

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVIII

1986

№ 1

УДК 541(64+14)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИУРЕТАНОСЕМИКАРБАЗИДЫ

Сухорукова С. А., Навроцкая Р. П., Греков А. П.,
Федоренко О. М.

Исследована устойчивость к фотоокислительной деструкции новых серосодержащих полиуретаносемикарбазидов на основе олигоокситетраметиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и различных дигидразидов ди карбоновых кислот с атомами серы в основной или боковой цепи. При сравнении ИК-спектров и физико-механических свойств исходных и облученных УФ-светом в течение 100 ч образцов установлено стабилизирующее влияние семикарбазидных и серосодержащих фрагментов на фотохимическую деструкцию исследуемых полимеров.

Проблема светостойкости для ПУ стоит достаточно остро, как и для других полимеров. Широко применяемый способ получения уретановых материалов с использованием стабилизаторов в настоящее время не является удовлетворительным, так как при этом понижается качество изделий.

Наиболее перспективным путем, ведущим к увеличению светостойкости ПУ, является включение в состав макромолекулы групп, способствующих ее стабилизации. Анализ литературных данных показал, что одними из таких групп для ПУ могут быть семикарбазидные [1] и сульфидные [2].

В связи с этим в настоящей работе нам казалось целесообразным изучить влияние ультрафиолетового излучения на ПУ, содержащие одновременно обе эти группы, т. е. на серосодержащие полиуретаносемикарбазиды.

Полиуретаносемикарбазиды (ПУС) получали по разработанной нами методике на основе олигоокситетраметиленгликоля ($M=1000$), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразидов ди карбоновых кислот, содержащих сульфидные группы в основной или боковой цепи [3], в растворе в ДМФА.

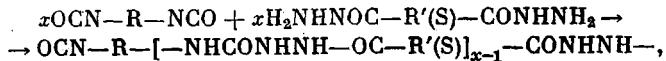
Облучение полимеров проводили в климатической камере типа 3001 на расстоянии 30 см от источника света полихроматическим светом, излучаемым лампой ПРК-3М (295 К, относительная влажность 50%).

Степень фотодеструкции оценивали по изменению показателей прочности на разрыв $K_\sigma = \frac{\sigma}{\sigma_0} \cdot 100\%$, относительного удлинения $K_\epsilon = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \cdot 100\%$ и характеристики вязкости $K_{[\eta]} = \frac{[\eta]}{[\eta_0]} \cdot 100\%$, а также с помощью ИК-спектроскопии.

Прочность на разрыв и относительное удлинение испытуемых полимеров определяли на разрывной машине РМ-30-1 при скорости растяжения 100 мм/мин. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в растворе в ДМФА на модифицированном вискозиметре Уббелоде при 298 К.

ИК-спектры полимерных пленок толщиной 20–40 мкм снимали на спектрофотометре UR-20 в области 400–3600 cm^{-1} .

Серосодержащие семикарбазидные фрагменты в макроцепи ПУ образуются в результате взаимодействия концевых изоцианатных групп форполимера с удлинителем по схеме



где R – углеводородный остаток форполимера, R' – углеводородный остаток удлинителя.

Свойства исходных ПУС до и после облучения в климатической камере приведены в таблице. Исследуемые образцы в нижеследующем тексте обозначены в соответствии с порядковыми номерами таблицы.

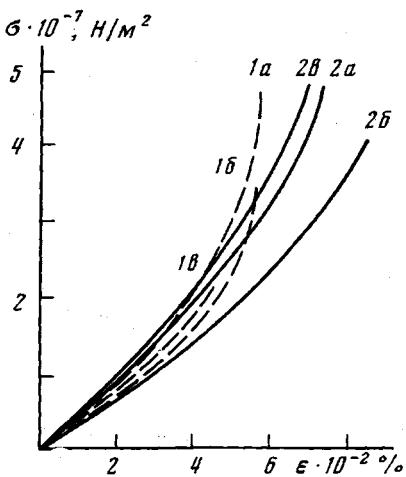
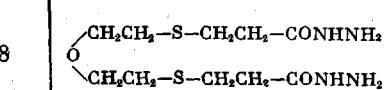


Рис. 1. Сравнение деформационных кривых исходных полимеров (а) и после облучения в течение 10 (б) и 50 ч (в): 1 – ПУ-1 [4]; 2 – ПУС-8

Деформационные кривые образцов ПУ-1 и серосодержащего ПУС-8 (рис. 1), облученных в течение 10 и 50 ч, свидетельствуют о значительной степени деструкции первого и о повышенной светостойкости второго в данном интервале времени. Поэтому время экспозиции исследуемых полимеров было увеличено до 100 ч.

