюється для композицій з сухим гіпсом і ненаповненого ПУ. Величина при експоненціального фактора A , розрахованого з експериментальних термограм, становить $\exp(19-20) \text{ c}^{-1}$ і практично не залежить від умов реакції та концентрації наповнювача. Отже, з експериментальних термограм одного неізотермічного експерименту був отриманий повний «кінетичний триплет». Залежність швидкості реакції термічної декомпозиції як функція температури може бути подана рівнянням:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4,9 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n. \quad (7)$$

Порівняння розрахованих за рівнянням (7) швидкостей реакцій з експериментальними даними показало

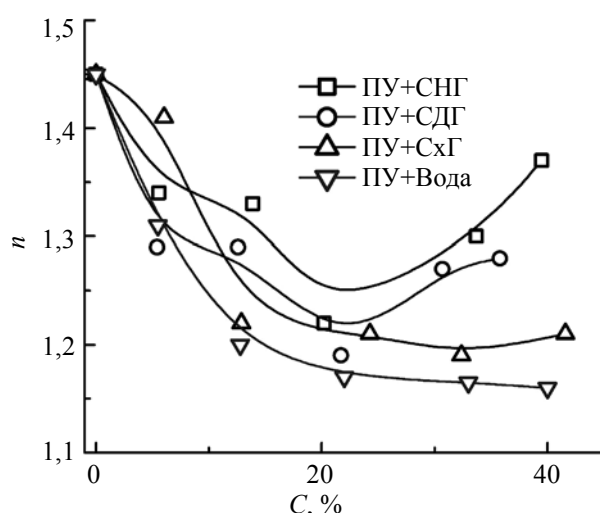


Рис. 5. Залежність порядку реакції термічної декомпозиції від складу композиції

невідповідність моделі реакції експериментальним результатам. З метою узгодження експериментальних і розрахованих параметрів була обрана модель реакції з автокаталізом, для якої

$$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n. \quad (8)$$

При використанні моделі реакції з автокаталізом з $m=1,1-1,2$ експериментальні дані співпадають з розрахованими. Отже, реакція термічного розкладання ПУ і композицій, наповнених гіпсом, є автокаталітичною реакцією, параметри якої залежать від умов отримання композиції і концентрації наповнювача. Різний характер залежності порядку реакції (n) від вмісту наповнювача свідчить про відмінність механізмів реакції декомпозиції для систем з суспензіями гіпсу та сухим гіпсом і ненаповненим ПУ для концентрації наповнювача вище 25 %. За постійної швидкості нагрівання площа під експериментальною

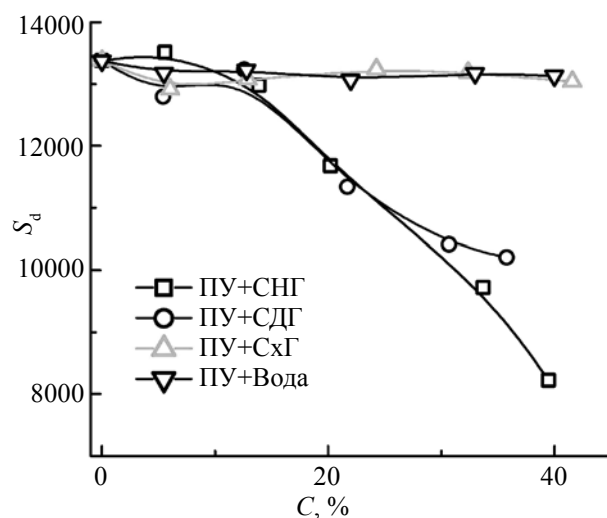


Рис. 6. Залежність площі під експериментальною термограмою (перерахованої на кількість полімеру в композиції) від вмісту наповнювача

термограмою є мірою кількості енергії, необхідної для декомпозиції матеріалу. Якщо декомпозиція відбувається за одним механізмом, то площа в перерахунку на кількість полімеру повинна бути незмінною. На рис. 6 в умовних одиницях наведена залежність площі під експериментальною термограмою (кількості тепла, необхідного для повного розкладання полімеру) від вмісту наповнювача. Як видно, криві для ПУ і композиції з СхГ повністю співпадають, також співпадають залежності для композицій, які містять СНГ і СДГ. Отже, можна стверджувати, що декомпозиції систем, які отримані за різних умов, є автокаталітичним процесом і відбуваються за однаковим механізмом для концентрації до 25 %. З ростом концентрації механізм реакції декомпозиції змінюється для систем, які містять суспензії гіпсу, хоча і залишається автокаталітичним. З літературних джерел відомо, що термічна декомпозиція ПУ є складним процесом і відбувається в декілька послідовно – паралельних стадій. Зростання концентрації наповнювача, у випадку введення суспензії гіпсу, приводить, з одного боку, до зміни характеристик

полімерної матриці (густини, молекулярної ваги між вузлами сітки) [14], з іншого – до зміни внесків окремих стадій в процес декомпозиції ПУ. Результатом є відмінність характеристик залежностей енергії активації, порядку реакції та термостабільності композиції від кількості наповнювача.

