

ХІМІЧНІ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 541.68

Козак Н. В., Файнлейб О. М., Даниленко І. Ю., Нізельський Ю. М.

**ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ
ПОЛІЦІАНУРАТ-ПОЛІУРЕТАНОВИХ
ПРИЩЕПЛЕНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ СІТОК**

Досліджена термоокиснювальна деструкція повних послідовних взаємопроникних сіток на основі поліціануратної сітки (ПЦ) та сітчастого поліуретану (СПУ). Завдяки хімічній взаємодії диціанового ефіру бісфенолу А (ДЦЕБА) з СПУ під час поліциклотримеризації ДЦЕБА в матриці СПУ можуть утворюватись прищеплені ВПС (ПВПС). Співіснування СПУ, ПЦ та гібридної сітки (ГС) у ПВПС потверджується наявністю стадій розкладу, характерних для кожної із структур. Частка СПУ, ПЦ та ГС у ПВПС залежить від співвідношення вихідних компонентів. Усі три структури присутні у 90/10 СПУ/ПЦ; ГС та ПЦ спостерігали у 70/30 ПВПС, а гібридна сітка виявилась основною структурою, зафіксованою у 50/50 ПВПС.

Сітчасті поліціанурати, одержані поліциклотримеризацією диціанатів, характеризуються високою термостійкістю, хімічною стійкістю, низькими діелектричними втратами, доброю адгезією до металів [1, 2]. У той же час їх міцнісні показники недостатньо високі через значну жорсткість полімерної сітки. Очевидно, що з метою підвищення міцності доцільно введення еластичних компонентів, наприклад, шляхом отримання повних або напів-ВПС [3-10].

У попередніх публікаціях [5-10] напів-ВПС, отримані на основі лінійного поліуретану та ціануратвмісних сіток, були охарактеризовані за допомогою методів малокутового рентгенівського розсіювання, диференційної скануючої калориметрії, динамічного механічного термічного аналізу, діелектричної релаксації та визначення мікротвердості. Показано, що компоненти досліджених напів-ВПС є сумісними на макрорівні. Це може бути пояснене хімічним прищепленням лінійних молекул поліуретану до поліціануратної сітки, що формується в його присутності, внаслідок реакції між ціанатними та уретановими групами. Однак системи мають гетерогенність на рівні < 2 нм. Було синтезовано повні поліціанурат-поліуретанові ВПС на основі сітчастих поліціанурату та поліуретану і вивчено їх фазову структуру [3]. Встановлено три області, компонентний склад

яких мав різну фазову структуру. Рівень гетерогенності в досліджених ВПС суттєво знижується при збільшенні вмісту поліціанурату в системі, аж до формування гомогенної структури.

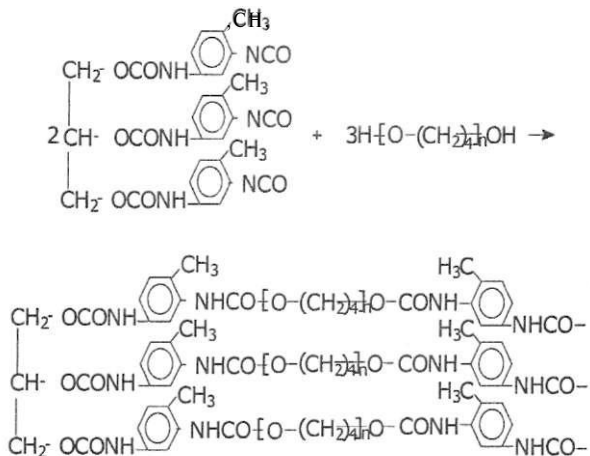
Метою даного дослідження було вивчення термоокиснювальної стабільності синтезованих раніше [3] поліціанурат-поліуретанових повних ВПС залежно від компонентного складу, хімічної та фазової структури.