Некоторые свойства ПУС, полученных на основе полиокситетраметиленгликоля, 4,4'-дифенилметандизоцианата и различных удлинителей, до и после 100-часового облучения УФ-светом

Поли- мер, №	Удлинитель	Содер- жание S, %	Свойства исходных образцов			Сохранение свойств после УФ-облуче- ния в течение 100 ч, %		
			[η] _d	$\sigma_0 \cdot 10^{-5}$ H/m²	ϵ_0 , %	K _[η]	K _σ	K _ε
1 *	HO–CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ –OH	–	–	457	585	–	45	73
2	H ₂ NHNOC–CH ₂ CH ₂ –CONHNH ₂	–	0,57	450	780	Нера- створим	88	76
3	H ₂ NHNOC–CH–CONHNH ₂ C ₆ H ₅	–	0,68	430	600	90	70	72
4	H ₂ NHNHC–CHCH ₂ –CONHNH ₂ SC ₄ H ₉	1,8	0,61	600	770	93	92	102
5	H ₂ NHNOC–CHCH ₂ –CONHNH ₂ SC ₁₄ H ₂₉	1,7	0,47	500	900	100	100	97
6	H ₂ NHNOC–CHCH ₂ –CONHNH ₂ SCH ₂ C ₆ H ₅	1,8	0,23	271	490	100	113	91
7	H ₂ NHNOC–CH ₂ –S–CH ₂ –CONHNH ₂	1,9	0,72	540	570	Нера- створим	98	110
8		3,5	0,87	510	770	»	112	94

* Образец облучали в течение 50 ч [4].

Как видно из таблицы, рассматриваемые полимеры отличаются химическим строением удлинителей, содержащих одинаковые концевые гидразидные группы, но разные углеводородные радикалы с атомом серы или без нее (ПУС-2 и ПУС-3). Для сравнения приведены свойства также полиуретана (ПУ-1) на основе 1,4-бутандиола [4].

Все исходные образцы (за исключением ПУС-6) имеют сравнительно близкие по величине значения характеристической вязкости. Прозрачные эластичные пленки на основе этих ПУС обладают высокими прочностными показателями. Заниженные свойства ПУС-6 на основе тиобензилиянтарной кислоты обусловлены его невысокой ММ, что, вероятно, связано с отрицательным влиянием объемного электроноакцепторного бензильного радикала на реакционную способность дигидразида.

Деформационные кривые образцов ПУ-1 и серосодержащего ПУС-8 (рис. 1), облученных в течение 10 и 50 ч, свидетельствуют о значительной степени деструкции первого и о повышенной светостойкости второго в данном интервале времени. Поэтому время экспозиции исследуемых полимеров было увеличено до 100 ч.

Некоторые свойства ПУС, полученных на основе полиокситетраметиленгликоля, 4,4'-дифенилметандизоцианата и различных удлинителей, до и после 100-часового облучения УФ-светом

