

УДК 678.01:54:678.664

ОБРАЗОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ПРОДУКТОВ
ПРИ ТЕРМО- И ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВ
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАЗВИТИЕ ДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

*В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин,
В. А. Орлов, О. Г. Тараканов*

При различного рода энергетических воздействиях на полимеры (тепло, свет, ионизирующие излучения) деструкционные процессы в них сопровождаются образованием парамагнитных продуктов. Обычно парамагнитными продуктами являются образующиеся при разрыве макроцепей свободные радикалы [1, 2], однако в отдельных случаях парамагнетизм связан с накоплением продуктов с развитой системой сопряженных связей [3—5]. Такого рода продукты, хотя формально и являются валентно насыщенными соединениями, тем не менее содержат неспаренные электроны, которые оказывают влияние на комплекс их специфических свойств (полупроводимость, катализическая активность и другие).

Образование системы сопряженных связей в полимерной молекуле приводит к понижению ее энергии. Однако эта энергетическая предпосылка к развитию системы сопряженных связей может реализоваться далеко не в каждом полимере, ибо энергия и энтропия активации такого процесса в сильной степени зависят от строения макромолекулы. Это приводит к тому, что скорость образования продуктов с системой сопряженных связей при обычных температурах разложения полимера во многих случаях оказывается неизмеримо низкой. В тех же случаях, когда полимерная молекула содержит элементы сопряжения в виде ароматических или конденсированных колец с выгодным пространственным расположением, скорость процесса развития системы сопряжения может оказаться значительной. В результате разложение таких полимеров сопровождается накоплением парамагнитных продуктов с системой сопряженных связей в концентрациях, достаточных для оказания существенного влияния на дальнейшее развитие деструкционных процессов. К такому типу полимеров относятся ароматические полиуретаны, полиамиды, полимочевины. Нами обнаружено, что при фото- и термодеструкции этих полимеров в них накапливаются парамагнитные продукты. Выяснению природы этих продуктов, условий накопления и влияния их на дальнейшее протекание деструкционных процессов посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования явились полиуретаны, синтезированные из толуилендиизоцианата (ТДИ); 1,4-дифенилметандиизоцианата (ДФМИ); 1,5-нафтилендиизоцианата (НДИ), гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и этиленгликоля (ЭГ), диэтиленигликоля (ДЭГ), триэтиленгликоля (ТЭГ), пропиленгликоля (ПГ). Исходные мономерные соединения (изоцианаты и гликоли) перед синтезом тщательно очищали. Полученные полимеры переосаждали из растворов в диметилформамиде водой, сушили в вакууме при 100° 10—12 час. и измельчали в порошок. Непосредственно пе-

ред опытом производили тщательное обезгаживание полимера прогревом до 100° при непрерывной откачке до 10^{-3} м.м. В опытах по изучению влияния кислорода полимеры, помещенные в кварцевые ампулы диаметром 3 м.м., многократно промывали чистым аргоном (содержание кислорода ниже $5 \cdot 10^{-3}\%$), а затем откачивали до давления 10^{-6} м.м.; при этом в ампуле оставалось меньше 10^{12} молекул кислорода.

Парамагнитные свойства полимеров исследовали на спектрометре РЭ1301, дополнительно оборудованном терmostатирующей системой, позволяющей поддерживать в резонаторе спектрометра температуру $-196-300^\circ$ с точностью $\pm 5^\circ$. Изучению накопления стабильных парамагнитных частиц (ПМЧ) проводили в откачиваемых ампулах, снабженных отводами, позволяющими проводить разложение полимера в токе кислорода или инертного газа. Изучение накопления возбужденных ПМЧ проводили в резонаторе ЭПР-спектрометра. При этом концентрацию термически возбужденных ПМЧ оценивали следующим образом. В подготовленных для исследования образцах измеряли концентрацию ПМЧ, а затем снимали температурную зависимость интенсивности сигнала ЭПР, которая в области $-196-300^\circ$ подчинялась закону Кюри. Прямую экстраполировали в область более высоких температур, что позволяло рассчитать интенсивность сигнала ЭПР при высоких температурах для случая сохранения концентрации ПМЧ. Когда интенсивность сигнала оказывалась ниже рассчитанной, разность между рассчитанной и наблюдавшейся интенсивностями соответствовала числу погибших ПМЧ. В случае же, когда она оказывалась выше рассчитанной, разность между наблюдавшейся и рассчитанной интенсивностями соответствовала числу термически возбужденных ПМЧ.

Анализ газообразных и жидкких продуктов деструкции проводили на масс-спектрометре МХ-1303. В отдельных случаях использовали хроматографический метод в качестве аналитического и препартивного.

Результаты и их обсуждение

Природа парамагнитных центров в деструктированных полиуретанах. Термическая деструкция ароматических полиуретанов сопровождается накоплением парамагнитных продуктов, спектр ЭПР которых представляет собой одиночную симметричную линию (рис. 1). Анализ формы линии методом линейных анаморфоз [6] показал, что в центре линия имеет лоренцеву, а в крыльях — гауссову форму. Это свидетельствует о существенном вкладе в ширину линии обменных взаимодействий. Исследование формы линии в зависимости от СВЧ мощности показало, что она не меняется при насыщении; это возможно в случае негомогенного уширения [7]. Ширина и форма линии практически не меняются с температурой, следовательно, эти параметры не связаны со спин-решеточным взаимодействием. Для снятия уширения линии, обусловленного спин-спиновыми взаимодействиями, были получены ЭПР-спектры в растворе в диметилформамиде (ДМФА) (рис. 1). Из них видно, что при термодеструкции полиуретанов образуются два типа парамагнитных частиц: одни стабильные (линия 2), которые сохраняются при длительном хранении даже в таком активном растворителе, как ДМФА, и другие — малостабильные (линия 1), которые гибнут при повышении температуры до комнатной и связаны с застрявшими радикалами. Отсутствие сверхтонкой структуры в растворе свидетельствует о значительной делокализации неспаренных электронов. Оценка области делокализации * по ширине линии [8] показала, что $n = 14$ **.

