



ELSEVIER

Thermochimica Acta 284 (1996) 419–428

thermochimica
acta

Thermische Degradation von MDI-basierenden Polyurethanen: Charakteristische Abhängigkeiten zwischen den Zersetzungsparametern

Krzysztof Pielichowski^{a,*}, Jan Pielichowski^a, Horst Altenburg^b,
Hans-Joachim Balloff^b

^a *Institut für Organische Chemie und Technologie, Technische Universität, Warszawska 24,
31-155 Kraków, Polen*

^b *Labor für Anorganische Chemie, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Fachhochschule Münster,
Steigerwaldstraße 39, 48565 Steinfurt, BRD*

Eingegangen den 17. Oktober 1994; angenommen den 10. März 1995

Zusammenfassung

Für eine Reihe auf der Basis von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und verschiedenen Polyolen erstellten Polyurethanen wurden Sauerstoffmessungen (SI) und thermogravimetrische Messungen (TGA) durchgeführt. Es ergaben sich Abhängigkeiten zwischen einigen thermischen Parametern, wie Initialzersetzungstemperatur, Massenverlust bei 500°C und DTG-Max-Temperatur und dem Sauerstoffindex (bzw. Sauerstoffgehalt). Die häufig verwendeten Korrelationen zur Berechnung des Restes und SI wurden geprüft und ein neuer Korrelationskoeffizient wird vorgeschlagen. In einem charakteristischen Temperaturbereich wurden einige Abspaltungsprodukte identifiziert.

Thermal degradation of polyurethanes based on MDI: Characteristic relationships between the decomposition parameters

Abstract

For a series of Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) and different polyols based polyurethanes (PU), oxygen index experiments (OI) and thermogravimetric analysis (TGA) were

* Corresponding author.

carried out. Linear correlations between some thermal parameters, e.g. initial decomposition temperature (IDT), mass loss at 500°C and DTG-Max-Temperature and oxygen index (or oxygen concentration), were found. The most commonly used correlations for evaluation of the char residue were examined and a new coefficient is proposed. In a characteristic temperature range a pyrolysis was conducted; some volatile gas products were analysed.

Keywords: Polyurethane; Thermal degradation; Oxygen index

1. Einleitung

Aufgrund ihrer Eigenschaften haben die Polyurethane (PU) eine breite Anwendung gefunden [1, 2]. Ihre thermische Stabilität verlangt eine zuverlässige Bestimmung für die möglichen Einsatzgebiete. Hierfür sucht man eine Methode mit einem minimalen Zeit-, Arbeits-, und Materialaufwand. Es wäre auch wünschenswert, daß diese Methoden alleine oder in Verbindung mit anderen Techniken, zur Erklärung der Degradationsmechanismen beitragen könnten.

Unter den am häufigsten verwendeten Methoden zur Ermittlung der Brennbarkeit von PU, fand bisher die Sauerstoffindexbestimmung eine breite Anwendung. Diese relativ einfache Methode [3] ist allerdings durch gewisse Nachteile gekennzeichnet (z.B. niedrige Stabilität). Deswegen versucht man andere, darunter auch analytische Verfahren, einzusetzen [4, 5]. Das Ziel dieser Veröffentlichung ist es, die charakteristischen Abhängigkeiten zwischen den Zersetzungsparametern, ermittelt aufgrund der thermogravimetrischen Messungen (TGA), und dem Sauerstoffindex (SI), für eine Reihe auf der Basis von MDI erstellten linearen Polyurethanen, darzustellen. Um festzustellen, welche Verbindungen während der Prozessen des intensiven Massenverlustes entstehen, wurden die gasförmigen Abspaltungsprodukte analysiert.

2. Experimentelle Durchführung

2.1. Materialien

1,2-Ethandiol (ED), 1,3-Propandiol (PD), Diethylenglykol (DEG), Triethylenglykol (TEG); alle Polyole sind von POCh Gliwice, Polen, hergestellt worden. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) its von Zachem, Bydgoszcz, Polen, hergestellt worden. Kalpur T1 (1-Allyl-2-Methylimidazol), its von Zachem, Bydgoszcz, Polen, hergestellt worden.

