

УДК 541(64+24+515)

**СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
ПОЛИУРЕТАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА**

*Давыдов Е. Я., Давыдова Е. В., Калякина М. И.,
Лукьянов В. В., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.*

Различными физико-химическими методами исследовано фотоокисление и инициированный добавками хлорного железа фотолиз сплошных полиуретанов на основе гидроксилсодержащих разветвленных олигоэфиров различного химического строения. Установлена природа макрорадикалов и изучена кинетика их темновой и фотохимической гибели.

Полиуретаны трехмерного строения на основе разветвленных гидроксилсодержащих олигоэфиров используют для создания защитных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами [1]. Одним из наиболее существенных факторов, приводящих к изменению физико-механических и защитных свойств покрытий является свет [2, 3]. В связи с этим большое значение приобретают исследования, направленные на выяснение механизма свободнорадикального процесса фотостарения полиуретанов. В ряде работ, посвященных этой проблеме, содержатся данные главным образом о конечных продуктах фотодеструкции и фотоокисления полиуретановых эластомеров и модельных систем [4–7]. Достоверные данные о природе макрорадикалов, участвующих в процессе фотодеструкции и фотоокисления полиуретанов трехмерного строения, о механизме и кинетике их превращения в различных условиях в литературе практически отсутствуют. С целью получения таких данных в настоящей работе различными методами исследовано фотоокисление и инициированный добавками хлорного железа фотолиз полиуретановых пленок, приготовленных на основе разветвленных гидроксилсодержащих олигоэфиров.

Для получения полиуретановых пленок использовали триметилолпропанадипинат (ТМПА) и триметилолпропанфталат (ТМПФ). Пленки получали при $20\pm2^\circ\text{C}$ отверждением олигоэфиров алифатическими полиизоцианатом – биуретом. Количество взятого биурета соответствовало стехиометрическому соотношению групп NCO и OH. Толщина пленок составляла $\sim 15 \mu\text{m}$, а для термомеханических исследований $\sim 60 \mu\text{m}$. Характеристики исходных веществ и полиуретанов даны в работе [8]. Добавку хлорного железа (~ 1 вес. %) вводили набуханием пленок в растворе FeCl_3 в хлороформе. Фотолиз пленок при фотоокислении проводили в атмосфере O_2 полным светом ртутной лампы ДРШ-1000. Пленки с добавками FeCl_3 облучали фильтрованным светом с $\lambda > 300 \text{ nm}$ в атмосфере He. Спектры ЭПР регистрировали при 77°K на радиоспектрометре ЭПР-20 конструкции ИХФ. Термомеханические свойства полиуретановых пленок изучали на линейном дилатометре типа УГП [9] при нагрузке $5 \text{ кг}/\text{см}^2$ и скорости подъема температуры $1,5 \text{ град}/\text{мин}$. Оценку количества перекисных групп в фотоокисленных пленках проводили титанометрическим методом [10], в который были внесены изменения, позволяющие применять его для сплошных полимеров: пленки растворяли в 50%-ной (по объему) водной H_2SO_4 и перекисные соединения разлагали до H_2O_2 при $120\text{--}125^\circ\text{C}$ в течение 40 мин.

О протекании процесса фотоокисления в исследуемых полиуретанах при облучении пленок в атмосфере O_2 свидетельствует образование перекисных соединений (таблица). Содержание активного кислорода существует-

венно зависит от гибкости полимерных макроцепей. Как видно из таблицы, в полиуретане на основе гибкоцепного олигоэфира ТМПА образуется значительно больше перекисей по сравнению с пленкой на основе жесткоцепного ароматического олигоэфира ТМПФ. Понижение подвижности макроцепей полиуретана на основе ТМПА при температуре 213° К приводит к некоторому уменьшению активного кислорода после фотоокисления в течение 2 час.

