

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XII

1970

№ 5

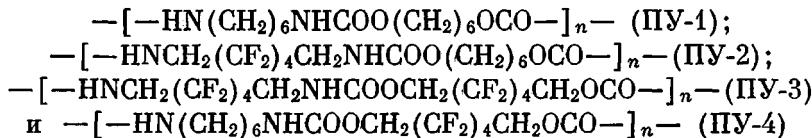
УДК 536.495:678.66

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Г. И. Мотрюк,
Е. В. Шелудько, Б. Ф. Маличенко

При введении атомов фтора в цепь полимера его термическая устойчивость, как правило, повышается. Ранее [1] качественно было показано, что атомы фтора, находящиеся в дизоцианатном звене линейных алифатических полиуретанов, повышают их термическую устойчивость. Представляло интерес детально исследовать влияние атомов фтора на термическую устойчивость указанных полиуретанов в зависимости от того, в каком из звеньев (диольном или дизоцианатном) они находятся.

В качестве объекта для исследования были выбраны линейные алифатические полиуретаны, содержащие в обоих звеньях по 6 атомов углерода:



Экспериментальная часть

Исходные полиуретаны синтезировали методом межфазной поликонденсации [1, 2]. Полимеры переосаждали из диметилформамида и сушили в вакууме до постоянного веса. Использовали полимеры со следующими характеристиками: ПУ-1, т. пл. 170°, $[\eta] = 1,9$ (*м*-крезол, 30°); ПУ-1', т. пл. 170°, $[\eta] = 0,9$ (*м*-крезол, 30°); ПУ-2, т. пл. 184°, $[\eta] = 0,7$ (диметилформамид, 30°); ПУ-3, т. пл. 150°, $[\eta] = 0,22$ (диметилформамид, 30°); ПУ-4, т. пл. 126°, $[\eta] = 0,3$ (диметилформамид, 30°). Температуры плавления полиуретанов определены методом дифференциально-термического анализа. Термоустойчивость полиуретанов определяли по количеству выделяющихся газообразных продуктов деструкции и по потере в весе полимеров. Опыты проводили на предварительно вакуумированных образцах. Методика исследования описана в [3]. Определения проводили при постоянной скорости нагревания (3 град/мин), а также в изотермических условиях. Каждую кривую на рисунках строили по средним результатам нескольких параллельных опытов.

Результаты и их обсуждение

Получить все полиуретаны с одинаковой величиной характеристической вязкости не удалось из-за пониженнной (благодаря индуктивному влиянию электроноакцепторного фторированного радикала) основности фторированного диамина и повышенной кислотности фторированного диола по сравнению с их нефторированными аналогами. Поэтому мы решили выяснить, как влияет величина молекулярного веса на термодеструкцию нефторированного полиуретана ПУ-1, для которого можно легко получить образцы с разными молекулярными весами. Для исследования были взяты два образца: ПУ-1 со значением $[\eta] = 1,9$ и ПУ-1' со значением $[\eta] = 0,9$. Влияние температуры на величину газовыделения для ПУ-1 и

ПУ-1' показано на рис. 1 (кривые 1 и 1'). Как видно, с уменьшением молекулярного веса нефторированного полиуретана величина газовыделения падает. Необычный факт понижения скорости деструкции с уменьшением молекулярного веса полимера был отмечен [4] при изучении термодеструкции алифатических линейных полиамидов, являющихся близкими по структуре к исследуемым нами полиуретанам. По-видимому, на этот про-

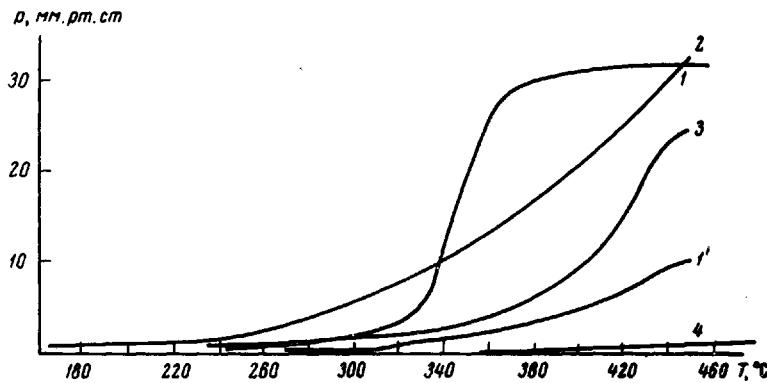


Рис. 1. Влияние температуры на газовыделение полиуретанов: 1 — ПУ-1; 1' — ПУ-1'; 2 — ПУ-2; 3 — ПУ-3; 4 — ПУ-4

