

## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ УРЕТАНОВЫХ ГРУПП НА ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

*О. Г. Тараканов, М. Н. Курганова, Е. К. Анисимова,  
Л. В. Невский*

Полиэфируретаны нашли широкое применение при получении лаков, волокон, синтетической кожи. Все эти материалы имеют сильно развитую поверхность, и в процессе эксплуатации подвергаются воздействию солнечной радиации. В отличие от термической, фотоокислительная деструкция изучена мало. Данная работа посвящена изучению влияния строения уретановых групп на фотоокисление полиэфируретанов на основе полиоксипропиленгликолов.

Полиэфируретаны были синтезированы из полиоксипропиленгликолов (ПОПГ) с  $M = 600, 1000$  и  $3000$ , диизоцианатов ( $\text{OH} : \text{NCO} = 1 : 2$ ) и обработаны абс. метиловым спиртом, чтобы исключить влияние свободных изоцианатных групп. Использовали следующие диизоцианаты: дифенилметан- (ДФМДИ), нафтилен- (НДИ), смесь *m*- и *n*-ксилилен- (КДИ) и гексаметилендиизоцианаты (ГМДИ). Полиэфиры перед синтезом сушили, твердые диизоциананты сублимировали, жидкие — перегоняли. Содержание основного вещества в используемых диизоцианатах не менее 99,5%.

Фотохимическое окисление изучали кислородно-абсорбционным методом [1]. Средняя ошибка эксперимента  $\pm 10\%$ . Образцы облучали нефильтрованным светом лампы ПРК-2.

На рис. 1, *a* представлены кривые поглощения кислорода ПОПГ с  $M = 1000$  и различными полиэфируретанами. Значения относительных скоростей поглощения кислорода приведены в таблице, из которой следует, что скорость окисления полиэфируретанов зависит от природы используемых диизоцианатов. Скорость окисления полиэфируретана из ГМДИ практически не изменилась по сравнению с ПОПГ. Полиэфируретаны на основе ДФМДИ и НДИ окисляются медленнее, чем на основе ПОПГ, и

**Влияние природы и концентрации уретановых групп  
на фотоокисление полиэфируретанов**

Исследуемое вещество	Концен- трация уретано- вых групп, %	Относите- льная скорость поглоще- ния $\text{O}_2^*$
ПОПГ-600		1
-1000		1
-3000		1
Полиуретан на основе ПОПГ-1000 и		
ДФМДИ	16	0,6
НДИ	16	0,4
ГМДИ	16	0,9
КДИ	16	2,1
Полиуретан на основе ДФМДИ и		
ПОПГ-600	26	0,4
ПОПГ-3000	6	1

\* За единицу принимали скорость поглощения кислорода исходными ПОПГ.

скорость поглощения кислорода полиуретаном на основе НДИ, где больше эффект сопряжения, меньше скорости поглощения  $\text{O}_2$  полимером на основе ДФМДИ.

В работе [2] сообщалось о стабилизирующем действии уретановой группы при термоокислении ПОПГ с образованием комплекса между азотом уретановой группы и гидроперекисью. Причем делокализация элект-

ронной пары у атома азота уретановой группы за счет системы сопряжения повышает стабильность полиэфирной части молекул уретанов при окислительной деструкции [3]. Так как фотоокисление ПОПГ также приводит к образованию гидроперекисей, то существование данного комплекса может замедлять поглощение кислорода и при УФ-облучении, что наблюдается в случае полиэфиуретанов на основе ДФМДИ и НДИ.

Полиэфиуретан из КДИ характеризуется наличием подвижного атома водорода в  $\alpha$ -положении к уретановой группе, отрыв которого при погло-

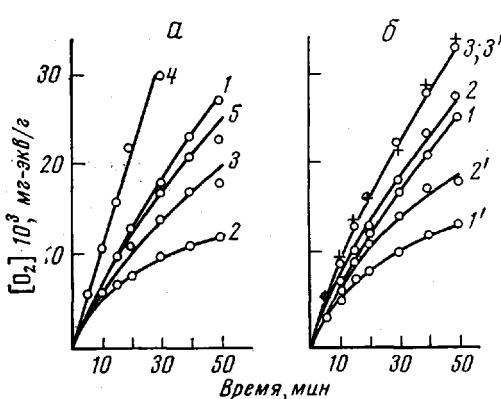


Рис. 1

Рис. 1. Поглощение кислорода:

а: 1 — полиоксипропиленгликолем с  $M = 1000$  и полиэфиуретанами на его основе и динозицианатов; 2 — НДИ, 3 — ДФМДИ, 4 — КДИ, 5 — ГМДИ; б: 1 — ПОПГ-600, 2 — -1000 3 — -3000; 1' — 3' — полиуретаны на основе ДФМДИ и указанных полиэфиров соответственно

Рис. 2. УФ-спектры полиэфиуретанов на основе ДФМДИ ПОПГ-600 (1, 1') и -3000 (2, 2')

1, 2 — необлученные; 1', 2' — облученные в течение 1 часа

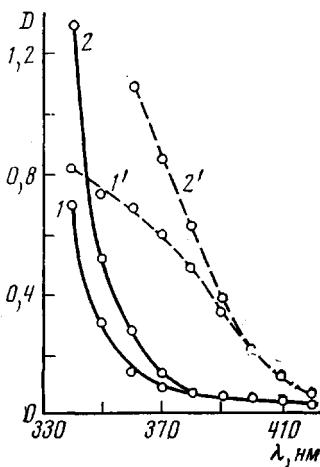


Рис. 2

щении света и последующая атака кислорода могут привести к образованию гидроперекиси [4]. Поэтому скорость поглощения кислорода этим полиэфиуретаном в 2 раза больше, чем ПОПГ.

