

УДК 541.64:536.4

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ
И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМОЧЕВИН

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

Ранее сообщено [1, 2], что деструкционные процессы в полиуретанах на основе ароматических диизоцианатов сопровождаются накоплением парамагнитных продуктов, связанных с образованием и развитием поликонjugированной системы. Такие продукты в одних случаях являются ингибиторами термической и термоокислительной деструкции (например, в УФ-облученных полиуретанах), а в других — катализаторами (например, в термолизованных полиуретанах).

Таблица 1
Характеристика мономеров

Мономер	$T_{\text{кип.}}$, °C при 10 мм рт. ст.	$T_{\text{пл.}}$, °C	Метод очистки
ТДИ (65/35)*	120	—	Двойная перегонка под вакуумом
ГМДИ	90	—	То же
<i>m</i> -ТДА	—	99	Сублимация
<i>m</i> -ФДА	—	64	»
<i>o</i> -ФДА	—	102	»
<i>n</i> -ФДА	—	146,5	»
ГМДА	—	42	Перегонка под вакуумом
ЭДА	116	—	То же
ТМДА	—	27	»
ДМДА	—	60	Сублимация

* 65 вес. % 2,4- и 35% 2,6-изомера.

Так как большинство полиуретановых материалов содержит большое количество мочевинных групп (в пенополиуретанах — до 60%), то для понимания процессов, происходящих в уретановых системах при их переработке и эксплуатации, необходимо выяснить условия образования парамагнитных центров (ПМЦ) в полимочевинах и изучить их влияние на развитие деструкционных процессов. Кроме того, такое исследование представляет и самостоятельную задачу, так как позволяет углубить представления о механизме термической и термоокислительной деструкции гетеродепных полимеров вообще и полимочевин в частности.

Экспериментальная часть

Объектом исследования явились полимочевины, синтезированные из толуилидендиизоцианата (ТДИ), гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и *o*-фенилендиамина (*o*-ФДА), *m*-фенилендиамина (*m*-ФДА), *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА), *m*-толуилидендиамина (*m*-ТДА), этилендиамина (ЭДА), тетраметилендиамина (ТМДА), гексаметилендиамина

Таблица 2

Характеристика исследованных полимеров

Исходные мономеры		η_{ud} 0,5%-ного раствора полимера в H_2SO_4 при 30°	Фазовое состояние	Т. пл. или т. размягч., °C	Скорость разложения полимеров по потере веса при 245°, %/мин.		Степень превращения полимеров при 300° за 30 мин.	E *, ккал/моль			n ** . 10 ¹⁶ спин/г		
					в аргоне	в среде O_2		в аргоне	в среде O_2	до перегиба	после перегиба	в аргоне	в среде O_2
ТДИ (65/35)	м-ТДА	0,11	Аморфное	240	0,02	4,17	20,0	35,0	45,2	182,0	10,6	0,81	17
	м-ФДА	0,14		230	0,02	0,09	14,0	38,0	43,2	111,0	30,8	—	2,5
	о-ФДА	0,12		200	0,21	0,54	37,4	28,0	34,4	77,5	20,3	0,21	6,4
	п-ФДА	0,12		245	0,02	0,16	12,0	32,7	38,0	79,0	11,3	0,44	57,5
	ГМДА	0,27		140	0,28	0,11	34,5	39,5	36,2 (39,2)	61,2	—	—	8,6
ГМДИ	м-ТДА	0,09	Кристаллическое	150	0,18	0,19	34,0	30,0	35,8	36,2	—	—	6,35
	м-ФДА	0,16		180	0,15	0,99	30,0	29,0	37,4	28,8	—	—	1,9
	о-ФДА	0,20		»	0,15	0,26	27,0	33,5	26,8	23,6	14,6	—	3,9
	п-ФДА	0,10		220	0,17	0,10	18,7	50,0	42,1	107,0	—	—	5,1
	ГМДА	0,32		220	0,05	—	13,5	—	31,6	—	—	—	2,7
2,4-ТДИ	ЭДА	0,10	Аморфное	210	1,00	0,55	44,0	50,0	21,0	24,5	—	—	—
	ТМДА	0,15		260	1,00	1,00	52,5	39,0	33,0 (163)	29,6	—	—	1,1
	0,35	»		140	—	—	33,7	31,5	36,4	42,2	—	—	—
	0,39	»		160	0,78	0,46	38,0	34,0	29,6 (28,1)	28,7	—	—	—

* E — эффективная энергия активации термической и термоокислительной деструкции, рассчитанная на основании максимальных скоростей потери веса; в скобках указаны значения E, рассчитанные по газовыделению.

** n — концентрация парамагнитных центров.

Таблица 3

Результаты анализа твердых продуктов деструкции полимочевин *

Полимер на основе	Содержание в твердых продуктах, %			
	$[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$	диамина	растворимого в H_2SO_4 остатка	неравстворимого остатка
ТДИ 2,4 + ГМДА	2,9	38 (2,4-ТДА)	16,1	43
ГМДИ + ТДА 2,4	2,8	39 (2,4-ТДА)	11,2	47
ТДИ (65/35) + ТДИ 2,4	—	42 (2,4- и 2,6-ТДА)	—	51
ГМДИ + ГМДА	—	47 (ГМДА)	—	41

* Газообразные продукты для всех приведенных полимеров получены в количестве 10—11%; они содержат CO_2 , CO , CH_4 и NH_3 .

(ГМДА), декаметилендиамина (ДМДА). Исходные мономерные соединения (дизоцианаты и диамины) перед синтезом очищали сублимацией или перегонкой в вакууме. Характеристики исходных мономеров приведены в табл. 1.

Синтез полимеров проводили в хлорбензоле по методике [3]. Полученные полимеры обрабатывали три—четыре раза кипящим ацетоном и затем сушили в вакууме при 120° в течение 10 час. Характеристики синтезированных полимочевин представлены в табл. 2.

Кинетику газовыделения изучали на установке с дифференциальным ртутным манометром. Объем системы 100 см^3 . Термогравиметрические измерения проводили в изотермических условиях на весах Мак-Бена чувствительностью $4,3 \text{ мг}/\text{мм}$.

Парамагнитные свойства полимеров исследовали по методике [1]. Для анализа газообразных, жидких и твердых продуктов деструкции использовали масс-спектральный, хроматографический, спектральный и химические методы анализа.

Идентификацию диаминов в продуктах деструкции проводили путем измерения температур плавления, молекулярного веса (эбулиоскопическим методом), потенциометрического титрования с эталонным образцом и изучения УФ-спектров поглощения.

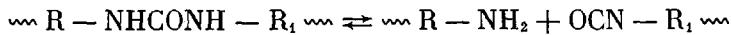
Аммиак определяли хроматографически на приборе Цвет-1 с детектором по теплопроводности. В качестве неподвижной фазы использовали хромосорб W (60—80 меш), обработанный тетрагидрооксиэтилдиамином [4]. При анализе учитывали аммиак как свободный, так и связанный в аммонийные соли.