2.2. Synthese der Polyurethane

In einem 300 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Tropfrichter werden 0,1 mol MDI vorgelegt und 35 ml Ethylacetat zugegeben. Unter

ständigem Rühren wird über den Zeitraum von 30 min ein Gemisch aus 0,1 mol des Diols und 0,1% Kalpur T1 zugetropft. Nach einstündiger Reaktion unter Rühren wird der Polyurethan in eine Silikonform gegossen, in der er 2 Tage aushärtet und anschließend einen Tag an der Luft trocknet. Beschreibung der Proben s. Tab. 1.

2.3. Untersuchungstechniken

Die Elementaranalyse wurde mit einem Perkin-Elmer 240 Analysegerät durchgeführt. Die Molmassen wurden GPC (Knauer, System 64, P1-GEL Kolonnen, Refraktometer) bei 40°C bestimmt. Dimethylformamid (DMF) wurde als Eluiermittel, mit einem Durchfluß von 1.0 cm³/min, benutzt. Polystyrene mit niedriger Polydispersion wurde für eine Kalibrierungskurve verwendet. GPC Daten wurden in einem INTEL 286 Datenprozessor verarbeitet zur Berechnung von durchschnittlichen Molmassen, M_n und M_w . Der Sauerstoffindex wurde mittels eines Standard-Entflammbarkeits-Testgerätes ermittelt. Die gasförmigen Abspaltungsprodukte wurden mittels GC-MS (Hewlett-Packard 5890 II, HP-5 MS Silikonkolonne, Standardbedingungen), analysiert. Es wurde das HP-Auswertungsprogramm "Analysis-1" verwendet. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde mit dem Derivatograph-C (MOM, Ungarn) mit folgenden Parametern durchgeführt: Heizrate: 10°C/min; Masse der Probe: ca. 5mg; Atmosphäre: Luft; Temperaturbereich: 20-500°C; Referenzsubstanz: Al₂O₃.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abhängigkeit von den verwendeten Polyolen, sind die Polyurethanproben 1–4 durch verschiedene SI-Wert charakterisiert. Der SI-Wert steigt in folgender Reihe:



Je größer der Sauerstoffanteil in einer Polyurethanprobe ist, desto höher ist die Brennbarkeit, was sich auch durch niedrigere SI-werte ausdrückt. Tab. 1. Das stimmt mit den allgemeinen Korrelationen für die Kunststoffmaterialien überein [6].

Im zweitem Schritt werden die thermogravimetrischen Ergebnisse (TGA), die schematisch in Abb. 1 dargestellt worden sind, analysiert. Alle TGA-Kurven weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Der Prozeß der thermischen Degradation kann in zwei Etappe geteilt werden; die erste beginnt im Bereich von 115–140°C, die zweite liegt zwischen 245 und 275°C. Die Initialzeretzungstemperaturen des zweiten Schrittes in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt werden in Abb. 2 dargestellt.

Tabelle 1
Charakterisierung der Proben, die für diese Arbeit angesetzt wurden

Probe Nr.	Diol	Molmasse/(g/mol)		Massenanteil Sauerstoff %		SI	DTG-Max-Temperatur/°C
		M_n	M_w	berechnet	gefunden		
1	Triethylenglykol	7400	14700	23.97	22.05	19.25	310
2	Diethylenglykol	7800	14100	22.45	21.71	19.45	301
3	1,3-Propanndiol	7500	14500	19.61	21.1	20.4	283
4	1,2-Ethandiol	7200	14300	20.49	20.88	21	270

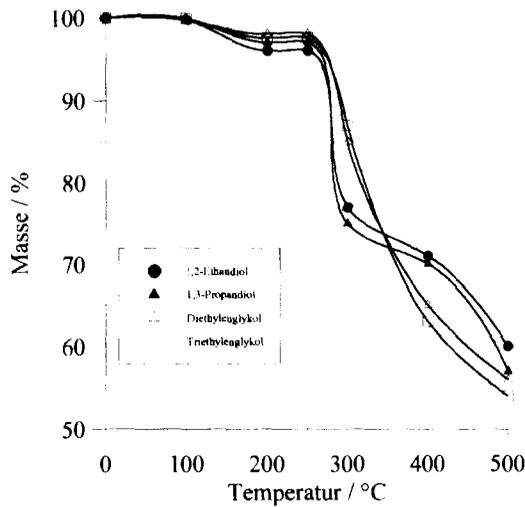


Abbildung. 1. Thermogravimetrische Kurven der Proben 1 bis 4.

