

УДК 541.64:539.199

ПРОЧНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ОСНОВНЫХ ФРАГМЕНТАХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИУРЕТАНОВ

Дорофеева И. Б., Тараканов О. Г.

Проведена теоретическая оценка относительной устойчивости химических связей, входящих в функциональные группы полиуретанов различного строения и разрушающихся при термодеструкции. Необходимые расчеты выполнены квантовохимическим методом МЧПДП/3. Показано, что термостойкость отдельных фрагментов полимера определяется прочностью связей, образующих эти фрагменты.

Полиуретаны (ПУ) — класс очень сложных химических соединений. В конкретных ПУ-материалах вместе с уретановой ($-\text{NH}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-$) мо-

гут присутствовать в различных количествах и другие группы, образующиеся в результате реакций изоцианатного компонента, например мочевинная ($-\text{NH}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$), аллофанатная ($-\text{NH}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\overset{|}{\text{N}}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$), биуретовая ($-\text{NH}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\overset{|}{\text{N}}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$), карбодиимидная, изоциануратная.

Кроме того, в полиуретанах присутствуют фрагменты простых и сложных полизэфиров [1].

Прочность химических связей в макромолекулах — важнейший фактор, определяющий устойчивость полимера к воздействию высоких температур [2]. Экспериментальное определение прочности отдельных связей в полимерной цепи весьма затруднительно, поэтому делается много попыток тем или иным теоретическим путем предсказать термостойкость различных полимеров [3—5].

В настоящей работе представлены результаты квантовохимических исследований модельных соединений, включающих уретановую, мочевинную, аллофанатную и биуретовую группы, так как известно, что они в первую очередь разлагаются при термическом воздействии на полиуретаны [1].

Расчеты проводили в рамках полуэмпирического квантовохимического метода МЧПДП/3, который хорошо передает энергетические и структурные свойства органических соединений [6]. Все геометрические параметры рассматриваемых соединений оптимизировались, за исключением геометрии фенильного кольца. Предполагалось, что фенильная группа представляет собой плоский правильный шестиугольник со стороной 0,1397 нм и длиной связи C—H 0,1100 нм. Расчеты проводили на ЭВМ. В качестве меры прочности связей использовали индексы Вайберга $W(A-B)$ [7]

$$W(A-B) = \sum_i^A \sum_j^B P_{ij}^2,$$

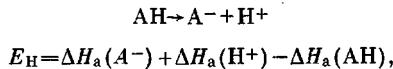
где P_{ij} — элемент матрицы плотности; i и j — индексы, обозначающие орбитали, принадлежащие атомам А и В соответственно.

Относительную прочность однотипных связей отражают также ковалентные составляющие двухцентровых вкладов в полную энергию молекулы $E_k(A-B)$ [8, 9]

$$E_{\kappa}(A-B) = 2 \sum_i^A \sum_j^B P_{ij} H_{ij} - \frac{1}{2} \gamma_{AB} \sum_i^A \sum_j^B P_{ij}^2,$$

где H_{ij} – элемент матрицы гамильтониана остова; γ_{AB} – двухцентровый интеграл Кулоновского взаимодействия.

Для оценки прочности связей N–H рассчитаны величины относительной энергии отрыва протона от атома азота уретановой, мочевинной, биуретовой или аллофанатной групп E_H . Расчет проводили по уравнению

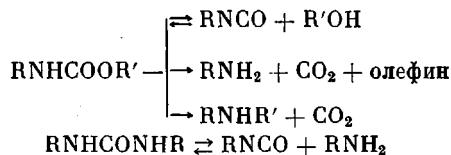


где ΔH_a – энталпия атомизации молекулы и образующихся ионов.

Оптимизацию геометрии ионов проводили так же, как и для нейтральных молекул. При расчете $\Delta H_a(\text{H}^+)$ принимали равной нулю, т. е. не учитывали потенциал ионизации атома водорода.

В процессе расчетов модельных соединений нами получено, что как уретановая, так и мочевинная группы во всех случаях оказываются практически плоскими, а наиболее выгодным энергетически является состояние, при котором связи N–H и C=O находятся в *транс*-положении относительно связи N–C(O), что соответствует экспериментальным данным рентгенографического исследования полиуретановых эластомеров [10].