Експериментальна частина

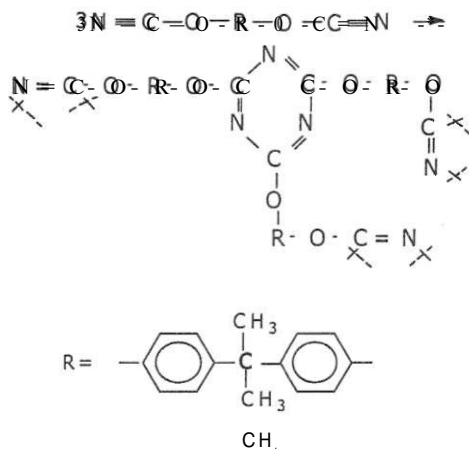
Для проведення досліджень повні послідовні поліціанурат-поліуретанові ВПС були отримані таким чином: на 1-й стадії формували сітчастий поліуретан (СПУ), потім вміщували його в розтопленій диціановий ефір бісфенолу А (ДЦЕБА), який після набухання термічно стверджувався (2-га стадія) з утворенням другого сітчастого компонента - поліціанурату (ПЦ).

Стадія 1: для синтезу СПУ використовували аддукт (1 : 3) гліцерину з толуїлендізоціанатом (70 %-ний розчин в етилацетаті) та поліокситетраметиленгліколь М_n = 1000. Поліокситетраметиленгліколь перед змішуванням піддавали температурно-вакуумному висушуванню при 353 К і тиску 1,3 КПа для видалення вологи. Реакційну суміш також вакуумували протягом

1 год при кімнатній температурі для видалення розчинника, а потім виливали на скло і проводили твердіння у вакуумі при 353 К протягом 8 год. Одержували плівки СПУ завтовшки 1 мм. Реакцію контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії, фіксуючи зникнення смуги поглинання $\nu_{N-C=O} = 2270 \text{ см}^{-1}$, характерної для валентних коливань ізоціанатних груп [11]:



Стадія 2: повні послідовні ВПС з різним вмістом ПЦ отримували шляхом набухання зразків СПУ в розтопленому ДЦЕБА при 353 К і подальшому твердінні набухлих зразків при 423 К протягом 5 год, а потім при 453 К протягом 3 год. Склад ВПС визначали зважуванням зразка після набухання. Різне співвідношення компонентів досяглося за рахунок різного часу набухання. Повноту твердіння ДЦЕБА контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії за зникненням смуг в області частот $2236\text{-}2272 \text{ см}^{-1}$, характерних для валентних коливань ціанатних груп, і появою інтенсивних смуг при $\nu = 1370 \text{ см}^{-1}$ і $\nu = 1570 \text{ см}^{-1}$, характерних для валентних коливань ціануратного циклу [1]:



Термоокиснювальну деструкцію зразків ВПС на основі СПУ та ПЦ, що містять 10, 30 та 50 % маси ПЦ, а також індивідуальних сполук ПЦ та СПУ досліджували методом термогравіметрії (ТГА).

Динамічний ТГА аналіз виконувався на дериватографі Derivatograph Q-1500D system F. Paulik,

J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур від 20 до 700 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість нагрівання становила 10 град./хв. Маса зразків дорівнювала 50 мг.

Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали на основі диференційних кривих втрати маси (ДТГ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії розкладу (ΔТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ суттєво перевищує можливості інтегральних кривих (ТГ). Аналіз кінетики розкладу на окремих стадіях проводили за методом Бройдо [12].

ІЧ-спектри зразків ВПС та індивідуальних ПЦ і СПУ записували на Фур'є-спектрометрії Perkin Elmer FT1R-2000. Густина досліджуваних зразків вимірювали за ГОСТ 15139-69.

