Том (А) XXII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1980 № 6

УДК 541(64+14)

# ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

*Кособуцкий В. А., Курганова М. Н., Тараканов О. Г., Беляков В. К.*

Исследована фотоокислительная деструкция полиэфируретанов на основе полиоксипропиленгликоля с молекулярной массой 1000 и диизоцианатов различного химического строения. Установлено, что ароматические уретановые фрагменты стабилизируют олигоэфирную часть макромолекулы от фотоокисления. Стабилизирующее действие уретановых фрагментов связано с ингибированием реакций окисления за счет образования промежуточных комплексов с перекисными соединениями и определяется электронодонорными свойствами уретанов. Установлена корреляция между стабилизирующим действием и потенциалом ионизации уретана.

При действии солнечного света вследствие развития окислительной деструкции изделия из полиэфируретанов (ПЭУ) часто изменяют окраску, а их физико-механические свойства ухудшаются. Устойчивость полимеров к фотоокислению в первую очередь определяется химическим строением полимерной цепи.

В настоящей работе исследуется влияние химического строения уретановых фрагментов на процесс фотоокислительной деструкции ПЭУ на основе простых олигоэфиров. Кроме того, исходя из имеющихся в литературе сведений об использовании низкомолекулярных уретанов, мочевин и их производных в качестве термо- и фотостабилизаторов [1—6] можно ожидать, что уретановые фрагменты макромолекулы будут стабилизировать фотоокисление олигоэфирной части. Если такое стабилизирующее действие существует, то его следует учитывать при поиске оптимальных путей стабилизации ПЭУ. Возможность существования эффекта стабилизации уретановыми фрагментами и природа этого эффекта также рассматриваются в данной работе.

ПЭУ были синтезированы из полиоксипропиленгликоля с $M=1000$ и диизоцианатов различного химического строения (отношение OH : NCO=1 : 2). Для того, чтобы исключить влияние свободных изоцианатных групп, ПЭУ обрабатывали абсолютированным метанолом. Использовали следующие диизоцианаты: гексаметилен- (ГМД), дифенилсульфон- (ДФСД), дифенилметан- (МД), *п*-фенилен- (ФД), 1,5-нафтилен- (НД), дифенилоксид- (ДФОД). Полиоксипропиленгликоль перед синтезом сушили, твердые диизоцианаты сублимировали, жидкие — перегоняли. Содержание основного вещества в используемых диизоцианатах не менее 99,5%.

Диуретаны синтезировали из абсолютированного метанола и соответствующего диизоцианата. Синтез мочевин осуществляли добавлением диизоцианата к избытку диэтиламина. Идентификацию полученных соединений проводили по данным элементного анализа.

Источником излучения служила лампа ПРК-2. В кинетических исследованиях лампу располагали на расстоянии 20 *см* от образцов. Для устранения теплового разогрева ячейку с образцами помещали в водяной термостат.

Для анализа газообразных продуктов деструкции применяли газовый хроматограф «Цвет-102». Чувствительность прибора при определении окислов углерода составляла $10^{-3}$ об.%, при определении ацетона и ацетальдегида — $2\cdot10^{-6}$ об.%. Для повышения точности анализа и автоматизации эксперимента сконструировали систему напуска в хроматограф, связанную непосредственно с облучаемой ячейкой. Ошибка в величине вводимой пробы при использовании этой системы не превышала 2%.

Для исключения влияния диффузионных эффектов на кинетику фотоокисления ПЭУ использовали образцы толщиной 0,003—0,005 *мм*.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-16.

Электронное строение уретанов и мочевин рассчитывали в рамках метода Паризера — Парра — Попла. Детали расчетов в основном соответствовали работе [7], геометрические характеристики молекул в процессе счета оптимизировали по процедуре, предложенной Дьюаром [8]. Начальные геометрические характеристики выбирали следующим образом: все циклы принимали правильными многоугольниками с длинами сторон 0,1397 *нм*, все валентные углы составляли 120°, длины связей N—C, C—O, C=O принимали равными 0,142; 0,136; 0,142 *нм* соответственно. Расчеты вели по программе работы [9]. Потенциалы ионизации оценивали по теореме Купманса.