Для выяснения природы микrorадикалов, участвующих в фотоокислении полиуретанов, использовали метод ЭПР. Облучение при 213° К пле-

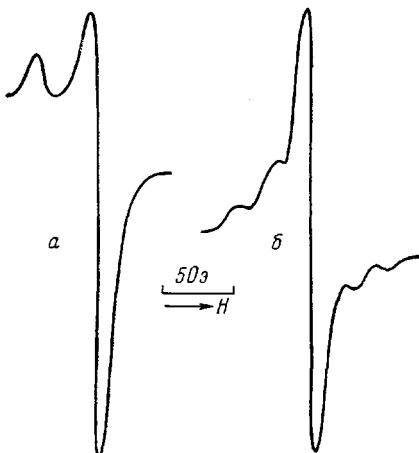


Рис. 1

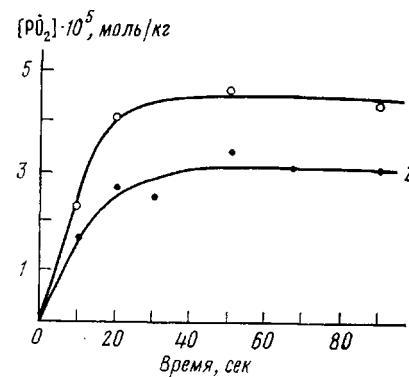


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР, полученные при облучении полиуретанов полным светом при 213° К в атмосфере O₂ (а) и He (б)

Рис. 2. Кинетические кривые накопления радикалов PO₂[·] в полиуретанах на основе ТМПА (1) и ТМПФ (2) при 213° К под действием полного света в атмосфере O₂

нок на основе ТМПА и ТМПФ в атмосфере O₂ полным светом лампы ДРШ-1000 приводит к образованию перекисных макrorадикалов с характерным спектром ЭПР (рис. 1, а). Если облучать те же пленки при 213° К в атмосфере He, то регистрируется спектр ЭПР, показанный на рис. 1, б. Он состоит из пятикомпонентного сигнала с расщеплением $\Delta H \approx 20$ э. Пятикомпонентный спектр по своим параметрам совпадает со спектром ЭПР макrorадикалов $\sim \text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \sim$, регистрируемых в полiam-

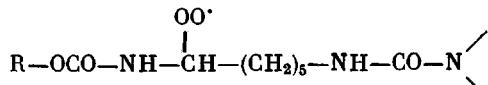
Содержание перекисных соединений в фотоокисленных полиуретанах

| ПУ на основе олигоэфира | Условия облучения пленок в атмосфере O ₂ | | Содержание активного кислорода [O] _{акт} · 10 ³ , моль/кг |
|-------------------------|---|-----------------|---|
| | время, мин. | температура, °К | |
| ТМПА | 5 | 298 | 0,125 |
| » | 120 | 298 | 2,390 |
| » | 5 | 213 | 0 |
| » | 120 | 213 | 2,160 |
| ТМПФ | 120 | 213 | 0,550 |

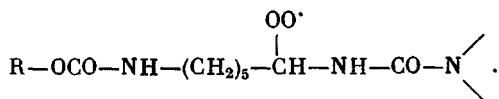
дах [11]. По аналогии с полiamидами наблюдаемый спектр ЭПР можно приписать макrorадикалам (Р) R—OCO—NH— $\dot{\text{C}}\text{H}$ —(CH₂)₅—NH—CO—N \cdot либо R—OCO—NH—(CH₂)₅—CH—NH—CO—N \cdot , в которых свободная валентность локализована в группе —NH— $\dot{\text{C}}\text{H}$ — (R соответствует олигоэфирному фрагменту).

