

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.4:536.4:541.64

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ
И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭФИРУРЕТАНА**

С. А. Степанян, Л. В. Козлов

Полиэфиуретаны (ПЭУ) благодаря своим ценным механическим свойствам и атмосферостойкости приобретают все большее значение в производстве резин, волокон, пленок [1]. Однако, несмотря на их значимость, проводится недостаточно исследований, относящихся к изучению химических процессов, протекающих при повышенных температурах [2—4]. Знание этих процессов позволило бы не только выяснить причины их недостаточной термической стабильности, но и подобрать необходимые стабилизаторы для повышения их термостойкости.

Как известно, для изучения термостойкости полимеров широко применяется метод дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА) и термомеханических кривых. Однако эти методы дают небольшую информацию о химических процессах, протекающих при тепловом воздействии на высокомолекулярное соединение. В связи с этим для изучения термической и термоокислительной деструкции * спиртого ПЭУ был применен также метод ИК-спектроскопии, который наиболее полно отражает химические превращения, протекающие при деструкции полимеров.

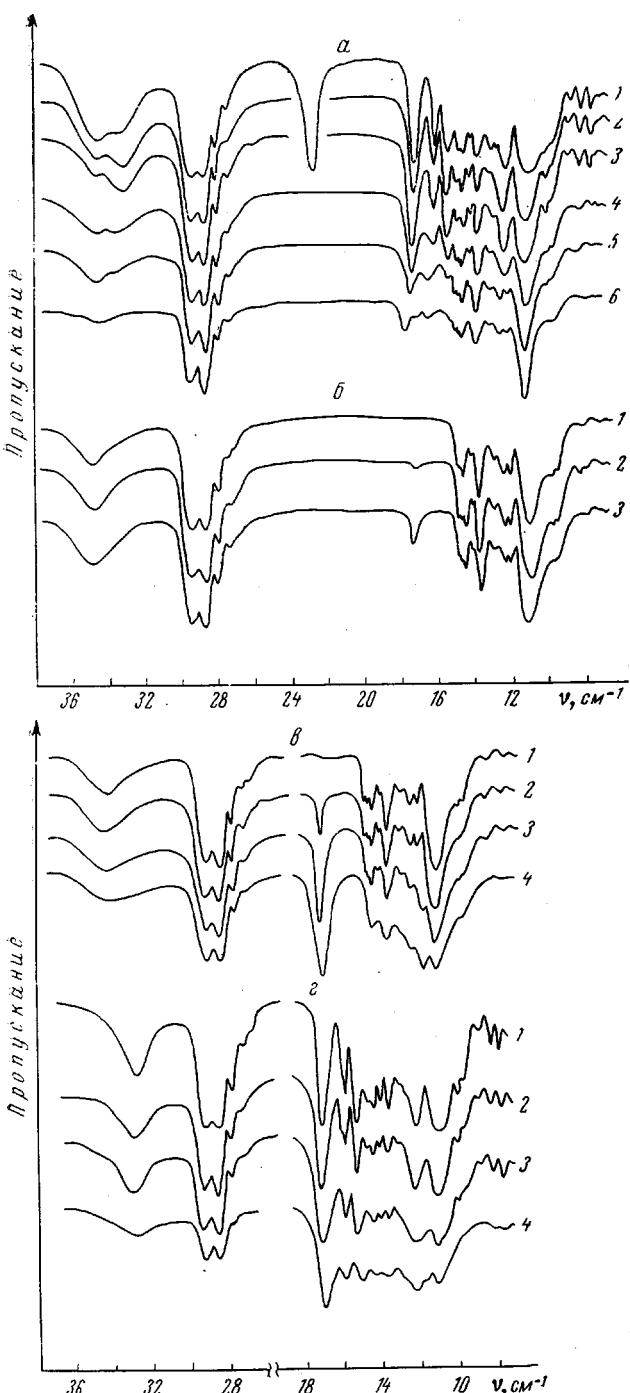
В качестве объекта исследования был взят спиртый ПЭУ, полученный на основе сополимера окси пропилена и тетрагидрофурана (ПФ — ОП) и толуилендиизоцианата.

Для сравнения проводили термоокислительную и термическую деструкцию исходного полиэфира ПФ — ОП в интервале 20—300°.

