

УДК 678.66:66.081

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИИЗОЦИАНАТА  
НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИУРЕТАНОВ  
СЛОЖНОЭФИРНОГО ТИПА**

***В. Ф. Антипова, А. И. Марей, Н. П. Апухтина,  
Л. В. Можжухина, В. И. Меламед***

Процесс окисления полиуретанов при умеренных температурах до сих пор привлекает внимание исследователей. Существует некоторое противоречие в оценке стойкости к окислению полиуретанов сложноэфирного типа [1—4].

Известно, что термический распад уретанов происходит при 180—200° [5], а максимально допустимая температура эксплуатации составляет 80—100° [6].

В данной работе исследовано влияние природы диизоцианата на термоокислительную деструкцию полиуретанов сложноэфирного типа и обсуждается возможный механизм процесса.

#### Методика эксперимента

Полиуретановые эластомеры были получены на основе полидиизиленгликольдиицианата (мол. вес ~1800) и различных диизоцианатов одностадийным способом. В качестве отвержающего агента использовали глицерин. Брали эквимолекулярное отношение гидроксильных и изоцианатных групп [7].

Были использованы следующие диизоцианаты: алифатический 1,6-гексаметилендиицианат (ГМДИ) и ароматические: 4,4-дифенилметандиицианат (ДФМДИ), 2,4-толуилендиицианат (ТДИ) и 1,5-нафтилендиицианат (НДИ).

Содержание основного вещества в этих соединениях составляло не менее 98,8%.

В хемилюминесцентных опытах были использованы уретаны, полученные из указанных диизоцианатов и фенола по методике, описанной в работе [8], что позволило получить уретан ароматической природы.

Старение полиуретанов проводили при 100—200° в вакууме (остаточное давление  $10^{-6}$  мм), на воздухе и в среде осущестенного кислорода. Стабильность образцов после старения оценивали по изменению физико-механических свойств: прочности на разрыв, относительного удлинения и условно-равновесного модуля, определяемого по методике, указанной в работе [9]. Коэффициент стабильности рассчитывали как отношение условно-равновесного модуля после старения к его исходному значению.

Количество кислорода, поглощенное полиуретановыми эластомерами, определяли электрометрическим методом [10].

Скорость инициированного низкотемпературного окисления диизоцианатов определяли на окислительной установке [11], измерение активности уретанов в модельной системе окисления исследовано на приборе СНК-7 [11].

Количественное определение перекисных, альдегидных, карбоксильных групп, а также углекислого газа проводили соответствующими химическими методами [12].

#### Обсуждение результатов

Все исследованные полиуретаны, независимо от природы исходного диизоцианата, в вакууме при 120° практически не обнаружили существенных изменений физико-механических свойств в течение 90 суток.

При старении исследованных полиуретанов в присутствии кислорода при 100—120° отмечены существенные различия в скоростях окисления

(рис. 1) и в степени изменения физико-механических свойств этих эластомеров (рис. 2). Полученные данные показали, что с увеличением количества поглощенного кислорода заметно снижаются условно-равновесный модуль и прочность на разрыв, возрастает относительное удлинение. При этом установлено, что эластомеры, полученные на основе ароматических диизоцианатов, обладают повышенной стойкостью к окислению по сравнению с уретанами, полученными на основе алифатического диизоцианата.

Начальным продуктом окисления полиуретанов с гексаметилендиизоцианатом является гидроперекись, накопление которой на ранних стадиях процесса эквивалентно количеству поглощенного кислорода (рис. 3). На

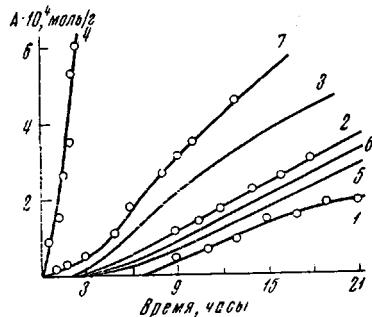


Рис. 1

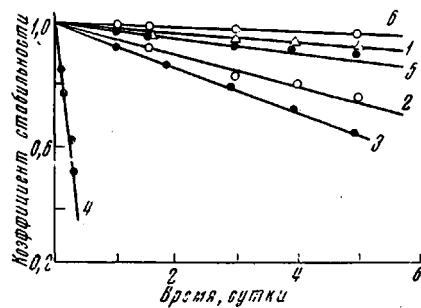


Рис. 2

Рис. 1. Кривые поглощения кислорода (A) при окислении полиуретанов, полученных на основе различных диизоцианатов при 120°:  
1 — НДИ; 2 — ТДИ; 3 — ДФМДИ; 4 — ГМДИ; 5 — ГМДИ + 22-46; 6 — ГМДИ + неозон Д; 7 — ГМДИ + полигард

Рис. 2. Изменение коэффициента стабильности полиуретанов, полученных на основе различных диизоцианатов. Старение на воздухе при 120°:

1 — НДИ; 2 — ТДИ; 3 — ДФМДИ; 4 — ГМДИ; 5 — ГМДИ + 22-46; 6 — ТДИ + 22-46

поздних стадиях процесса окисления установлено образование альдегидов, кислот, углекислого газа, воды. Накопление продуктов окисления в полиуретанах с ароматическими диизоцианатами идет крайне медленно.