Считают, что при облучении полиуретанов УФ-светом в первичном акте происходит разрыв N—C и C—O-связей в уретановой группе [4]. Обра-

зующиеся при этом активные концевые макрорадикалы, по-видимому, вступают во вторичные реакции отрыва атомов водорода от макромолекул, что и приводит к образованию стабильных в данных условиях алкильных радикалов R. Таким образом, регистрируемые методом ЭПР при фотоокислении полиуретанов перекисные макрорадикалы PO_2^{\cdot} имеют, по-видимому, структуру



либо



На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления макрорадикалов PO_2^{\cdot} при облучении полиуретанов полным светом в атмосфере O_2 . Как видно из рис. 2, при фотоокислении полиуретанов устанавливаются до-

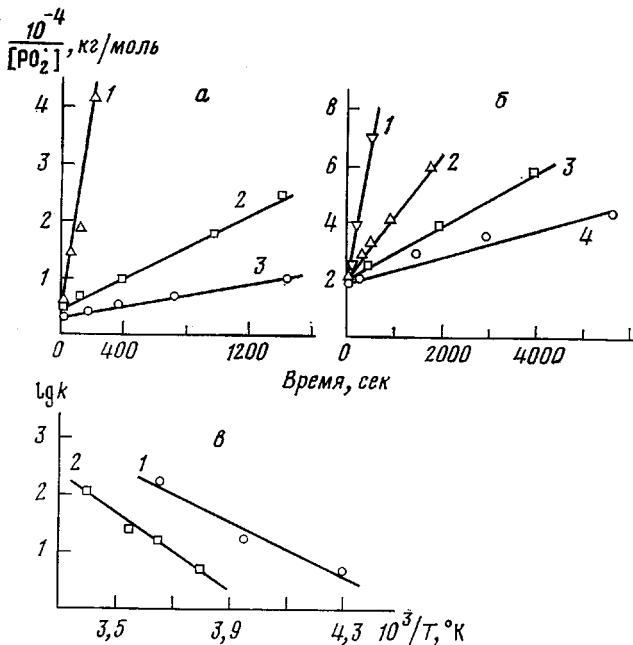


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых темновой гибели радикалов PO_2^{\cdot} в координатах уравнения второго порядка в полиуретанах на основе ТМПА (а) при 273 (1), 252 (2), 233° К (3) и в полиуретанах на основе ТМПФ (б) при 295 (1), 280 (2), 273° (3) и 262° К (4); в – зависимость $\lg k$ от T в координатах уравнения Аррениуса для полиуретанов на основе ТМПА (1) и ТМПФ (2)

вольно низкие стационарные концентрации перекисных макрорадикалов $\sim (3-4) \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Для исследования кинетики темновой гибели перекисных макрорадикалов пленки фотолизовали полным светом в атмосфере O_2 при 77° К. После облучения в течение 2 час. пленки размораживали до 213° К. Спектр таких размороженных образцов представлял собой сигнал радикалов PO_2^{\cdot} (рис. 1, а).

Кинетические кривые темновой гибели радикалов PO_2^{\cdot} в интервале температур от 233 до 295° К спрямляются в координатах уравнения второго порядка (рис. 3, а, б). Из кинетических кривых получены следующие

значения константы скорости гибели:

| Полиуретан на основе | ТМПА | ТМПА | ТМПА | ТМПФ | ТМПФ | ТМПФ | ТМПФ |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| $T, ^\circ\text{K}$ | 233 | 252 | 272 | 262 | 273 | 280 | 295 |
| $k_r, \text{кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ | 5,5 | 16,7 | 154 | 5,2 | 13,9 | 27,8 | 125 |

В изученном температурном интервале зависимость константы скорости гибели радикалов от температуры удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 3, в): $k_r = 5 \cdot 10^{10} \exp(-10600 \pm 1000/RT) \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ в полиуретане на основе ТМПА и $k_r = 6,3 \cdot 10^{13} \exp(-15700 \pm 1000/RT) \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ в полиуретане на основе ТМПФ. Как видно из рис. 3, в, в полиуретане на основе ТМПФ, имеющем более жесткий ароматический олигоэфирный блок, константы скорости гибели перекисных