Известно, что при нагревании уретаны либо диссоциируют на исходные изоцианат и спирт, либо разлагаются с выделением CO₂, амина и олефина, а мочевины образуют изоцианат и амин [1]



Предполагается, что механизм реакции термической диссоциации уретанов на исходные компоненты заключается в переносе водорода от атома азота к атому эфирного кислорода уретановой группы [1, 11]. По аналогичному механизму протекает и реакция обратимого термического разложения мочевинной группы [12]. В этом случае перенос водорода осуществляется от одного атома азота к другому.

Относительно реакции термодеструкции ПУ с выделением CO₂ и олефина есть предположение, что механизм ее аналогичен механизму термического разложения сложных эфиров [1, 11, 13, 14]. Он заключается в переносе водорода от атома углерода, находящегося в β-положении по отношению к атому эфирного кислорода, в направлении либо карбонильного кислорода, либо атома азота уретановой группы через циклическое шестичленное переходное состояние с последующим выделением CO₂. При более высоких температурах важны радикальные процессы термодеструкции ПУ [15].

В табл. 1 представлены результаты расчетов, характеризующие прочность химических связей в уретановой и мочевинной группах. Анализ расчетных данных для связи N–H в уретанах показывает, что при замене алифатического заместителя у атома азота (соединения 1 и 2) арилалифатическим (3) и ароматическим (4) прочность этой связи уменьшается. Аналогичная тенденция наблюдается и для замещенных мочевин (соединения 5 и 6). Прочность связи N–H в мочевинах значительно выше, чем в уретанах с теми же заместителями у атома азота.

Экспериментальным подтверждением полученных нами теоретических результатов могут служить интегральные температуры разложения линейных ПУ и полимочевин (ПМ), определенные по данным ТГА в токе азота

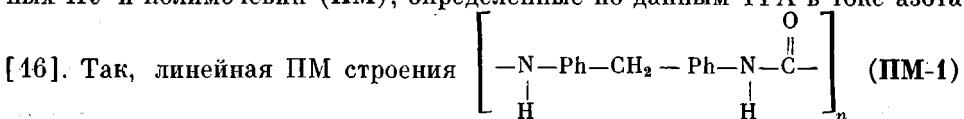


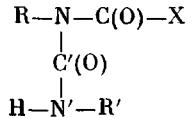
Таблица 1

Равновесные длины связей L (нм), ковалентные составляющие двухцентровых вкладов в полную энергию молекул E_k (эВ), индексы Вайберга W , энергия диссоциации связей D (кДж/моль), относительные энергии отрыва протона от атома азота уретановой и мочевинной групп E_H (эВ)

Образец, №	Соединение	L	W	$-E_k$	E_H	L	W	$-E_k$	D	L	W	$-E_k$
N—H												
1	$\text{CH}_3\text{NHCOOCH}_3$	0,1027	0,9406	16,9837	1,5628	0,1368	1,0703	22,9143	242,3	0,1344	0,8827	20,8728
2	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOOCH}_3$	0,1028	0,9404	16,9662	1,3914	0,1370	1,0696	22,8600	—	0,1343	0,8817	20,8917
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_3$	0,1028	0,9410	16,9447	1,3602	0,1367	1,0805	23,0370	246,9	0,1345	0,8786	20,8002
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOOCH}_3$	0,1029	0,9339	16,8694	1,2999	0,1366	1,0840	23,0867	259,8	0,1342	0,8777	20,8719
5	$(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{CO}$	0,1028	0,9430	16,9516	1,9263	0,1369	1,0476	22,5814	279,5	—	—	—
6	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CO}$	0,1030	0,9358	16,8286	1,4987	0,1367	1,0541	22,6659	297,5	—	—	—
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONCH}_3$ для CH_3NH для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	0,1028	0,9430	16,9482	1,8064	0,1370	1,0403	22,4753	—	—	—	—
		0,1030	0,9358	16,8254	1,5888	0,1366	1,0605	22,7379	—	—	—	—

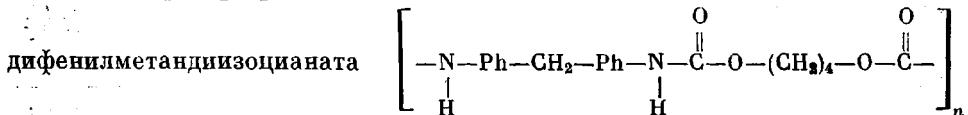
Таблица 2

Равновесные длины связей L (нм), ковалентные составляющие двухцентровых вкладов в полную энергию молекул E_k (эВ), индексы Вайберга W , относительные энергии отрыва протона от атома азота аллофантанной и биуретовой групп E_H (эВ) для соединения