Наличие гидроперекисей свидетельствует о радикально-цепном, вырожденно-разветвленном характере процесса окисления полиуретанов [13].

По этой причине весьма закономерно ингибирующее действие антиоксидантов. На рис. 1 представлены данные, показывающие влияние антиоксидантов 22-46 (2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), неозона Д (фенил-β-нафтиламин) и полигарда (три(нонилфенил)fosфит) на стабильность полиуретана с ГМДИ. Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности антиоксиданта 22-46 и неозона Д, полигард оказался менее эффективным. Как видно из рис. 2, эффект стабилизации у полиуретанов на основе ароматического диизоцианата значительно ниже, чем у полиуретана на основе ГМДИ. В присутствии антиоксиданта 22-46 срок службы полиуретана на основе ТДИ возрос в 2—4 раза, а на основе ГМДИ — в 15—20 раз.

Известно, что место атаки кислородом молекулы углеводорода в процессе окисления последнего определяется условием минимального расходования энергии, что, в свою очередь, связано с прочностью разрываемой C—H-связи, с устойчивостью образовавшегося радикала [14].

С этой точки зрения имеют большое значение результаты проведенных нами опытов по инициированному окислению индивидуальных жидких диизоцианатов алифатической и ароматической природы в отсутствие растворителя. Было установлено, что при 80° и скорости инициирования  $9 \cdot 10^{-7}$  мол/л·сек ГМДИ окисляется со скоростью  $26 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек. Ароматические соединения (фенилизоцианат и ТДИ) в этих условиях практически не окисляются.

Относительно легкая окисляемость алифатического диизоцианата, по-видимому, связана с активирующим действием атома азота, увеличивающим подвижность водорода метиленовой группы [15]. Можно предположить также, что при окислении молекулы полиуретана на основе алифатического диизоцианата, кроме водорода вблизи простой эфирной связи, местом атаки кислородом является водород уретанового блока, находящийся при вторичном углероде в  $\alpha$ -положении к азоту. Основанием такого предположения являются работы Коварской и Левантовской [16] по окислению полiamидов.

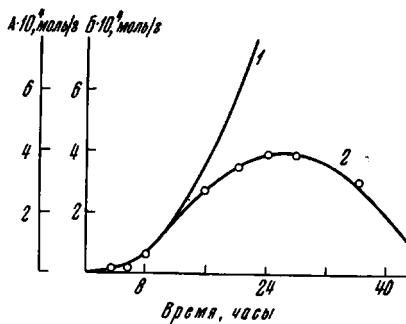


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода (А) (1) и накопления перекисей (Б) (2) на основе ГМДИ при 100°

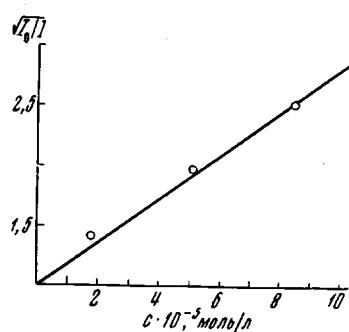


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость величины  $\sqrt{I_0/I}$  от концентрации толуол-2,4-бис-фенилуретана при 60°; скорость инициирования  $4,25 \cdot 10^{-8}$  моль/л · сек

Окисление водорода ароматического ядра, как известно, весьма затруднено, что, видимо, и обусловливает сравнительно высокую устойчивость ароматических диизоцианатов к окислению. Более того, весьма вероятно, что при окислении блок-ароматического уретана выступает в роли ингибитора цепного окисления. Это предположение было проверено с помощью хемилюминесцентного метода при исследовании действия уретанов, полученных на основе ароматических диизоцианатов и фенола, на модельную систему инициированного окисления этилбензола (инициатор азо-бис-изобутиронитрил).

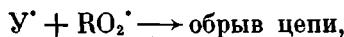
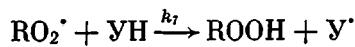
Было установлено, что при добавлении указанных уретанов в окисляющийся этилбензол наблюдается резкое уменьшение интенсивности свечения; по мере расходования этих соединений свечение возрастает до первоначального. Зависимость интенсивности хемилюминесценции от концентрации уретана в этилбензоле с представлена на рис. 4. Из углового коэффициента прямой были определены значения  $k_7$ , поскольку  $k_6$  и  $W_i$  известны [11]. Расчетные значения константы скорости взаимодействия перекисных радикалов с уретанами ( $л/моль \cdot сек$ ) приведены ниже ( $W_i = 4,25 \cdot 10^{-8} моль/л \cdot сек$ , 60°).