Температуры размягчения измеряли термомеханическим методом (скорость подъема температуры $4 \text{ град}/\text{мин}$), фазовые состояния изучали на рентгеновском дифрактометре УРС-50 ИМ *.

Результаты и их обсуждение

О механизме термической деструкции полимочевин. Для выяснения механизма деструкционных процессов нами был проведен всесторонний анализ газообразных, жидких и твердых продуктов деструкции. При этом было установлено, что основными продуктами деструкции являются амины и твердый остаток, нерастворимый в концентрированной серной кислоте. В меньшем количестве образуются аммиак и углекислый газ, обнаруженные как в свободном состоянии, так и в виде аммонийных солей; совсем в малых количествах найдены CO и CH_4 (табл. 3 и 4).

Наличие в продуктах деструкции больших количеств аминов позволяет считать, что основным процессом при деструкции полимочевин является деполимеризация



Данная реакция обратима, однако равновесие может быть сдвинуто рядом побочных процессов физического или химического характера. Приме-

* Авторы выражают благодарность Г. А. Кузнецовой за проведение серии опытов по определению температур размягчения и фазовых состояний исследованного ряда полимеров.

ром первого типа процессов является улетучивание продуктов деструкции из зоны реакции в случае, если диссоциирует концевая мочевинная связь. Примерами второго типа процессов являются взаимодействие первичных аминогрупп с образованием аммиака и вторичных аминов и взаимодействие изоцианатных групп с образованием карбодиимида и CO_2 .

Можно полагать, что взаимодействие аминогрупп идет с заметной скоростью уже при $160-180^\circ$. Действительно, в этой области температур скорость деструкционных процессов неизмеримо мала, и единственным про-

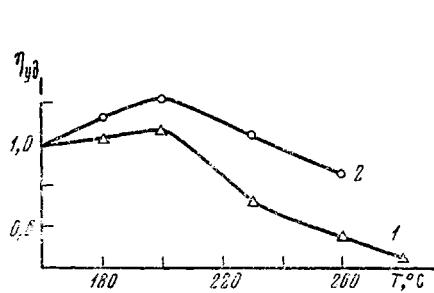


Рис. 1. Изменение удельной вязкости растворов полимочевин из 2,4-ТДИ и ГМДА в процессе термической деструкции в атмосфере аргона:
1 — полимер, обработанный фенилизоцианатом; 2 — необработанный полимер

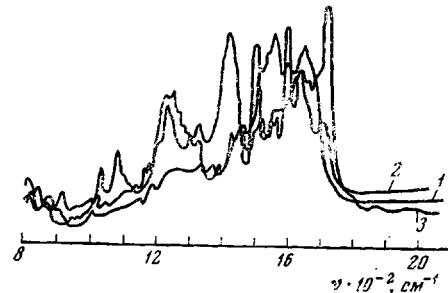


Рис. 2. ИК спектры:
1 — полимочевина из 2,4-ТДИ и ГМДА.
2 — та же полимочевина, термолованная
15 мин. при 300° . 3 — спонтанно заполимеризованный дифенилкарбодиимид

дуктом деструкции является аммиак, образующийся в результате взаимодействия концевых аминогрупп. В пользу этого свидетельствуют следующие факты: во-первых, при прогревании полимочевины, обработанной фенилизоцианатом (ФИ), т. е. полимочевины с блокированными концевыми аминогруппами, аммиака не образуется; во-вторых, в такой полимочевине в области температур до 200° не наблюдается заметного нарастания молекулярного веса, в то время как в исходном полимере в тех же условиях молекулярный вес заметно увеличивается (рис. 1), что связано с удлинением макроцепей за счет образования вторичных аминов.

Таблица 4

Данные масс-спектрального анализа *

Продукт	ТДИ (65/35) + + <i>m</i> -ТДА		ГМДИ + ГМДА		2,4-ТДИ + ГМДА		ГМДИ + 2,4-ТДА	
	280°	350°	280°	350°	280°	350°	280°	350°
C_6H_6	117	—	—	—	—	—	—	—
CO_2	4200	220	4200	5000	21500	4000	15000	3540
CO	200	250	430	700	—	1000	—	500
C_3H_8	—	—	—	35	24	66	—	—
C_2H_6	4	—	—	23	4	18	—	12
C_2H_4	30	—	—	—	—	—	—	—
CH_4	4	10	—	120	100	240	5	150
H_2	30	—	—	134	700	610	16	35

* Приведены относительные интенсивности молекулярных пиков.

Взаимодействие изоцианатных групп, как было показано в [1], интенсивно протекает при 280° . Кроме того, известно [5], что при такой температуре ароматические дизоцианаты легко образуют поликарбодиимиды. Одним из доказательств протекания этого типа реакций в полимочевинах служит образование в качестве продукта деструкции CO_2 . Для прямого до-

казательства протекания этого процесса были изучены ИК-спектры термолизованных полимочевин. Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют об отсутствии в термолизованном полимере полосы 2160 cm^{-1} , характерной для карбодиимида.

На наш взгляд, это обусловлено чрезвычайно высокой реакционной способностью карбодиимиидной группы, которая в данных условиях способна вступать в реакции с аммиаком и аминами, образуя при этом замещенные гуанидины [6]. Кроме того, карбодиимииды легко олигомеризуются и поли-

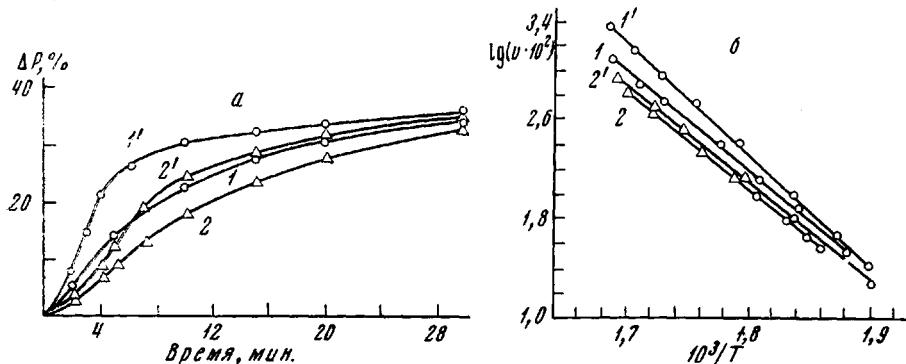
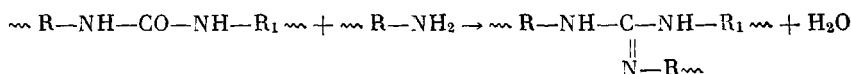


Рис. 3. Потеря веса образцов в процессе деструкции при 300° (а) и температурная зависимость скорости деструкции (б) полимочевин из ТДИ и ГМДА (1, 1') и ГМДИ и ТДА (2, 2') в атмосфере аргона (1, 2) и кислорода (1', 2'). Здесь и далее во всех случаях ΔP — уменьшение веса образца при деструкции, %, v — скорость деструкции, % / мин

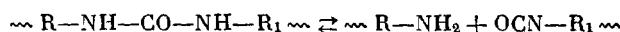
меризуются. В ИК-спектре термолизованных полимочевин имеется полоса 1720 cm^{-1} . Аналогичная полоса имеется и в ИК-спектрах термически заполимеризованного ТДИ и спонтанно заполимеризовавшегося дифенилкарбодиимида (рис. 2). Таким образом, эти данные свидетельствуют как о взаимодействии изоцианатных групп с образованием карбодиимидов, так и о раскрытии связей $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ с образованием полимерных продуктов. Учитывая, что изучаемые процессы протекают при высоких температурах, можно считать, что в этих условиях наиболее вероятны структуры, обеспечивающие лучшее сопряжение между ароматическими группами. Такими структурами обладают ди- и тримерные соединения, которые по строению представляют собой циклы, имеющие квазиароматический характер (из-за участия в сопряжении неподеленной пары p -электронов атома азота).

