

УДК 541.64:542.954:547.424

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ  
ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛА С УРЕТАНАМИ И МОЧЕВИНАМИ*О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева*

В процессе окисления полиэфиуретанов важную роль играют гидроперекиси (ГП), образующиеся на активных центрах полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) [1]. ГП являются первичными продуктами окисления и при распаде участвуют в развитии кинетической цепи. Для выяснения механизма окисления и стабилизации полиэфиуретанов большое значение имеет исследование реакций полимерных ГП. Ранее отмечено, что уретановые и мочевинные группы оказывают стабилизирующее влияние на окисление полиэфиуретанов [2].

Данная работа посвящена исследованию влияния уретановых и мочевинных групп на реакцию распада ГП в ПОПГ.

## Экспериментальная часть

Для исследования был взят ПОПГ молекулярного веса 1000, в котором ГП акумулировали за счет непрерывного пропускания кислорода при 70–80°. Распад ГП проводили в заполненных аргоном ампулах и контролировали иодометрическим методом. Специально синтезированные модельные мочевины и уретаны вводили в ПОПГ в растворе в ацетоне. Ацетон затем удаляли вакуумированием ампул.

## Результаты и их обсуждение

При исследовании реакции распада ГП ПОПГ было найдено, что скорость их распада не сильно зависит от начальной концентрации ГП, а константа скорости реакции распада, рассчитанная по уравнению реакции первого порядка, изменяется незначительно (табл. 1). Рассчитанная по начальным скоростям эффективная энергия активации  $E$  реакции распада ГП равна  $9 \pm 1$  ккал/моль.

Введение в ПОПГ соединений, содержащих подвижные атомы водорода, ускоряет распад ГП [3]. В качестве таких соединений вводили мочевины и уретаны различного строения.

Таблица 1

Зависимость  $w$  и  $k$  реакции распада ГП от  $[ROOH]$  при 100°

$[ROOH] \cdot 10^4$ , мол/г	$w \cdot 10^4$ , мол/г·сек	$k \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$E$ , ккал/моль	$\Delta S$ , э. ед
0,086	0,134	1,63		
0,096	0,135	1,54		
0,16	0,223	1,66	$9 \pm 1$	$-56 \pm 1$
0,20	0,270	1,56		

Из рис. 1 видно, что при введении в ПОПГ 0,3–0,5 вес.% мочевины или уретана скорость распада  $w$  ГП увеличивается: при 100° она равна  $0,223 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,41 \cdot 10^{-4}$  и  $1,63 \cdot 10^{-4}$  моль/г·сек для полизфира без добавки и с добавкой фенилбутилмочевины и дифенилметандиуретана соответственно. Однако при изменении количества вводимой добавки не наблюдается прямой зависимости скорости реакции распада от концентрации мочевины или уретана (рис. 2).

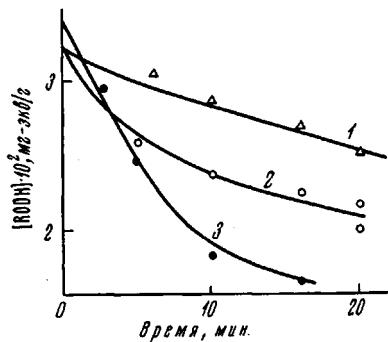


Рис. 1. Кинетические кривые реакции распада при 100° ГП чистого ПОПГ (1) и с добавками 0,2% фенилбутилмочевины (2) и 0,5% дифенилметандиуретана (3)

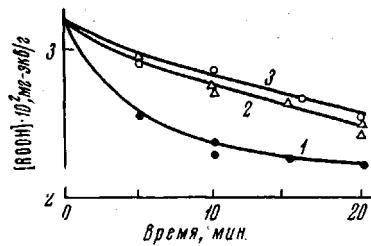


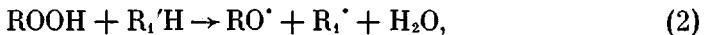
Рис. 2. Зависимость  $w$  ГП ПОПГ от количества вводимой фенилбутилмочевины:  
1 — 0,2, 2 — 0,7, 3 — 1%

В присутствии добавок порядок реакции распада ГП стал вторым;  $E$  повысилась до 13–14 ккал/моль (табл. 2).

ГП, образующиеся в реакциях окисления, являются основным промежуточным продуктом, обусловливающим вырожденное разветвление цепей. Образование радикалов может происходить за счет мономолекулярного распада ГП [4]



или при взаимодействии ГП и исходного полимера [5]



а при больших концентрациях ГП возможна реакция между двумя молекулами ГП [6]



$E$  разрыва кислород-кислородной связи в перекисных соединениях колеблется в пределах 30–40 ккал/моль; для простейшего перекисного со-

Таблица 2

Кинетические параметры реакции распада ГП ПОПГ в присутствии уретанов и мочевин

Добавка	$E$ , ккал/моль	$k_{100^\circ}$ , л/моль·сек	$-\Delta S$ , э. эд
Дифенилмочевина	13±1	0,0192	34,8
Фенилбутилмочевина	12±1	0,0192	37,6
Дибутилмочевина	12±1	0,0241	32,5
Фенилметилуретан	14±1	0,0441	30,3
Толуилендииметилуретан	13±1	0,0199	34,8
Дифенилоксидиметилуретан	14±1	0,0166	32,4
Дифенилметандиметилуретан	13±1	0,0403	33,4
Гексаметилдиуретан	13±1	0,011	35,9
N,N'-дифенилдиуретан этиленгликоля	13±1	0,131	22,9

единения НООН она составляет 48 ккал/моль. Для полимерной ГП, образующейся при окислении полипропилена, эта величина равняется 26 ккал/моль [3].