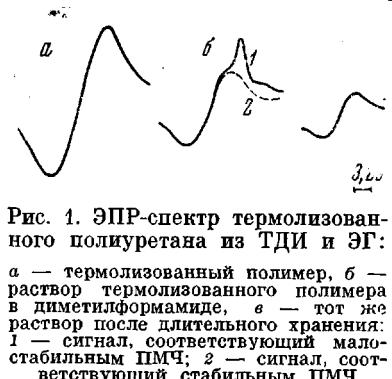


Рис. 1. ЭПР-спектр термолизованного полиуретана из ТДИ и ЭГ:

а — термолизованный полимер, б — раствор термолизованного полимера в диметилформамиде, в — тот же раствор после длительного хранения: 1 — сигнал, соответствующий малостабильным ПМЧ; 2 — сигнал, соответствующий стабильным ПМЧ

Также на рисунке 1 изображены две линии: одна (1) — малостабильные ПМЧ, другая (2) — стабильные ПМЧ. Линия 1 имеет ширину, превышающую ширину линии 2. Это свидетельствует о том, что малостабильные ПМЧ гибнут при повышении температуры, в то время как стабильные ПМЧ сохраняются. Делокализация неспаренных электронов оценивается по ширине линии J.L. (J.L. — это обозначение для ширины линии в длине волны СВЧ).

Из рисунка 1 видно, что при термодеструкции полиуретанов образуются два типа парамагнитных частиц: одни стабильные (линия 2), которые сохраняются при длительном хранении даже в таком активном растворителе, как ДМФА, и другие — малостабильные (линия 1), которые гибнут при повышении температуры до комнатной и связаны с застрявшими радикалами. Отсутствие сверхтонкой структуры в растворе свидетельствует о значительной делокализации неспаренных электронов. Оценка области делокализации * по ширине линии [8] показала, что $n = 14$ **.

* Такая оценка правомерна в допущении, что ширина линии определяется неразрешенной сверхтонкой структурой. Если же негомогенное уширение (на чем основано это допущение) связано с наложением сигналов от областей с различной степенью обменных взаимодействий, как это имеет место в некоторых полимерах с системой сопряжения, вывод о наличии развитой системы сопряженных связей остается в силе.

** n — параметр, определяющий область делокализации, равный числу ядер, с которыми взаимодействует неспаренный электрон.

Полагая спиновую плотность локализованной в основном на ароматических кольцах, получаем, что неспаренный электрон делокализован, по крайней мере, по трем (14/5) дефектным мономерным звеньям. Такая делокализация возможна только при образовании развитой системы сопряженных связей.

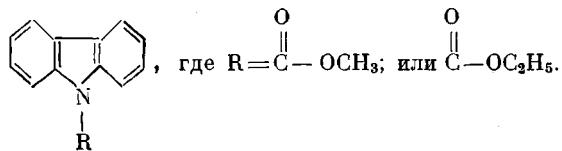
К аналогичному выводу мы пришли, изучая парамагнитные центры в фотолизованных полиуретанах [9].

О механизме термодеструкции полиуретанов. Для выяснения химизма образования полисопряженной системы (ПСС) в полиуретанах необходимо остановиться на процессах, протекающих при термической деструкции полиуретанов. Исследованию термодеструкции уретанов посвящен ряд работ [10–21], авторы которых пришли к выводу, что основными видами деструкции уретановых групп являются процесс диссоциации на исходные компоненты (изоцианат и спирт) и расщепление уретановой группы с образованием CO₂, первичного амина и олефина (или CO₂ и вторичного амина). Для большинства уретановых соединений наблюдается параллельное протекание этих процессов, но соотношение их может меняться в зависимости от ряда факторов.

Единой точки зрения на механизм распада уретанов в литературе не существует. Имеется предположение [14, 21], что распад на амины, CO₂ и олефин происходит через образование шестичленного промежуточного комплекса по аналогии с деструкцией сложных эфиров. С нашей точки зрения, такой механизм пригоден для объяснения распада только тех низкомолекулярных уретанов, спиртовая часть которых представляет собой углеводородную цепочку с двумя и большим количеством углеродных атомов. В полигидратанах протекание термического распада по этому механизму трудно себе представить, так как в этом случае возможности образования шестичленного комплекса крайне ограничены вследствие определенной фиксации другого конца гликольного звена.

В работах [15, 16] процесс диссоциации на исходные компоненты объясняется миграцией атома водорода от азота уретановой группы. Основным доказательством такого механизма служит тот факт, что уретаны с замещенным водородным атомом обладают более высокой стабильностью, и в продуктах их деструкции отсутствуют продукты диссоциации.