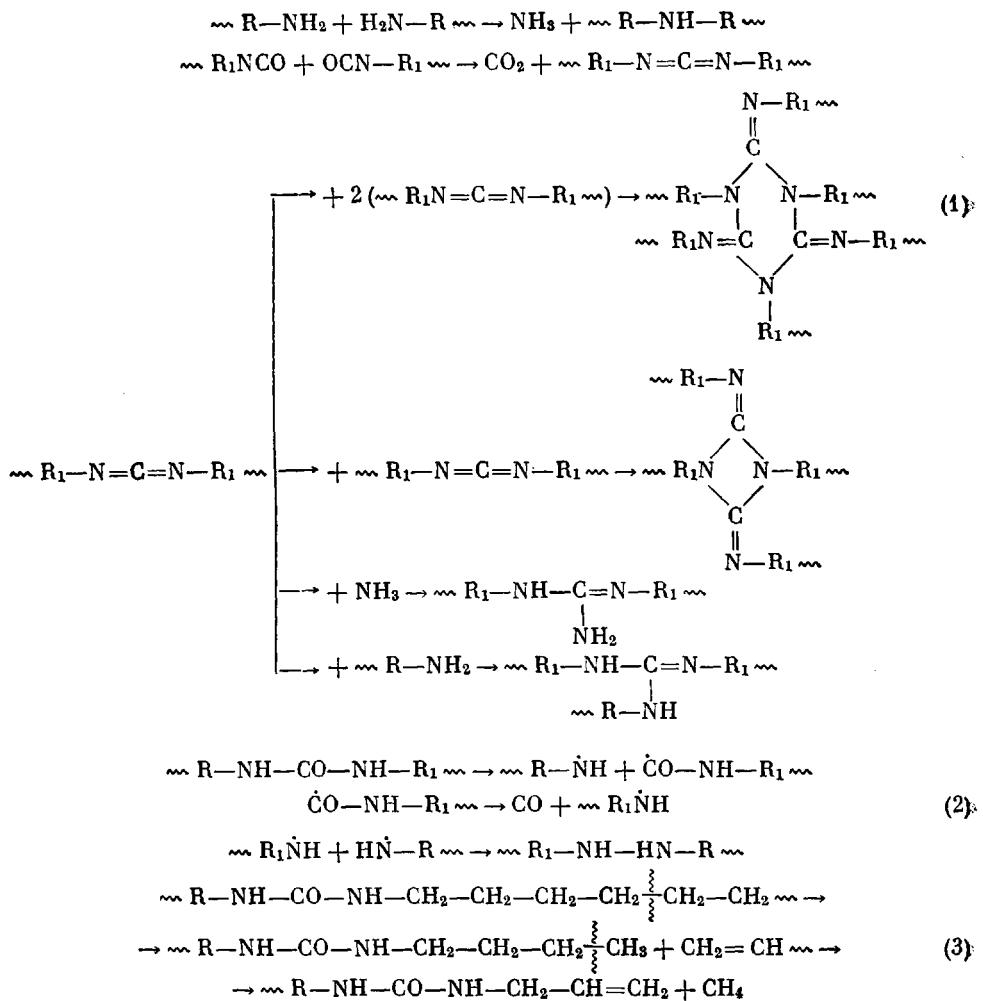
Характерно, что до 290° в продуктах деструкции наряду с аммиаком присутствует CO_2 . В области более высоких температур понижается выход CO_2 (табл. 3), исчезает аммиак и наблюдается образование карбоната аммония. Этот факт указывает на образование воды в процессе деструкции полимочевин при температурах выше 290° . Вода, по-видимому, образуется при взаимодействии мочевинных групп с концевыми аминогруппами



Образование CO и CH_4 связано с радикальным распадом мочевинной группы и алифатической цепочки соответственно. Однако удельный вес этих процессов ничтожно мал, по крайней мере при чисто термическом процессе распада.

Исходя из изложенного выше, механизм термической деструкции полимочевин можно представить следующей схемой:





В атмосфере кислорода могут протекать те же самые процессы, однако скорость их должна существенно увеличиться из-за того, что в реакциях (1) смеется равновесие вправо (вследствие окисления аминов), а в реакциях (3) должны развиваться цепные радикальные процессы. В реакциях (1) полимерные цепи, содержащие гидразогруппы, будут окисляться с образованием азогрупп. Кроме того, в полимочевинах на основе толуилендиаминов или толуилендиизоцианатов возможно окисление метильной группы в альдегидную [7].

Обращает на себя внимание своеобразие распада мочевинной группы: распад арилаллифатических полимочевин из ТДИ и ГМДА и из ГМДИ и ТДА протекает с образованием ароматического диамина (табл. 3). Естественно, это обстоятельство не может не сказаться на кинетике термического разложения полимочевин, особенно в атмосфере кислорода. Действительно, из рис. 3 видно, что скорость разложения полимочевины из ГМДИ и ТДА несколько ниже скорости разложения полимочевины из ГМДА и ТДИ. Особенно велико различие при разложении в атмосфере кислорода: в этом случае отличаются даже энергии активации процесса.

Влияние структуры полимочевины на кинетику их термического разложения. Выяснение влияния тех или иных факторов (структура, химическое строение и другие) на процесс термической деструкции полимочевины проводили термогравиметрическим методом в изотермических условиях. Метод газовыделения оказался неприемлемым,

так как количество газообразных продуктов деструкции в большинстве случаев ничтожно мало по сравнению с количеством жидких и твердых (см. табл. 3). Столь низкий выход газообразных продуктов деструкции обусловлен, как это видно из приведенного выше механизма, обратимым характером реакции распада мочевинной связи; низкими скоростями конкурирующих реакций (скорости реакций амин — амин и изоцианат — изо-