Термоокислительную деструкцию ПЭУ и ПФ — ОП исследовали при помощи методов ДТА, ТГА и по термомеханическим кривым. Кривые ДТА и ТГА получены на дериватографе в воздушной среде, скорость подъема температуры 6 град/мин; термомеханические кривые снимали на приборе Цейтлина [5].

Для снятия ИК-спектров в случае термоокислительной деструкции на пластину из NaCl наносили слой свежеприготовленного неотверженного ПЭУ-олигомера, который затем отверждали при 80° непосредственно на пластинке. Полученную пленку прогревали при различных температурах и снимали спектры. Термическую деструкцию проводили на образце, приготовленном таким же образом, за исключением того, что полимер зажигали между двумя пластинами для ограничения доступа кислорода воздуха. ИК-спектры были сняты на спектрофотометре UR-10.

* Термины термоокислительная и термическая деструкция до некоторой степени условны, так как эксперимент проводился без строгого соблюдения соответствующих условий.



Изменение спектра спицового полиэфиуретана (*α*, *γ*) и ПФ—ОП (*β*, *γ*) в процессе термо- (*α*, *β*) и термоокислительной деструкции (*γ*, *γ*)

Температура, °С: *α*: 1 — 0; 2 — 80; 3 — 200; 4 — 220; 5 — 230; 6 — 260; *β*: 1 — 80; 2 — 260; 3 — 30; *γ*: 1 — 0; 2 — 120; 3 — 150; 4 — 200; *γ*: 1 — 80; 2 — 140; 3 — 180; 4 — 200.

Время выдержки, часы: *α*: 1 — 0; 2 — 60; 3 — 12; 4, 5 — 18; 6 — 14; *β*: 1 — 10; 2 — 12; 3 — 6; *γ*: 1 — 0; 2 — 4 — 6; 3 — 1 — 3 — 6; 4 — 12

Как показали данные ДТА и ТГА, ПЭУ начинает разлагаться уже при 200° (потери веса $\sim 5\%$) и полностью разрушается при 500° , в то время как ПФ — ОП деструктируется только при 300° . Из термомеханических кривых ПЭУ яствует, что потери механических свойств происходят при температуре порядка 200° и зависят от степени спшивки. Так например, образцы со степенью спшивки 0,5 имеют температуру течения 180° . К сожалению, на основании этих данных нельзя сделать определенных выводов о реакциях, происходящих в ПЭУ при термическом воздействии, поэтому нами исследованы их ИК-спектры. Интерпретация спектра ПЭУ и ПФ — ОП взята из работы [6], а также из [7, 8].

Как видно из рисунка, *a*, в условиях термической деструкции при 230° в спектре ПЭУ наблюдаются заметные изменения: убывают и почти целиком исчезают полосы $1730, 1550, 1600, 890, 830, 775, 1250 \text{ см}^{-1}$, а также полосы в области $1500—1400$ и 3300 см^{-1} . Полосы 1730 и 1550 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ и деформационным NH уретановой группы [8], полосы $1600, 890, 830$ и 775 см^{-1} связаны с колебаниями бензольного кольца. Полосы в области $1500—1400$ и 1250 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $-\text{CH}_2$ -групп в звеньях $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ и $-\text{CH}_2-\text{CO}-$, а в области 3300 см^{-1} — валентным NH -колебаниям. Эти изменения являются результатом разрыва уретановой связи, вследствие чего происходит разрушение спшивок, что хорошо согласуется с данными других исследователей [9], указывающих на термический разрыв группы $-\text{HCO}-$ при $\sim 200^\circ$. Следует отметить, что при этом полиэфирное звено не разлагается, как это видно из сравнения кривой 5 на рисунке, *a*, на которой изображен спектр ПЭУ при 230° , с кривой 1 на рисунке, *b*, соответствующей спектру исходного ПФ — ОП. При термической деструкции ПФ — ОП (рисунок, *b*) заметные изменения начинают проявляться при 300° . До 300° спектр ПФ — ОП практически не меняется, лишь появляется небольшая карбонильная полоса 1730 см^{-1} .

