

УДК 541(64+14)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ
И СВЕТОСТАБИЛЬНОСТИ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИУРЕТАНОВ**

C. С. Новиков, А. П. Хардин, Н. Г. Гуреев, С. С. Радченко

Установлено, что увеличению химической стойкости полиуретановых пленок способствует введение адамантановых звеньев в состав исходного олигоэфира. Для повышения светостабильности полиуретанов целесообразнее использовать адамантансодержащие дизоцианаты.

Алифатические полиуретаны по стойкости к органическим растворителям и агрессивным средам не отличаются высокими показателями [1, 2]. Использование ароматических соединений для синтеза полиуретанов приводит к некоторому увеличению их химической стойкости, но ограничивает применение в ряде областей вследствие изменения физико-механических свойств полимеров при воздействии света.

Светостабильность полиуретанов удается повысить применением циклоалифатических полидизоцианатов [3, 4], однако при этом понижается их теплостойкость [5, 6]. В то же время известно, что использование производных адамантана позволяет в ряде случаев получать полимеры с высокой стойкостью к действию повышенных температур и химических агрессивных сред [7].

Нами исследовано влияние полициклической структуры адамантана на химическую стойкость и светостабильность полиуретанов, полученных на его основе. Исследование были подвергнуты пленки, полученные при отверждении жидких полиуретановых каучуков, в которые адамантан входил в состав как дизоцианата, так и олигоэфира. В качестве олигоэфиров использовали полидиэтиленгликольадипинат и полизиленгликольадамантilen-1,3-дикарбоксилат с молекулярной массой ~800. Для сравнения свойств были получены пленки на основе алифатического и ароматического дизоцианатов.

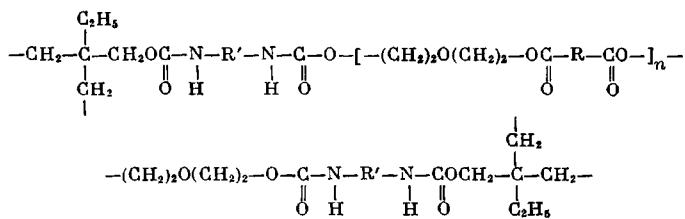
Строение полученных полиуретанов и величины межузловых участков макромолекул M_c представлены в табл. 1. Отверждение жидких уретановых каучуков проводили 1,1,1-триметилопропаном.

Исследование химической стойкости проводили при выдержке образцов полиуретанов при комнатной температуре в течение 3 месяцев в органических растворителях, маслах, воде, растворах кислот и щелочей.

Как показали опыты, под действием воды происходит медленное поверхностное набухание полимеров. После 3 месяцев пребывания их в воде водопоглощение полимеров не превышает 2,0–2,5%. Гидролитическая стойкость при введении адамантана в олигоэфирную компоненту увеличивается в большей степени, чем в случае использования дизоцианата адамантана (образцы 1 и 3, 1 и 4 табл. 1 и рис. 1). Этот эффект еще более заметен при введении адамантана как в состав дизоцианата, так и в состав олигоэфирной компоненты. Набухание подобных полиуретанов не превышало 0,4% (образец 6).

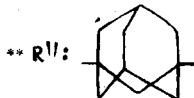
Таблица 1

Химическое строение элементарных звеньев полиуретанов *



Образец, №	R	R'	M_c (вычислено)	Образец, №	R	R'	M_c (вычислено)
1	$-(\text{CH}_2)_4-$	$-(\text{CH}_2)_6-$	1280	4	R''	$-(\text{CH}_2)_6-$	1050
2	$-(\text{CH}_2)_4-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	1230	5	R''	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	1060
3	$-(\text{CH}_2)_4-$	R''^{**}	1420	6	R''	R''^{**}	1170

* Все образцы получены при мольном соотношении NCO : OH = 2 : 1.