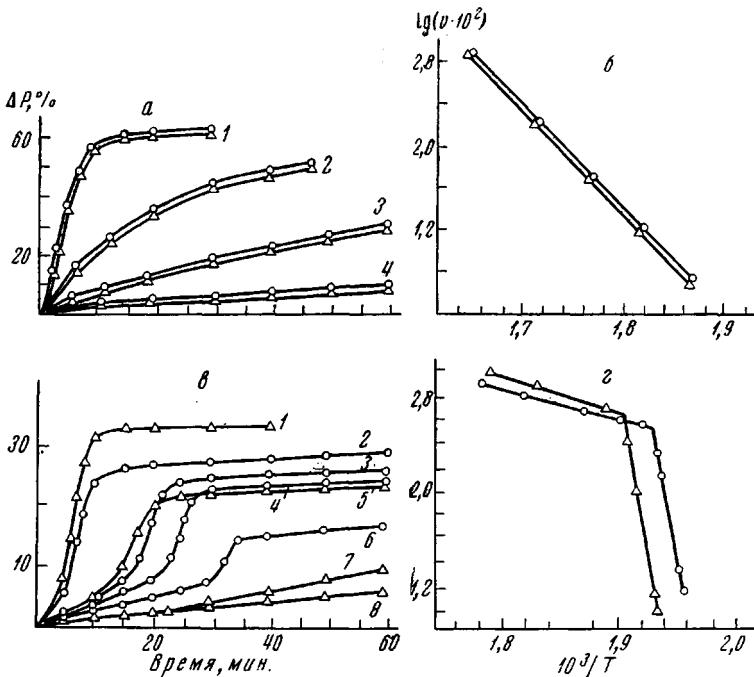


Рис. 4. Потеря веса образцов (a, c) при деструкции и температурная зависимость скорости деструкции (b, d) полимочевины из ТДИ и m -ТДА в аргоне (a, b) и в кислороде (c, d):

a: 1 — 335, 2 — 314, 3 — 296, 4 — 263°; c: 1, 2 — 275, 3, 4 — 254, 5, 6 — 247,
7, 8 — 244°
○ — аморфный образец, △ — кристаллический образец

цианат во много раз меньше скорости реакции амин — изоцианат) и вторичными реакциями с участием газообразных продуктов деструкции (взаимодействие аммиака с CO_2 и водой и NH_3 с карбодиимидом).

Так как в атмосфере кислорода равновесие реакции сдвигается вправо, то следует ожидать, что скорости термического распада кристаллических образцов должны быть меньше, чем аморфных образцов. Действительно, в кристаллических полимерах реализуется более плотная упаковка, с одной стороны, затрудняющая проникновение кислорода в массу образца и, с другой стороны, обеспечивающая лучшие условия для проявления эффекта клетки. Следовательно, в этом случае равновесие сдвигается вправо в меньшей степени, и скорость термического распада кристаллических образцов должна быть ниже, чем аморфных.

Как видно из рис. 4, в атмосфере кислорода наблюдается значительное влияние структуры полимера на кинетику его термического распада, проявляющееся как в понижении абсолютных скоростей реакции в кристаллических образцах, так и в изменении энергии активации. Однако в инертной атмосфере не наблюдается сколько-нибудь заметных изменений в скорости разложения, что вполне понятно, ибо энергетические затраты на разрушение кристаллических областей ничтожно малы.

Влияние строения полимочевин на кинетику их термического разложения. Как видно из рис. 5, полимочевины из

ТДИ по скорости их термического разложения можно расположить в ряд ТДИ + ГМДА > ТДИ + *o*-ФДА > ТДИ + *m*-ТДА ≥ ТДИ + *n*-ФДА ≥ ТДИ + ГМДА. Это может быть связано, во-первых, с влиянием строения аминного фрагмента на прочность мочевинной связи вследствие его сопряжения с карбонильной группой [8] и, во-вторых, с изменением в исследованном ряду полимеров подвижности макроцепей. Если все обуслов-

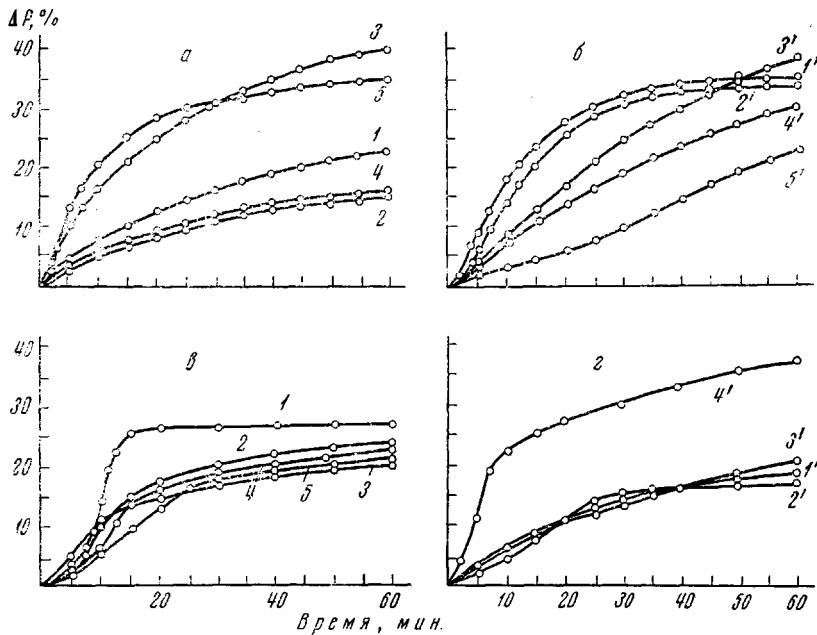


Рис. 5. Кинетика термического разложения полимочевин различного строения в атмосфере аргона при 295° (а, б) и в атмосфере кислорода при 280° (в, г):

1 — ТДИ + ТДА, 2 — ТДИ + *m*-ФДА, 3 — ТДИ + *o*-ФДА, 4 — ТДИ + *n*-ФДА, 5 — ТДИ + ГМДА, 1' — ГМДИ + ТДА, 2' — ГМДИ + *m*-ФДА, 3' — ГМДИ + *o*-ФДА, 4' — ГМДИ + *n*-ФДА, 5' — ГМДИ + ГМДА.

лено первым обстоятельством, то при использовании ароматического амина должна возрастать энергия активации процесса вследствие упрочнения мочевинной связи. Из данных, представленных в табл. 2 и на рис. 6, видно, что это действительно имеет место. Характерно, что в полимочевинах на основе *мета*-замещенных диаминов значения энергии активации более высокие, чем в полимочевинах на основе *n*-ФДА, хотя, казалось бы, должно быть наоборот. Вместе с тем нельзя не учитывать и второго обстоятельства: изменения подвижности макроцепей. Не случайно, что приведенный выше ряд по скоростям распада аналогичен ряду по температурам размягчения.

Несколько иная картина наблюдается в ряду полимочевин на основе ГМДИ (рис. 5). В этом случае наименьшие скорости термического разложения у алифатической полимочевины, а наибольшие — у полимочевины на основе *m*-ТДА. В этом ряду корреляции между температурами размягчения и скоростями термического разложения в вакууме не наблюдается. Для этого ряда полимочевин тоже характерно возрастание энергии активации при переходе к ароматическим аминам (за исключением *o*-ФДА).