Однако не все экспериментальные данные, приведенные в работах [10, 11, 21], укладываются в такой механизм деструкции. Особенно это касается результатов исследования производных карбазола [10] структуры



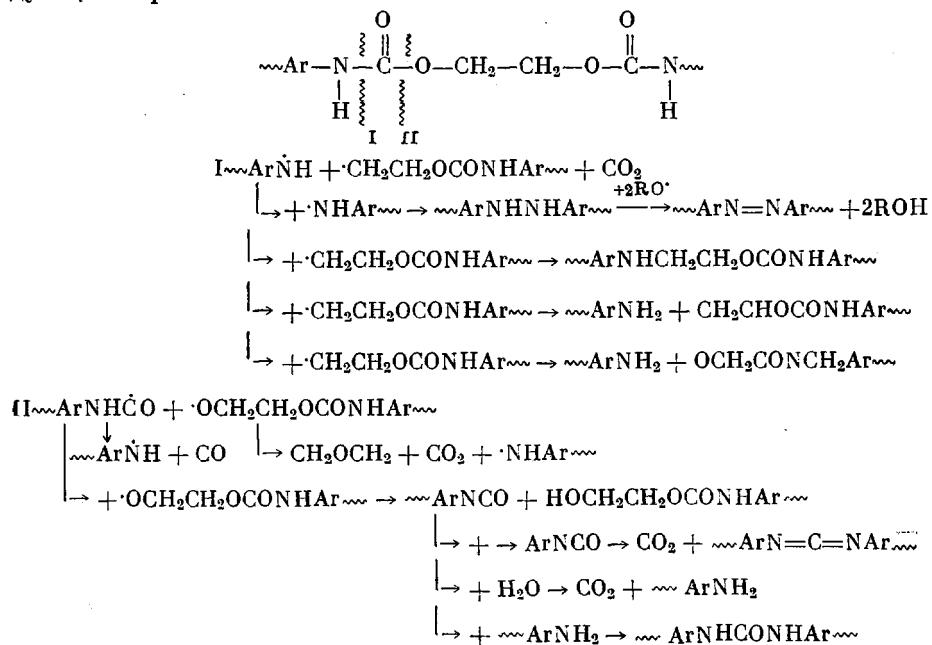
В продуктах деструкции данных соединений найдены метанол и этанол, образование которых невозможно объяснить ни по одному из предложенных механизмов.

Проведенное нами исследование продуктов термической деструкции полиуретана на основе ТДИ и ЭГ при 250° в вакууме показало, что в газовой фазе накапливаются CO₂, окись этилена, ацетальдегид и небольшие количества CO. В твердых и жидких летучих продуктах деструкции обнаружены толуилендиамин, ЭГ, изоцианат, смесь продуктов, содержащая вторичный амин, мочевину,monoамин, а также неплавкое и нерастворимое вещество с карбодиimidными группами (—N=C=N—). Более детально деструкция этого полимера исследована Бичеллом [17]. Схема реакций, предложенная в его работе, объясняет образование большинства обнаруженных нами продуктов. Тем не менее ее нельзя признать доказанной, так как, во-первых, она не объясняет образования CO, и, во-вторых, из нее

следует образование значительных количеств окиси этилена (в мольном отношении равных количеству аминогрупп), что нашими экспериментами не подтверждается. Более того, ни в одной из работ, посвященных деструкции уретанов, не указывается на образование CO₂, обнаруженного нами методом масс-спектрометрии и хроматографии. А так как ни одна из предложенных схем термического распада не в состоянии объяснить образование CO₂, то возникает вопрос о достоверности этих схем.

Наличие радикальной составляющей в спектрах ЭПР термолизованных полиуретанов позволило нам предположить наличие радикального процесса при их термической деструкции. Для проверки этого предположения были исследованы продукты разложения диуретана на основе ТДИ и *n*-пропилового спирта. При этом были обнаружены и идентифицированы методом масс-спектрометрии и хроматографии дипропильтарбонат и дипропилоксалат. Все эти факты (образование CO₂, дипропильтарбоната, дипропилоксалата, наличие радикальной составляющей в спектре ЭПР, а также образование метанола и этанола [10]) можно объяснить только при допущении радикального процесса распада уретановой группы. В пользу такого механизма говорят и результаты работы [22], в которой показано наличие радикалов типа R—NH, образующихся при распаде пероксикарбаматов.

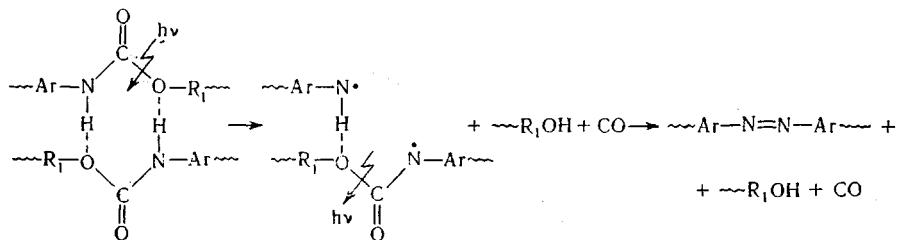
На основании приведенного литературного анализа и данных, полученных нами, можно утверждать, что значительное место в первичных и вторичных процессах деструкции уретанов занимают процессы, идущие по радикальному механизму. Схему этих процессов можно представить следующим образом:



Данные масс-спектрального анализа свидетельствуют о том, что основным продуктом термической деструкции является CO₂, которая выделяется как за счет протекания первичных реакций (реакция I), так и за счет вторичных (реакция II). Сопоставление этих данных и данных о кинетике разложения полимера позволяет предположить, что реакции типа II катализируются образующимися продуктами. Это справедливо, по крайней мере, для тех реакций II, в результате которых образуется CO₂.