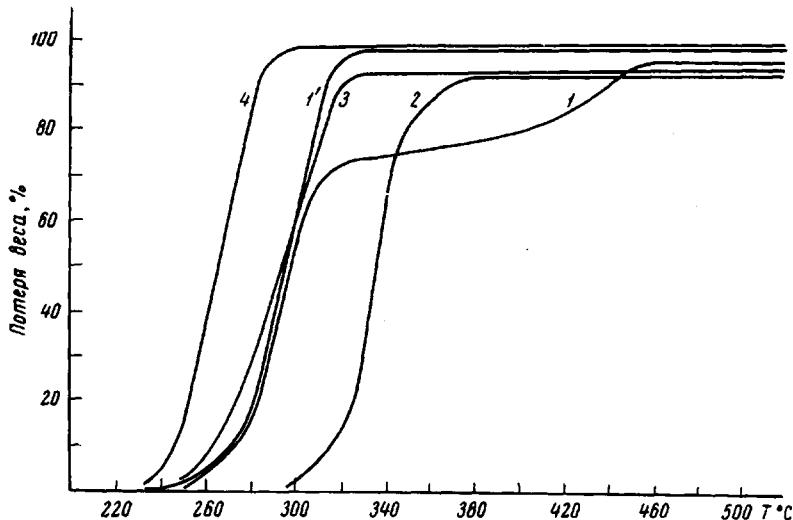


Рис. 2. Зависимость потери в весе полиуретанов от температуры: 1 — ПУ-1; 1' — ПУ-1'; 2 — ПУ-2; 3 — ПУ-3; 4 — ПУ-4

цесс влияет концентрация концевых групп полимера, которые определенным образом участвуют в стабилизации макроцепей последнего. Однако на потерю веса полиуретанов ПУ-1 и ПУ-1', по крайней мере до глубины превращения 70%, различная величина молекулярного веса практически влияния не оказывает (рис. 2, кривые 1 и 1').

Ранее в ряду полиуретанов на основе фторированного и нефторированного толуилендиизоцианата было показано [5], что при одинаковой величине $[\eta]$ молекулярный вес первых почти в два раза превышает молекулярный вес вторых. Учитывая сказанное выше, можно с определенной точностью сравнивать данные термодеструкции полиуретанов с различной величиной $[\eta]$. Следует отметить, что результаты исследования газовыде-

ления для фторированных полиуретанов могут оказаться несколько заниженными по сравнению с результатами, полученными для полиуретанов с большими молекулярными весами.

На рис. 1 приведены кривые, показывающие зависимость газовыделения фторсодержащих полиуретанов от температуры. Характерным для всех полиуретанов является низкая степень газовыделения в начале процесса, мало изменяющаяся на протяжении 60—80° от начала деструкции. При дальнейшем повышении температуры скорость деструкции начинает постепенно увеличиваться. Лишь в случае ПУ-2 в пределах 320—360° газовыделение резко возрастает и сразу же достигает предельного значения. Выделение газообразных продуктов при нагревании ПУ-4 вплоть до 460° остается ничтожно малым. Следует отметить, что по сравнению с исходным образцом ПУ-1 начало деструкции фторированных полиуретанов несколько сдвинулось в сторону более высоких температур. Сравнивая характер газовыделения для ПУ-2, содержащего атомы фтора в диизоцианатном звене, и ПУ-4, у которого фтор введен в диольную часть макромолекулы, можно предположить, что механизм их деструкции различен. Образец ПУ-3, у которого атомы фтора находятся в обоих звеньях, занимает промежуточное положение.

На рис. 2 приведены кривые, характеризующие величину потерь веса полиуретанов от температуры. Из рис. 2 видно, что ПУ-4 разрушается при более низких температурах, чем остальные полиуретаны. Начало разложения ПУ-4 заметно уже при 230°, тогда как ПУ-2 начинает разрушаться только при 290°. Фторированный в обоих звеньях полиуретан ПУ-3 и его нефторированный аналог ПУ-1 занимают промежуточное положение. Хотя ПУ-4 разрушается легче остальных полиуретанов, выделения газообразных продуктов при этом не наблюдается (рис. 1). Очевидно, полимер в основном разрушается с образованием малолетучих веществ. Сравнение ИК-спектров исходного ПУ-4 и твердых летучих продуктов его термолиза, конденсирующихся на холодных стенках прибора, показало, что они являются идентичными (рис. 3). Это свидетельствует о том, что при нагревании ПУ-4 происходит его диссоциация в конечном итоге на мономеры, которые отгоняются и, попадая в зону с низкой температурой, снова взаимодействуют между собой с образованием полиуретана. Выделение газообразных продуктов при этом не должно происходить, что и наблюдается при термодеструкции ПУ-4 (рис. 1).

Температура, при которой наблюдается интенсивное газовыделение для ПУ-2, практически совпадает с температурой интенсивной потери веса. Очевидно, в данном случае одновременно протекает ряд реакций, и механизм термодеструкции согласуется с механизмом термодеструкции, принятым для нефторированных полиуретанов [6].