Как уже упоминалось, при разложении полимочевин в атмосфере кислорода равновесие реакции сдвигается в сторону деполимеризации. Это обстоятельство не может не сказаться на кинетике их термоокислительной деструкции. Вместе с тем в кислороде ускоряются радикальные процессы распада вследствие развития их по цепному механизму. Оба фактора долж-

ны приводить, с одной стороны, к увеличению потери в весе вследствие ускорения деструкционных процессов, а с другой — к уменьшению потери веса вследствие поглощения кислорода. Из рис. 5 видно, что в ароматических и арилалифатических полимочевинах первый процесс превалирует, так что наблюдается ускорение процесса по сравнению с наблюдаемым в атмосфере аргона. В то же время в алифатических полимочевинах процес-

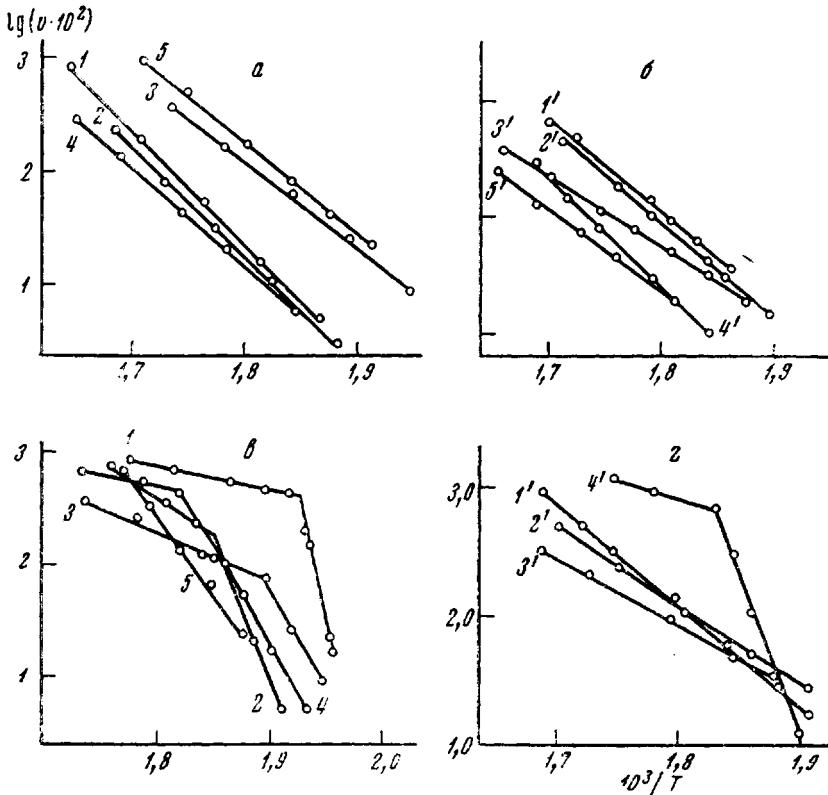


Рис. 6. Скорость термического разложения полимочевин различного строения. Обозначения те же, что и на рис. 5

сы выравнены настолько, что даже невозможно снять кинетическую зависимость.

Примечательно, что в полимочевинах на основе ТДИ и ароматических аминов (кроме *o*-ФДА) кинетические кривые потери веса имеют S-образный характер, свидетельствующий об автокатализитическом процессе распада. Отсутствие автокатализа в арилалифатических и алифатических полимочевинах позволяет считать, что автокатализ обусловлен не развитием радикально-цепного процесса с вырожденным разветвлением, а какими-то другими вторичными процессами. На наш взгляд, этими процессами являются процессы развития системы полисопряженных связей (ПСС). В зависимости от строения полимочевины развитие ПСС протекает с той или иной скоростью, а следовательно, катализирующее влияние со стороны парамагнитных центров проявляется в большей или меньшей степени.

Для выявления ускорения термического разложения полимочевины в кислороде в чистом виде была изучена кинетика поглощения кислорода в различных полимочевинах (рис. 7) и на основании этого построены зависимости истинной потери в весе от времени термического воздействия в атмосфере кислорода (рис. 7). Полученные данные показывают, что деструкционные процессы ускоряются в десятки и даже в сотни раз (табл. 2).

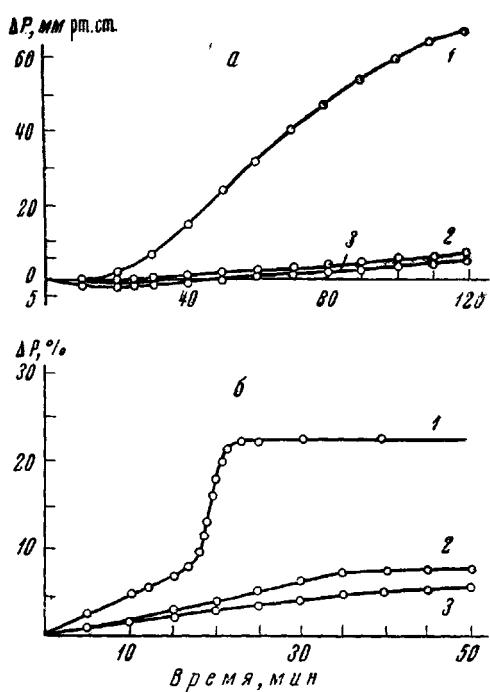


Рис. 7. Кинетика термоокисления полимочевин из ТДИ (65/35) и ТДА (1); 2,4-ТДИ и ГМДА (2); ГМДИ и *m*-ТДА (3):
а — поглощение кислорода, б — потеря веса
с учетом поглощения кислорода

деструкции полимочевин и их влияние на развитие процесса. При термической деструкции полимочевин образуется целый ряд продуктов, способных дать развитую систему сопряжения. В первую очередь необходимо отметить амины, которые, легко окисляясь, образуют парамагнитные продукты, обусловленные наличием ПСС [1]. Продукт взаимодействия дизоцианатов — карбодиимид — при раскрытии $N=C$ -связей в процессе ди- и тримеризации также дает парамагнитные продукты [1]. Кроме того, возможно взаимодействие альдегидных и аминных групп с образованием шиффовых оснований [9]. Учитывая статистическое распределение функциональных групп в массе образца, можно считать, что ПСС, образующаяся в полимочевинах при термоокислительных взаимодействиях, представляет собой сложную комбинацию участков сопряжения, построенных по каждому из трех перечисленных путей.

Спектры ЭПР термолизованных полимочевин представляют собой одиночную симметричную линию шириной 9 э и являются результатом наложения сигнала от застрявших свободных радикалов и сигнала от ПМЦ, связанных с ПСС. Переосаждением термолизованных образцов удается убрать радикальную составляющую в спектре ЭПР. При этом интенсивность сигнала падает в два раза.

