

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 8

УДК 678.664:678.01:54

ОБРАЗОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАЗВИТИЕ ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

*А. А. Берлин, В. К. Беляков, Л. В. Невский,
О. Г. Тараканов*

Ранее было показано [1, 2], что полимерные и мономерные вещества с системой π -сопряжения, содержащие парамагнитные фракции полимергомологов (ПМЧ), обладают повышенной реактивностью и, в частности, способностью акцептировать свободные радикалы (эффект «локальной активации»). Одно из многочисленных практических приложений этого эффекта — использование содержащих ПМЧ полисопряженных систем в качестве эффективных стабилизаторов термо- и фотоокислительной деструкции ряда промышленных полимеров [3—5]. Наряду с этим было установлено, что образующиеся при термолизе многоядерных ароматических углеводородов и фенолформальдегидных резитов или фотолизе поливинилхлорида продукты с системой π -сопряжения содержат ПМЧ и являются ингибиторами термоокислительной деструкции [4, 6]. Таким образом, можно утверждать, что способность акцептировать радикалы и тем самым тормозить развитие цепных процессов является общим свойством продуктов с развитой системой сопряжения, содержащих комплексно связанные ПМЧ.

Мы сочли необходимым изучить накопление парамагнитных продуктов при фотолизе полиуретанов и выяснить роль этих продуктов в развитии деструкционных процессов.

Экспериментальная часть

Для исследования были синтезированы полиуретаны на основе этиленгликоля (ЭГ) и различных ароматических и алифатических диизоцианатов: нафтилендиизоцианата (НДИ), толуилендиизоцианата (ТДИ) и гексаметилендиизоцианата (ГМДИ). Для исключения влияния примесей на результаты измерений все полимеры были получены из мономеров, очищенных перегонкой в вакууме.

Полученные полимеры переосаждали из растворов в диметилформамиде, сушили в течение 10 час. в вакууме при 110° , помещали в кварцевые ампулы и запаивали при атмосферном давлении или вакуумировали до давления 10^{-6} мм рт. ст. Для выяснения роли влаги в накоплении парамагнитных продуктов часть образцов вакуумировали, а затем увлажняли.

Облучение проводили лампой ПРК-2, концентрацию ПМЧ определяли на ЭПР-спектрометре РЭ-1301, анализ продуктов деструкции изучали при помощи масс-спектрометра МХ-1303.

Влияние парамагнитных фракций на развитие деструкционных процессов исследовали на пленках из полиуретана, полученного поликонденсацией толуилендиизоцианата и полиоксипропиленгликоля (ТДИ + ПОПГ).

Результаты и их обсуждение

Известно, что деструкционные процессы в полиуретанах под воздействием УФ-излучения протекают путем разрыва связей N—C и C—O в уретановой группе [7, 8]. В связи с этим можно было ожидать образования свободных радикалов типа $-R-N^{\cdot}$ (радикал 1) и $\cdot CH_2-CH_2-$ (радикал 2), спектр ЭПР которых должен обладать сверхтонкой структурой. Однако полученный спектр (рис. 1) представляет собой одиночную симметричную линию шириной 8–12 э. Форма линии и методика проведения эксперимента позволяют утверждать, что в данном случае не имеет места реакция окисления радикалов с образованием радикалов перекисного типа. Облучение полимеров в резонаторе при 77°К