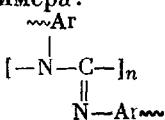
Механизм образования полисопряженных продуктов. Из предложенного нами [9] механизма фотолиза полиуретанов видно, что развитие системы сопряженных связей может протекать за счет образования системы

$\sim\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}\sim$. Однако ввиду малой подвижности макроцепей при температуре облучения ($\sim 30^\circ$) трудно себе представить столь сложные преобразования молекулы, если не учитывать структурных особенностей полиуретанов. Полиуретаны являются сильно ассоциированными системами, в которых существуют, по крайней мере, два типа водородных связей [23]: $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ и $\text{N}-\text{H}$ с кислородом эфирной группы. В первом случае реализуются обычные для вторичных амидов линейные ассоциаты, во втором — ассоциаты циклического типа. Учет последних позволяет понять механизм образования $-\text{N}=\text{N}-$. Действительно, при поглощении молекулой кванта света при разрыве связи $\text{C}-\text{O}$ образуется радикал $\text{Ar}-\text{NH}$ и CO . По-видимому, одновременно происходит дегидрирование соседней уретановой группы за счет присоединения к эфирному кислороду водорода, связанного с ним водородной связью. Этот процесс идет с большей вероятностью по двум причинам. Во-первых, ввиду того, что после разрыва связи молекула обладает повышенной энергией, и, во-вторых, ввиду того, что реагенты связаны уже водородной связью. Таким образом, уже в результате первичного акта разрыва появляется по неспаренному электрону у атомов азота. Дефектные молекулы обладают повышенной экстинкцией, поэтому с большей вероятностью подвергнется фотолизу уже деструктированная молекула, нежели исходная. При поглощении молекулой второго кванта света процесс повторится. Очевидно, что два радикала, содержащих по два неспаренных электрона у атома азота, находясь в клетке, рекомбинируют с образованием азогруппы. Весь процесс можно представить схемой:



При термической деструкции полиуретанов, как видно из приведенной выше схемы этого процесса, развитие системы сопряженных связей может протекать несколькими путями.

1. Образование участков макроцепей, содержащих карбодиимидные группы и дальнейшая полимеризация через раскрытие $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ связей с образованием спирального полимера:



или полимера другого типа.

2. Присутствие следов кислорода — окисление амина.

3. Рекомбинация радикалов $-\text{Ar}\dot{\text{N}}$ с образованием $-\text{ArNH}-\text{NHArc}-$, дегидрирование которого приводит к сопряжению ароматических колец через $-\text{N}=\text{N}-$ и, таким образом, к развитию системы сопряженных связей.

Для доказательства возможности образования парамагнитных продуктов по первому пути был изучен подвергнутый полимеризации дифенилкарбодиимид. Полученный продукт давал характерный для систем сопряженных связей спектр ЭПР и содержал в зависимости от условий полимеризации до 10^{17} частиц/г. Нагревание его при $220-300^\circ$ приводило к повышению концентрации ПМЧ. ТДИ, прогретый при 280° , полимеризовался, образуя полимерный продукт пространственного строения, который также обладал парамагнитными свойствами ($n = 2,5 \cdot 10^{16}$ частиц/г) и характерным сигналом ЭПР.

Для доказательства второго пути образования ПМЧ был изучен прогрев в кислороде при 210° в течение 30 мин. *m*-толуилендиамина. Спектр ЭПР полученного продукта аналогичен спектру термолизованного и термоокисленного полиуретана, содержание ПМЧ $2,6 \cdot 10^{18}$ частиц/г. Характерно, что прогрев толуилендиамина в вакууме также приводит к образованию парамагнитных продуктов, однако скорость их накопления при этом резко понижается.

Для доказательства протекания процесса образования системы $\sim\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}\sim$ был использован ряд физических и химических методов анализа [24, 25]. Однако ни один из них не дал положительных результатов либо из-за низкой чувствительности, либо вследствие неоднозначности результатов применительно к нашей системе.

Тем не менее наличие характерного наплыва с максимумом в области $3400-3500 \text{ \AA}$ в электронных спектрах поглощения низкомолекулярных фракций термолизованных полиуретанов вместе с обесцвечиванием их при обработке соляной кислотой с цинком может служить серьезным доводом в пользу образования азогрупп при деструкции полиуретанов. Данные о разложении N-фенилперокси-

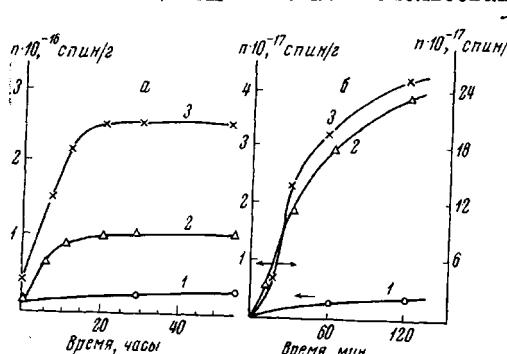


Рис. 2. Накопление парамагнитных продуктов в полиуретанах различного строения на воздухе:
а — при облучении, б — при прогреве при 260° ; 1 — уретан из фенилизоцианата и ЭГ, 2 — полиуретан из ТДИ и ЭГ, 3 — полиуретан из НДИ и ЭГ

карбаматов [26] косвенно свидетельствуют о протекании процессов образования $-\text{N}=\text{N}-$ и в нашем случае.

Накопление парамагнитных продуктов при деструкции полиуретанов. Учитывая, что образование сопряженных связей осуществляется за счет уретановых групп, следовало ожидать, что скорость накопления ПМЧ при фото- и термодеструкции должна существенно зависеть от строения используемого изоцианата. Действительно, в полиуретанах на основе алифатических диизоцианатов парамагнитные частицы не образуются (рис. 2). В диуретане на основе фенилизоцианата и ЭГ наблюдается накопление ПМЧ, связанное с образованием продуктов типа полимера на основе дифенилкарбодиимида и продуктов окисления образующегося анилина. Введение в молекулу полиуретана ароматического диизоцианата приводит к резкому повышению скорости накопления в нем ПМЧ. Еще выше скорость их накопления при термолизе и фотолизе полиуретанов на основе НДИ. Эти результаты хорошо объясняются с позиций предложенного выше механизма развития системы сопряженных связей в полиуретанах. Так, в полиуретанах на основе алифатических диизоцианатов ПСС не может развиться ни по одному из указанных путей. В диуретане на основе фенилизоцианата принципиально могут реализоваться два пути развития ПСС. И только в полиуретане на основе ароматических диизоцианатов могут реализоваться все три пути развития системы сопряженных связей. Возрастание скорости накопления ПМЧ в полиуретанах на основе НДИ, по-видимому, связано с тем, что в данном случае необходимая для возникновения парамагнетизма область делокализации неспаренного электрона достигается при сопряжении меньшего числа мономерных звеньев. Возрастание скорости накопления ПМЧ в кислороде (рис. 3) связано с тем, что увеличивается доля ПМЧ, образующихся через окисление аминов.