Изучение накопления ПМЦ (рис. 10) * показало, что наибольшая скорость их образования наблюдается в полимочевине из ТДИ и ТДА. Это обусловлено большой концентрацией метильных групп в этом полимере и

Из приведенного выше механизма термической деструкции полимочевин видно, что углеводороды образуются в результате радиального распада алифатической цепи. Следовательно, строение ее может оказывать существенное влияние на кинетику процесса. Из данных, представленных на рис. 8 и 9, видно, что в ряду полимочевин из ТДИ и ЭДА, ТМДА, ГМДА и ДМДА увеличилось относительное количество газообразных продуктов деструкции. При этом наибольшее количество газообразных продуктов деструкции образуется при разложении полимочевины из ТМДА; с увеличением длины цепочки их количество уменьшается, а в полимочевине на ЭДА их практически не образуется. Даные масс-спектрального анализа позволяют утверждать, что увеличение количества газообразных продуктов деструкции в полимочевине из ТМДА обусловлено в основном распадом алифатической цепочки с образованием углеводородов (табл. 4).

Образование парамагнитных продуктов при их взаимодействии на развитие полимочевин образуется целый ряд продуктов, способных дать развитую систему сопряжения. В первую очередь необходимо отметить амины, которые, легко окисляясь, образуют парамагнитные продукты, обусловленные наличием ПСС [1]. Продукт взаимодействия дизоцианатов — карбодиимид — при раскрытии $N=C$ -связей в процессе ди- и тримеризации также дает парамагнитные продукты [1]. Кроме того, возможно взаимодействие альдегидных и аминных групп с образованием шиффовых оснований [9]. Учитывая статистическое распределение функциональных групп в массе образца, можно считать, что ПСС, образующаяся в полимочевинах при термоокислительных взаимодействиях, представляет собой сложную комбинацию участков сопряжения, построенных по каждому из трех перечисленных путей.

* В полимочевинах из ГМДИ и ГМДА, как видно из рис. 10, тоже накапливаются ПМЦ, однако при 280—300° они полностью исчезают после переосаждения полимера, что указывает на их радикальную природу.

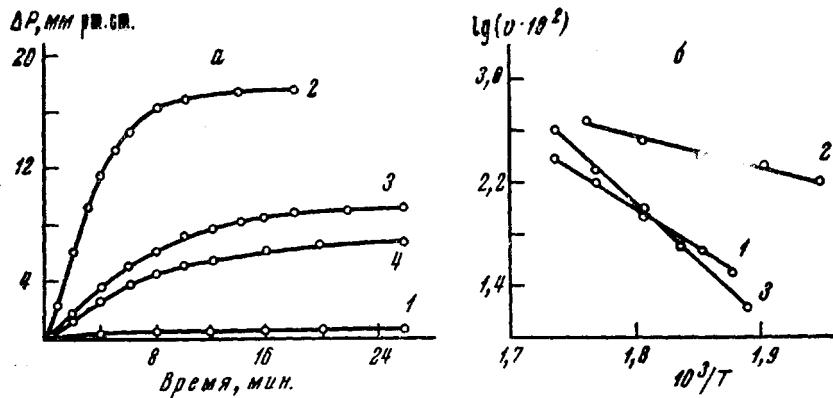


Рис. 8. Газовыделение в среде аргона при 280° (а) и температурная зависимость скорости газовыделения (б) в полимочевинах из ТДИ и алифатических диаминов:
1 — ЭДА, 2 — ТМДА, 3 — ГМДА, 4 — ДМДА

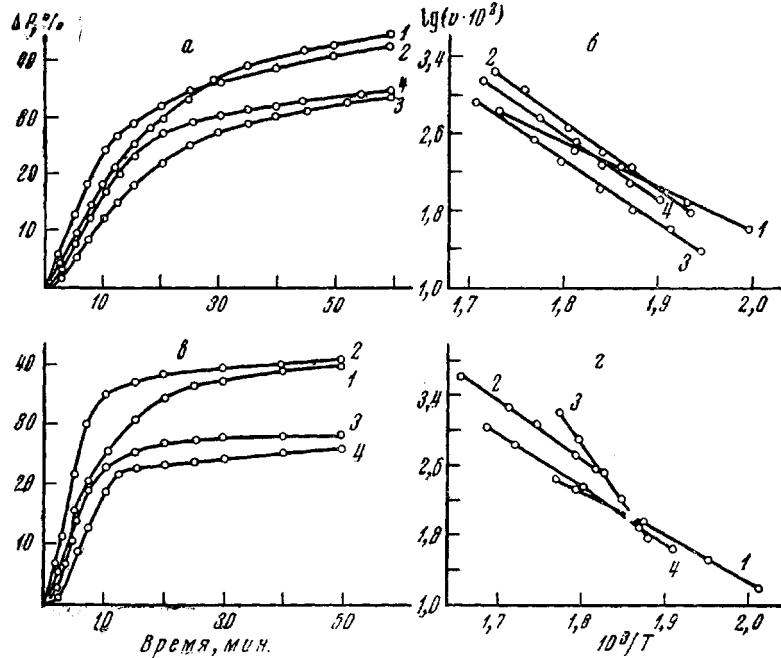


Рис. 9. Потеря веса образцов при деструкции (а, в) и температурная зависимость скорости деструкции (б, г) полимочевин из ТДИ и различных алифатических диаминов:
а, б — в аргоне (а — при 280°); в, г — в кислороде (в — при 260°) (обозначения кривых см. рис. 8)

увеличением в результате этого скорости развития ПСС за счет образования продуктов типа полишиффовых оснований.

Изучение влияния парамагнитных и диамагнитных продуктов на развитие деструкционных процессов в полимочевинах было проведено на полимочевине из ТДИ и ГМДА.

Из рис. 11 видно, что введение в полимочевину из ТДИ и ГМДА термоловизированной ароматической полимочевины приводит к ускорению потери в весе в два раза. Несколько меньше ускоряет деструкционные процес-

сы термолизованная арилалифатическая полимочевина и совсем не влияет на скорость разложения алифатическая полимочевина. Переосаждение термолизованной полимочевины, приводящее к гибели застрявших свободных радикалов, не понижает каталитической активности продуктов. Эти данные свидетельствуют о том, что наблюдаемый катализ со стороны термолизованных полимеров обусловлен наличием ПМЦ, связанных с образованием полисопряженной системы. Действительно, в ароматических полимочевинах имеется больше возможностей для развития ПСС, чем в арилалифатических, а отсюда и большая концентрация ПМЦ ($n = 10^{17}$ спин/г в ароматических и $n = 5 \cdot 10^{16}$ спин/г в арилалифатических)

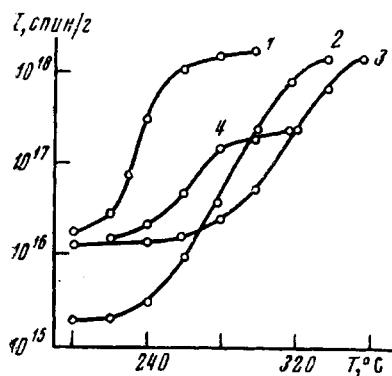


Рис. 10

Рис. 10. Накопление ПМЦ в полимочевинах из ТДИ и ТДА (1), ТДИ и ГМДА (2), ГМДИ и ТДА (3), ГМДИ и ГМДА (4)

Рис. 11. Влияние термолизованных продуктов на кинетику термического разложения полимочевины из 2,4-ТДИ и ГМДА в атмосфере кислорода при 245°:

1 — исходный полимер из 2,4-ТДИ и ГМДА с добавками 5 вес.% следующих продуктов: 2 — термолизованной полимочевины из ГМДИ и ГМДА, 3 — термолизованной полимочевины из ТДИ и ГМДА, 4 — термолизованной полимочевины из ТДИ и ТДА, 5 — 2,4-ТДИ, 6 — ТДИ, заполимеризованного при 180° в вакууме, 7 — спонтанно заполимеризовавшегося дифенилкарбодигидрида, 8 — м-ТДА, 9 — окисленного при 180° м-ТДА

при равной вводимой добавке. При этом, естественно, каталитическая активность добавки выше. В алифатической полимочевине практически не может развиться ПСС* — отсюда и отсутствие катализа.