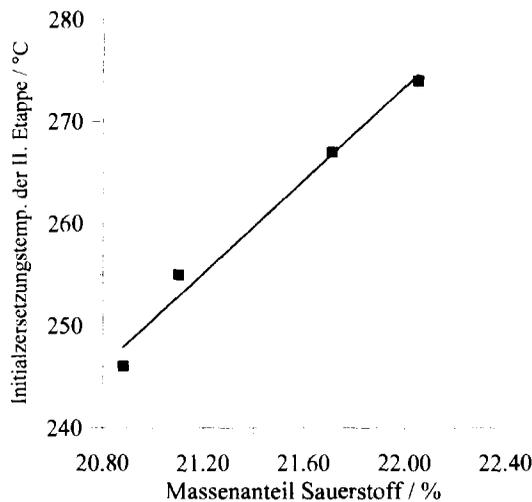
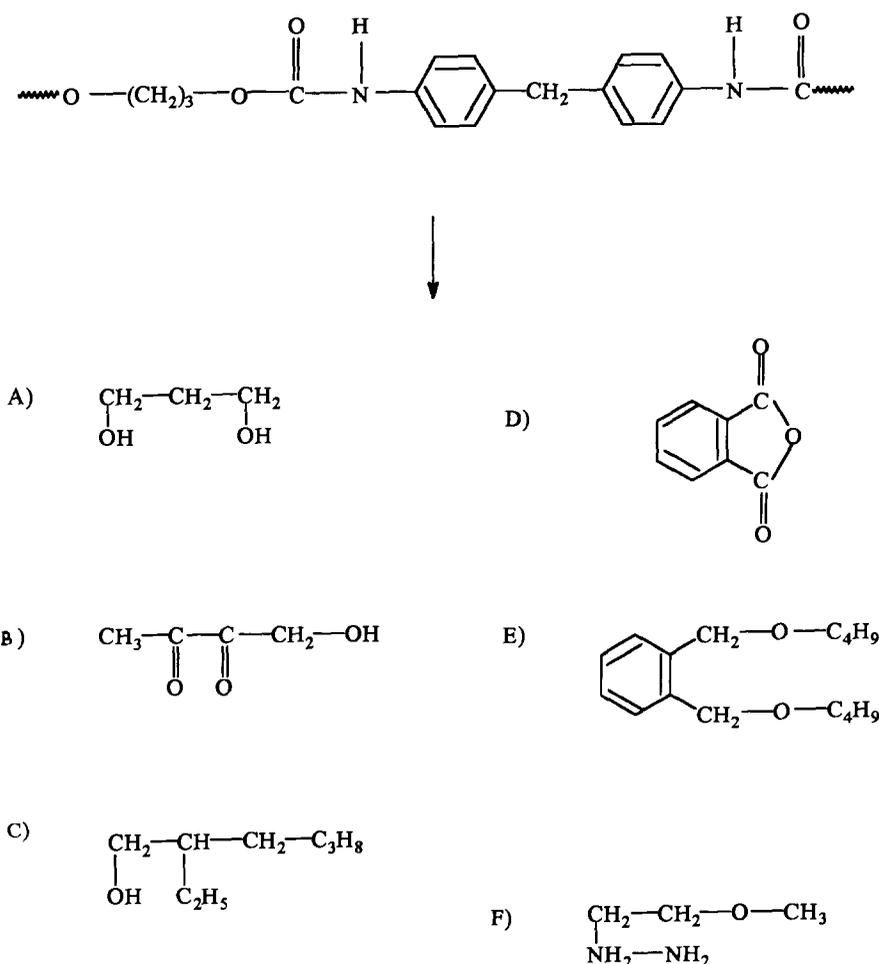


Abbildung. 2. Die Abhängigkeit der Initialzersetzungstemperatur der zweiten Degradationsetappe vom Sauerstoffgehalt.

