

ем образца повышает разность электронных плотностей упорядоченных и слабо упорядоченных областей и позволяет обнаружить наличие большепериодной структуры в вискозном волокне.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
30 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. Туйчиев, Д. Рашидов, Н. Султанов, Высокомолек. соед., Б16, 626, 1974.
2. А. М. Кузнецова, А. М. Мухаммадиева, Б. Н. Нарзуллаев, С. Низамидинов, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Высокомолек. соед., Б17, 201, 1975.
3. W. Ruland, J. Polymer Sci., C28, 143, 1969.
4. И. П. Добровольская, Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, М. В. Шаблыгин, Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., Б14, 723, 1972.
5. В. И. Полтавец, Город Балаково, Приволжское книжное изд-во, 1974, стр. 71.
6. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, В. Н. Кузьмин, А. С. Семенова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., А17, 2080, 1975.
7. А. Гилье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961.
8. H. Rothe, Kolloid-Z., 151, 155, 1957.
9. Х. Акимбеков, А. М. Кузнецова, А. М. Мухаммадиева, С. Низамидинов, А. А. Ястребинский, Сб. Прочность и разрушение твердых тел, вып. 1, Душанбе, 1975, стр. 59.

УДК 541(64+127)

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ НА КИНЕТИКУ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Беляков В. К., Тараков А. В., Кособуцкий В. А.,
Палюткин Г. М., Невский Л. В., Тараканов О. Г.

Несмотря на большое число работ по термической деструкции полиуретанов, в настоящее время практически нет данных об относительной устойчивости полиуретанов различного химического строения. Вместе с тем такие сведения являются чрезвычайно необходимыми как при решении прикладных вопросов (например, при выборе полимера применительно к реальным условиям эксплуатации), так и для разработки теоретических представлений о влиянии химического строения полиуретанов на их термостойкость.

В связи с этим мы сочли необходимым исследовать влияние химической природы диизоцианата и диола на термическую и термоокислительную устойчивость полиуретанов.

Для этого нами синтезирован и исследован ряд полиуретанов из толуилидендиизоцианата, гексаметилендиизоцианата, *n*-ксилилендиизоцианата, *n*-фенилендиизоцианата, 4,4'-дифенилоксиддиизоцианата, 4,4'-дифенилметандиизоцианата, 4,4'-дифенилсульфондиизоцианата, 4,4'-бензофенондиизоцианата, 4,4'-дифенилсульфиддиизоцианата и этиленгликоля, диэтиленгликоля, 1,4-бутандиола, полиоксиэтиленгликоля, полиоксипропиленгликоля и сложного полизифира.

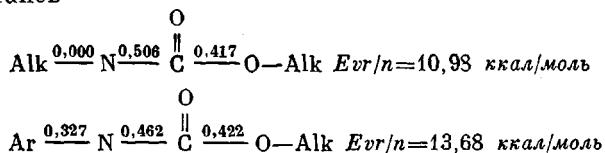
Кинетику термической и термоокислительной деструкции изучали термоволютометрическим и термогравиметрическим методами в изотермических условиях. Спектры ЯМР получали на ЯМР-спектрометре РС-60 при 70° и 5%-ной концентрации в DMAA.

Квантовохимические расчеты модельных уретанов проводили методом Париезера — Парра — Понса (подробности в работе [1]).

Из рисунка, *a*—*c*, на котором представлены исследования кинетики термической деструкции в вакууме полиуретанов различного строения,

видно, что кинетические кривые для полиуретанов на основе всех диизоцианатов, кроме гексаметилен- и *n*-ксилилендиизоцианатов, имеют автокаталитический характер. Этот факт находится в соответствии с обнаруженным нами ранее каталитическим влиянием парамагнитных центров, образующихся в результате развития полисопряженной системы при деструкции полиуретанов [2].

Из рисунка, *a* видно, что термическая устойчивость полиуретанов в зависимости от строения диизоцианата убывает в ряду: *n*-фенилен->*n*-ксилилен->гексаметилендиизоцианат. Следовательно, если рассматривать только первичные акты распада, то можно считать, что замена алифатического диизоцианата ароматическим приводит к повышению термостойкости полиуретана. Для того чтобы понять этот факт, обратимся к полученным из квантовохимических расчетов молекулярным диаграммам двух модельных уретанов