На основании данных по кинетике при 220—290° были получены зависимости скорости потери в весе полимера от глубины превращения (рис. 4). Ход кривых рис. 4 свидетельствует о том, что деструкция ПУ-2 протекает, скорее всего, с инициированием на концевых группах [7]. В случае ПУ-1, ПУ-3 и ПУ-4 макромолекулы разрушаются по более сложному механизму [7, 8]. Образование летучих продуктов может быть обусловлено вторичными процессами деструкции.

Из предельных значений скоростей потери веса (рис. 4) были вычислены константы скорости и соответствующие им энергии активации процесса термической деструкции полиуретанов. Константу скорости для образца ПУ-2 определяли экстраполированием линейного участка кривой скорости потери веса до пересечения с осью ординат [9].

Суммарные энергии активации процесса деструкции исследованных образцов полиуретанов равны: для ПУ-1 — 44; ПУ-1' — 37; ПУ-2 — 52; ПУ-3 — 38 и ПУ-4 — 17 ккал/моль.

Относительная термическая устойчивость различных полиуретанов после двухчасовой выдержки при соответствующих температурах представ-

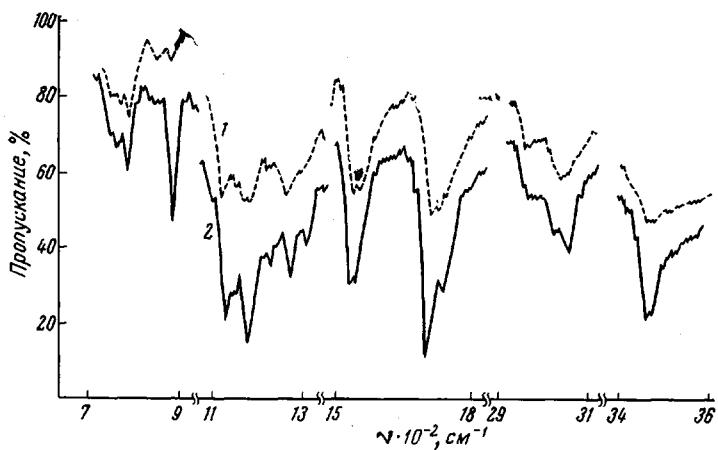


Рис. 3. ИК-спектры ПУ-4 (1) и летучего продукта его термолиза (2)

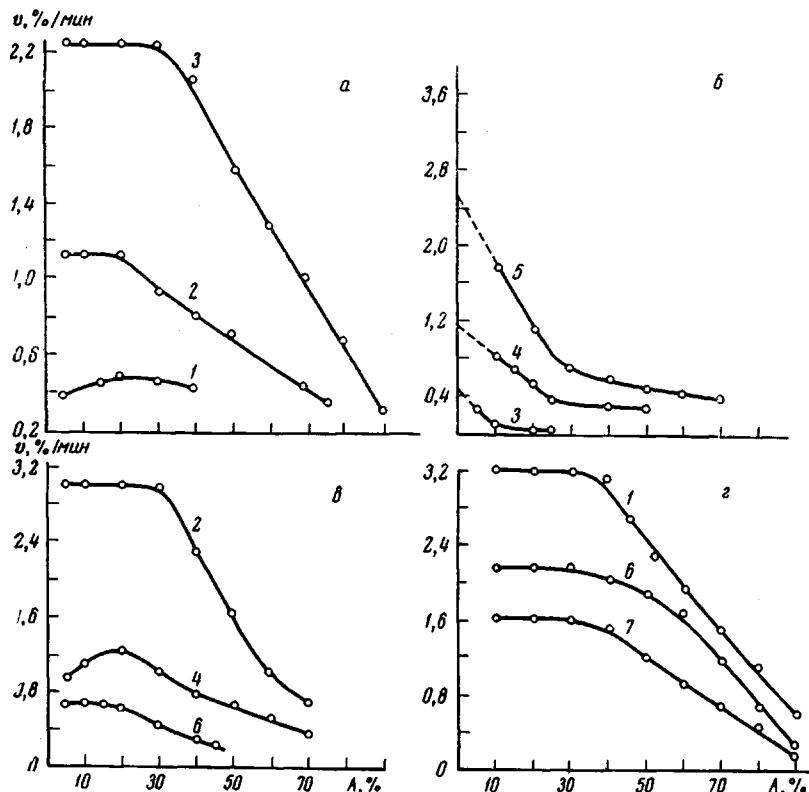


Рис. 4. Зависимость скорости выделения летучих (v) от глубины превращения (A)

a — ПУ-1; b — ПУ-2; c — ПУ-3; d — ПУ-4. Температура, $^{\circ}\text{C}$: 1 — 250, 2 — 260, 3 — 270, 4 — 280, 5 — 290, 6 — 240, 7 — 230

лена на рис. 5. Температура полураспада для полиуретанов ПУ-1, ПУ-2, ПУ-3 и ПУ-4 оказалась равной 250, 280, 240 и 225° соответственно.

