

места в координационной сфере металла, связанного с ПАК (гидроксилионы), ТПМК разрушаются либо по солевым (или координационно-ионным), либо по координационным связям.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, Высокомолек. соед., A19, 118, 1977.
2. Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A20, 209, 1979.
3. Н. М. Кабанов, Н. А. Кожевникова, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A21, № 8, 1979.
4. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В. А. Комаров, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., A17, 2637, 1975.
5. Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, изд. 4, «Химия», 1971.
6. Ю. Э. Кирш, С. К. Плужнов, Т. С. Шомина, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., A12, 186, 1970.
7. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 3.
8. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 941, 1972.
9. Ю. Э. Кирш, В. Я. Ковнер, А. И. Кокорин, К. И. Замараев, В. Я. Черняк, В. А. Кабанов, Europ. Polimer J., 10, 671, 1974.

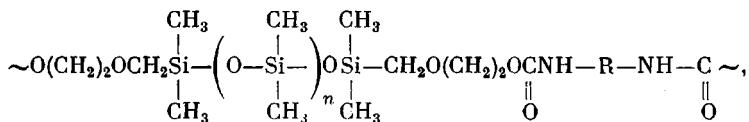
УДК 541.64:536.4:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРЕТАНСИЛОКСАНОВ

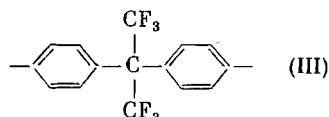
**Андранинов Б. А., Павлова С.-С. А., Толчинский Ю. И.,
Журавлева И. В., Размерова М. В., Мисина В. П.,
Макарова Л. И., Жданов А. А.**

Ряд работ посвящен исследованию термодеструкции полиуретанов различного строения [1–3], в том числе некоторых трехмерных силоксанов содержащих полиуретаны [4, 5]. Нами по методике [6] были синтезированы линейные полиуретансилоксаны с различной длиной силоксанового фрагмента. Варьирование длины цепи силоксанового фрагмента позволило изменять в широких пределах физико-механические и некоторые другие свойства полученных полимеров.

Представлялось интересным исследовать влияние силоксанового фрагмента и его длины, а также влияние некоторых заместителей в ароматическом диизоцианате на термическую деструкцию синтезированных полиуретанов. Объектами исследования служили полиуретансилоксаны общей формулы



где $n=0, 8$ и 37 ; $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (I), $- \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-$ (II),



Количество окислов углерода, выделяющихся при деструкции полисилоксануретанов

Полимер	Потеря веса на первой стадии вес. %	Содержание уретанового фрагмента в звене полимера, вес. %	Количество CO и CO ₂ , выделившихся в интервале температур 20—450°, моль/осново-молль (температуры максимумов, газовыделения, °C)	
			CO ₂	CO
ПУ-1	—	—	2,05 (330)	—
ПЭГ	—	—	0,12 (405)	0,11 (405)
ПЭУ	—	—	1,90 (290, 320, 405)	0,43 (405)
I-0	45,0	47,4	1,75 (265, 290, 320, 405)	0,10 (405)
I-8	22,0	21,9	1,55 (265, 290, 320, 405)	0,25 (405)
I-37	7,0	7,7	1,20 (265, 290, 320, 405)	0,10 (405)
III-8	31,0	30,2	1,10 (265, 290, 320, 405)	0,29 (405)
II-8	23,9	17,0	1,80 (200, 250, 315)	0,18 (405)

В таблице, ниже по тексту и в подписях под рисунками полимеры обозначены по исходному дизоцианату и значению *n* в исходном силоксандиоле, например I-0, II-8 и т. п.

Для сравнения была изучена термодеструкция синтезированных в идентичных условиях полиуретана на основе 1,4-бутандиола и 4,4'-дифенилметандизоцианата (ПУ-1) и полизэфируретана (ПЭУ) на основе полиэтиленгликоля с коэффициентом полимеризации 13 и 4,4'-дифенилметандизоцианата, полиэтиленгликоля (ПЭГ) с коэффициентом полимеризации 25.