Исследование газообразных продуктов фотоокислительной деструкции ПЭУ различного химического строения показало, что качественный состав газовой фазы для всех исследованных полимеров одинаков, что свиде-

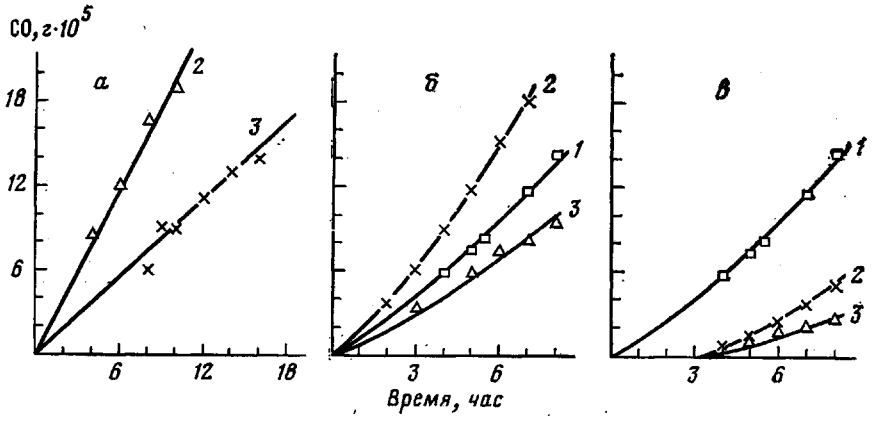


Рис. 1. Выделение окиси углерода при облучении полным светом лампы ПРК-2 полиоксипропиленгликоля (*1*), полиэфируретанов на основе дифенилметандиизоцианата (*2*), дифенилоксиддиизоцианата (*3*): в вакууме (*а*), в атмосфере кислорода (*б*), а также рассчитанные кривые газовыделения с поправкой на фотолиз (*в*)

тельствует об общности протекающих процессов. Основными продуктами деструкции являются окись и двуокись углерода, ацетон и ацетальдегид, среди которых преобладают окислы углерода. На рис. 1 представлена кинетика выделения окиси углерода при действии УФ-излучения на полиоксипропиленгликоль и ПЭУ на основе диизоцианатов различного химического строения. В этих условиях одновременно идут процессы окисления, инициированные светом, и процессы фоторазложения, которые, как известно из литературы [10], тоже приводят к образованию окислов углерода.

Для того, чтобы выделить ту часть продуктов, которая относится к окислительным процессам, исследовали кинетику газовыделения при облучении полиоксипропиленгликоля и ароматических ПЭУ в вакууме. При облучении полиоксипропиленгликоля окислов углерода не обнаружено. Фотодеструкция ПЭУ на основе ароматических диизоцианатов сопровождается выделением окислов углерода (рис. 1, *а*). Кинетика газовыделения описывается прямой, пропорциональной времени облучения. Таким образом, в отсутствие кислорода окислы углерода выделяются лишь за счет разрушения уретановых групп, связанных с ароматическим ядром.

При облучении в атмосфере кислорода, как видно из рис. 1, *б*, скорости выделения окислов углерода для полиоксипропиленгликоля и ПЭУ становятся сравнимыми. Поэтому можно заключить, что в процессе фотоокисления ПЭУ на основе ароматических диизоцианатов газообразные продукты образуются как за счет фотодеструкции уретановых групп, так и за счет окисления олигоэфирной части. При этом количество газо-

образных продуктов, в частности окиси углерода, при фотоокислении ПЭУ должно быть равно сумме газообразных продуктов, выделившихся при фотолизе ПЭУ и фотоокислении полиоксипропиленгликоля. Как видно из анализа рис. 1, *в*, это количество значительно меньше. Кривые выделения окиси углерода при фотоокислении ПЭУ из МД и ДФОД с поправкой на фотолиз лежат ниже, чем кривая газовыделения при фотоокислении полиоксипропиленгликоля. Это обстоятельство указывает на то, что ароматические уретановые фрагменты стабилизируют олигоэфирную часть от фотоокисления.

Наиболее ярко их стабилизирующее действие проявляется при облучении светом с длиной волны больше 300 *нм*, т. е. в той области, где аро-

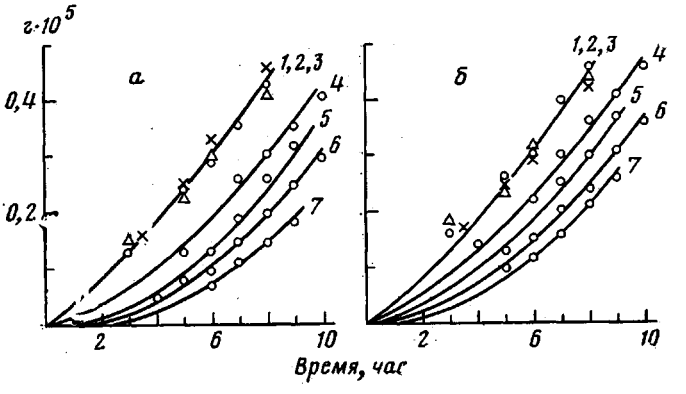


Рис. 2. Выделение ацетальдегида (*а*) и ацетона (*б*) при облучении полиоксипропиленгликоля (*1*) и полиэфируретанов на основе гексаметилен- (*2*), дифенилсульфон- (*3*), дифенилметан- (*4*), *п*-фенилен- (*5*), нафтилен- (*6*), дифенилоксид- (*7*) диизоцианатов