Man kann annehmen, daß in diesem Temperaturbereich Partialprozesse auftreten, die wesentlich zu dem vollständigen Degradationsverlauf beitragen. Um festzustellen, welche Degradationsprodukte entstehen, es wurde ein pyrolytischer Prozeß bei 250 °C durchgeführt.; Für den Polyurethan aus MDI and 1,2-Propanediol wurden u.a. die Strukturen A bis F identifiziert:



Schema 1.

wobei A) 1,3-Propanediol; B) Propylencarbonat; C) 2-Ethylhexanol; D) Phthalsäureanhydrid; E) Dibutylphthalat; F) 2-Methoxyethylhydrazin darstellen.

Es ist schon festgestellt worden für ein Polyurethan auf der Basis von Butandiol und Methylen-bis-(4-phenylisocyanat) daß die Emission der Abspaltungsprodukte wahrscheinlich stark durch Diffusion beeinflusst wird, was die Sekundärreaktionen erleichtert [7]. Es scheint, daß die sauerstoffhaltigen Strukturen, deren Formation in dieser Etappe besonders begünstigt ist, grundsätzlich den ganzen Degradationsprozess bestimmen. Gerade in diesem Temperaturbereich tritt der maximale Massenverlust auf, der deutlich in Abb. 1 zu erkennen ist und auch durch die DTG-Max-Temperaturwerte bestätigt wurde (Tab. 1). Aus der Analyse des Massenverlustes aller Proben bei einer Temperatur von 500°C (in diesem Fall kann der Massenverlust (x) als einfache

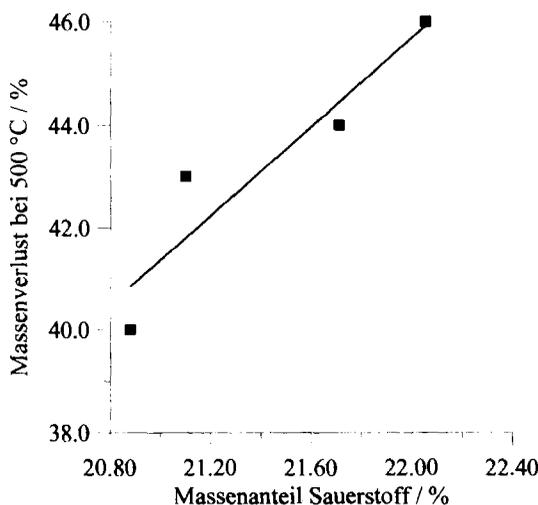


Abbildung 3. Die Abhängigkeit des Massenverlustes bei 500°C: vom Sauerstoffgehaltes.

Funktion des Restes (R) bezeichnet werden: $x = 100 - R$ ist zu ersehen, daß höhere Sauerstoffgehalte in den PU-Proben größeren Massenverlusten entsprechen (Abb. 3).

Es ist schon bestätigt worden, daß zwischen dem Rest und dem Sauerstoffindex mancher Kunststoffe lineare Abhängigkeiten bestehen [8]. Man hat ebenfalls herausgefunden, daß i.allg. jede funktionelle Gruppe der Ausgangssubstanz Einfluß auf die Zusammensetzung des Restes hat. Die sogenannte "Restformation Tendenz" (RFT) wurde quantitativ ausgewertet und tabelliert [9]. Aufgrund der additiven Eigenschaften können die theoretischen Restwerte bestimmt werden—die Werte für in dieser Arbeit angesetzte PU sind in Tab. 2 zu finden.

Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß bei der Probe 3 und 4 relative große Unterschiede zwischen den berechneten und experimentellen Werten auftreten. Die RFT-Theorie, als eine statistische Annäherung, vermeidet nicht eine kumulative Wirkung auf den Fehler. Unter Verwendung des o.g. Verfahren wurde vorgeschlagen, den SI direkt auf

Tabelle 2

Die berechneten und gefundenen Werte für den Rest bei 500°C

Probe Nr.	Rest%	
	berechnet	gefunden
1	51	54
2	52	56
3	53	57
4	54	60

der Basis des Restes auszuwerten. Die empirisch gefundene Formel [9],

$$\begin{aligned} \text{SI} &\approx 0.60 - 0.425 \text{ KP} && \text{für } \text{KP} \leq 1 \\ \text{SI} &\approx 0.175 && \text{für } \text{KP} \geq 1 \end{aligned} \quad (1)$$

KP(Komposition Parameter) = H/C für halogenfreie Polymere (H/C -Anzahl der Wasserstoffatome geteilt durch die Anzahl der Kohlenstoffatome entspricht zwar dem Charakter der Abhängigkeit auch für lineare Polyurethane, aber der Relativfehler bleibt groß. Eine bessere Annäherung kann man für die in dieser Arbeit angesetzten PU vorschlagen

$$\begin{aligned} \text{SI} &\approx 0.60 - 0.425 \text{ KP} && \text{für } \text{KP} \leq 1 \\ \text{SI} &\approx 0.195 && \text{für } \text{KP} \geq 1 \end{aligned} \quad (2)$$

oder in Form eines Koeffizienten

$$\begin{aligned} \text{SI} &\approx z \times 0.175 && \text{für } \text{KP} \geq 1 \\ \text{wobei } z &= 1.12. \end{aligned} \quad (3)$$

Die mit Hilfe dieser Formel ausgerechnete SI-Werte wurden in Tab. 3 zusammengestellt und als Funktion des Massenverlustes bei 500°C in Abb. 4 dargestellt.

Eine interessante Abhängigkeit wurde beim Vergleich der Peaktemperaturen der ersten Ableitung der TG-Kurve (DTG Kurve) gefunden. Maxima der DTG Peaks, logarithmisch aufgetragen gegen die Sauerstoffmenge im PU (Abb. 5) und gegen die SI-Werte (Abb. 6), weisen einen linearen Charakter auf.

Die Einführung dieses Parameters (Maximum DTG) für die Beschreibung der Brennbarkeit der PU scheint begründet zu sein. Er entspricht physikalisch der Temperatur der maximalen Massenverlustgeschwindigkeit und ist global mit dem Degradationprozess verbunden, der letztendlich als Summe aller Partialreaktionen betrachtet werden kann. Die thermischen Parameter (auch der Zersetzungsrest) beschreiben das Schlußergebnis, ohne die einzelnen Prozesse unterscheiden zu können.

Tabelle 3
Die berechneten und gefundenen Werte für den Sauerstoffindex

Probe Nr.	SI(%)		SI (%) berechnet nach Gleichung (2)
	berechnet	gefunden	
1	17.5	19.25	19.5
2	17.5	19.25	19.5
3	17.5	20.4	19.5
4	20	21	20

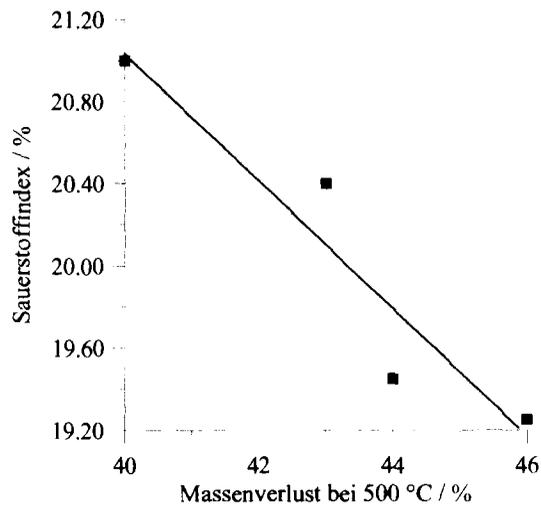


Abbildung 4. Die Abhängigkeit der SI-Werte vom Massenverlust bei 500 C.