Синтез полиуретанов и полиуретансилоксанов осуществляли в растворе (сухой хлорбензол) при температуре 50°, эквимольном соотношении реагентов и в присутствии катализатора — дигидилдилуарината олова. Исходная концентрация диола и дизоцианата — 0,5 моль/л, катализатора — 2·10⁻⁴ моль/л. Полимеры осаждали тексаном и сушили в вакууме при 30° до постоянной массы.

Термическую деструкцию изучали методом динамического ТГА на электронных термовесах В-60 фирмы «Setaram» в токе аргона со скоростью подъема температуры 5 град/мин. Навеска образца 20 мг. Одновременно с ТГА производили анализ газообразных продуктов деструкции на хроматографе ЛХМ-8-МД, газовая петля которого была подключена к выходу термовесов. Использовали колонку длиной 1 м, диаметром 3 мм, заполненную «Pargapak-Q», и колонку длиной 2 м, диаметром 3 мм, заполненную активированным углем марки АГ-3, соединенные последовательно: детектор — катарометр, скорость расхода газа-носителя 30 мл/мин.

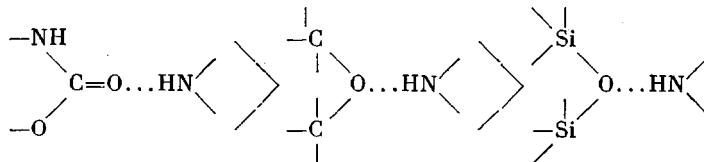
В газообразных продуктах деструкции полимеров были обнаружены CO₂, CO, H₂, CH₄. На рисунке приведены интегральные кривые ТГА и дифференциальные кривые выделения CO₂ при деструкции исследованных полимеров. Кривая скорости выделения CO₂ (1') при деструкции ПУ-1 имеет симметричный характер с основным максимумом при температуре 320—325°, положение которого совпадает с максимумом разложения этого полимера по кривой ТГА (1'), наличие этого максимума на обеих кривых связано с интенсивным распадом уретановых групп [1]. Малый максимум (5% от основного количества выделившегося CO₂) при температуре 405°, вероятно, связан с распадом вторичных структур, образовавшихся в результате деструкции исходных уретановых групп.

Кривая скорости выделения CO₂ при деструкции ПЭГ (рисунок, кривая 2') имеет максимум при температуре 405—410°, также совпадающий с максимумом его разложения по кривой ТГА (2). Можно было ожидать, что деструкция ПЭУ, содержащего как гликольные, так и уретановые фрагменты, будет характеризоваться наличием двух максимумов при температуре соответственно 320—325° (уретановая группа) и 405—410° (этиленгликольный фрагмент). Однако, как видно из рисунка, распад уретановой связи в ПЭУ характеризуется появлением трех максимумов. Первый максимум (кривая 3') находится при температуре 290—295°, вто-

рой — при 325° совпадает с максимумом выделения CO_2 из ПУ-1 и третий максимум при 405° соответствует выделению CO и CO_2 из ПЭГ, аналогично кривой 2' рисунка.

Наличие в структуре полимера силоксановой связи приводит к появлению, кроме выше перечисленных, четвертого максимума выделения CO_2 при температуре $265-270^\circ$ (рисунок, кривая 4). При этом, как можно заметить из таблицы, количества CO_2 , выделяющегося при деструкции ПУ-1, ПЭУ и I-0 в интервале температур $200-450^\circ$, практически одинаковы и близки к 2 моль/осново-моль, что позволяет отнести выделение CO_2 для этих полимеров в указанном интервале температур к разложению уретановых групп (две группы в структурном звене полимера).