матические ПЭУ, за исключением ПЭУ на основе НД, не имеют собственного поглощения. Более четкую картину можно наблюдать, исследуя продукты, которые выделяются при распаде только олигоэфирной части макромолекулы, так как окислы углерода образуются при деструкции как уретановой, так и олигоэфирной части. Такими продуктами оказались ацетон и ацетальдегид. Они выделяются при фотоокислении олигоэфира, а при фотоокислении уретана из фенола и фенилизоцианата таких продуктов не обнаружено.

Кинетические кривые ацетона и ацетальдегида представлены на рис. 2. Видно, что в ПЭУ на основе ароматических диизоцианатов увеличивается индукционный период выделения газообразных продуктов. Анализ этих кинетических кривых позволяет расположить полимеры по устойчивости в ряд: ПЭУ из ДФОД>ПЭУ из НД>ПЭУ из ФД>ПЭУ из МД>ПЭУ из ДФСД≃ПЭУ из ГМД. Соответственно этому ряду будет возрастать и стабилизирующая способность уретановых фрагментов.

Стабилизирующее действие ароматических уретановых фрагментов может быть обусловлено или фильтрацией УФ-излучения, так как они обладают поглощением в УФ-области спектра, или их антиокислительной способностью из-за наличия подвижного атома водорода. Для того, чтобы выявить роль фильтрующего действия, изучали выделение газообразных продуктов деструкции ПЭУ при облучении их в вакууме светом с длиной волны больше 300 *нм*, поскольку в условиях вакуума эффект фильтрации должен проявиться достаточно четко.

Из рис. 3 видно, что при облучении в вакууме выделяется небольшое количество ацетона, причем кривые газовыделения совпадают для всех полимеров, включая ПОПГ. Следовательно, стабилизирующее действие ароматических уретановых фрагментов связано не с фильтрацией УФ-из-

лучения, а с их антиокислительной способностью. Это подтверждается и тем, что значения энергии активации выделения ацетона (15,5 *ккал/моль*) и ацетальдегида (29,7 *ккал/моль*) при фотоокислении ПЭУ, например из МДИ, выше, чем при фотоокислении ПОПГ (9,6 и 11,4 *ккал/моль* соответственно).

В литературе рассматривается несколько возможных механизмов действия ингибиторов, имеющих подвижный атом водорода. Ингибитор может отдавать его, восстанавливая гидроперекись [11]. Кроме того, первой стадией ингибирования может быть образование промежуточного

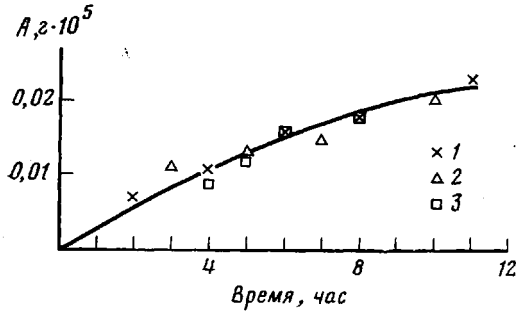


Рис. 3

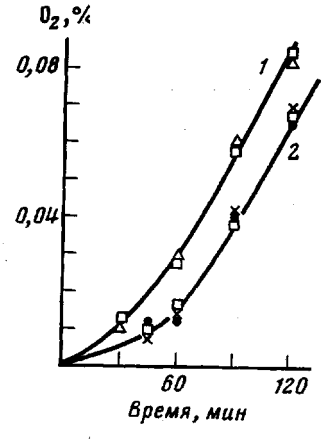


Рис. 4

Рис. 3. Выделение ацетона (*A*) при облучении в вакууме светом с длиной волны больше 300 *нм* полиоксипропиленгликоля (*1*) и полиэфируретанов на основе дифенилметандиизоцианата (*2*), нафтилендиизоцианата (*3*)