Результати дослідження

На рис. 1 представлені криві ТГА індивідуальних ПЦ та СПУ, а також системи ПЦ/СПУ складу 50/50. Рис. 2 ілюструє залежність характеру та кількості стадій втрати маси зразків від

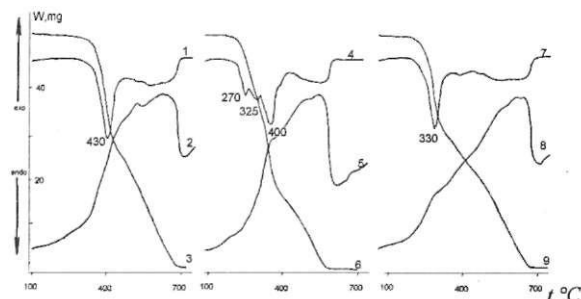


Рис. 1. Криві ТГА індивідуальних ПЦ (7-3), СПУ (4-6) та ПВПС 50/50 мас. % (7-9), де 1,4,7- криві ТГ, 2, 5, 8 - криві ДТГ і 3, 6, 9 - криві ДТА

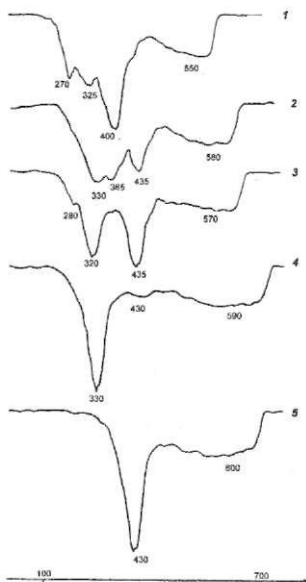


Рис. 2. Залежність характеру та кількості стадій втрати маси зразків від вмісту ПЦ у досліджуваних ВПС: ДТГ /СПУ (1), СПУ/ПЦ = 90/10 мас. % (2), СПУ/ПЦ = 70/30 мас. % (3), СПУ/ПЦ = 50/50 мас. % (4), ПЦ(5)

Таблиця. Характеристики термоокиснювальної деструкції ПЦ, СПУ та ПВПС

| Система | Приблизний температурний інтервал стадій, °С і поч. і кін. | Температура максимальної швидкості розкладу, °С | ----- | | |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| | | | Втрата маси на стадії, % | Коксовий залишок при 700 °С, % | Енергія активації, кДж/моль |
| СПУ | 250-310 | 270 | 10,0 | 2,4 | 155,4 |
| | 270-390 | 325 | 30,0 | | |
| | 330-430 | 400 | | | |
| СПУ/ГЦ 90/10 | 250-340 | 260 | 4,0 | 4,0 | - |
| | 250-380 | 330 | 16,0 | | |
| | 330-460 | 365 | 12,6 | | |
| | 350-480 | 435 | 20,0 | | |
| СПУ/ПЦ 30/70 | 230-300 | 280 | 6,0 | 2,0 | 96,6 121,8 |
| | 270-370 | 320 | 20,0 | | |
| | 360-470 | 435 | 26,0 | | |
| СПУ/ПЦ 50/50 | 270-370 | 330 | 28,0 | 3,6 | 100,8 |
| ПЦ | 350-460 | 420 | 35,0 | 3,0 | 134,4 |

вмісту ПЦ у досліджуваних ВПС: 0 % (1), 10 % (2), 30 % (3), 50 % (4) та 100 % маси (5). В таблиці наведено температурні інтервали стадій розкладу, втрата маси на момент досягнення максимальної швидкості розкладу на стадії та відповідна їй температура, коксовий залишок при 700 °С, а також оцінені енергії активації.

Усі диференційні криві втрати маси (ДТГ) мають широкий пік в області від 500 до 700 °С, пов'язаний з розкладом вуглецевого скелета полімеру. Форма кривих ДТГ та кількість стадій розкладу в області температур від 20 до 500 °С залежать від співвідношення кількості ПЦ : СПУ у ВПС.

Термоокиснювальна деструкція СПУ в цій області є тристадійним процесом, який відповідає розкладу гнучких та жорстких блоків поліуретану з максимальною швидкістю розкладу при 270, 320 та 400 °С. Оскільки термічний розклад поліуретанової групи (поблизу 200 °С) призводить до вивільнення високореакційної ізоціанатної групи, то процес термоокиснювальної деструкції СПУ може супроводжуватися також хімічними трансформаціями полімеру (наприклад, формуванням карбодіімідних та/або ізоціануратних структур) [13,14].