Проведенные исследования по набуханию адамантансодержащих сетчатых полиуретанов в ацетоне свидетельствуют о том, что и здесь проявляется влияние адамантана на понижение сродства полимеров к полярным растворителям. При этом, как и при воздействии воды, стойкость к набуханию увеличивается в большей степени при введении адамантана в

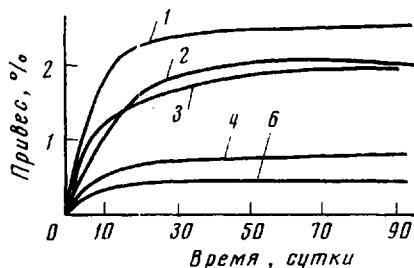


Рис. 1. Водопоглощение сетчатых полиуретанов в зависимости от времени выдерживания их в дистиллированной воде. Здесь и на рис. 2, 3 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

олигоэфирную компоненту. Так, образец 6 (рис. 2, a), содержащий адамантениловые звенья и в полиэфирной и в изоцианатной компонентах, набухает в ацетоне только на 30—36%. Замена адамантен-1,3-диизоцианата гексаметилендиизоцианатом (образец 4, рис. 2, a) увеличивает степень набухания до 58—60%. Набухаемость полимеров на основе полидизтилен-гликольадипината и ароматических (образец 2, рис. 2, a) и адамантениловых (образец 3, рис. 2, a) диизоцианатов примерно одинакова и составляет 84—88%, в то время как у построенного полностью из алифатических компонентов (образец 1, рис. 2, a) она достигает 160%.

В этиловом спирте полиуретаны набухают значительно меньше — до 5—8%, а адамантансодержащие — до 2%. В масле ВН-4 исследованные полиуретаны независимо от их строения не претерпевают изменений.

Стойкость исследуемых полиуретанов к разбавленным растворам соляной и серной кислот и разбавленным растворам щелочей также зависит от природы полиэфирной и диизоцианатной составляющих. При этом наблюдается увеличение химической стойкости сетчатых полиуретанов в

ряду применяемых диизоцианатов: 1,6-гексаметилендиизоцианат <2,4-толуилендиизоцианат <1,3-адамантендиизоцианат (образцы 1—3, рис. 2, б). Однако значительно больший эффект достигается при введении адамантеновых звеньев в состав олигоэфира. Так, степень набухания полиуретановых пленок, полученных на основе полидиэтиленгликольадамантендикарбоксилата (образец 4, рис. 2, б) в 5%-ных водных растворах H_2SO_4 и $NaOH$ не превышает 3% и не изменяется в течение 3 месяцев,

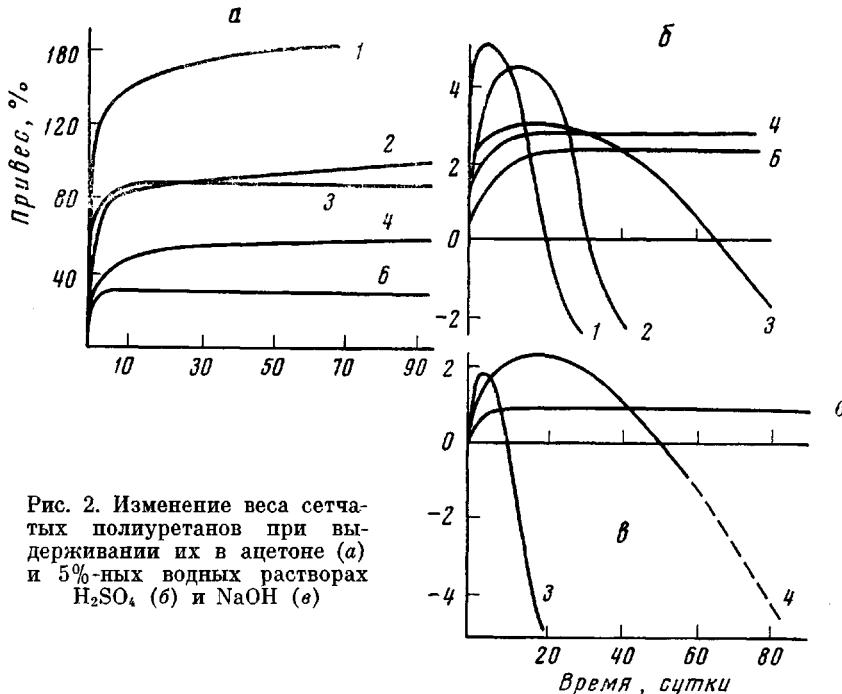


Рис. 2. Изменение веса сетчатых полиуретанов при выдерживании их в ацетоне (а) и 5%-ных водных растворах H_2SO_4 (б) и $NaOH$ (в)