радикалов ниже, чем в полиуретане на основе ТМПА с более гибким алифатическим олигоэфирным блоком. При комнатной температуре значения констант составляют 125 (ТМПФ) и 500 $\text{кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ (ТМПА). Как было показано в работе [12], столь высокие значения констант скорости рекомбинации макрорадикалов в твердых полимерах нельзя объяснить на основании механизма физической диффузии PO_2^\cdot радикалов или простым эстафетным перемещением свободной валентности в результате чередования реакций $\text{PO}_2^\cdot + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}^\cdot$, $\text{P}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{PO}_2^\cdot$. Полагают, что наблюдаемые высокие значения констант рекомбинации перекисных радикалов могут быть обусловлены либо эстафетной передачей свободной валентности в сочетании с высокой сегментальной подвижностью макромолекул, либо перемещением свободной валентности с участием низкомолекулярных радикалов, образующихся при распаде перекисных макрорадикалов. На основании данных настоящей работы нельзя сделать вывод о том, какой из вышеуказанных механизмов рекомбинации радикалов PO_2^\cdot реализуется в действительности в исследуемых полиуретанах. Можно только отметить, что природа олигоэфирного блока существенно влияет на скорость темновой гибели перекисных радикалов.

Скорость рекомбинации PO_2^\cdot радикалов в полиуретанах сильно возрастает на низких температурах под действием УФ-света. Это видно из следующего опыта. Облучением пленок на основе ТМПФ при 77°K полным светом ртутной лампы в атмосфере O_2 с последующим размораживанием до 213°K накапливали радикалы PO_2^\cdot . Затем эти пленки облучали при 233°K фильтрованным светом с $\lambda > 265 \text{ нм}$. При этом, как видно из рис. 4, наблюдается довольно быстрое уменьшение концентрации перекисных радикалов по квадратичному закону. Значение константы скорости темновой гибели радикалов PO_2^\cdot в полиуретанах на основе ТМПФ при 233°K , полученное экстраполяцией по уравнению Аррениуса, составляет $2 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$, а константа скорости, определенная из кинетической кривой (рис. 4), $\sim 10,4 \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$. Отсюда следует, что действие УФ-света увеличивает константу скорости бимолекулярной гибели перекисных радикалов более чем на два порядка. Анализ кинетических кривых накопления радикалов PO_2^\cdot при 213°K (рис. 2) также показывает, что действие УФ-света резко увеличивает скорость рекомбинации этих радикалов. Действительно, из условия стационарности $w_0 = k[\text{PO}_2^\cdot]_{st}^2$, используя экспери-

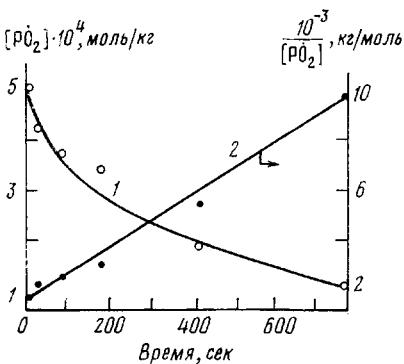


Рис. 4. Кинетическая кривая гибели радикалов PO_2^\cdot в полиуретане на основе ТМПФ при 233°K под действием света с $\lambda > 265 \text{ нм}$ (1) и ее анафорза в координатах уравнения второго порядка (2)

лекул, либо перемещением свободной валентности с участием низкомолекулярных радикалов, образующихся при распаде перекисных макрорадикалов. На основании данных настоящей работы нельзя сделать вывод о том, какой из вышеуказанных механизмов рекомбинации радикалов PO_2^\cdot реализуется в действительности в исследуемых полиуретанах. Можно только отметить, что природа олигоэфирного блока существенно влияет на скорость темновой гибели перекисных радикалов.