Образец, №	Соединение			L	W	$-E_k$	L	W	$-E_k$	L	W	$-E_k$	L	W	$-E_k$	E_H
	R	R'	X	N—C(O)			N—C'O			N'—C'(O)			N'—H			
I	CH_3	CH_3	OCH_3	0,1396	1,0023	21,3196	0,1431	0,8577	18,8914	0,1360	1,0981	23,2105	0,1029	0,9420	16,9380	1,3258
II	C_6H_5	CH_3	OCH_3	0,1393	1,0141	21,4940	0,1431	0,8626	18,9395	0,1360	1,0953	23,1826	0,1029	0,9420	16,9350	1,3529
III	CH_3	C_6H_5	OCH_3	0,1395	1,0073	21,3973	0,1432	0,8524	18,8003	0,1357	1,1121	23,4603	0,1030	0,9353	16,8201	1,0678
IV	C_6H_5	C_6H_5	OCH_3	0,1393	1,0174	21,5312	0,1431	0,8560	18,8717	0,1358	1,1123	23,3836	0,1030	0,9351	16,8147	1,0911
V	CH_3	CH_3	NHCH_3	0,1407	0,9387	20,3427	0,1423	0,8771	19,3432	0,1361	1,0966	23,1385	0,1028	0,9414	16,9355	1,3438
VI	C_6H_5	C_6H_5	NHCH_3	0,1399	0,9886	20,9892	0,1430	0,8707	19,0568	0,1360	1,1040	23,2071	0,1030	0,9355	16,8170	1,0612

имеет температуру разложения на 45° выше, чем линейный ПУ на основе



(ПУ-1). Замена водорода у атома азота на метильную группу повышает температуру разложения ПУ-1 более чем на 50° [16, 17], а для ПМ-1 подобный эффект составляет уже более 100° [12, 16]. Эти данные подтверждают предположение о том, что именно процесс переноса водорода из группы N—H к кислороду или азоту соответственно уретановой или мочевинной группировок является наиболее низкоэнергетическим (экспериментально доказано, что реакция разложения ПУ с выделением CO₂ идет при более высокой температуре, чем диссоциация на изоцианат и спирт [14, 16, 17]).

Анализируя данные табл. 1, можно заметить, что индексы связей C(O)—O в уретанах изменяются симбатно с E_n. Поскольку в результате диссоциации на изоцианат и спирт разрываются только связи N—H— и C(O)—O и предполагается, что механизм этой реакции для всех модельных уретанов остается неизменным, то энтропия активации не должна существенно зависеть от строения заместителя у атома азота уретана. Различия в энергиях активации термической диссоциации для моделей 1–4 будут в основном определяться энタルпиями активации, которые, в свою очередь, зависят от прочности разрывающихся связей. Следовательно, уретаны на основе ароматических изоцианатов будут обладать большей способностью к диссоциации на изоцианат и спирт, чем уретаны на основе алифатического изоцианата. Таким образом, появляется возможность объяснить большую термостойкость ПУ на основе гексаметилендиизоцианата по сравнению с ПУ на основе толуилидендиизоцианата (ТДИ) [18, 19].

Аналогичной причиной, на наш взгляд, можно объяснить уменьшение константы скорости термической деструкции модельных бис-карбаматов и линейных ПУ при замене ТДИ на арилалифатический ксилилендиизоцианат и циклоалифатический дициклогексиметандиизоцианат [20].

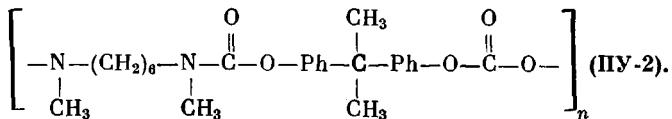
Анализ расчетных данных табл. 1 для связи N—C(O) показывает, что прочность ее увеличивается при замене алифатического заместителя у атома азота на ароматический как для уретанов, так и для мочевин. Эффект упрочнения связи N—C(O) при подобном изменении строения моделей можно объяснить, вероятно, взаимодействием системы сопряжения уретановой или мочевинной группы, в которых эта система образуется за счет π-электронов карбонильной связи и неподеленной пары электронов атома азота, с системой сопряжения фенильного кольца.