Наличие в ПОПГ простой эфирной связи в  $\alpha$ -положении к третичному углероду, у которого образуется ГП, должно еще более понизить прочность О—O-связи.

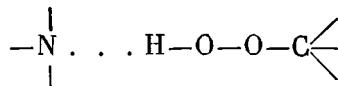
Действительно, олигомеры окси пропилена легко подвергаются термоокислительной деструкции при сравнительно низких температурах и даже при хранении [7].

В наших опытах  $E$  распада ГП ПОПГ составила всего 8—9 ккал/моль. Такое значение  $E$  свидетельствует о том, что реакция, видимо, бимолекулярна, и распад ГП происходит при взаимодействии ГП с подвижным атомом водорода при третичном углеродном атоме ПОПГ по типу реакции (2).

Первый порядок по ГП обусловлен избыточным количеством полимера по отношению к ГП, т. е. это псевдопервый порядок. Повышение порядка реакции при введении мочевины или уретана указывает на изменение механизма реакции распада ГП.

Видимо, уретаны и мочевины принимают активное участие в реакции распада ГП ПОПГ.

В ряде работ отмечено, что ГП способны образовывать водородные связи с кислотами [8] и аминами [9]. Причем в последнем случае были выделены и с помощью ИК-спектроскопии идентифицированы продукты взаимодействия ряда аминов с кумилгидроперекисью. Авторы установили, что первичные амины образуют с ГП соединения за счет водородной связи



Были выделены устойчивые соединения кумилгидроперекиси с некоторыми первичными аминами, и установлено, что вторичные и третичные, а также первичные ароматические амины с заместителями в ядре не способны к образованию продуктов конденсации, хотя водородные связи такого типа образуют. Высокая активность как стабилизатора N,N'-замещенного уретана, в котором азот сильно экранирован бензольными ядрами, свидетельствует о том, что для уретанов и мочевин вероятно образование водородной связи через карбонильный кислород.

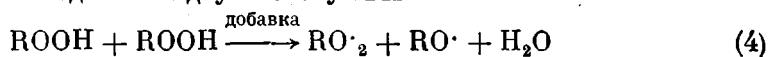
Способность к образованию комплексов за счет водородной связи была подтверждена нами криоскопическим методом для фенилуретана и кумилгидроперекиси. Кроме этого, вероятность образования водородной связи уретан — гидроперекись подтверждается следующим экспериментом. Была измерена скорость разложения ГП в присутствии уретана в одних и тех же условиях для перекиси бензоила и ГП ПОПГ. В первом случае водородные связи не могут быть образованы. Из рис. 3 видно, что  $w$  перекиси бензоила не зависит от добавки. Во втором случае (рис. 1) водородные связи могут быть образованы и очевидна зависимость скорости распада ГП от вводимой добавки.

Повышение  $E$  начального периода реакции распада ГП на 5—6 ккал/моль при росте  $w$  также указывает на изменение механизма реакции и участие уретанов и мочевин во взаимодействии с ГП.

При анализе зависимости  $w$  ГП от количества вводимой добавки было установлено, что она определяется отношением [добавка]/[ROOH] и проходит через максимум при величине этого отношения 1:2 (рис. 4).

Подобное явление можно объяснить только двойственной ролью уретанов и мочевин в реакции распада ГП. Пока уретана или мочевины мало, их молекулы выступают преимущественно в роли катализаторов распада ГП, образуя за счет водородных связей комплекс,

## облегчающий взаимодействие двух молекул ГП



Образовавшиеся радикалы находятся рядом и могут легко рекомбинировать с образованием устойчивых продуктов или стабилизироваться через образование комплекса по ранее предлагаемой схеме [10]. Образование стабильных продуктов подтверждается тем, что при добавке уретана к полизифиру сильно понижается скорость поглощения последним кислорода, причем наиболее эффективен уретан с замещенным на бензольное кольцо водородом у атома азота.