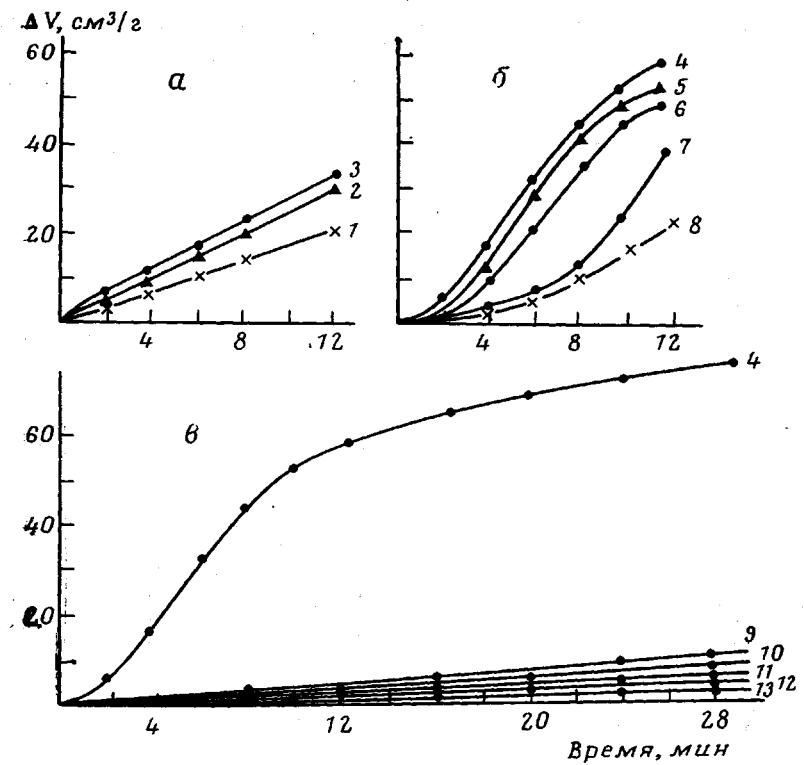


Анализ молекулярных диаграмм позволяет сделать вывод, что N-фенилирование изоцианатного компонента в молекуле полиуретана сопровождается выравниванием π-электронных порядков связей в уретановой группе. При этом хорошо заметно увеличение энергии резонанса системы, отнесенное к числу π-электронов (*Evr/n*). Естественно, что возрастание энергетической выгодности молекулы, а также увеличение плотности π-электронного облака на ее слабых связях должно привести к повышению термостойкости полимера из-за увеличения прочности связей и жесткости макроцелей. Нетрудно понять, что полимер из *n*-ксилилендиизоцианата по термостойкости должен занимать промежуточное положение между полимерами из *n*-фенилен- и гексаметилендиизоцианатов.

Однако следует еще раз подчеркнуть, что полученный вывод справедлив только по отношению к первичным актам распада. Как только условия эксперимента позволяют реализовать заметное накопление парамагнитных центров, связанных с развитием полисопряженной системы, течение процесса должно определяться уже их каталитической активностью [2]. В этом случае высокая ароматичность полимера будет способствовать его распаду. Поэтому неудивительно, что большинство полиуретанов из ароматических диизоцианатов, несмотря на низкие начальные скорости их термического разложения, имеют более высокие максимальные скорости деструкции, чем полиуретан из гексаметилендиизоцианата (рисунок, *b*). Естественно ожидать, что в большинстве случаев суммарная скорость деструкционных процессов в полиуретанах из ароматических диизоцианатов также будет больше, чем в полиуретанах из алифатических диизоцианатов.

Рассмотрим, каким образом можно предсказать термическую устойчивость полиуретанов, исходя из их химического строения.

Ранее нами было показано [2], что при термодеструкции полиуретанов полисопряженная система развивается в результате взаимодействия изоцианатных групп с образованием карбодиимида и при окислении аминогрупп. Скорость протекания второго процесса зависит от плотности электронного облака неподеленной пары атома азота в соответствующих диаминах, т. е. от их нуклеофильности. Поэтому введение электроноакцепторных групп между ядрами дифениловых мономеров должно снижать скорость развития полисопряженной системы, а электронодонорных, наоборот, увеличивать. В соответствии с этим должна изменяться и скорость деструкционных процессов. Данные табл. 1 являются хорошим подтверж-



Кинетика термической (а – д) и термоокислительной деструкции (е – е) полиуретанов из различных диизоцианатов и гликолей:

1–8 — полимеры на основе этиленгликоля и *n*-фенилен-(1), *n*-ксилилен-(2), гексаметилен-(3), дифенилоксид-(4), дифенилсульфон-(5), дифенилметан-(6), толуилиден-(7) и дифенилсульфиддиизоцианата (8); 9–13 — полимеры на основе дифенилоксиддиизоцианата и 1,4-бутандиола (9), полиоксиэтиленгликоля (10), диэтиленгликоля (11), сложного полизифира (12) и полиоксипропиленгликоля (13).

дением этого вывода (исключение представляет лишь полиуретан из 4,4'-дифенилоксиддиизоцианата).

Заметим, что ряд по термической устойчивости полиуретанов практически соответствует ряду по основности соответствующих диаминов. Это и понятно, поскольку и основность диаминов определяется плотностью электронного облака неподеленной пары на атоме азота.