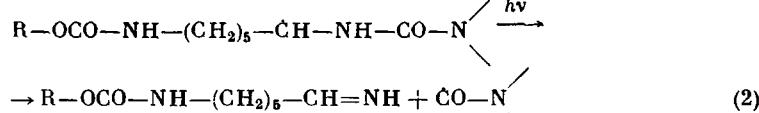
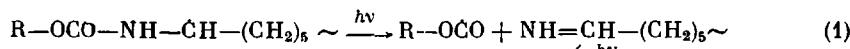
Скорость рекомбинации PO_2^\cdot радикалов в полиуретанах сильно возрастает на низких температурах под действием УФ-света. Это видно из следующего опыта. Облучением пленок на основе ТМПФ при 77°K полным светом ртутной лампы в атмосфере O_2 с последующим размораживанием до 213°K накапливали радикалы PO_2^\cdot . Затем эти пленки облучали при 233°K фильтрованным светом с $\lambda > 265 \text{ нм}$. При этом, как видно из рис. 4, наблюдается довольно быстрое уменьшение концентрации перекисных радикалов по квадратичному закону. Значение константы скорости темновой гибели радикалов PO_2^\cdot в полиуретанах на основе ТМПФ при 233°K , полученное экстраполяцией по уравнению Аррениуса, составляет $2 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$, а константа скорости, определенная из кинетической кривой (рис. 4), $\sim 10,4 \text{ кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$. Отсюда следует, что действие УФ-света увеличивает константу скорости бимолекулярной гибели перекисных радикалов более чем на два порядка. Анализ кинетических кривых накопления радикалов PO_2^\cdot при 213°K (рис. 2) также показывает, что действие УФ-света резко увеличивает скорость рекомбинации этих радикалов. Действительно, из условия стационарности $w_0 = k[\text{PO}_2^\cdot]_{st}^2$, используя экспери-

ментально определенные величины $w_0 \approx 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·сек и $[PO_2]_{ct} \approx 4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/кг (ТМПА), $w_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·сек и $[PO_2]_{ct} \approx 3 \cdot 10^{-5}$ моль/кг (ТМПФ), находим, что под действием полного света ртутной лампы радикалы PO_2 рекомбинируют с константами скорости $1,25 \cdot 10^3$ (ТМПА) и $1,7 \cdot 10^3$ кг/моль·сек (ТМПФ). Аналогичное явление фоторекомбинации наблюдали для перекисных радикалов в политетрафторэтилене [13]. Конкретный механизм фоторекомбинации радикалов PO_2 в полиуретанах при низких температурах в отсутствие сегментальной подвижности нами пока не установлен. Можно только предположить, что под действием света происходит распад перекисных макрорадикалов с образованием каких-либо низкомолекулярных радикалов, способных мигрировать на большие расстояния, что вызывает резкое увеличение коэффициента диффузии свободной валентности в твердом полимере, а следовательно, и константы скорости гибели.

Таким образом, рекомбинация макрорадикалов PO_2 в процессе фотоокисления полиуретана при достаточно низких температурах происходит по фотохимическому механизму. При температурах, близких к комнатной, перекисные макрорадикалы способны рекомбинировать с высокой скоростью по темновому механизму.

Сопоставление данных по превращению перекисных радикалов в полиуретанах с данными по накоплению перекисных групп позволяет сделать вывод о том, что реакция продолжения цепи $PO_2^\cdot + RH \rightarrow POOH + PO_2$ играет, по-видимому, лишь второстепенную роль в процессах фотоокисления полиуретанов при комнатной и более низкой температурах. Действительно, для полиуретана на основе ТМПА при комнатной температуре концентрация перекисных соединений увеличивается линейно в ходе фотоокисления (скорость $\sim 3,5 - 4 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек), в то время как скорость образования и соответственно рекомбинации перекисных радикалов, определенная при -60° (при комнатной температуре эта величина может быть несколько большей), составляет $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·сек. Эти данные показывают, что количество перекисных групп не превышает 30–40% от количества продуктов, образующихся в актах рекомбинации PO_2 радикалов. Если учесть, что акту рекомбинации может предшествовать несколько актов фотопревращения перекисных радикалов, не приводящих к образованию перекисей, то роль реакции $PO_2 + RH$ в процессе фотоокисления полиуретанов может оказаться еще менее важной. По-видимому, механизм фотоокисления изученных полиуретанов отличается от традиционно рассматриваемого механизма фотоокисления полимеров [14]. Однако полученные данные согласуются с данными по фотоокислению поликапроамида, для которого при комнатной температуре квантовый выход образования гидроперекисей составляет лишь 20% от квантового выхода поглощения кислорода [15].