в то время как полиуретаны алифатических и ароматических диизоцианатов и алифатических олигоэфиров в указанных средах полностью разлагаются через 20—25 дней. Гидролитическая стойкость еще более повышается при использовании адамантансодержащих олигоэфиров и диизоцианатов одновременно (образец 6, рис. 2, б, в).

Были проведены также сравнительные испытания резин на основе серийных уретановых каучуков и литьевых адамантансодержащих полиуретанов. В качестве серийных каучуков использовали сажевые вулканизаты СКУ-8ПГ и СКУ-8ПФ; в качестве литьевых — образец 3, в котором адамантильный радикал входил в состав диизоцианата.

Данные табл. 2 показывают, что по гидролитической стойкости и стойкости к смеси бензин — бензол адамантансодержащие полиуретаны превосходят серийные полиуретановые вулканизаты.

Увеличение гидролитической стойкости полимеров наблюдалось и ранее на примере адамантановых сложных полиэфиров [8]. По-видимому, основной причиной этого являются стерические затруднения, создаваемые адамантильным радикалом, находящимся у сложноэфирной группировки, при атаке нуклеофильного реагента на карбонильный углерод полиэфира. Определенный вклад в упрочнение C—O—C-связи макромолекулы полиэфира может вносить электроположительный индуктивный эффект адамантильного радикала.

Стойкость полиуретанов к воздействию УФ-света изучали по кинетике газовыделения и скорости поглощения кислорода образцами полиуретанов различного состава, а также по изменению деформационно-прочностных показателей пленок при облучении их УФ-светом.

Экспериментальные данные (рис. 3, а) свидетельствуют о том, что начальная скорость газовыделения образцов полиуретанов при разложении их под действием УФ-света в случае использования 1,3-адамантилендиизоцианата (образец 6) примерно в 2 раза меньше, чем при использовании 2,4-толуилендиизоцианата (образец 5) и в 1,5 раза меньше, чем у полиуретанов на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата (образец 4).

Подтверждением стабилизирующего влияния адамантиленового радикала, введенного в полиуретаны в составе диизоцианата, являются данные

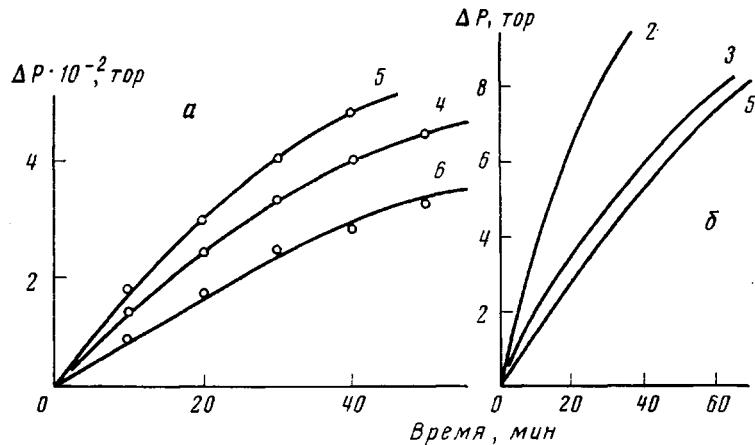


Рис. 3. Зависимость величины газовыделения (а) и скорости поглощения кислорода (б) полиуретанами от времени облучения их ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 (а) и ксеноновой лампой ДРШ-1000 (б)

по поглощению кислорода при облучении образцов полимеров ртутно-кварцевой лампой ПРК-2. Из рис. 3, б видно, что полиуретаны на основе 2,4-толуилендиизоцианата (образец 2) менее светостойки, чем полимеры на основе 1,3-адамантилендиизоцианата (образец 3). Увеличение светостойкости полиуретанов в меньшей степени наблюдается при использовании адамантансодержащих олигоэфиров (образец 3 и 5, рис. 3, б).