Зависимость скорости термического разложения от концентрации ПМЦ является еще одним доказательством этого (рис. 12.)

Учитывая, что в термолизованных полимочевинах ПСС является сложной системой блоков сопряжения различного химического строения, представляло интерес изучить влияние индивидуальных парамагнитных продуктов.

* В жестких условиях термоокислительных воздействий, конечно, возможно развитие ПСС в результате дегидрирования алифатической цепочки с образованием полиеновых цепей и дальнейшей карбонизации остатка. Однако в этом случае катализ не будет проявляться из-за отсутствия структурного соответствия активируемой системы и активирующего агента (ПМЦ).

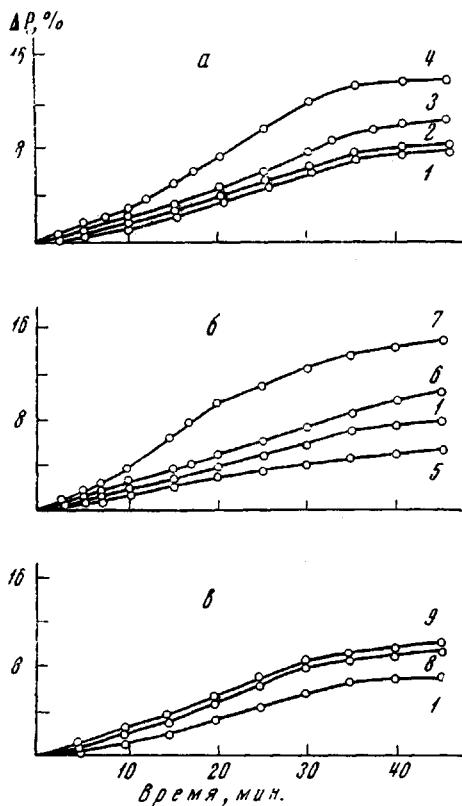


Рис. 11

Из рис. 11 видно, что ТДИ при введении его в полимер понижает скорость потери в весе. В то же время термолизованный в вакууме в мягких условиях ТДИ (представляющий собой вязкий полимерный продукт с карбодиимидными, ди-, три- и поликарбодиимидными группами в цепи) ускоряет процесс почти в два раза, а спонтанно заполимеризовавшийся дифенилкарбодиимид — более чем в два раза. Таким образом, можно считать установленным, что парамагнитные продукты, образующиеся в результате взаимодействия изоцианатных групп, катализируют деструкционные процессы.

Введение диаминов приводит к некоторому ускорению деструкционных процессов (рис. 11); почти в равной степени ускоряют процесс и окисленные амины полимерного строения. Этот факт свидетельствует о том, что скорость процесса распада полимочевин гораздо ниже скорости окисления аминов. Поэтому даже при введении исходного амина он успевает окислиться с образованием ПСС и катализировать процесс распада.

Несколько непонятно влияние парамагнитных продуктов на полностью ароматические полимочевины (рис. 13). Своеобразие заключается в том, что наряду с увеличением скорости процессов при введении термолизованных полимеров наблюдается возрастание периода индукции (только введение окисленного в мягких условиях *m*-ТДА при-

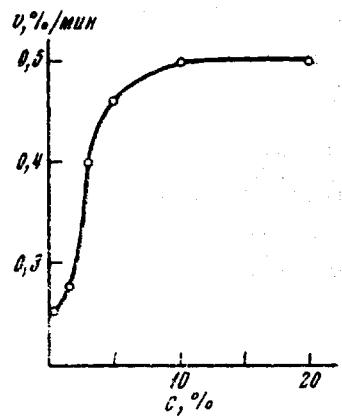


Рис. 12. Зависимость скорости термического разложения в атмосфере кислорода при 245° полимочевины из ТДИ и ГМДА от концентрации вводимых в нее ПМЦ

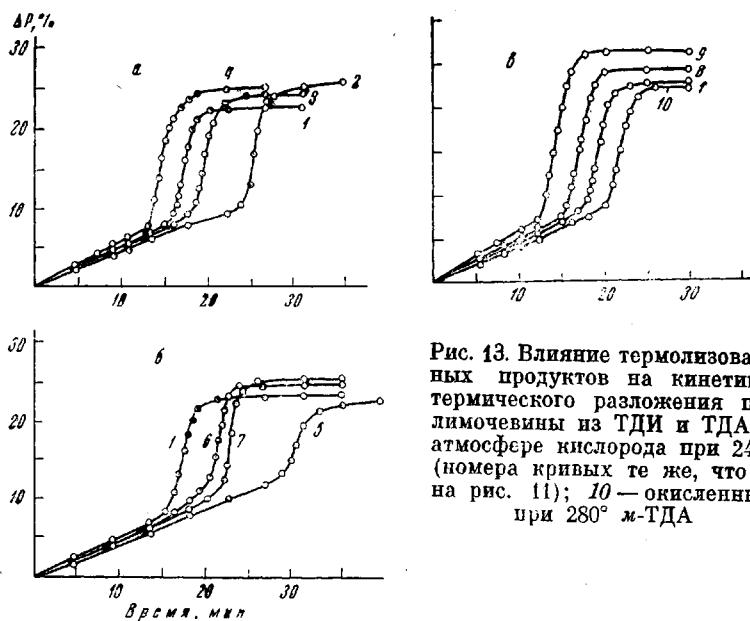


Рис. 13. Влияние термолизованных продуктов на кинетику термического разложения полимочевины из ТДИ и ТДА в атмосфере кислорода при 245° (номера кривых те же, что и на рис. 11); 10 — окисленный при 280° *m*-ТДА

водит к понижению периода индукции). Эти факты показывают, что развитие системы сопряжения в валентионасыщенных полимерах вообще и в полимочевинах в частности может иметь целый ряд последствий. Здесь необходимо рассматривать по крайней мере три аспекта. Во-первых, образование участка сопряжения (большего, чем одно арильное звено)

приводит к увеличению π-электронной составляющей в электронном облаке мочевинной связи и таким образом упрочняет ее. Во-вторых, при росте цепи сопряжения возникают парамагнитные центры и, как следствие этого, проявляется эффект локальной активации. ПМЦ в равной мере могут ак-