Таблица 1

Потеря в весе после прогревания при 225° в вакууме ($W_{\text{вак}}$)
и в кислороде ($W_{\text{кисл}}$) для полиуретанов на основе этиленгликоля
и различных диизоцианатов и характеристика нуклеофильности (pK_a)
азота в соответствующих диаминах

Диизоцианат	$W_{\text{вак}}, \%$	$W_{\text{кисл}}, \%$	pK_a соответствующего диамина [4, 3]	δ , м.д. [4]
Толуилендиизоцианат	36	24	—	—
4,4'-Дифенилоксиддиизоцианат	19	18	5,4; 4,2	4,53
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	21	17	4,9; 4,2	4,68
4,4'-Дифенилсульфиддиизоцианат	20	16	3,9; 2,6	5,16
4,4'-Бензофенондиизоцианат	17	15	3,1; 2,1	5,83
4,4'-Дифенилсульфондиизоцианат	12	12	2,4; 1,4	5,96

Данные, представленные на рисунке, *в*, позволяют сделать некоторые выводы о влиянии строения гликоля на термическую устойчивость полиуретана. Так, замена этиленгликоля на диэтленгликоль, 1,4-бутандиол или полиол сопровождается понижением скорости термического разложения полимера. Однако следует иметь в виду, что наблюдаемое понижение скорости деструкционных процессов значительно больше того, которое можно было бы ожидать за счет уменьшения концентрации уретановых групп. На наш взгляд, основной причиной понижения скорости деструкционных процессов при увеличении молекулярной массы гликоля является резкое уменьшение каталитических процессов из-за падения скорости образования парамагнитных центров.

В атмосфере кислорода картина изменяется мало (рисунок, *г—е*). Скорости деструкции процессов, оцененные как по выходу газообразных продуктов деструкции, так и по потере веса изменяются незначительно. В этом интересное своеобразие полиуретанов, обусловленное, по-видимому, способностью самой уретановой группы ингибировать термоокислительные процессы [5].

Поскольку в атмосфере кислорода полисопряженная система развивается прежде всего за счет окисления аминогрупп, то ряд по устойчивости полиуретанов к окислению должен совпадать с рядом по устойчивости соответствующих диаминов.

Склонность диаминов к окислению коррелирует с их основностью и, следовательно, определяется нуклеофильностью атомов азота, которая в свою очередь зависит от величины их заряда. Величину заряда можно рассчитывать с помощью квантовохимических методов. Результаты квантовохимических расчетов диаминов, соответствующих исследуемым полиуретанам, приведены в табл. 2. Нуклеофильность атома азота можно оценить и экспериментально по основности pK_a соответствующих диаминов или по изменениям химических сдвигов δ аминных протонов. Такие данные также представлены в табл. 2. Анализ квантовохимических расчетов и экспериментальных данных позволяет прийти к заключению, что, действительно, устойчивость полиуретанов в атмосфере кислорода изменяется симбатно нуклеофильности атома азота в соответствующих диаминах.

Исследование влияния электроноакцепторных групп на деструкционные процессы в полиуретанах, отличающихся от исследованных нами по химическому строению, рассматривались и в работе [6], в которой указывалось на связь между термической устойчивостью и основностью соответствующих диаминов. Однако автор связывал наблюдаемое изменение в скоростях деструкционных процессов не с различием в основности этих диаминов, а с различием в нуклеофильности самих уретановых групп.

Таблица 2:
Расчетные (Q_N) и экспериментальные (δ , pK_a) характеристики нуклеофильности полиуретанов и соответствующих диаминов

Изоцианатный фрагмент	Полиуретан		Соответствующий диамин		
	Q_N^*	δ , м.д.	Q_N	δ , м.д.	pK_a
	0,2827	—	0,1743	4,98	4,8; 3,4
	0,2803	9,86	0,1730	4,68	4,9; 4,2
	0,2794	9,85	0,1657	4,53	5,4; 4,2
	0,2842	—	0,1863	5,83	3,1; 2,1
	—	10,34	0,1944 **	5,96	2,4; 1,4

* Величины зарядов рассчитаны для модельных соединений.

** Пересчитан через $pK_a = f(Q_N)$.

Из анализа данных табл. 2 видно, что при введении как электроноакцепторных, так и электронодонорных групп изменение заряда на атоме азота уретановой группы (т. е. ее нуклеофильности) происходит лишь в третьем знаке. В то же время изменение заряда на атоме азота в аминогруппе наблюдается во втором знаке. Таким образом, введение разнохарактерных мостиковых групп сильно сказывается на основность атома азота в амине и значительно слабее на его основность в соответствующем уретане.

К аналогичному выводу можно прийти, анализируя экспериментальные данные по химическим сдвигам.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
7 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кособуцкий, Диссертация, 1974.
2. В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A10, 599, 1968.
3. К. К. Калининш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленький, М. М. Конгон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.
4. K. Kuge, S. Miwa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 71, 443, 1968.
5. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева, Высокомолек. соед., A13, 565, 1971.
6. Б. Ф. Маличенко, Высокомолек. соед., B16, 120, 1974.