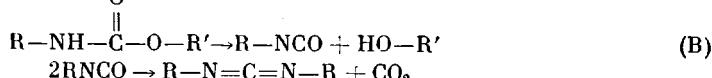
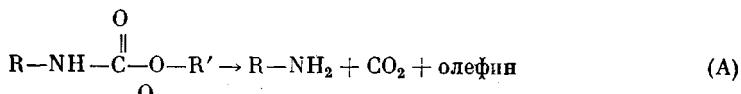
Появление дополнительных максимумов выделения CO_2 при более низких температурах в ряду полимеров ПУ-1, ПЭУ и I-0 можно объяснить, вероятно, различным вкладом энергии водородных связей в прочность уретановой группы. Существование различных водородных связей в полиуретанах было показано в работах [7, 8]. Процесс разрушения водородных связей в полизифиуретане, по данным ДТА и ИК-спектроскопии, в области температур $160-200^\circ$ был отмечен в работе [3]. Из строения полимеров ПУ-1, ПЭУ, и I-0 следует, что в ПУ-1 реализуются водородные связи между NH и карбонилом уретановой группы. В ПЭУ появляется дополнительно возможность образования водородных связей между NH и кислородом простой эфирной связи. В полиуретансилоксане I-0 кроме водородных связей указанных двух типов возможно образование водородной связи между NH -группой и кислородом силоксановой связи [9]. Появление дополнительных максимумов выделения CO_2 при более низких температурах хорошо коррелируется со значениями прочности водородных связей в ряду [7-9]



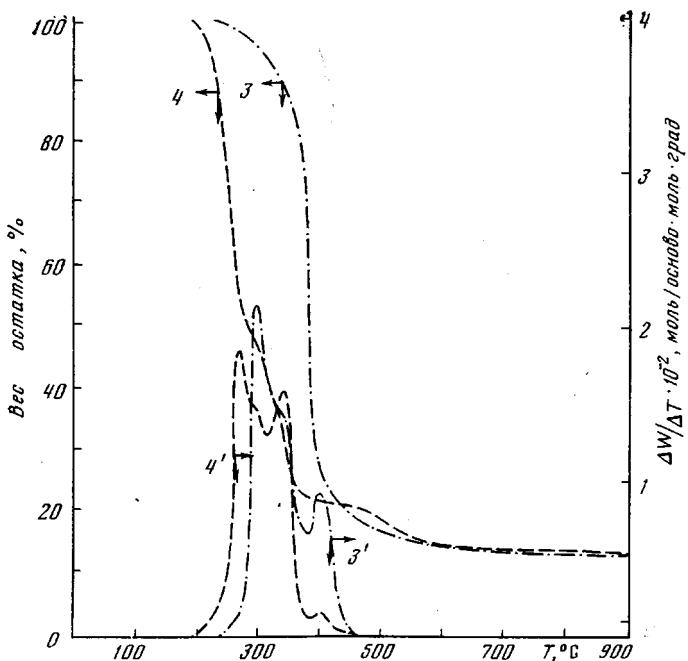
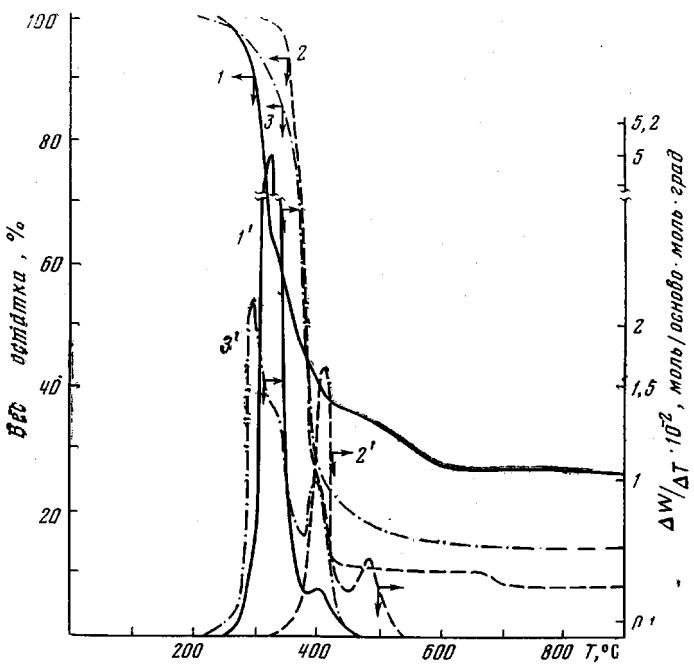
При переходе к полиуретансилоксантам, содержащим силоксановые фрагменты различной длины (рисунок, таблица), можно наблюдать существование на кривой выделения CO_2 четырех максимумов (кривые 4'—6') при температурах $260-270$, $290-295$, $320-330$ и $405-410^\circ$, связанных, очевидно, с существованием трех возможных типов указанных выше ассоциатов. Если характер кривых 4 и 5 рисунка однотишен, то уменьшение максимума при температуре $265-270^\circ$ на кривой 6' можно объяснить, вероятно, уменьшением основности силоксанового кислорода [9].