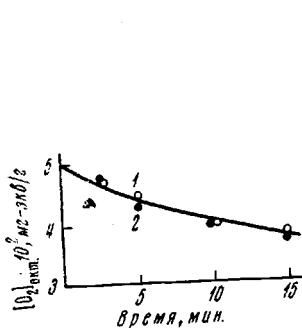


Рис. 3. Изменение концентрации активного кислорода при распаде перекиси бензоила в хлорбензоле при 100° без добавки (1) и с добавкой уретана (2)

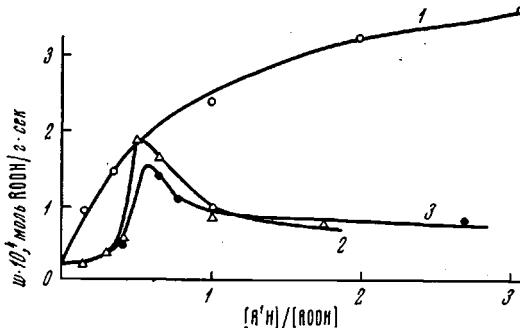
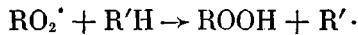


Рис. 4. Зависимость  $w$  ГП ПОПГ при 100° от мольного отношения [дополнение] ( $\text{R}'\text{H}$ ) / [ROOH]:  
1 —  $\text{N},\text{N}'$ -замещенный диуретан, 2 — дифенилметан-диуретан, 3 — фенилбутилмочевина

При отношении [дополнение] / [ROOH] = 1 : 2 скорость реакции (4) достигает максимума, а при дальнейшем повышении концентрации уретана или мочевины начинает преобладать реакция регенерации ГП



за счет подвижного атома водорода уретана или мочевины.

Таким образом, определяемая нами  $w$  ГП складывается из двух взаимопротивоположных реакций. Участие подвижного водорода в восстановлении перекиси подтверждается тем, что уретан, не содержащий подвижного водорода ( $\text{N},\text{N}'$ -дифенилдиуретан этиленгликоля), не дает никакого максимума на кривой зависимости от концентрации добавки, и  $w$  ГП с ростом его концентрации сначала растет, а затем остается постоянной (рис. 4).

Константа скорости распада ГП в присутствии этого уретана на порядок выше, чем для незамещенных уретанов и мочевин. Характерно, что для фенилметилуретана не было отмечено зависимости  $w$  ГП от концентрации уретана. На этом основании можно предположить, что именно присутствие рядом двух уретановых групп обеспечивает образование комплекса, наиболее удобного для взаимодействия двух молекул ГП. А так как  $E$  распада ГП в присутствии фенилметилуретана лежит в тех же пределах, что и для других исследуемых уретанов, то, по-видимому, лимитирующей стадией является стадия образования комплекса за счет водородной связи между водородом ГП и азотом или карбонилом уретана или мочевины.

Таким образом, уретановые и мочевинные группы в полизифируретанах стабилизируют уретановую часть макромолекул от окисления за счет разрушения ГП с образованием преимущественно стабильных соединений и за счет восстановления образующихся при распаде ГП активных радикалов.

## Выходы

1. Исследована реакция распада гидроперекиси (ГП) в полиоксипропиленгликоле и влияние на нее уретанов и мочевины.
2. Установлено, что уретаны и мочевины взаимодействуют с ГП одновременно, ускоряя распад ГП и восстанавливая образующиеся при ее распаде радикалы.
3. Предложено объяснение стабилизирующего действия уретановых и мочевинных групп при окислении полизифиуретанов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
18 VIII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Г. Тараканов, П. А. Окунев, Высокомолек. соед., А10, 173, 1968.
2. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева, Л. В. Невский, Пласт. массы, 1970, № 6, 36.
3. В. С. Пудов, Б. М. Нейман, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
4. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 26, 417, 1957.
5. J. R. Thomas, O. L. Hargle, J. Phys. Chem., 63, 1027, 1959.
6. Н. М. Эмануэль, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аUTOокисления, изд-во «Химия», 1969, стр. 319.
7. П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Сб. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, НИИПМ, 1965, № 6, 16.
8. З. К. Майзус, Л. Г. Привалова, Н. М. Эмануэль, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аUTOокисления, изд-во «Химия», 1969, стр. 334.
9. Е. Д. Вилянская, К. И. Иванов, А. В. Каракин, там же, стр. 261.
10. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева, Высокомолек. соед., А13, 565, 1971.

---

## INTERACTION OF POLYOXYPROPYLENE GLYCOL HYDROPEROXIDES WITH URETHANES AND UREAS

O. G. Tarakanov, L. N. Kondrat'eva

### Summary

The decomposition of polyoxypropylene glycol (POPG) hydroperoxides in the presence of urethanes and ureas of different structure has been studied. The activation energy of the initial stage of the decomposition reaction of POPG hydroperoxides varies from 8—9 to 12—14 Kcal/mole for initial POPG and POPG with additions, respectively. Addition of urethane or urea to POPG changes the reaction order of hydroperoxide decomposition from first to second. The change in the activation energy, kinetic order and also in the entropy of the reaction points to a change in the reaction mechanism. The nature of the dependence of the hydroperoxides decomposition on the ratio ROOH: addition is an indication of the dual role of urethane and urea in the reaction. A mechanism of the interaction of urethane and urea with POPG hydroperoxide is suggested.

---