Изучение температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР в широкой области температур (рис. 4) показало, что при термической

деструкции полиуретанов образуются два типа парамагнитных частиц: стабильные ПМЧ, сохраняющиеся во всем температурном интервале, и возбужденные, исчезающие при понижении температуры. При повторном повышении температуры возбужденные ПМЧ обратимо восстанавливаются. Соотношение между стабильными и возбужденными ПМЧ определяется температурой, временем обработки и средой, в которой происходит разложение полимера. Парамагнитные продукты, образующиеся при фотодеструкции полиуретанов, не дают такого «вогорания» парамагнетизма (при достаточно малом времени выдержки при заданной температуре).

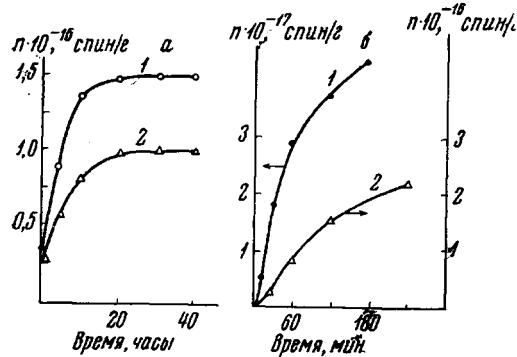


Рис. 3. Накопление парамагнитных продуктов в полиуретане из ТДИ и ЭГ в различных условиях:

a — при облучении: 1 — в кислороде, 2 — в вакууме; *b* — при прогреве при 260°: 1 — в токе кислорода, 2 — в токе аргона

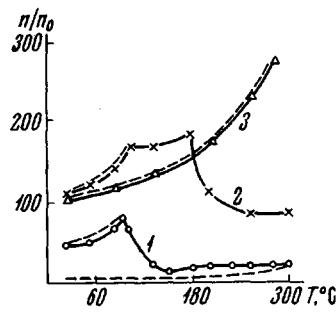


Рис. 4. Зависимость концентрации ПМЧ в полиуретане из ТДИ и ЭГ, термолизованном на воздухе при 240°, от температуры:

1 — термолизован в течение 1 часа (1), 2 час. (2) и 3 час. 40 мин. (3); пунктирные кривые — спад концентраций при понижении температуры

Так как термораспад уретановых групп сопровождается чрезвычайным многообразием вторичных реакций, направление и глубина протекания которых зависят от соотношения констант скоростей этих реакций и от пространственного расположения реагентов (что, в конечном счете, определяется диффузионными процессами), то в этих условиях структура полимера оказывается чрезвычайно дефектной, а образующиеся блоки сопряжения неоднородными по степени сопряжения и химическому строению. Степень дефектности микроучастков полимера также оказывается различной. При этом возможно, с одной стороны, образование центров, для которых парамагнитное состояние является основным, а с другой — наличие структур с низколежащими уровнями полярных состояний. Заселенность этих уровней при повышении температуры возрастает по закону Максвелла — Больцмана. А так как при переносе заряда образуются неспаренные электроны, то подъем температуры сопровождается ростом концентрации парамагнитных частиц.

Отсутствие возбужденного парамагнетизма в фотолизованных полиуретанах, по-видимому, связано с большей степенью однородности и меньшей дефектностью образующихся полисопряженных фрагментов, обусловленных тем, что диссоциативные процессы при фотолизе протекают при температуре значительно ниже температуры стеклования, а значит, направление вторичных реакций во многом определяется «эффектом клетки».

Влияние парамагнитных продуктов на развитие деструкционных процессов в полиуретанах. Как уже упоминалось, одной из специфических особенностей полимеров с системой сопряженных связей является их высокая катализическая активность. В силу этого, накопление парамагнитных продуктов в полиуретанах должно сказаться на дальнейшем протекании деструкционных процессов. Автокатализический характер кинетических кривых при термодеструкции полиуретанов (рис. 5) позволял пред-

положить, что это действительно имеет место. Полиуретаны на основе ТДИ и ЭГ до 240° разлагаются с энергией активации 39 ккал/моль*, а выше 240° — с энергией активации 24 ккал/моль. Одновременно в обла-

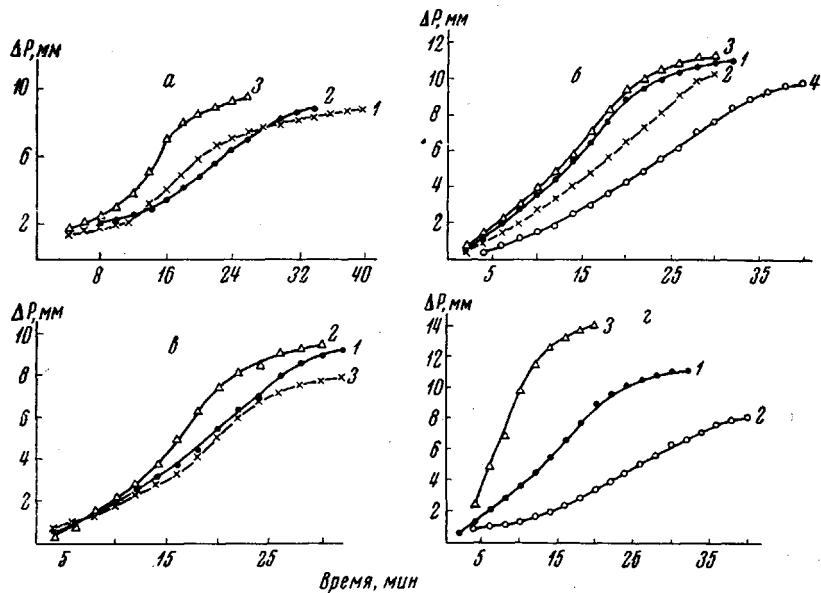


Рис. 5. Кинетики разложения полиуретана на основе ТДИ и ЭГ с различными добавками:

а: 1 — без добавки; 2 — 5% *m*-толуилендиамина (МТДА); 3 — 5% термолизованного МТДА;
б: 1 — без добавки; 2 — 5% УФ-облученного полиуретана из ТДИ и ЭГ; 3 — 5% УФ-облученного полиуретана из НДИ и ЭГ; 4 — 5% УФ-облученного полиуретана из НДИ и ТЭГ; в: 1 — без добавки; 2 — 5% термолизованного полиуретана из ТДИ и ЭГ; 3 — 5% + ЭГ термолизованного полиуретана из ДПМИ и ЭГ; г: 1 — без добавки; 2 — 5% толуилендиизоцианата; 5% полимеризованного толуилендиизоцианата

сти температур 230 — 240° происходит резкий подъем парамагнетизма. При изменении гликольного звена в молекуле полиуретана перегиб в кинетической кривой смещается по температурной шкале. Симбатно с этим

Таблица 1

Скорость разложения полиуретана на основе ТДИ и ЭГ
(65 : 35) с различными добавками
(Аргон, 210°)

Продукт	Концентрация ПМЧ, частиц/г	Скорость разложения*, мм/мин
Без добавки	—	0,38
Полиуретан с добавкой 5% полиуретана, термолизованного в кислороде	$2 \cdot 10^{16}$	0,64
Полиуретан с добавкой 5% полиуретана, термолизованного в кислороде (добавка переосаждалась)	$0,87 \cdot 10^{16}$	0,64
Полиуретан с добавкой 5% полиуретана, термолизованного в тщательно обескислорожденной системе	$0,76 \cdot 10^{16}$	0,72

* Объем системы 166 см³.

наблюдается сдвиг резкого подъема парамагнетизма (рис. 6). По-видимому, корреляция кинетических и парамагнитных параметров является не случайной, а указывает на связь между накоплением парамагнитных продуктов и скоростью термического распада полиуретанов. Если это так, то

* Энергию активации рассчитывали по изменению скорости образования газообразных продуктов деструкции с температурой.

введение предварительно термолизованных полиуретанов, обладающих парамагнитными свойствами, в исходные полиуретаны должно привести к увеличению скорости их разложения, причем тем больше, чем выше концентрация ПМЧ, введенных в исходные полиуретаны.

Исходя из кривых накопления ПМЧ, можно ожидать, что введение в исходные полимеры добавок, полученных на различных этапах термодеструкции, в одинаковых весовых концентрациях должно привести к тому, что зависимость скорости разложения полимера от времени, в течение которого приготавливаются парамагнитные добавки, должна повторять концентрационную зависимость. Однако экспериментальные результаты (рис. 7), свидетельствуют о том, что добавки, полученные на более глубоких стадиях термодеструкции, имеют более низкую катализическую активность. Такая экстремальность в зависимости каталитической активности объясняется необходимостью структурного соответствия активатора и активируемого агента («матричные эффекты») [27]. С этим же связано отсутствие ингибиции терморазложения полиуретана на основе ТДИ и ЭГ облученным полиуретаном на основе НДИ и ЭГ и наличие ингибиции при введении облученного полиуретана из НДИ и ТЭГ.

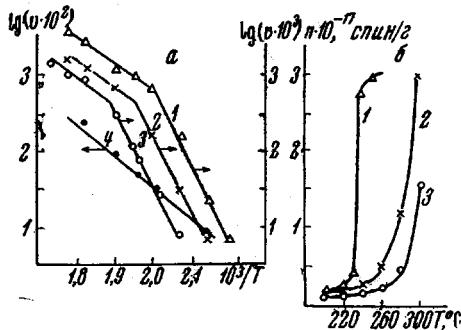


Рис. 6. Кинетика разложения полиуретанов (а) и накопления парамагнитных центров в них (б)

Полиуретаны: 1 — из ТДИ и ЭГ; 2 — из ТДИ и ДЭГ; 3 — из ТДИ и ПГ; 4 — из ТДИ и ЭГ с добавкой термодеструкции полиуретана из ТДИ и ЭГ

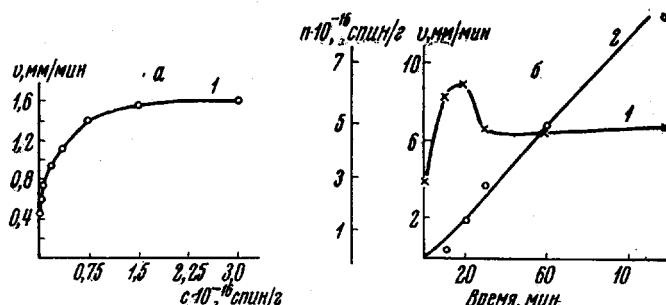


Рис. 7. Зависимость скорости разложения (1) при 210° (в аргоне) полиуретана из ТДИ и ЭГ:

а — от концентрации ПМЧ; б — от времени накопления ПМЧ при 290°; 2 — накопление ПМЧ при 290°; в — скорость разложения

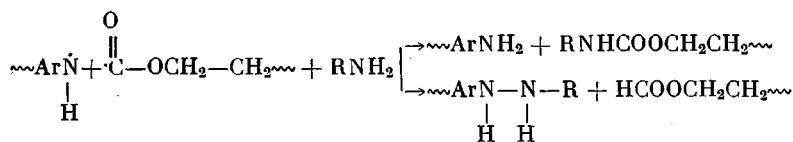
Энергия активации термического разложения полиуретана с добавкой термодеструкции продукта, обладающего парамагнитными свойствами, равна 24 ккал/моль во всей области температур (рис. 6). Таким образом, представленные данные, доказывают, что при термодеструкции полиуретанов образуются парамагнитные продукты, которые катализируют процесс дальнейшего разложения полимера.