Наряду с перекисными макрорадикалами макрорадикалы R также, по-видимому, могут участвовать в фотохимических реакциях. Полученные ранее в работе [16] данные по фотопревращению макрорадикалов поликапроамида $\sim CO-NH-CH_2-CH_2\sim$, имеющих аналогичную структуру, позволяют высказать предположение, что под действием света ближней УФ-области с $\lambda = 300 - 400$ нм радикалы R могут диссоциировать по реакциям:



В связи с тем что радикалы R локализованы на полизоцианатном фрагменте, сшивающем олигоэфирные блоки, процесс фотодиссоциации

этих радикалов должен приводить к уменьшению количества химических сшивок, к разрыхлению структуры полиуретана.

Как было сказано выше, радикалы \dot{P} образуются при облучении полиуретанов полным светом ртутной лампы в инертной атмосфере при 213°K . Однако скорость образования радикалов при прямом фотолизе мала ($\sim 2 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·сек), а предельная концентрация составляет всего $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Исследование механизма превращения радикалов \dot{P} удобно проводить при их более высоких концентрациях. С этой целью мы использовали эффективный метод генерирования этих макрорадикалов, основанный на фотовосстановлении введенной в полиуретаны добавки хлорного железа под действием света с $\lambda > 300$ нм. Этим же методом накапливали макрорадикалы аналогичного строения в полиамидах [11, 16].

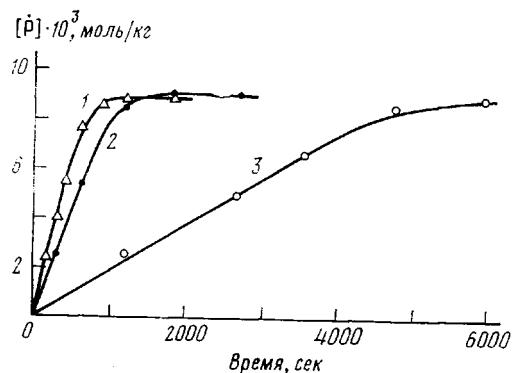


Рис. 5. Кинетические кривые накопления радикалов \dot{P} в полиуретане на основе ТМПА с FeCl_3 при 213°K под действием света с $\lambda > 300$ нм разной интенсивности: $I=I_0$ (1), $I=0,57 I_0$ (2), $I=0,17 I_0$ (3)

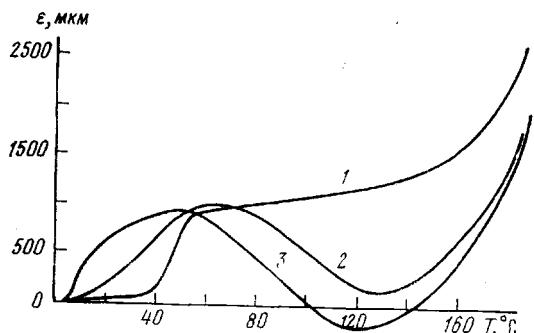


Рис. 6. Термомеханические кривые полиуретановых пленок на основе ТМПА:

1 — исходная пленка, 2 — с добавкой FeCl_3 , 3 — то же после 1 часа облучения при 213°K в атмосфере Не светом с $\lambda > 300$ нм

На рис. 5 изображены кинетические кривые накопления радикалов \dot{P} при фотолизе полиуретана на основе ТМПА с добавкой FeCl_3 при 213°K светом с $\lambda > 300$ нм разной интенсивности. Из рис. 5 видно, что скорость накопления радикалов, определенная по начальному участку кинетических кривых, пропорциональна интенсивности света, а стационарная концентрация не зависит от интенсивности света. Из этого факта следует, что в данных условиях гибель радикалов \dot{P} происходит не в термическом, а в фотохимическом процессе. Таким процессом, приводящим к гибели радикалов \dot{P} , может быть их фотодиссоциация по реакциям (1) или (2) с образованием активного концевого радикала, который, по-видимому, не стабилизируется при данной температуре.