Данные по поглощению кислорода подтверждаются изменением прочности полиуретановых пленок в процессе УФ-облучения. Прочность пленки полиэфиуретана на основе ДФМДИ через 100 час. уменьшилась на 60%, на основе НДИ — на 30%, а пленки на основе КДИ полностью разрушились уже через 50 час. облучения.

Для изучения влияния концентрации уретановых групп на фотоокисление полиэфиуретанов использовали полиуретаны на основе ДФМДИ и ПОПГ различного молекулярного веса. На рис. 1, б показаны кривые поглощения кислорода полимерами и соответствующими полиэфирами. Концентрация уретановых групп растет с уменьшением молекулярного веса полиэфира; в такой же последовательности убывает скорость поглощения кислорода (см. таблицу). Для ПОПГ-3000 и полиэфиуретана на его основе скорости поглощения кислорода равны, в то время как уретаны на основе ПОПГ-1000 и -600 поглощают кислород медленнее соответствующих полиэфиров, т. е. стабилизирующий эффект уретановой группы проявляется при молекулярном весе полиэфира  $< 3000$  (концентрации уретановых групп  $> 6\%$ ).

При облучении полиэфиуретанов на основе ДФМДИ наблюдается смещение спектров поглощения в длинноволновую область вследствие образования окрашенных продуктов деструкции (рис. 2). Однако сущест-

венного различия в изменении оптической плотности для полизифиуретанов на основе ПОПГ-600 и -3000 нет, хотя скорости поглощения кислорода для них различаются в 2,5 раза. Следовательно, замедление поглощения кислорода происходит не из-за экранирующего действия окрашенных продуктов деструкции, а за счет взаимодействия уретановых групп с гидроперекисями.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
13 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, В. К. Беляков, Пласт. массы, 1966, № 20.
2. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева, Высокомолек. соед., А14, 809, 1972.
3. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева, Высокомолек. соед., А13, 568, 1971.
4. H. C. Beachell, J. L. Chang, J. Polymer Sci., B10, 520, 1972.

УДК 541.64 : 547 (234 + 556)

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИГИДРАЗИНОВ

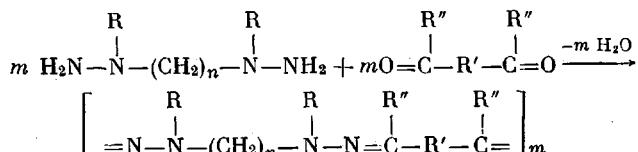
Г. С. Гольдин, С. Н. Цюмо

Впервые конденсацию ароматических дигидразинов с дикетонами изучал Браун [1], однако ему не удалось получить высокомолекулярные соединения, выделены были лишь продукты конденсации одной молекулы дигидразина и двух молекул дикетона. Позднее Коршак с сотр. получил полигидразоны взаимодействием дифенилендигидразина, неалкилированных дигидразинов и дигидразидов дикарбоновых кислот с диальдегидами, дикетонами и бис-(β-дикетонами) [2—7].

Настоящая работа посвящена изучению возможности получения полигидразонов на основе N', N"-диалкилалкилендигидразинов, ставших доступными лишь в последнее время [8]. В наших исследованиях из карбонильных соединений были использованы глиоксаль, диацетил, ацетилацетон и ацетонилацетон.

Поликонденсацию проводили при эквимольном соотношении N', N"-диалкилалкилендигидразинов и диальдегида или дикетонов в растворах воды, спирта и уксусной кислоты. Реакцию проводили при температуре 40—100°. Полимер после частичного удаления растворителя осаждали из раствора петролейным эфиром.

При взаимодействии N', N"-диалкилалкилендигидразинов с глиоксалем и дикетонами были получены полигидразоны



(n = 2, 3; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R' = —, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; R'' = H, CH<sub>3</sub>)

Следует отметить, что при конденсации N', N"-диалкилалкилендигидразинов с дикетонами наряду с полимерными соединениями образуется заметное количество низкомолекулярных соединений. Так, в реакциях дигидразинов с диацетилом и ацетонилацетоном получены циклические дигидразоны — 1, 3, 4, 6-тетраметил-1, 2, 5, 6-тетраазациклооктадиен-2, 4 и 1, 3, 6, 8-тетраметил-1, 2, 7, 8-тетраазациклокадиен-2, 6 соответственно.