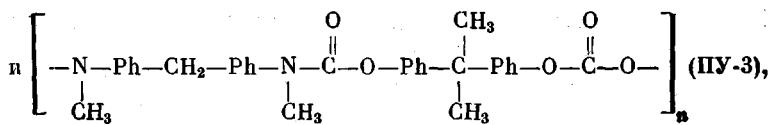
С целью непосредственного сравнения прочности связи N—C(O) в уретанах и мочевинах нами вычислена энергия диссоциации этой связи D из соотношения

$$D(A-B) = \Delta H_f(A') + \Delta H_f(B') - \Delta H_f(AB),$$

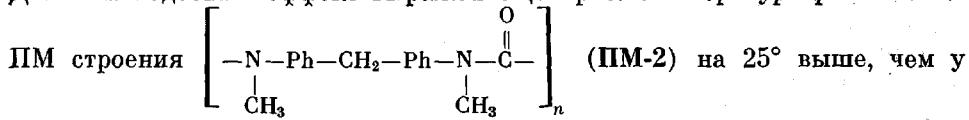
где ΔH_f — энталпия образования исходной молекулы и радикалов, образующихся в результате разрыва связи. Энталпии образования радикалов рассчитывали в рамках МЧПДП/З с помощью метода «половинок электрона» [21]. Оптимизацию геометрии радикалов проводили так же, как и для соединений с закрытыми оболочками.

Расчеты энергии диссоциации показали, что прочность связи N—C(O) увеличивается при переходе от алифатических соединений к ароматическим и от уретанов к мочевинам. Сравнение термостойкости N-метилзамещенных линейных ПУ на основе бисфенолов



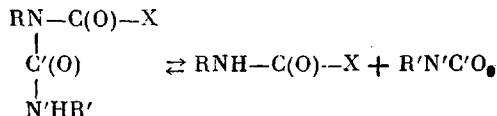


в которых отсутствуют подвижные атомы водорода как у атома азота, так и у β -углерода в эфирной части макромолекулы и термодеструкция определяется в основном радикальными процессами, показывает, что при переходе от ПУ-2 к ПУ-3 температура разложения полимера повышается [16]. Для ПМ подобный эффект выражен еще ярче. Температура разложения



ПУ-3, что подтверждает, на наш взгляд, большую прочность связи $\text{N}-\text{C}(\text{O})$ в мочевинной группе по сравнению с уретановой. Связывая термостойкость N -метилзамещенных линейных ПУ-2, ПУ-3, ПМ-2 с прочностью связи $\text{N}-\text{C}(\text{O})$, мы предполагаем, что эта связь должна быть наиболее слабой в макроцепи как полиуретанов, так и полимочевин. Известно, например, что связь $\text{N}-\text{Ph}$ разрушается при пиролизе ПУ только вместе с ароматическим кольцом [22]. Проведенная нами оценка энергии диссоциации отдельных связей в модельных уретанах показывает, что прочность связи $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ в них выше, чем связи $\text{N}-\text{C}(\text{O})$ [23].

В табл. 2 приведены результаты расчетов модельных аллофанатов и биуретов, которые являются продуктами присоединения изоцианата к уретанам 1 и 4, а также мочевинам 5 и 7 (табл. 1). Термическая устойчивость аллофанатов и биуретов ниже, чем соответствующих уретанов и мочевин [24]. Структурная близость аллофанатных и биуретовых связей определяет их подобие в поведении при воздействии тепла. Обе структуры при повышенных температурах разлагаются на изоцианат и соответствующий уретан или мочевину



где $\text{X}=\text{OR}''$ для аллофанатов; $\text{X}=\text{N}''\text{HR}''$ для биуретов.

Результаты расчета показывают, что N -метиламидо- и N -фениламидо-группы располагаются в плоскости, практически перпендикулярной плоскости как уретановой, так и мочевинной групп. Длина связи $\text{N}-\text{C}'(\text{O})$ намного превышает длины соседних с ней аналогичных связей $\text{N}-\text{C}(\text{O})$ и $\text{N}'-\text{C}'(\text{O})$, а прочность ее намного ниже прочности упомянутых связей. Например, в соединении IV индексы связей $\text{N}-\text{C}(\text{O})$, $\text{N}-\text{C}'(\text{O})$ и $\text{N}'-\text{C}'(\text{O})$ равны соответственно 1,0174, 0,8560 и 1,1123. Хотя в результате N -замещения существенно увеличивается длина и уменьшается прочность связи $\text{N}-\text{C}(\text{O})$ по сравнению с исходными уретанами и мочевинами, деструкция аллофанатов и биуретов идет с отщеплением присоединившегося изоцианата [1]. Индексы Вайберга и ковалентные составляющие связи $\text{N}-\text{C}'(\text{O})$ указывают на некоторое уменьшение ее прочности в аллофанатах по сравнению с биуретами.