Рис. 1

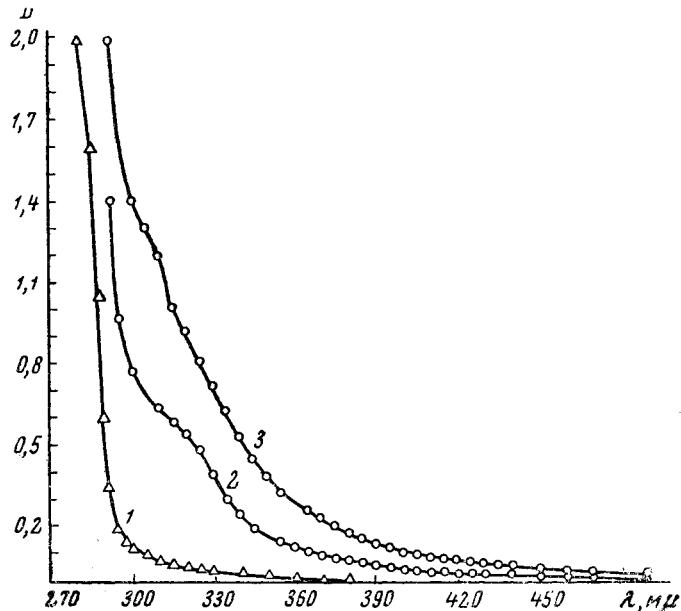


Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЭПР УФ-облученных ароматических полиуретанов

Рис. 2. Спектры поглощения полимеров:

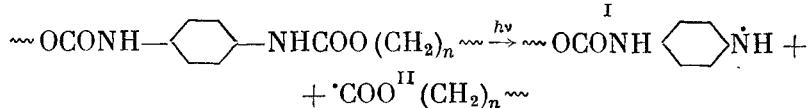
1 — необлученный, 2, 3 — облученные 60 (2) и 150 (3) час.

показало, что накопить радикалы типа 1 и 2 в измеримых методом ЭПР количествах невозможно. По-видимому, радикалы 1 и 2 вступают во вторичные реакции, и полученный спектр ЭПР является результатом этих реакций.

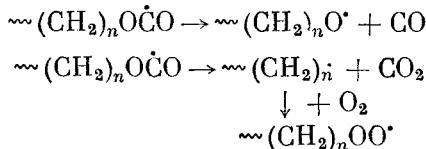
Растворение облученного полимера приводит к некоторому сужению линии, однако сверхтонкая структура не проявляется. На основании этого можно сделать вывод о сильной делокализации неспаренных электронов по системе сопряженных связей, образующихся при фотолизе.

Батохромный сдвиг, наблюдающийся в спектрах поглощения облученных ароматических полиуретанов, является еще одним доводом в пользу образования сопряженных связей (см. рис. 2). В настоящее время не представляется возможным привести данные, однозначно доказывающие механизм процесса образования парамагнитных полисопряженных полимеров при фотолизе валентнонасыщенных высокомолекулярных соединений. Однако в первом приближении можно принять схему, согласно которой образующиеся при деструкции макромолекул радикалы рекомбинируют с образованием полимеров, содержащих группы NH. Последние атакуются радикалами типа $RCOO^{\cdot}$, RO^{\cdot} или ROO^{\cdot} , в результате чего образуется цепь сопряжения и стабильные ПМЧ.

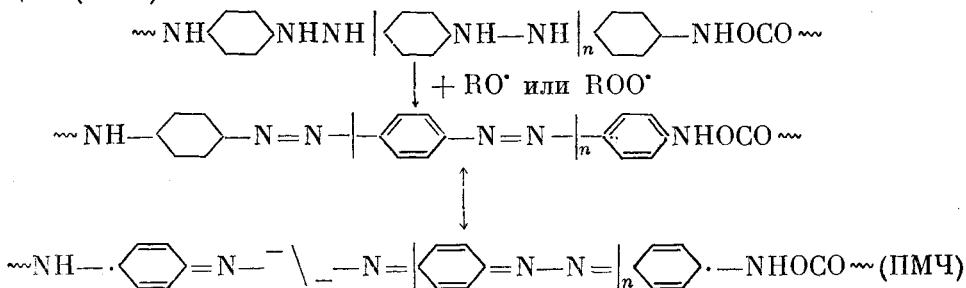
A. Деструкция макромолекул и рекомбинация микrorадикалов:



B. Превращение радикалов типа II:



B. Дегидрирование макромолекул, образовавшихся за счет рекомбинации (см. A):



В пользу предлагаемого химизма образования полисопряженной системы и ПМЧ можно привести следующие данные.