На відміну від деструкції поліуретанової сітки деструкція ПЦ сітки в області температур нижчих ніж 500 °С є переважно одностадійним процесом (з максимальною швидкістю розкладу при 420 °С), що вказує на високу хімічну однорідність системи.

Під час деструкції системи СПУ/ПЦ складу 90/10 з більшості стадій розкладу, що перекриваються, лише 3 помітно розділені. Завдяки наявності стадій розкладу, характерних як для

СПУ, так і для ПЦ, цю ВПС можна охарактеризувати як багатокомпонентну систему. Поява додаткової стадії втрати маси з максимальною швидкістю розкладу при 365 °С та одночасна зміна інтенсивності стадії при 330 °С може підтверджувати припущення [3, 15] про можливість утворення додаткової «гібридної» сітки (ГС) за рахунок взаємодії уретан-ціанат під час формування ВПС.

Деструкція ВПС, що містить 30 % маси ПЦ та 70 % маси СПУ, є двостадійним процесом з добре розділеними стадіями при 320 та 435 °С, пов'язаними, імовірно, з розкладом ГС та ПЦ відповідно. Втрати маси на цих стадіях приблизно однакова, що може вказувати на співіснування ГС та ПЦ в майже однаковому співвідношенні. Слід зауважити, що присутність у системі ГС і ПЦ сіток приблизно в рівних кількостях не означає, що ними вичерпується весь склад ВПС, хоча кількісно ці компоненти є домінуючими. Наприклад, не можна виключити наявності залишків СПУ (слабкий пік поблизу 280 °С і внесок у пік поблизу 330 °С).

Єдина стадія термоокиснювальної деструкції ВПС складу 50/50 з максимальною швидкістю розкладу при 330 °С вказує на хімічну однорідність такої системи. Можна побачити лише невеликий пік поблизу 430 °С, пов'язаний з розкладом слідів ПЦ.

У більшості досліджуваних ВПС спостерігається часткове або повне перекривання стадій розкладу, тому кінетичні закономірності термоокиснювальної деструкції досліджували лише для добре розділених стадій розкладу, а саме; для ПЦ стадія з максимальною швидкістю розкладу при 420 °С; для СПУ - при 400 °С;

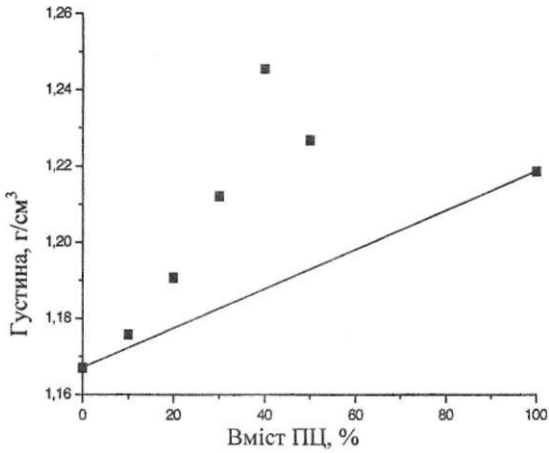


Рис. 3. Залежність густини ПВПС від співвідношення компонентів

для ПЦ/СПУ складу 50/50 - при 330 °С; для ПЦ/СПУ складу 30/70 - при 320 °С; для ПЦ/СПУ складу 30/70 - при 435 °С. Крім того, межі достовірної лінійності кінетичної кривої на стадії оцінювали за другою похідною втрати маси. В такій області можна з більшою вірогідністю говорити про існування єдиного механізму деструкції. Наприклад, температури початку і кінця термоокиснювальної деструкції ПЦ на стадії з максимальною швидкістю розкладу при 420 °С можна оцінити з кривих ТГ як 380 та 465 °С відповідно. Область лінійності кінетичної кривої, оцінена за другою похідною кривої втрати маси, становить 386 та 440 °С відповідно.