Так как при термодеструкции полиуретанов накапливаются парамагнитные продукты различной природы и, кроме того, образуются амины, которые некоторые авторы [12, 15, 19, 28] склонны считать активными катализаторами термического разложения полиуретанов, то необходимо разобраться, с какими же продуктами конкретно связан автокатализ.

Из табл. 1 видно, что его ни в коей мере не следует связывать с радикальной составляющей в парамагнитных продуктах, так как переосаждение

ние термолизованного полимера, сопровождающееся гибелью застрявших радикалов, не уменьшает его катализической активности.

Для выяснения роли аминов в термической деструкции полиуретанов была снята кинетика терморазложения полиуретана с добавкой *m*-толуилендиамина (рис. 5, *a*). Вместо ожидаемого ускорения процесса термического разложения полимера наблюдалось понижение скорости образования газообразных продуктов. Однако данные об изменении вязкости в процессе термолиза свидетельствуют о способности *m*-толуилендиамина катализировать процесс разложения полиуретана. Так как в полиуретанах процессы разрыва молекулярной цепи и образования газообразных продуктов тесно связаны между собой, то данные о газовыделении и вязкости, на первый взгляд, кажутся противоречивыми. Однако их легко объяснить с учетом роли радикальных процессов в термодеструкции полиуретанов. Амины, будучи носителями подвижного водорода, активно взаимодействуют с образующимися при разложении полимера свободными радикалами, предотвращая образование CO₂:



Параллельно протекает конкурирующий процесс аминолиза уретановой группы, который сопровождается понижением молекулярного веса полимера без выделения газообразных продуктов деструкции. Такая двойственная роль аминов и приводит к тому, что они, будучи введенными в полиуретаны, с одной стороны, уменьшают скорость образования газообразных продуктов, а с другой — увеличивают число разрывов молекулярной цепи.

Вместе с тем, по мере протекания деструкционных процессов происходит окисление аминов. В инертной среде этот процесс может идти как за счет остаточного кислорода, так и за счет образующихся при деструкции азогрупп. Парамагнитные продукты окисления аминов являются катализатором терморазложения полимера (рис. 5). Следовательно, автокаталит термического разложения полиуретанов, наблюдаемый при изучении кинетики газовыделения, нельзя объяснить влиянием аминов как таковых. В то же время можно считать, что в этот процесс существенный вклад вносят парамагнитные продукты их окисления.

Парамагнитные продукты, образующиеся в результате полимеризации по изоцианатным группам, также обладают катализической активностью. Об этом свидетельствует ускорение термического разложения полиуретана при введении в него термически полимеризованного ТДИ (рис. 5, *г*).

Исследование влияния парамагнитных продуктов, образующихся при фотолизе полиуретанов, показало, что введение их в исходные полиуретаны приводит к повышению энергии активации разложения последних до 59 ккал/моль [9]. Это обстоятельство позволяет использовать фотолизованные полиуретаны в качестве эффективных термостабилизаторов для полиуретанов. В этом случае, как уже указывалось, парамагнетизм связан с образованием системы —N=N—связей. Перенося эти данные на продукты термической деструкции, можно считать, что автокаталит терморазложения полиуретанов связан с накоплением парамагнитных продуктов в результате полимеризации по изоцианатным группам и за счет окисления по аминным. Влияние ПМЧ третьего типа не проявляется, по-видимому, из-за расходования на окисление аминов.

О природе окраски в полиуретанах. Одним из основных недостатков полиуретановых материалов является их склонность к пожелтению. Несколько работ [17, 19, 29] было посвящено изучению природы окраски

в полиуретанах. Однако даже в наиболее значительной из них [17] не вскрывается сущности процессов пожелтения и поэтому не приводится основного принципа борьбы с этим явлением.

С нашей точки зрения, причиной пожелтения полиуретанов является развитие в них полисопряженной системы (ПСС). В темновых процессах при воздействии высоких температур развитие ПСС, как уже указывалось, может идти в результате полимеризации по изоцианатным группам, окисления аминов и образования в полимерных молекулах блоков, содержащих $-N=N-$.

При воздействии света активируются все эти процессы, но, по мере понижения температуры, первые два процесса играют все меньшую и мень-

Таблица 2
Изменение оптической плотности растворов полиуретанов из ТДИ и ЭГ,
подвергнутых прогреванию и УФ-облучению

Обработка	Добавка	Среда	Концентрация, %	D_{2400}	n , спин/г
УФ-облучение, 50 час.	ФИ * + ЭГ	Воздух	0	0,71	$5,2 \cdot 10^{16}$
			5	0,28	$2,8 \cdot 10^{16}$
	ГМДИ + ЭГ	Воздух	0	0,5	—
			2	0,45	—
		Аргон	5	0,13	—
			0	0,39	—
Нагревание при 210°, 30 мин	ФИ*+ЭГ	Воздух	5	0,24	—
			0	0,52	—
			2	0,35	—
			5	0,31	—

* Фенилизоцианат.