Обращает на себя внимание факт уменьшения количества выделяющегося CO_2 при распаде уретановых групп в ряду полимеров ПУ-1, ПЭУ, I-0, I-8, I-37.

При известных в литературе [1] двух схемах распада уретанов

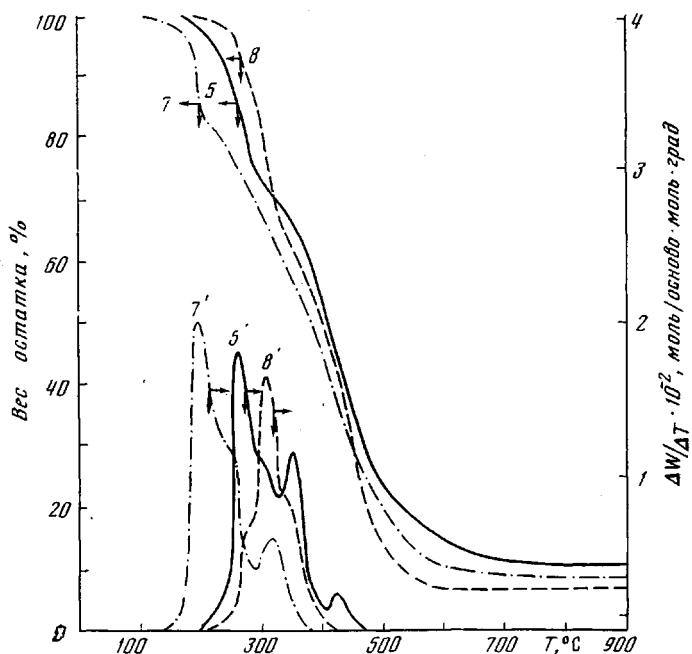
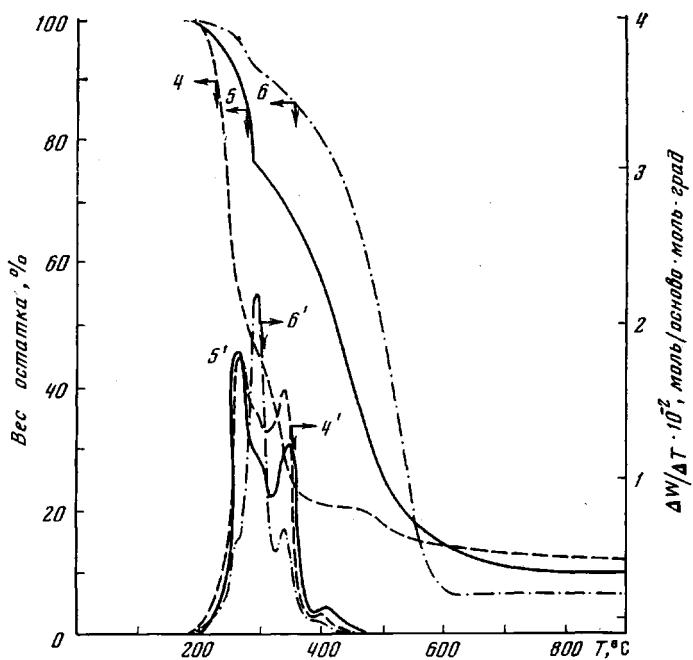


в случае ПУ-1, по всей вероятности, распад идет по схеме А, о чем свидетельствует количественное выделение CO_2 (2 моль/осново-моль) из двух уретановых групп в звене. Уменьшение количества выделившегося CO_2 в указанном ряду полимеров от 1,9 до 1,2 моль/осново-моль может свиде-



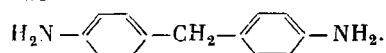
тельствовать об увеличении вклада реакций распада по схеме В (выделение 1 моль/осново-моль CO_2 из двух уретановых групп в звене).