Более наглядно влияние изоцианатной составляющей на светостойкость полимеров показано на примере изменения физико-механических свойств полиуретановых пленок при облучении их УФ-светом.

Из данных табл. 3 отчетливо видно стабилизирующее действие адамантиленового радикала, введенного в полимер с изоцианатной компонентой, что выражается в понижении прочности пленок при облучении всего лишь на 33,8% против 71,5% у пленок на основе 2,4-толуилендиизоцианата. Введение же адамантана в полимер с полиэфирной компонентой незначительно отражается на изменении деформационно-прочностных свойств по сравнению с промышленными образцами (полимеры 1 и 3, табл. 3). Аналогичные результаты получены при облучении линейных полиуретанов, синтезированных на основе полиоксипропиленгликоля (образцы 4 и 5, табл. 3). В этом случае потеря прочности полиуретановых пленок на основе 1,3-адамантилендиизоцианата после облучения в 2,2 раза меньше, чем образцов полимеров, полученных на основе 4,4-дифенилметандиизоцианата.

В работах [5, 9] показано, что деструкция полиуретанов под действием УФ-света происходит по связи $\text{C}-\text{N}$.

Можно предположить, что положительный индуктивный эффект адамантиленового радикала приводит к упрочнению этой связи, подтверждением чему служит то, что стабилизирующее влияние адамантиленового радикала наблюдается в том случае, когда он входит в состав диизоцианата,

Таблица 2

**Сравнительные данные испытаний гидролитической стойкости
резин на основе полиуретанов**

Показатели	Полиуретановые композиции		
	СКУ-8ПГ	СКУ-8ПФ	литьевая из образца 3
Коэффициент старения в воде при 100° за 24 часа:			
по сопротивлению разрыву по относительному удлинению	0,75 1,92	0,66 0,77	0,48 1,26
Набухание в воде при 100° за 24 часа, вес. %	10,09	18,47	4,18
Набухание в смеси 75% бензина и 25% бензола за 24 часа, вес. %	18,17	25,49	6,59

Таблица 3

Изменение деформационно-прочностных свойств полиуретановых пленок при облучении их УФ-светом

Полимер, № *	Исходные вещества		$\eta_{\text{пп}}, \text{dl/g}$	До облучения		После облучения		Потеря прочности, %
	полиэфир	дизоцианат		предел прочности, кг/см²	относительное удлинение, %	предел прочности, кг/см²	относительное удлинение, %	
1	Полиэтиленгликольдицинат	2,4-Толуилидендиизоцианат	—	468	520	134	300	71,5
2	То же	1,3-Адамантенилendiизоцианат	—	450	550	298	390	33,8
3	Полиэтиленгликольадамантенил-1,3-дикарбоксилат	2,4-Толуилидендиизоцианат	—	680	140	206	90	68,6
4	Полиоксипропиленгликоль	4,4-Дифенилметандиизоцианат	0,86	556	416	142	—	75
5	То же	1,3-Адамантенилendiизоцианат	0,38	489	282	324	187	34

* Полиуретаны 1 — 3 — спиртовые, отвердитель 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан; облучение лампой ДРШ-1000, 20 час. Полиуретаны 4 и 5 — линейные, удлинитель форполимеров — гидразингидрат, облучение лампой ПРК-2 100 час.

т. е. расположен рядом с уретановой группой полиуретана и не обнаруживается в случае присутствия его в олигоэфире.

Известно также, что ароматические полиуретаны при воздействии света желтеют вследствие изменений ароматического ядра, приводящих к образованию элементов хиноидной структуры [9]. Адамантениловый же радикал не подвержен подобным изменениям. Этим, по-видимому, можно объяснить относительную устойчивость адамантансодержащих полиуретанов к УФ-свету.