Полимер	Фенилизоцианат	ДФМДИ	ТДИ	НДИ
$k_7$	0,73	1,83	2,54	3,64

Как видно, эффективность уретанов в реакции взаимодействия с перекисными радикалами довольно велика. Для сравнения следует отметить, что константа  $k_7$  для ионола составляет  $2,5 \cdot 10^4 л/моль \cdot сек$ . Таким образом, в чистом углеводороде уретаны на основе ароматических диизоцианатов являются ингибиторами средней силы. Уретаны на основе с ГМДИ, как и следовало ожидать, ингибирующего действия не обнаружили.

Полученные данные служат доказательством того, что уретаны с пере-

кисными радикалами взаимодействуют по схеме



где  $YH$  — молекула уретана.

Весьма вероятно, что в полиуретане с ароматическим дизоцианатом образующиеся при окислении полиэфирного блока перекисные радикалы отрывают подвижный водород у атома азота уретана, что приводит к образованию радикала  $Y \cdot$ , выступающего в роли ингибитора цепного окисления.

Стабилизирующее действие уретанового блока связано с подвижностью атома водорода уретановой группы, что обусловлено главным образом электронной плотностью азотного атома [17]. В случае ароматических уретанов, благодаря сопряжению с фенильными группами, электронная плотность у азота ниже, а подвижность водорода выше, чем у алифатических уретанов. Вероятно, вследствие сравнительно низкой подвижности Н-атома алифатическая уретановая группа не проявляет стабилизирующего действия. Более того, в алифатическом уретановом блоке происходит окисление водорода метиленовой группы, находящейся в  $\alpha$ -положении к азоту.

Эффективность ароматических уретановых групп зависит от состояния атома азота. Было установлено, что термоокислительная стабильность полиуретанов возрастает в следующем ряду: ДФМДИ > ТДИ > НДИ.

Хотя дифенилметанбисуретан и оказывает стабилизирующее действие, наличие метиленовой группы между двумя ароматическими ядрами ослабляет его из-за вероятности окисления [14]. Отсутствие подобных реакционноспособных групп в блоках толуилен- и нафтилен-бис-уретана и увеличение подвижности водорода у азота за счет сопряжения с фенильными группами приводят к тому, что эластомеры с этими блоками более устойчивы к окислению. Необходимо отметить, что в толуилен-бис-уретановом блоке два атома азота сопряжены с одной фенильной группой, а в нафтиленбисуретановом те же два атома азота сопряжены с двумя конденсированными фенильными группами.

Очевидно, по этой причине полиуретан на основе НДИ проявляет наибольшую устойчивость к окислению.

## Выводы

1. Изучено влияние природы дизоцианата на термоокислительную стабильность уретановых эластомеров.

2. Показано, что полиуретаны, содержащие ароматические дизоцианаты, более устойчивы к термоокислительной деструкции при  $120^\circ$ , чем аналогичные полиуретаны, содержащие алифатический дизоцианат.

3. Показано, что срок службы полиуретанов, полученных с алифатическим дизоцианатом, может быть значительно увеличен путем введения антиоксидантов ароматической природы аминного или фенольного типа.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
21 VII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Singh, L. Weissbein, J. C. Mollica, Rubber Age, 98, 77, 1966.
2. J. H. Saunders, J. K. Backus, Rubber Chem. and Technol., 39, 461, 1966.
3. Пат. ФРГ № 1100946, 1961.
4. Пат. Франция № 1353232, 1964.
5. В. А. Орлов, Диссертация, 1967.

6. С. Н. Smith, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 4, 9, 1965.
  7. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», ч. 1, 1968.
  8. G. A. Griffen, Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development, 2, 265, 1962.
  9. Е. А. Сидорович, Каучук и резина, 1961, № 12, 37.
  10. А. Б. Ганицкий, М. Б. Ганицкий, А. П. Иванов, Л. М. Казимиров, К. Б. Пиоторовский, Каучук и резина, 1968, № 12, 44.
  11. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, изд-во, «Наука», 1966.
  12. А. П. Кречков. Основы аналитической химии, изд-во «Химия», 1965.
  13. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
  14. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 26, 416, 1957.
  15. C. F. Cullis, L. S. Smith, Trans. Faraday Soc., 46, 42, 1950.
  16. И. И. Левантовская, Б. М. Kovarskaya, Высокомолек. соед., 6, 1885, 1964.
  17. Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии, изд-во «Химия», 1968, стр. 216.
- 

#### EFFECT OF NATURE OF DIISOCYANATE ON THERMOOXIDATIVE RESISTANCE OF POLYURETHANES OF ESTER TYPE

*V. F. Antipova, A. I. Maret, N. P. Apukhtina, L. V. Mozhukhina,  
V. I. Melamed*

#### Summary

Effect of nature of diisocyanate on stability of urethane elastomers of ester type at 100–120°C in vacuum, in air and in dry oxygen has been investigated. In vacuum all the polyurethanes are practically stable at 120°C for 90 days. In presence of oxygen the higher stability is shown by aromatic diisocyanates. The durability of the polymers with aliphatic diisocyanates can be considerably increased by introduction of aromatic antioxidants of aminic or phenolic type.

---