Таким образом, наименее стойким к действию высоких температур является ПУ-4, у которого атомы фтора введены только в диольное звено. Индуктивное влияние электроно-акцепторного фторированного радикала со стороны диольного звена ослабляет уретановую группу и способствует

ее диссоциации на исходные мономеры. Наоборот, фторированный радикал со стороны диизоцианатного звена упрочняет уретановую группу. Полиуретан, у которого атомы фтора находятся в обоих звеньях, занимает промежуточное положение: уретановая группа в последнем находится под влиянием ослабляющего его фторированного диольного звена и упрочняющего фторированного диизоцианатного звена.

Полученные нами данные о термической устойчивости уретановой группы несколько отличаются от принятых представлений о влиянии природы заместителя у атома азота на ее прочность. При изучении разложения трет.алкил-N-арилуретанов [10] было показано, что скорость разложения повышается с увеличением электроотрицательности заместителя в ароматическом ядре. В изучаемом нами случае замена электроно-донорного алкильного радикала на электроно-акцепторный фторированный радикал приводит к повышению термической устойчивости уретановой группы. Можно было предположить, что в данном случае проявляется влияние стерических факторов. Это влияние отмечали ранее на примерах полиуретанов на основе 2,4- и 2,6-толуилидендиизоцианатов [11]: электронное влияние ароматического цикла в них одинаково, однако, большие стерические препятствия уменьшают прочность уретановой группы полимеров на основе 2,6-толуилидендиизоцианата. Объем атомов фтора близок к объему атомов водорода, поэтому замена алкильного радикала в ПУ-1 на полифторалкильный в ПУ-2 стерических препятствий не создает. Вероятно, что помимо индуктивного влияния электроно-акцепторного фторированного радикала на атом азота уретановой группы, повышение устойчивости последней к нагреванию обусловлено еще и значительным дополнительным межмолекулярным взаимодействием между уретановой группой и фторированным радикалом.

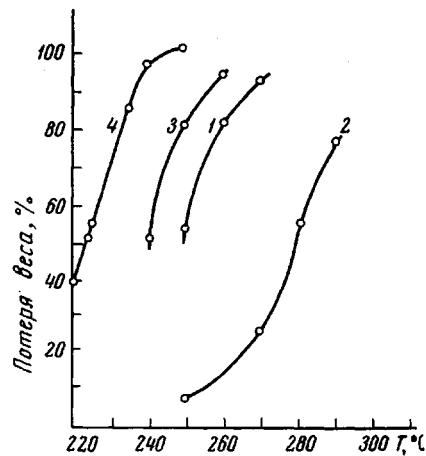


Рис. 5. Относительная термическая устойчивость полиуретанов: 1 — ПУ-1; 2 — ПУ-2; 3 — ПУ-3; 4 — ПУ-4

Выводы

Изучена термодеструкция фторсодержащих полиуретанов; определены константы скорости и энергии активации процесса. Показано, что введение атомов фтора в диизоцианатное звено упрочняет уретановую группу, а присутствие атомов фтора в диольном звене способствует диссоциации последней на мономеры.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
11 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А9, 2482, 1967.
- Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., А11, 377, 1959.
- Л. Л. Червяцова, А. А. Кацан, Н. П. Курган, В. П. Кузнецова, Г. И. Моторюк, Т. Д. Бутмерчук, Н. В. Кулик, Сб. Химия и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1969, стр. 186.
- S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 60, 39, 1958.
- Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., Б11, 67, 1969.

6. J. H. Saunders, J. K. Backus, *Rubber Chem. and Technol.*, **39**, 461, 1966.
 7. Л. А. Уолл, *Аналитическая химия полимеров*, изд-во «Мир», 1965, стр. 152.
 8. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 2935, 1964.
 9. С. Мадорский, *Термическое разложение органических полимеров*, изд-во «Мир», 1967.
 10. M. P. Thorpe, *Canad. J. Chem.*, **45**, 2537, 1967.
 11. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестров, А. С. Шевляков, Ю. С. Липатов, *Высокомолек. соед.* **A9**, 2630, 1967.
-

THERMAL DEGRADATION OF LINEAR ALIFATIC FLUORINATED POLYURETHANES

*L. L. Chervyatsova, A. A. Kachan, G. I. Motruk,
E. V. Shelud'ko, B. F. Malichenko*

Summary

Thermal degradation of fluorinated polyurethanes has been studied in dependence on location of fluorine atoms (in diol or diisocyanate component of polyurethane). The rate constants and activation energies of the process have been determined. Mechanism of thermal degradation of the polyurethanes has been discussed.