Розраховані на основі кінетичного аналізу значення ефективної енергії активації узгоджуються із запропонованими стадіями деструкції ВПС. Дійсно, близькими є величини енергії активації розкладу ВПС складу 30/70 в області 320 °С та ВПС складу 50/50 в області 330 °С. Також близькими є величини енергій активації розкладу ВПС складу 50/50 в області 435 °С та індивідуального ПЦ в області 420 °С, причому вони є близькими і до наведених в [16] значень енергії активації для інших поліціанатів (138,6 кДж/моль та 113,4 кДж/моль).

Величина густини всіх досліджених зразків (рис. 3) перевищує адитивні значення, характерні для систем із сильною міжфазовою взаємодією. Залежність густини ВПС від компонент-

ного складу має екстремальний характер з максимальним значенням, зафіксованим для зразка, що містить 40 % маси ПЦ та 60 % маси ПУ. Ущільнення системи також може бути пояснене формуванням хімічних зв'язків між сітками, причому максимальне значення досягається при формуванні хімічно однорідної системи.

Дані методів ТГА та вимірювань густини досліджуваних ВПС узгоджуються з висновками праці [3] щодо зростання гомогенності досліджуваних ВПС у тому випадку, коли частка ПЦ в них досягає 40 % маси і більше.

Ймовірно, що зменшення рівня структурної гетерогенності у ВПС можна пояснити розмиванням поверхні поділу між компонентами завдяки хімічній взаємодії між надлишком ДЦЕБА і уретановими групами СПУ. Це припущення, здається є абсолютно правильним, беручи до уваги результати досліджень хімічної взаємодії між ціанатними та уретановими групами в модельних системах [15] і поліціанурат-поліуретанових напів-ВПС [3, 10].

Характерні особливості залежностей $\langle L \rangle$, $T_{ск}$, E' від складу повних послідовних ВПС можуть бути пояснені шляхом побудови певної моделі [13]. Максимальний ступінь набухання СПУ в розтопленому ДЦЕБА досягається вже в першому інтервалі складів ($\phi_{пц} < 0,15$); однак приріст об'єму набухлого СПУ значно перевищує фактичний вміст ПЦ у відповідних ВПС. Далі, у другому інтервалі складів ($0,15 < \phi_{пц} < 0,5$) тільки відносно мала частка розтопленого ДЦЕБА (тобто $\phi_{пц} \sim 0,15$) бере участь у набуханні СПУ, тоді як інший ДЦЕБА просто заповнює порожній простір, створений за рахунок набухання, що полегшує здатність уретанових груп СПУ до хімічної взаємодії із залишком ДЦЕБА. У результаті зі збільшенням вмісту ПЦ міжфазова границя між компонентами поступово розмивається, що спричинює утворення повністю однорідної структури в третьому інтервалі складів ($\phi_{пц} > 0,5$). Це відбувається за рахунок хімічної взаємодії між ціанатними групами ДЦЕБА і уретановими групами СПУ, яка доповнює первинну фізичну взаємодію і веде до більш гомогенної фазової структури ВПС із вмістом ПЦ $\phi_{пц} > 0,4$.

1. Hamerton I. (ed). Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins.- Glasgow: Chapman & Hall, 1994.- 357 p.
2. Hamerton I., Hay I. N. Recent Developments in the Chemistry of Cyanate Esters // Polymer Int.- 1998.- V. 47.- P. 465-473.
3. Balta Calleja F. J., Privalko E. G., Sukhorukov D. I. et al. Structure-properties relationships for cyanurate-containing, full interpenetrating polymer networks // Polymer.- 2000.- V. 41.- P. 4699-4707.
4. Бровко А. А., Файнлейб А. М., Шанталій Т. А. и др. Структура и вязко-упругие свойства полицианурат-полиуретановых по-

лужваимпропускающих полимерных сеток // Высокомолек. соед. Сер. А.-1994.- Т. 36,- № 7.- С. 1132-1136.