Исходные вещества. 1,3-Адамантенилendiизоцианат получали по методике [10]; перед использованием его перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 115–117°/2 тор (лит. данные т. кип. 115–117°/2 тор).

1,6-Гексаметилендиизоцианат перед использованием перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 135–137°/15 тор (т. кип. 140–142°/21 тор [11]).

2,4-Толуилидендиизоцианат реактивный, квалификации ч. Перед использованием его перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 114°/8 тор (т. кип. 120°/10 тор [11]).

4,4'-Дифенилметандиизоцианат перед использованием перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 187–189°/3 тор, т. пл. 37–38° (т. пл. 37° [11]).

Полиэтиленгликольдицинат линейного строения сушили в вакууме, затем в среде инертного газа при 120° в течение 2–3 час. Основные характеристики: ОН-

групп 4,32%; COOH-групп 0,03%; воды 0,02–0,03%; pH 6,3–6,8; $\eta_{25}^{\circ}=290$ спуз; мол. масса 800.

Полиоксипропиленгликоль использовали торговой марки «Плюракол-Р-1010»; OH-группы 3,2%; мол. масса 1010; иодное число 0,47; кислотное число 0,2 мг КОН/г, pH 6,6; $\eta_{25}^{\circ}=135$ спуз, воды 0,05%. Перед использованием гликоль подвергали дегазации и сушке при 120° и вакуумировали при 3 тор в течение 2 час.

Полидизтиленгликольадамантilen-1,3-дикарбоксилат получали по методике [12]. Перед использованием его подвергали дегазации и сушке при 3 тор/100° в течение 2–3 час; содержание OH-групп 4,25%, мол. масса 800, COOH-групп 0,1%; воды 0,05%, $\eta_{50}^{\circ}=132,4$ спуз.

Сетчатые полиуретаны получали взаимодействием жидких уретановых каучуков с эквимольным по отношению к изоцианатным группам количеством 1,1,1-три-метилолпропана. Реагенты нагревали при перемешивании до 80°, затем дегазировали при 2–3 тор. Вакуум заполняли сухим инертным газом, и реакционную массу заливали в предварительно нагретые до 80° металлические щелевые формы, стенки которых были предварительно покрыты полиизобутиленом. Отверждение полимерных пленок проводили в вакууме при 80° в течение 60–70 час.

Деформационно-прочностные свойства полимеров определяли на разрывной машине МРС-250 при скорости деформации 0,146 мм/сек. Образцы для испытания на растяжение имели форму двухсторонней лопатки с шириной рабочей части 6,5±0,1 мм.

Скорость газовыделения и кинетику поглощения кислорода при облучении полиуретановых пленок УФ-светом изучали по методике [5].

Институт органической химии
им. И. Д. Зелинского АН СССР
Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию
6 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. K. C. Frisch, S. L. Regen, L. D. Ruma, Advances Uretane Science and Technology, v. 1, Stanford, 1971, p. 49.
2. Пат. США 3620905, 1971.
3. Англ. пат., 1231649, 1971.
4. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1965, № 5, 12; 1965, № 6, 11.
5. Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, В. К. Беляев, Пласт. массы, 1965, № 7, 43; 1966, № 10, 20.
6. А. А. Благонравова, Хим. наука и пром-сть, 4, 339, 1959.
7. Англ. пат 1194481, 1970; РЖХим, 1971, 4c342I.
8. С. С. Радченко, Диссертация, 1972.
9. Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1966, № 9, 45.
10. Н. Г. Гуреев, С. С. Радченко, Функциональные органические соединения и полимеры, Труды Волгоградского политехн. ин-та, Волгоград, 1972, стр. 7.
11. Справочник химика, т. II, «Химия», 1971.
12. А. П. Хардин, Н. Г. Гуреев, Функциональные органические соединения и полимеры, Труды Волгоградского политехн. ин-та, Волгоград, 1972, стр. 49.