Висновки.

Наповнення поліуретану суспензіями СНГ і СДГ підвищує термостабільність композицій на відміну від наповнення сухим гіпсом, який знижує термостабільність порівняно з ненаповненим поліуретаном. Термічна декомпозиція поліуретану відповідає рівнянню Ареніуса і відбувається за моделлю автокаталізу. Введення в композицію суспензій гіпсу приводить до підвищення енергії активації процесу. Для малих концентрацій наповнювача механізм реакції не залежить від умов отримання композиції та співпадає для всіх композицій. Збільшення концентрації суспензій гіпсу (більше 25 % твердої речовини) приводить до зміни механізму реакції і зменшення термостабільності композицій.

Література

1. Давиденко В.В., Нестеров А.А., Лебедев Е.В. // Доп. НАН України. – 2005. – № 11. – С. 129-133.
2. Давиденко В.В., Нестеров А.А., Лебедев Е.В. // Полімер. журн. – 2005. – 27, № 3. – С. 139-142.
3. Давиденко В.В., Куксин А.Н., Лебедев Е.В. // Доп. НАН України -2003. - №9. – С. 144-149.
4. Давиденко В.В., Нестеров О.А., Лебедев С.В. // Полімер. журн. – 2008. – 30, №1. – С. 58-63.
5. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. - Москва: Химия, 1968. - 470 с.
6. Фриш К., Вогт Е. Полиуретаны и соответствующие полиизоцианаты. в сб. Химические реакции полимеров т. 2. / Под ред. Феттеса Е. - М.: Мир, 1967. - 368 с.
7. Doyle C.D. // Anal. Chem. – 1961. – 33, N 1. – P. 77-79.
8. Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime. Thermal analysis of polymers. Fundamentals and Applications. – New Jersey: Wiley & Sons, Inc., 2008. - 688 p.
9. Chattopadhyay I D.K., Webster Dean C. // Progress in Polymer Sci. – 2009. – V. 34. – P. 1068-1133.
10. Gamlin C.D., Dutta N.K., Choudhury N. Roy // Thermochimica Acta – 2002. – V. 392. – P. 357-369.
11. Chin-Lung Chiang, Ri-Cheng Chang, Yie-Chan Chiu // Thermochimica Acta – 2007. – V. 453. – P. 97-104.
12. Kumar H., Kumar Anil A., Siddaramaiah // Polymer Degradation and Stability – 2006. – V. 91. – P. 1097-1104.
13. Fei Yao, Qinglin Wu, Yong Lei // Polymer Degradation and Stability. - 2008. – V. 93. – P. 90-98.
14. Давиденко В.В., Пенчук В.В., Лебедев Е.В. // Полімер. журн. – 2007 – 29, №2. – С. 54-60.

Надійшла до редакції 5 листопада 2012 р.

Термостабільность и кинетика термической декомпозиции системы полиуретан – сульфат кальция

V. V. Davidenko

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Наполнение полиуретана суспензиями гипса повышает термостабильность композиций в отличие от наполнения сухим гипсом, который уменьшает термостабильность, в сравнении с ненаполненным полиуретаном. Термическая декомпозиция полиуретана отвечает уравнению Арениуса и протекает по модели автокатализа. Введение в композицию суспензий гипса приводит к повышению энергии активации процесса.

Ключевые слова: суспензии гипса, термостабильность, термическая декомпозиция, энергия активации.

Thermostability and thermal decomposition kinetics polyurethane – calcium sulphate system

V.V. Davidenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The filling polyurethane with gypsum suspension increases composition thermostability as opposed to the filling with dry gypsum, which decreases thermostability versus unfilled polyurethane. Polyurethane thermal decomposition agrees with the Arrhenius equation and occurs on autocatalysis model. The filling composition with gypsum suspension increases process activation energy.

Key words: gypsum suspension, thermostability, thermal decomposition, activation energy.