Величины относительной энергии отрыва протона от атома азота в аллофанатах и биуретах различаются незначительно, но они существенно ниже, чем для соответствующих уретанов и мочевин. Величина E_{H} практически не зависит от строения заместителя R , а определяется природой группы R' .

Можно предположить, что механизм реакции термодеструкции аллофанатов и биуретов заключается в переносе водорода от атома N' к атому N через циклическое переходное состояние. Поскольку аллофанаты и биуреты отличаются друг от друга только строением группы, достаточно удаленной от предполагаемого реакционного центра, изменение энтропии должно быть примерно равным в обоих случаях. Энергия активации термодеструкции зависит от прочности разрывающихся связей $\text{N}'-\text{H}$ и

N—C'(O), т. е. биуреты должны обладать примерно равной с аллофанатами или немного более высокой термостойкостью.

Следовательно, рассмотренные нами модели функциональных групп, входящих в макромолекулы ПУ, по мере понижения термостойкости должны располагаться в последовательности: мочевинная>уретановая>>биуретовая>аллофанатная, что соответствует экспериментальным данным [24–26].

Таким образом, на основании проведенного нами теоретического исследования показано, что относительная термостойкость отдельных фрагментов макромолекул ПУ в значительной степени зависит от прочности связей, образующих данные фрагменты. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными позволит во многих случаях дать разумное объяснение наблюдаемой зависимости термостойкости полимера от строения его элементарных звеньев, а также поможет направленно увеличивать его устойчивость к термической деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саундерс Д. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
2. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, с. 293.
3. Степанян А. Е., Папулов Ю. Г., Краснов Е. П., Кураков Г. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2033.
4. Блюменфельд А. Б., Гоглев Р. С., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2215.
5. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А., Журавлева И. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2013.
6. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 6, p. 1285.
7. Wiberg K. B. Tetrahedron, 1968, v. 24, № 3, p. 1083.
8. Fischer H., Kollmar H. Theor. Chim. Acta, 1970, v. 16, № 3, p. 163.
9. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1976, с. 177.
10. Born L., Hespe H., Crone J., Wolf K. H. Colloid and Polymer Sci., 1982, v. 260, № 9, p. 819.
11. Voorhees K. J., Hileman F. D., Einhorn I. N., Futrell J. H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 1, p. 213.
12. Caruso S., Foti S., Maravigna P., Montaudo G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 7, p. 1685.
13. Grassie N., Zulficgar M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1563.
14. Ballistreri A., Foti S., Maravigna P., Montaudo G., Scamporrino E. Macromolec. Chem., 1980, v. 181, № 10, p. 2161.
15. Беляков В. К., Берлин А. А., Букин И. И., Орлов В. А., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 3, с. 599.
16. Foti S., Maravigna P., Montaudo G. Polymer Degrad. and Stab., 1982, v. 4, № 4, p. 287.
17. Ballistreri A., Foti S., Maravigna P., Montaudo G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 6, p. 1923.
18. Орлов В. А., Тараканов О. Г. Пласт. массы, 1965, № 6, с. 11.
19. Yoshitake N., Hukushima K. Res. Repts Ariake Techn. Coll., 1974, № 10, p. 37.
20. Matuszak M. L., Frisch K. C. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 3, p. 637.
21. Dewar M. J. S., Trinajstic N. J. Chem. Soc. Chem. Commun. D, 1970, № 11, p. 646.
22. Chambers J., Jiricny J., Reese C. Fire and Mater., 1981, v. 5, № 4, p. 133.
23. Дорофеева И. Б., Кособуцкий В. А., Тараканов О. Г. Журн. структ. химии, 1982, т. 23, № 4, с. 56.
24. Анухтина Н. П. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наук. думка, 1970, № 7, с. 137.
25. Fabris H. J. In: Advances in Urethane Sci. and Technol. Westport, 1978, v. 6, p. 173.
26. Timm T. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1983, B. 36, № 4, S. 257.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29.VII.1983

THE STRENGTH OF CHEMICAL BONDS IN THE MAIN FRAGMENTS OF POLYURETHANES MACROMOLECULES

Doroфеева И. В., Tarakanov O. G.

Summary

The relative stability of chemical bonds incorporated into the functional groups of various structure being destroyed during thermodegradation of polyurethanes has been evaluated by the quantum-chemical method. The thermal stability of fragments of a polymer chain is shown to depend on the strength of bonds forming these fragments.