Рис. 14. Кинетика термического разложения полимочевины из ТДИ и ТДА в атмосфере кислорода при 290 (1), 248 (2), 243 (3) и 238° (4)

Рис. 15. Влияние термолизованных продуктов на кинетику термического разложения полиуретана из ТДИ и этиленгликоля при 240°:

а — в атмосфере кислорода, б — в инертной атмосфере; 1 — исходный полимер, 2—4 соответствуют обозначениям тех же кривых на рис. 11

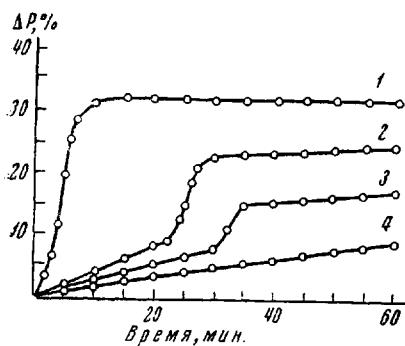


Рис. 14

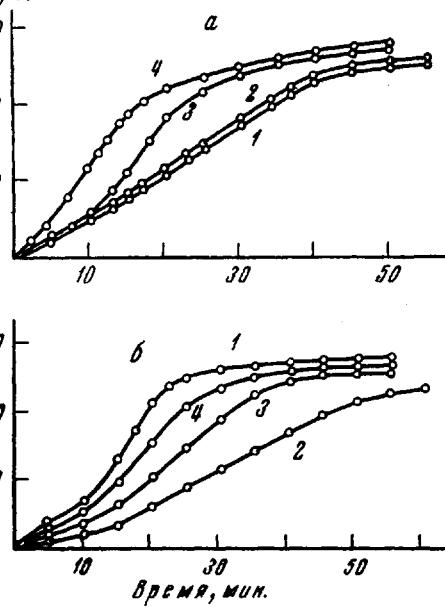


Рис. 15

тивировать как реакцию термического разложения полимера (катализ), так и реакцию между диамагнитными блоками сопряжения и радикалами, инициирующими распад (ингибирование). Условия проявления катализитического и ингибирующего воздействия до сих пор не определены даже для модельных полимеров с системой сопряжения, поэтому расчленение этих эффектов в нашей системе пока что не представляется возможным.

В-третьих, при глубоких степенях превращения, когда система сопряжения становится настолько развитой, что все молекулы представляют собой блоки сопряжения, разделенные мочевинными связями, наступает самостабилизация полимера вследствие сильного упрочнения оставшихся мочевинных связей и увеличения жесткости макроцепей.

Опираясь на полученные данные, представляется интересным рассмотреть некоторые особенности кинетики термической и термоокислительной деструкции полимочевин.

Во-первых, об эффективных энергиях активации E , которые имеют чрезвычайно высокие значения в целом ряде полимочевин. На наш взгляд, это обусловлено соотношением скоростей некатализируемого и катализируемого процессов. Действительно, до 250° (рис. 14) процесс во времени протекает практически с постоянной скоростью. Эта скорость и используется для расчета E . Начиная с 250° и выше, вследствие существенного влияния ПМЦ, образующихся в результате деструкции, процесс идет с самоускорением. Для определения E используется максимальная скорость, т. е. скорость катализируемого процесса. В результате в небольшом интервале температур имеет место значительное увеличение скорости с температурой, обусловленное не катализируемым процессом как таковым (он должен идти с низкой E), а переходом от некатализируемого к катализируемому процессу. Это формально проявляется в нереально высоких значениях E .

Во-вторых, об отсутствии автокатализа в аргоне. В инертной атмосфере развитие ПСС не может идти со столь высокими скоростями, как в атмосфере кислорода. ПМЦ образуются в основном за счет взаимодействия изоцианатных групп. Естественно, скорость такого процесса довольно мала. И только в полимочевине из ТДИ и *n*-ФДА она достаточна для проявления самоускорения процесса.

Изучение влияния термолизованных полимочевин на скорость разложения полиуретанов (рис. 15) показало, что в атмосфере кислорода основные закономерности, наблюдаемые для полимочевин, повторяются, т. е. наибольшее каталитическое воздействие оказывают ароматические полимочевины, несколько меньшее — арилалифатические, и совершенно не катализируют процесс алифатические. В атмосфере аргона картина несколько меняется: все термолизованные полимочевины стабилизируют термический распад полиуретанов.

Полученные данные позволяют считать, что существующие пенополиуретаны, содержащие в своем составе в больших концентрациях мочевинные группы, в значительной мере подвержены термоокислительной деструкции не только из-за относительно малой прочности уретановой связи, но и из-за каталитического влияния парамагнитных продуктов, образующихся в результате распада мочевинных связей.

Выводы

1. Изучены продукты термического разложения полимочевин. На основании полученных результатов предложена схема процессов, протекающих при их деструкции.
2. Показано, что кристаллические образцы более устойчивы к термоокислительным воздействиям, чем аморфные.
3. Исследовано влияние строения полимочевин на их термическую и термоокислительную устойчивость в широком интервале температур.
4. Установлено, что при деструкции полимочевин образуются парамагнитные продукты, связанные с развитием системы полисопряженных связей.
5. Показано, что парамагнитные центры, образующиеся при деструкции полимочевин, ускоряют процессы термического разложения полиуретанов и полимочевин в атмосфере кислорода.
6. Вскрыта роль каждого из полисопряженных продуктов, образующихся при деструкции полимочевин, в наблюдаемых явлениях.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
6 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед. А10, 599, 1968.
2. А. А. Берлин, В. К. Беляков, Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед. А9, 1677, 1967.
3. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Тхай Зоон Тинь, Высокомолек. соед., А10, 2697, 1968.
4. М. П. Петрова, А. И. Долгина, Ж. аналит. химии, 19, 239, 1964.
5. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полипротанов, изд-во «Химия», 1968, стр. 112.
6. Там же, стр. 136.
7. Н. С. Весчелл, J. Appl. Polymer Sci., C7, 2217, 1963.
8. В. К. Беляков, Л. В. Невский, А. П. Пивоваров, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., Б12, 295, 1970.
9. Б. Э. Давыдов, Э. М. Раскина, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., 2, 1745, 1960.

**SEVERAL FEATURES OF THE THERMAL AND THERMOOXIDATIVE
DEGRADATION OF POLYUREAS**

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

S u m m a r y

The influence of the structure of isocyanate and amine compounds in the polymer molecules of a series of aromatic and arylolifatic polyureas on the thermal stability was studied. Based on analysis of the products of thermal degradation of polyureas, there is proposed a process scheme for the reactions taking place during degradation. It was shown, that on degradation of polyureas there are formed paramagnetic centers (PMC), connected with the development of polyconjugated systems, PMC, which form in the degradation process, increase the reaction rate of the processes of thermal degradation of polyurethanes and polyureas in atmospheric oxygen. The role of each of the polyconjugated products which are formed on the degradation of polyureas is explained on the basis of observed phenomena.