1. В случае фотолиза полиуретанов, не содержащих ароматические группы, авторам не удалось получить измеряемое методом ЭПР количества ПМЧ. В тех же условиях в полиуретанах на основе толуилидендиизоцианата наблюдалось быстрое накопление парамагнитных продуктов ($\partial N / \partial t = 5 \cdot 10^9$ спин/сек). Еще большая скорость накопления ПМЧ ($\partial N / \partial t = 3 \cdot 10^{10}$ спин/сек) обнаружена при фотолизе полиуретанов, содержащих конденсированные ароматические кольца (на основе 1,5-нафтилендиизоцианата).

2. Масс-спектральные исследования газообразных продуктов фотолиза на стадии накопления ПМЧ показали симметричность скорости образования CO и CO₂ и роста ПМЧ. На более глубоких стадиях благодаря стабилизирующей роли полисопряженных продуктов наблюдается торможение деструкционных процессов (рис. 3).

3. При фотолизе увлажненных полиуретанов наблюдается значительное увеличение скорости накопления ПМЧ (рис. 4). По-видимому, наличие влаги обуславливает гидролитическую деструкцию, что благоприятствует образованию аминосодержащих фрагментов. Последние, претерпевая дальнейшее превращение, ведут к образованию полисопряженной системы.

Полученные ранее данные, указывающие на запределивание скорости газовыделения и окисления при УФ-облучении полиуретанов, можно объяснить, исходя из изложенных выше соображений о накапливании в них продуктов с системой сопряжения. Последние ингибируют фотолиз и фотоокислительную деструкцию этих полимеров. Для доказательства этого исследовали свойства полиуретановых пленок с добавками ацетонорастворимой фракции продуктов деструкции полиуретанов.

Из рис. 5 видно, что введение 1% ацетоновой вытяжки почти вдвое снижает скорость поглощения кислорода при их экспозиции под давлением кислорода 300 м.м рт. ст. и облучении 25°. Образовавшиеся при УФ-облучении парамагнитные полисопряженные системы являются также эф-

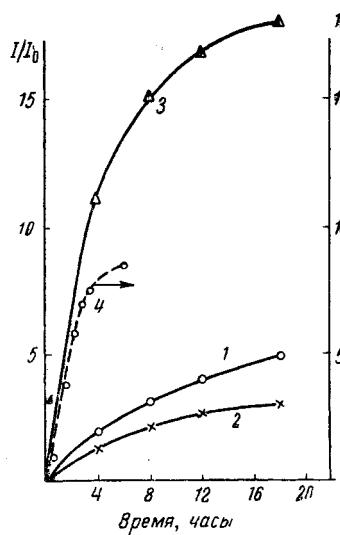


Рис. 3. Накопление газообразных продуктов и ПМЧ при облучении полиуретанов в вакууме:

1 — ТДИ 2,4 + ЭГ(ПМЧ); 2 — ТДИ 2,6 + ЭГ(ПМЧ); 3 — НДИ + ЭГ(ПМЧ);
4 — ТДИ + ЭГ (CO + CO₂)

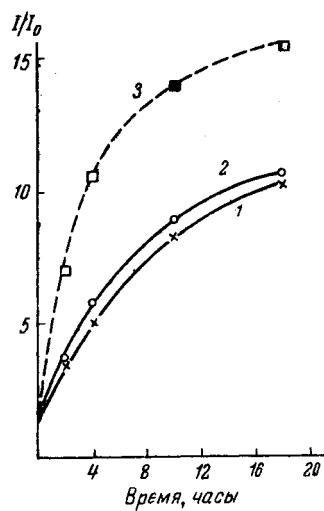


Рис. 4. Накопление ПМЧ в полиуретанах на основе НДИ + ЭГ:

1 — в вакууме; 2 — в воздухе;
3 — во влажной среде

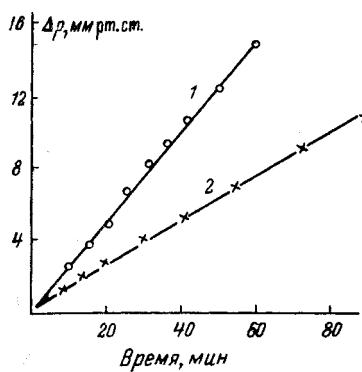


Рис. 5. Изменение давления кислорода в системе при облучении полиуретановых пленок на основе ТДИ + ПОПД:

1 — без добавки; 2 — с добавлением 1% экстракта ацетоновой вытяжки

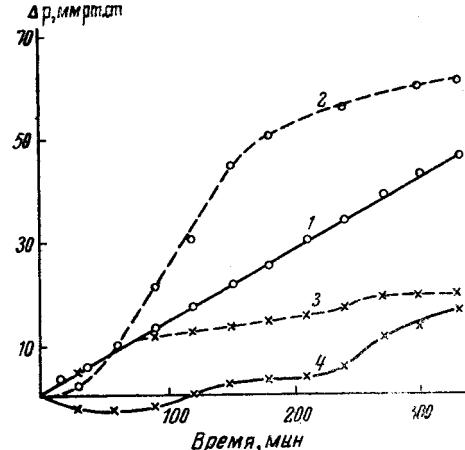


Рис. 6. Изменение давления в системе при терморазложении и термоокислении полиуретанов на основе ТДИ + ЭГ:

необлученный полимер в гелии (1) и кислороде (2); облученный полимер в гелии (3) и кислороде (4)

фективными ингибиторами термо- и термоокислительной деструкции самих полиуретанов (рис. 6).

Исходные полиуретаны на основе толуилидендиизоцианата и этиленгликоля разлагаются до температуры 240° с энергией активации (оцененной по скорости газовыделения) $E = 39 \text{ ккал/моль}$.

Введение в них УФ-облученных полиуретанов (концентрации ПМЧ в них доводится до $5 \cdot 10^{16}$ спин/г) приводит к повышению энергии активации до 59 ккал/моль.

Результаты этой статьи так же, как и ранее сообщенные данные, указывают на возможность стабилизации полимерных материалов полимерами, содержащими полисопряженные парамагнитные продукты, образовавшиеся при их направленной обработке.

Выводы

1. При УФ-облучении образуются полисопряженные системы, обладающие парамагнитными свойствами.

2. Предлагается возможный механизм образования полисопряженных систем при УФ-облучении полиуретанов.

3. Продукты фотолиза с развитой системой сопряженных связей являются ингибиторами термо- и фотоокислительной деструкции полиуретанов.

4. Сделан вывод о возможности направленной обработки полиуретанов для получения полимеров с заданной фото- и термостойкостью.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
6 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.
2. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
3. А. А. Берлин, С. И. Басс. Ж. теорет. и экспер. химии, 1, 151, 1965.
4. А. А. Берлин, Д. М. Яновский, З. В. Попова, Сб. Деструкция и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, 129.
5. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 4, 1172, 1962.
6. А. А. Берлин, С. И. Басс, Л. В. Яркина, Пласт. массы, 1966, № 7, 16.
7. Л. В. Невский, О. Г. Тарakanov, В. К. Беляков, Пласт. массы, 1965, № 7, 7.
8. Л. В. Невский, О. Г. Тарakanov, В. К. Беляков, Пласт. массы, 1966, № 10, 20.

FORMATION OF PARAMAGNETIC PRODUCTS AT POLYURETHANE PHOTOLYSIS AND THEIR EFFECT ON DEVELOPMENT OF DESTRUCTION PROCESS

A. A. Berlin, V. K. Belyakov, L. V. Nevskii, O. G. Tarakanov

Summary

UV-irradiation of polyurethanes gives rise to polyconjugated system (PCS) formation with paramagnetic behaviour, inhibiting polyurethane photo degradation. It has been proposed polyurethane processing to polymers with enhanced photo — and the thermostability.