шую роль, так что при комнатной температуре в основном идет процесс, связанный с образованием группы $-N=N-$. Однако тот факт, что полиуретаны, облученные на воздухе, желтеют больше, чем облученные в вакууме, свидетельствует о протекании и второго процесса. Исходя из этого, можно сформулировать основной принцип борьбы с пожелтением: любым возможным способом препятствовать развитию полисопряженной системы. Эту задачу можно решить несколькими путями. Во-первых, использовать изоцианаты, не способные давать развитую систему сопряженных связей (алифатические изоцианаты; изоцианаты с тяжелыми заместителями в кольце, нарушающими коллинейность кольца с сопрягающими группами; изоцианаты с группами, отделяющими изоцианатное звено от кольца). Патентные данные подтверждают [30, 31] правильность такого подхода. Во-вторых, использовать полиуретаны, в которых не могут реализоваться циклические ассоциаты; это должно привести к резкому уменьшению пожелтения при воздействии света, так как не будет возможности для развития системы сопряженных связей. Именно поэтому введение заместителей в уретановую группу [19] понижает склонность полиуретанов к пожелтению. Аналогичное влияние оказывает обработка полиуретанов фенилизоцианатом [32]. Тот факт, что полиуретаны, обработанные фенилно гораздо более стабильны к свету, подтверждает нашу точку зрения. изоцианатом, обладают такой же термостабильностью, как и исходные, В-третьих, вводить соединения, активно взаимодействующие с радикалами типа RNH без развития системы сопряженных связей. Но для того, чтобы эти соединения предотвращали образование ПСС через $-N=N-$, необходимо, чтобы они были способны ассоциироваться со стабилизирующими полиуретаном. Лучше всего для этой цели подойдут диуретаны на основе фенилизоцианата или полиуретаны на основе алифатических диизоцианатов.

В табл. 2 приведены результаты испытаний таких смесей. Как видно, действительно происходит резкое понижение пожелтения. Характерно, что интенсивность пожелтения коррелируется с накоплением парамагнитных продуктов. Этот факт указывает на общность явлений, связанных с появлением окраски и накоплением парамагнитных продуктов в полиуретанах.

Выходы

1. При фото- и термодеструкции полиуретанов образуются парамагнитные продукты, связанные с развитием системы сопряженных связей.
2. Дан механизм развития полисопряженной системы при фото- и термодеструкции.
3. Объяснены основные кинетические закономерности в накоплении ПМЧ в полиуретанах.
4. Показана ингибирующая роль ПМЧ, образующихся при фотолизе, и катализическая активность ПМЧ, образующихся при термолизе.
5. Приведены результаты наблюдения возбужденного парамагнетизма и изложена точка зрения на природу этого явления.
6. Показано, что возникновение окраски в полиуретанах связано с развитием ПСС. Указаны пути борьбы с ней.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
17 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Shinozaga, D. Ballantine, J. Chem. Phys., **36**, 3042, 1962.
2. А. Н. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Е. Г. Фурман, Э. П. Дарьева, А. А. Галина, Докл. АН СССР, **156**, 1147, 1964.
3. С. И. Басс, А. А. Берлин, В. В. Яркина, Л. М. Свинар, Пласт. массы, 1966, № 7, 16.
4. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., **4**, 1172, 1962.
5. А. В. Топчиев, М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, **128**, 312, 1959.
6. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, **7**, 829, 1959.
7. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 175.
8. С. П. Соловьевников, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, **12**, 32, 1962.
9. А. А. Берлин, В. К. Беляков, Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., **A9**, 1677, 1967.
10. M. A. Fletcher, M. V. Lakin, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3898, 1953.
11. E. Dyer, J. Wright, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2138, 1959.
12. E. Dyer, E. Newborn, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5495, 1958.
13. E. Dyer, D. W. Osborne, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 149, 349, 1960.
14. A. F. McKay, G. R. Vavasaur, Canad. J. Chem., **31**, 688, 1953.
15. E. Dyer, R. J. Hammond, J. Polymer Sci., **2**, 1, 1964.
16. H. C. Beachell, C. P. Nogoson, J. Polymer Sci., **A2**, 4773, 1964.
17. H. C. Beachell, C. P. Nogoson, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 2217, 1963.
18. G. R. Griffin, L. G. Willwert, Industr. and Engng. Chem. Product Res. and Development, **1**, 265, 1962.
19. H. C. Beachell, C. P. Nogoson, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1089, 1964.
20. T. Mukaijama, M. Iwonami, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 73, 1957.
21. E. Dyer, R. E. Read, J. Organ. Chem., **26**, 4388, 1961.
22. C. J. Pederson, J. Organ. Chem., **23**, 255, 1958.
23. В. В. Жарков, Диссертация, 1967.
24. L. Feuge, O. Dwyer, Chem. and Ind. 1953, 378.
25. Ф. Фейгель, Капельный анализ органических веществ, Госхимиздат, 1969, стр. 229.
26. Б. М. Морыганов, Н. М. Лапшин, Л. М. Салова, Т. А. Плишкина, Ж. общ. химии, **32**, 2673, 1962.
27. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 146.
28. T. Mulaijama, J. Hoshino, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1946, 1956.
29. C. S. Schollenberger, H. Scott, Rubber World, **137**, 549, 1958.
30. Пат. США, 3071557, 1963.
31. Англ. пат., 846176, 1958.
32. Пат. США, 2921866, 1960.

RISING OF PARAMAGNETIC PRODUCTS AT THERMO- AND
PHOTODEGRADATION OF POLYURETHANES AND THEIR EFFECT
ON FOLLOWING COURSE OF DEGRADATION

*V. K. Belyakov, A. A. Berlin, I. I. Bukin, V. A. Orlov,
O. G. Tarakanov*

Summary

Thermo-, thermooxidation, photo- and photooxidation degradation of polyurethane give rise to products with conjugated bonds and paramagnetic behavior. Accumulation of the products effects considerably the course of following degradation. Autocatalytic character of thermal degradation of polyurethanes and discolouration at light and thermal treatments are related to rising of polyconjugation.