Кривые ТГА полиуретансилоксанов типа I (кривые 4–6) имеют ярко выраженный двухступенчатый характер, причем если первая ступень для всех трех полимеров находится в одном интервале температур 180–290°, то максимальные скорости потери веса по второй ступени для полимеров I-0 и I-37 различаются практически на 200°. Потери веса полиуретансилоксанов на первой ступени распада близки к содержанию дифенилуретанового фрагмента в структуре исходного звена и, как видно из таблицы,



Интегральные кривые ТГА (1–8) и дифференциальные выделения CO_2 (1'–8') для полимеров на основе: 1,1' – ПУ-1, 2,2' – ПЭГ, 3,3' – ПЭУ, 4,4' – I-0, 5,5' – I-8, 6,6' – I-37; 7,7' – II-8, 8,8' – III-8

закономерно увеличиваются с увеличением его содержания. По аналогии с литературными данными по деструкции модельного диуретана, полученного из бензилового спирта и 4,4'-дифенилметандиизоцианата [10], можно предположить, что этот фрагмент выделяется в виде



Вторая стадия распада полиуретансилоксанов начинается с распада этиленгликольных групп (совпадение максимумов выделения CO_2 при деструкции полиэтиленгликоля — кривая 2', рисунка и максимумов выделения CO_2 на кривых 4'—6' при температуре 405—410° и продолжается разложением силоксановых фрагментов. Смещение хода кривых ТГА в сторону более высоких температур от полимера I-0 к полимеру I-37 можно объяснить уменьшением концентрации концевых групп в силоксановом блоке, образующихся в результате деструкции на предшествующих стадиях, и аналогично закономерностям, полученным в работе [11] по исследованию термической деструкции полидиметилсилоксана различной степени полимеризации с концевыми OH -группами.

Несколько другое влияние на характер термической деструкции полиуретансилоксанов оказывает введение заместителей в молекулу исходного диизоцианата — метильной группы в орто-положение к NH -связи и гексафторпропилиденовой группы в дифенилуретановый фрагмент (полимеры II-8 и III-8). Если введение гексафторпропилиденовой группы в дифенилуретановый фрагмент не оказывает заметного влияния на характер кривых ТГА и кривых выделения CO_2 (рисунок, кривая 8'), то присутствие метильной группы в орто-положении к уретановой связи вызывает сдвиг всех трех максимумов, ответственных за распад уретановых групп, а также первой стадии разложения полимера по кривой ТГА на 60—70° в область более низких температур (кривые 7—7'), что вызвано, вероятно, стерическим влиянием метильных групп, затрудняющих образование водородных связей.

Таким образом, введение в структуру полиуретанов гликольных и силоксановых фрагментов приводит к образованию дополнительных максимумов терморазложения при более низких температурах, связанных, вероятно, с различным вкладом энергии водородных связей различного типа.

Термодеструкция полиуретансилоксанов начинается с распада уретановых связей и продолжается распадом силоксанового фрагмента. Увеличение длины силоксанового блока от 2 до 37 диметилсилоксановых групп в полимере вызывает смещение максимума разложения на второй стадии деструкции в область более высоких температур на 200°. Введение гексафторпропилиденовой группы в дифенилуретановый фрагмент практически не оказывает влияния на термодеструкцию полиуретансилоксанов, в то время как наличие метильной группы в орто-положении к уретановой связи уменьшает термостойкость полиуретансилоксанов на 60—70°.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Г. Тараканов-Шорих, Докторская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967.
2. G. R. Griffin, L. J. Willworth, Industr. Engng Chem. Product, Res. and Development, 1, 265, 1962.
3. A. R. Cain, Polymer Preprints, 17, 576, 1976.
4. В. П. Кузнецова, Р. М. Соколовская, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1972, вып. 10, 123.
5. В. П. Кузнецова, Н. Я. Кузьменко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, Киев, «Наукова думка», 1974, вып. 13, 157.
6. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Высокомолек. соед., 3, 966, 1961.
7. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. И. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 43.
8. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, 1, стр. 347.
9. М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Силоксановая связь, «Наука», 1976, стр. 60.
10. E. Dyer, E. Newborn, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5495, 1958.
11. K. R. Eilar, R. I. Wagner, Chem. Engng and News, 40, 32, 138, 1962.