Результаты, полученные нами при исследовании термомеханических свойств пленок, подтверждают такой механизм фотопревращения радикалов \dot{P} . На рис. 6 приведены термомеханические кривые исходной пленки полиуретана на основе ТМПА, пленки с добавкой FeCl_3 ,

до облучения светом и после фотолиза при 213°K в атмосфере Не светом с $\lambda > 300$ нм. Видно, что характер термомеханической кривой существенно меняется при введении в пленку добавок FeCl_3 : в области высокозластичности наблюдается появление усадочной деформации, а также происходит некоторое понижение температуры стеклования. Это свидетельствует об образовании более рыхлоупакованной структуры по сравнению с исходным полимером. Было установлено, что после облучения таких пленок светом с $\lambda > 300$ нм при комнатной температуре в атмосфере Не в течение 1 часа вид термомеханической кривой не меняется. Это связано, по-види-

мому с тем, что при комнатной температуре образующиеся при фотовосстановлении FeCl_3 макрорадикалы гибнут с большой скоростью в термических реакциях, не приводящих к существенному изменению структуры полимера. Однако фотолиз образцов тем же светом при 213°K вызывает понижение T_c . Этот факт можно объяснить тем, что при достаточно низкой температуре макрорадикалы Р термически стабильны и понижение T_c обусловлено фотопревращением макрорадикалов по реакции (1) с разрывом изоцианатного фрагмента.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XI 1978

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной промышленности

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Brushwell, Farbe und Lack, 85, 291, 1977.
2. Д. С. Якубович, А. Т. Санжаровский, П. И. Зубов, А. В. Уваров, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 6, 34.
3. Е. В. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Каракина, С. М. Лавенделе, Л. П. Малышева, Сб. Модификация полимерных материалов, Рига, 1975, вып. 5, стр. 211.
4. O. G. Tarakanov, L. V. Nevsky, V. K. Beljakov, J. Polymer Sci., C23, 193, 1968.
5. S. I. Hong, T. Kuroasaki, M. Okawara, J. Polymer Sci., 10, A-1, 3405, 1972.
6. Z. Osawa, E. L. Chen, Y. Ogihara, J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed., 13, 535, 1975.
7. H. C. Beachell, I. L. Chang, J. Polymer Sci., 10, A-1, 503, 1972.
8. Т. В. Еремеева, Е. В. Давыдова, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А19, 2701, 1977.
9. Т. А. Прокофьева, Н. В. Майорова, М. И. Каракина, Е. Н. Фрисман, С. М. Лавенделе, Сб. Модификация свойств полимеров, «Зинатне», Рига, 1974, стр. 132.
10. В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова, Аналитическая химия органических пероксидных соединений, «Химия», 1978, стр. 55.
11. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парицкий, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., Б19, 853, 1977.
12. В. А. Рогинский, Е. А. Шанина, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А20, 265, 1978.
13. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., Б15, 332, 1973.
14. Б. Рэнби, Я. Рабег, Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, «Мир», 1978, стр. 119.
15. А. А. Маргolin, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., А19, 1954, 1977.
16. Г. Б. Парицкий, Л. М. Постников, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А16, 482, 1974.

PHOTOCHEMICAL FREE RADICAL REACTIONS OF TWO-COMPONENT POLYURETHANES

*Davydov E. A., Davydova E. V., Karyakina M. I., Luk'yanov V. V.,
Parijskii G. B., Toptygin D. Ya.*

Summary

The photooxidation and photolysis initiated by the addition of iron chloride to the cross-linked polyurethanes on the base of hydroxyl-containing branched oligoesters of various chemical structure have been studied by different physico-chemical methods. The nature of macroradicals was established and the kinetics of their dark and photochemical degradation was studied.