При термоокислительной деструкции спектр ПФ — ОП (рисунок, *c*) изменяется уже при 120° : появляется карбонильная полоса 1730 см^{-1} , которая по мере повышения температуры быстро увеличивается, при этом наблюдается размытие полос деформационных колебаний групп $-\text{CH}_2-$ в области $1500—1200 \text{ см}^{-1}$. Изменение полосы валентных колебаний ($-\text{CH}_2-$) 2800 см^{-1} свидетельствует о том, что окисление ПФ — ОП происходит за счет метиленовых групп, связанных с кислородом эфирной группы. Эта полоса убывает значительно быстрее, чем полоса 2940 см^{-1} , соответствующая колебаниям групп $-\text{CH}_2-$ в звеньях $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$, т. е. связанных с углеродом, а не с эфирным кислородом, что является, как и следовало ожидать, проявлением легкой окисляемости метиленовых групп, связанных непосредственно с эфирным кислородом.

В случае окислительной деструкции ПЭУ, по-видимому, одновременно происходит два процесса — разрыв уретановой связи и разложение полиэфирных звеньев. В спектрах (рисунок, *г*) эти процессы выражены в уменьшении интенсивности полос поглощения, связанных с колебаниями ароматических и амидных групп, увеличении полосы 1730 см^{-1} карбонильной группы, изменении контура эфирной полосы при 140° и метиленовых полос в области $1400—1500$ и $2800—3000 \text{ см}^{-1}$ при 180° . В области $1000—1200 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания групп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$) резко убывает полоса 1100 , а также 1000 см^{-1} , происходит раздвоение полосы 1250 см^{-1} , связанной с деформационными колебаниями CH_2 в $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ -группировке [6], что, вероятно, свидетельствует о том, что с повышением температуры происходит окисление не только групп CH_2 при эфирном кислороде, но и примыкающих к углероду.

Следовательно, термостойкость ПЭУ в инертной среде определяется устойчивостью уретановой связи, а в кислородной среде зависит как от устойчивости уретановой связи, так и способности к окислению ПФ — ОП, которая повышается с увеличением температуры.

Выводы

Показано, что полиэфируретан на основе сополимера окиси пропилена и тетрагидроурана обладает термостойкостью до 200°. Методом ИК-спектроскопии показано, что одной из основных реакций деструкции, приводящей к потере механических и других свойств полиэфируретана, является разрыв уретановой связи. При нагревании полиэфируретана в окислительной среде деструкция происходит с разрывом уретановой связи и одновременным разрушением самого полиэфира.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
28 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
2. Б. Ки, Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966.
3. П. А. Окулев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А10, 173, 1968.
4. В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А10, 599, 1968.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, М. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
6. K. Imada et al., J. Chem. Phys., 42, 1965, 2807.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. К. Накаписи, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
9. R. T. Conley, J. E. Biegel, J. Appl. Polymer Sci., 7, 103, 1963.

УДК 541.64:546.18

АЛКОГОЛИЗ АМИДОВ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА ПОЛИАЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ

Л. М. Колесова, Э. Е. Ницантьев, В. П. Зубов

Одним из наиболее эффективных и удобных методов фосфорилирования спиртов и полиолов является алкоголиз амидов кислот трехвалентного фосфора [1]. Таким способом можно получать разнообразные эфиры кислот трехвалентного фосфора с хорошим выходом, причем в качестве побочных продуктов образуются амины, легко удаляемые из реакционной смеси. Синтезированные средние фосфиты и фосфиниты обладают большей реакционной способностью, обусловленной наличием в их молекулах координационно-ненасыщенных атомов фосфора. Это позволяет просто осуществлять переход к другим соединениям, содержащим различные функциональные группы.

В данной работе реакция алкоголиза амидов изучена на новом полимерном объекте — полиаллиловом спирте (ПАС) [2]. В качестве фосфорилирующих агентов были использованы диэтиламид 1,3-бутиленфосфористой кислоты (БФК), гексаметил- и гексаэтилтриамиды фосфористой кислоты. Все опыты проводили в среде инертного газа. В качестве растворителя использовали диметилформамид.

Наиболее подробно было изучено взаимодействие диэтиламида БФК. Этот амид является очень удобным объектом исследования, так как доступен и не подвергается при хранении диспропорционированию. Показано (табл. 1), что степень фосфорилирования ПАС возрастает с повышением температуры реакции в пределах 148—167°. Оптимальным условиям отвечает реакция в присутствии растворителя при 158—168°, продолжительность реакции не менее 2 час. Без растворителя температура начала реак-