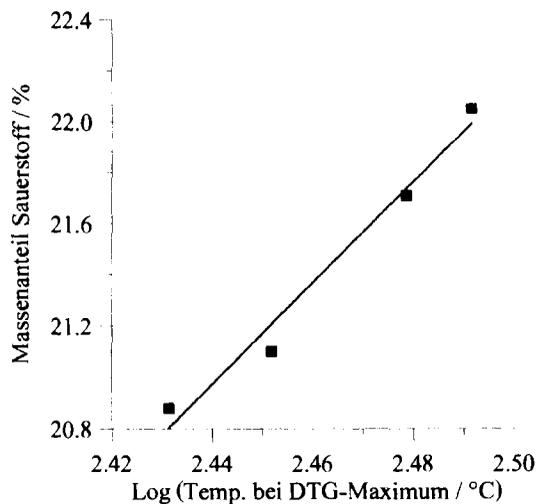


Abbildung 5. Die Abhängigkeit der Sauerstoffmenge vom Logarithmus der Temperatur der DTG-Maxima.

4. Schlußfolgerungen

Die durchgeführten SI- und thermogravimetrischen Messungen für eine Serie von PU haben bestätigt, daß die charakteristische Abhängigkeiten zwischen den ausgewählten thermischen Parametern der TG-Kurve und den SI-Werte, bestehen. Die SI-Werte können für ein PU-System aus Diol und MDI mittels TG Experiment unter

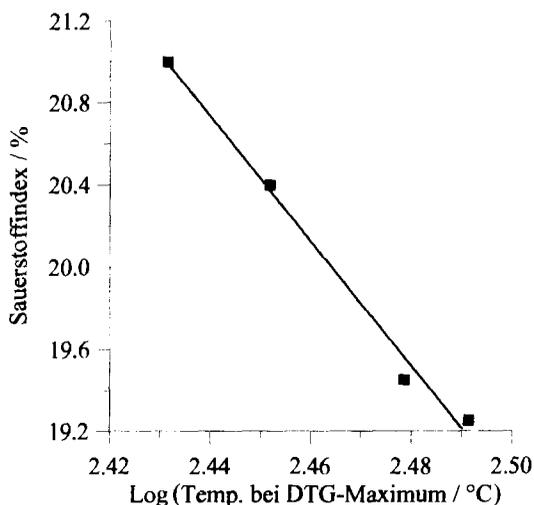


Abbildung. 6. Die Abhängigkeit der SI-Werte vom Logarithmus der Temperatur der DTG-Maxima.

beschriebenen Bedingungen Vorausgesagt werden:

$$SI = -0.31 * (\%TG \text{ Massenverlust bei } 500^{\circ}C) + 33.46 \quad r^2 = 0.90$$

$$SI = -30.36 * (\text{Log. (Temp. bei DTG-Maximum } (^{\circ}C))) + 94.81 \quad r^2 = 0.99$$

Danksagung

Wir möchten uns bei Dipl.-Ing. Aleksander Prociak, Dr. Ryszard Chrząszcz und Jens Reichenberger für ihre wertvolle Unterstützung bedanken.

Literatur

- [1] Z. Wirpsza, Poliuretany Chemia technologia zastosowanie, WNT, Warszawa, Ausgabe 1, 1991.
- [2] D. Reed, Technology Urethane, 2 (1985) 22.
- [3] ASTM D2863–87, Standard test for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index).
- [4] T.D. Gracik und G.L. Long, Thermochim. Acta, 212 (1992) 163.
- [5] K. Pielichowski, J. Pielichowski, H. Altenburg und M. Wiegmann, Angew. Makromol. Chem., 224 (1995) 89.
- [6] D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1990, S. 643–743.
- [7] N. Grassie und M. Zulfiquar, J. Polym. Sci., Chem. Ed., 16 (1978) 1563.
- [8] D.W. Van Krevelen, Polymer, 16 (1975) 615.
- [9] D.W. Van Krevelen, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 31 (1977) 269.