5. Bartolotta A., Di Marco G., Laniza M. et al. Molecular mobility in semi-IPNs of linear polyurethane and heterocyclic polymer networks // J. of Adhesion.- 1997.- V. 64.- P. 269-286.
6. Bartolotta A., Di Marco G., Laniza M. et al. Synthesis and physical characterization of semi-IPNs of linear polyurethane and heterocyclic polymer network // Polymer Eng. and Sci.- 1999.- V. 39.- P. 549-558.

7. Bartolotta A., Di Marco C., Carini G. et al. Relaxation in semi-interpenetrating polymer networks of linear polyurethane and heterocyclic polymer networks // J. Non-Crystalline Solids.- 1998.-V. 23.-P. 600-604.
8. Balta Calleja F. J., Privalko E. G., Fainleib A. M. et al. Structure-microhardness relationships for semi-interpenetrating polymer networks // J. Macromol. Sci, Phys- 2000.- V. 39.-N2.-P. 131-141.
9. Georgoussis G., Kyritysis A., Bershtein V. A., Fainleib A. M., Pissis P. Dielectric studies of chain dynamics in homogeneous semi-interpenetrating polymer networks // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.- 2000.- V. 38.- P. 3070-3087.
10. Bershtein V. A., Egorova L. M., Ryzhov V. P. et al. Structure and segmental dynamics heterogeneity in hybrid polycyanurate-polyurethane networks // J. Macromol. Sci. Part B: Phys.-2001.-V. 40.-N 1.-P. 105-131.
11. Семенович Г. М., Файнлейб А. М., Сергеева Л. М. и др. Исследование влияния γ -оксида железа на процессы, протекающие в системе полиуретан-диизоцианат-эпоксидиановый олигомер // Высокомолекул. соед. Сер. А.- 1997-Т. 39, № П.-С. 1755-1760.
12. Broido A. A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data // J. Polym. Sci. Part A.- 1969.- V.7.-N2.-P. 1761-1773.
13. Курганова М. Н., Житинкина А. К., Шибанова Н. А. и др. Термодеструкция полиизоциануратов и пенопластов на их основе // Пластмассы,- 1987- № 2 - С. 12-20.
14. Nesterenko H., Kozak N., Nizelskii Yu., Nasvit Ya. Dynamic thermogravimetry of the friction material polymer binders based on epoxy and/or polyisocyanate // 28th International microbalance techniques conference.- Kiev.- 1999,- P. 44.
15. Файнлейб А. М., Кэй М., Буффель К. и др. Химические превращения в смеси монофункциональных органического дианатаиуретана//Доп. ПАНУ.-2000.-№ 12.-С. 170-174.
16. Коршак В. В., Грибкова П. К., Дмитренко А. В. и др. Исследование термической и термоокислительной деструкции полицианатов // Высокомолекул. соед. Сер. А,- 1974.- Т. 16 -№ 1.-С.15-21.

N. V. Kozak, O. M. Finelabe, E. Yu. Danylenko, Yu. M. Nizelsky

TERMOGRAVIMETRAL ANALYSIS POLYCYANURATE-POLYURETHANAL INOCULATED INTERPENETRATED NETS

Thermal-oxidative degradation of sequential IPNs on the base of polycyanurate network (PCN) and crosslinked polyurethane (CPU) have been studied. Due to chemical interaction between dicyanate ester of bisphenola (DCEBA) and CPU during polycyclotrimerization of DCEBA into CPU matrix linked IPNs (LIPNs) can form. The coexistence of CPU, PCN and a new structure of hybrid network (HN) in the LIPNs has been confirmed by the presence of degradation stages characteristic for each structure. The content of CPU, PCN and HN structures in the LIPNs depends on the ratio of the initial components. Three structures were found for the 90/10 CPU/PCN; HN and PCN were observed in the 70/30 LIPN and the hybrid network was the main structure detected for the 50/50 LIPN.