Рис. 4. Накопление перекисей при окислении полиоксипропиленгликоля в присутствии низкомолекулярных уретанов и мочевин:

*1* — без добавки или с добавкой 0,0016 *моль/кг* гексаметилендиуретана, *2* — с добавкой дифенилметандиуретана или дифенилметандимочевины, или N-дифенилдиуретанэтиленгликоля (концентрация добавок 0,0016 *моль/кг*)

комплекса между ингибитором и перекисными соединениями с последующим превращением в стабильные продукты [12—14]. Измеряя накопление перекисей при темновом окислении ПОПГ в присутствии низкомолекулярных уретанов и мочевин, установили, что N-дифенилдиуретан этиленгликоля, так же как и другие ароматические уретаны и мочевины, увеличивает период индукции окисления (рис. 4).

Так как этот уретан не имеет подвижного атома водорода, то можно предположить, что из многих возможных реакций ингибирования преобладающей является образование промежуточного комплекса перекисных соединений с уретановыми группами. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что, как показало исследование УФ-спектров растворов уретанов и мочевин с дифениламином (донором электронов) и *п*-хлоранилом (акцептором электронов), ароматические уретаны и мочевины обладают электронодонорными свойствами. Перекисные же соединения являются электрофильными агентами [15].

Электронодонорные свойства соединений определяются ионизационными потенциалами. Поэтому можно ожидать соответствия между антиокислительной способностью уретанов и мочевин и их потенциалами ионизации. Это предположение подтверждается сопоставлением результатов квантовохимических расчетов электронного строения уретанов с экспериментальными данными (таблица).

Анализ данных таблицы, рис. 2 и 4 показывает, что, действительно, ингибирующее действие как низкомолекулярных уретанов, так и уретано-

вых фрагментов определяется их электронодонорными свойствами. Период индукции окисления полиоксипропиленгликоля с добавками дифенилметандиуретана, N-дифенилдиуретана этиленгликоля, имеющих близкие значения потенциалов ионизации, одинаков. Ингибирующее действие уретановых фрагментов в ПЭУ увеличивается в порядке уменьшения значения потенциалов ионизации уретанов.

В рамках используемого метода расчета невозможно рассчитать электронное строение дифенилсульфондиуретана. Поэтому рассмотрим это на

**Результаты квантовохимических расчетов электронного строения уретанов и мочевин**

| Соединение | Заряд на атоме азота | Потенциал ионизации, *эв* |
|---|---|---|
| Дифенилоксиддиуретан | +0,2746 | 8,4149 |
| Нафтилендиуретан | +0,2838 | 8,4888 |
| *n*-Фенилендиуретан | +0,2810 | 8,7901 |
| N-Дифенилдиуретан этиленгликоля | +0,3416 | 9,1368 |
| Дифенилметандимочевина | +0,2693 | 9,2110 |
| Дифенилметандиуретан | +0,2755 | 9,3008 |
| Бензофенондиуретан | +0,2839 | 9,5382 |
| Гексаметилендиуретан | +0,2040 | 10,3146 |
| Гексаметилендимочевина | +0,1949 | 10,0373 |

примере бензофенондиуретана, также содержащего электроноакцепторную мостиковую группу. Как видно из таблицы, введение электроноакцепторной группы приводит к увеличению потенциала ионизации. При введении же группы $SO_2$ потенциал ионизации должен возрастать еще сильнее, так как группа $SO_2$ обладает более сильными электроноакцепторными свойствами. Поэтому дифенилсульфоновый уретановый фрагмент либо не должен проявлять ингибирующее действие, либо оно должно быть очень слабым. Это подтверждается данными рис. 2.

Заметим, что между подвижностью атома водорода, которую можно оценить по положительному заряду на атоме азота, и антиокислительными свойствами уретановых фрагментов соответствия не наблюдается.

Исходя из изложенных выше результатов, можно попытаться построить корреляционную зависимость между потенциалом ионизации уретанов и их антиокислительной способностью. Для оценки последней можно выбрать период индукции газовыделения или количество выделившихся продуктов за определенный промежуток времени. Такая зависимость представлена на рис. 5. И в том и в другом случае она описывается прямой линией. Полученная корреляция может служить основой для качественного прогнозирования антиокислительной способности уретанов.

В промышленных ПЭУ наряду с уретановыми могут содержаться и мочевинные группы, образующиеся в процессе получения ПЭУ в присутствии воды и удлинителей цепи — аминов. Не касаясь относительной устойчивости олигоэфирмочевин *, попытаемся выяснить роль мочевинных групп в процессе фотоокисления олигоэфирной части макромолекулы на основании результатов, полученных выше.

Опыты по темновому окислению полиоксипропиленгликоля в присутствии модельных мочевин (рис. 4) показали, что ароматические мочевины увеличивают период индукции его окисления примерно до таких же значений, как и аналогичные ароматические уретаны. Из анализа данных квантовохимических расчетов (таблица) видно, что потенциалы ионизации ароматических мочевин соизмеримы с таковыми для уретанов сходного строения. Поэтому, проводя аналогию с действием уретановых групп,

* У нас не было возможности синтезировать олигоэфирмочевину из-за отсутствия олигоэфира с концевыми аминными группами.

можно заключить, что и ароматические мочевины, входящие в состав макромолекул ПЭУ, также будут стабилизировать олигоэфирную часть от фотоокислительной деструкции.

Итак, как было показано выше, ароматические уретановые фрагменты стабилизируют олигоэфирную часть макромолекулы от фотоокисления. Но в то же время они сами деструктируют под действием УФ-излучения, что приводит к уменьшению их концентрации и к снижению стабилизирующего действия. Суммарный эффект определяется соотношением

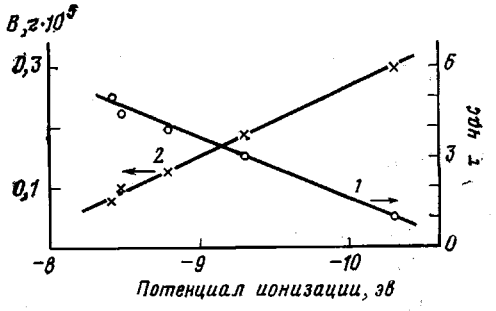


Рис. 5. Зависимость периода индукции (*1*) и количества выделившегося за 6 *час* ацетальдегида (*B*) (*2*) при УФ-облучении полиэфируретанов различного химического строения от потенциала ионизации соответствующих уретанов

скоростей конкурирующих реакций. Устранение реакции распада уретановых фрагментов позволит сохранить их стабилизирующее действие. Для этого в ПЭУ нужно вводить светостабилизаторы, либо поглощающие химически активное излучение, либо тушащие возбужденные состояния ароматических уретановых фрагментов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию 3 IV 1979

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Мацуи Тосиёси, Оно Хироси, Сугияма Икуо,* Япон. пат. 41109, 1970.
2. *Кисаниси Ясухиса, Цута Тадакадзу, Накано Такуо,* Япон. пат. 998, 1970.
3. *Исидзука Иосио, Танэда Ясуо, Накано Такуо,* Япон. пат. 23099, 1967.
4. *Cahill John W.,* Pat. USA 3464851, 1969.
5. *Sedwick Grant O.,* Pat. USA 3577383, 1971.
6. *Knopf Robert John, Bowne Lloyd Marshall, Hiser Robert Darrell,* Pat. USA 3663506, 1972.
7. *Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов,* Химия гетероциклич. соед., 1972, № 7, 794.
8. *N. Mataga, K. Nishimoto,* J. Phys. Chem., *13*, 140,1957.
9. *В. А. Кособуцкий,* Кандидатская диссертация, Ростовский гос. ун-т, 1974.
10. *Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, В. К. Беляков,* Пласт. массы, 1966, № 7, 44.
11. *Н. М. Эмануэль,* Успехи химии органических соединений и аутоокисление, «Химия», 1969, 329.
12. *G. S. Hammond, C. E. Boozer, C. E. Hamilton, J. N. Sen.* J. Amer. Chem., Soc., *77*, 3242, 1955.
13. *J. R. Thomas,* J. Amer. Chem. Soc., *85*, 591, 1963.
14. *C. E. Boozer,* J. Amer. Chem. Soc., *76*, 3861, 1954.
15. *П. Сайкс,* Механизмы реакций в органической химии, «Химия», 1973, стр. 48.


## PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYETHERURETHANES

***Kosobutskii V. A., Kurganova M. N., Tarakanov O. G., Belyakov V. K.***


### Summary

The photooxidative degradation of polyetherurethanes on the basis of poly(oxypropylene glycol) with molecular mass 1000 and diisocyanates of different chemical structure has been studied. It was found that the aromatic urethane fragments stabilize the oligoether part of a macromolecule. The stabilizing effect of urethane fragments is due to the inhibition of oxidation reaction by the formation of intermediate complexes with peroxides and is related with electronodonor properties of urethanes. The correlation between stabilizing action and ionization potential of urethane was found.