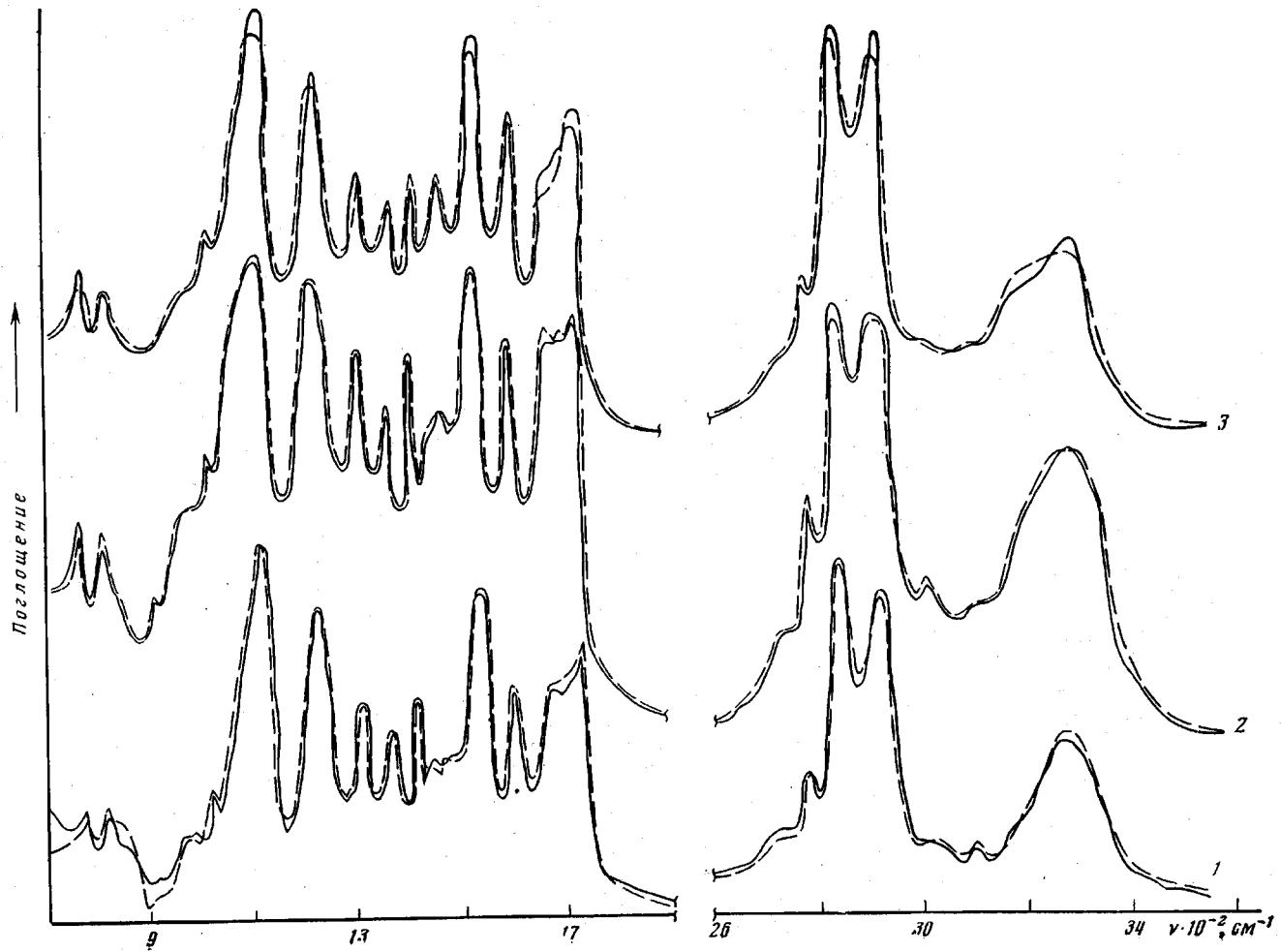


Рис. 2. ИК-спектры
ПУС-2 (1), ПУС-4 (2) и
ПУС-5 (3) до (сплошные
линии) и после облуче-
ния УФ-светом в течение
100 ч

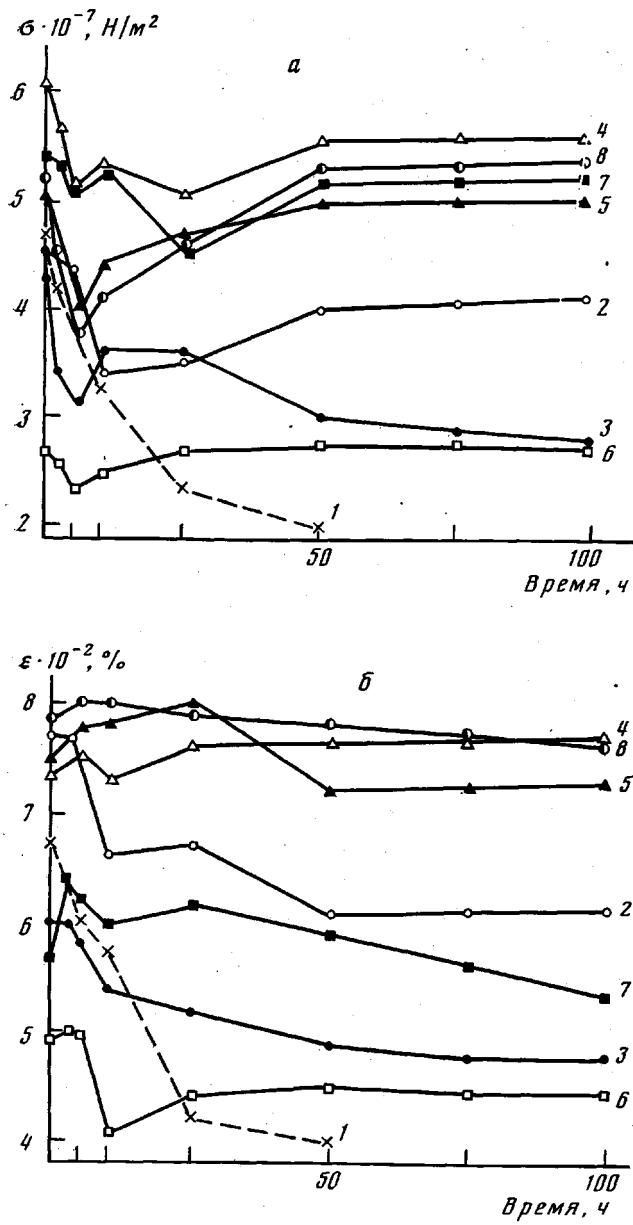


Рис. 3. Изменение прочности на разрыв (а) и удлинения (б) исследуемых полимеров в зависимости от времени облучения УФ-светом. Здесь и на рис. 4 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

На рис. 2 приведены ИК-спектры наиболее характерных из всех исследуемых образцов до и после облучения. В спектрах облученных образцов не наблюдается существенных изменений в интенсивности полос уретановой группировки: $\nu_{(NH)}$ — 3300 см⁻¹; $\delta_{(NH)}$ — 1535 см⁻¹ и в области 1220 см⁻¹ (амид III). По карбонильному поглощению (1670—1740 см⁻¹) нельзя судить о деструкции уретановых групп, так как увеличение интенсивности полосы 1730 см⁻¹ может быть связано с разрывом и перераспределением водородных связей, происходящим под действием облучения, а также с разрывом простой полиэфирной цепи с образованием концевых групп кетонного типа [5]. Слабое уменьшение интенсивности полос валентных (2860, 2940 см⁻¹) колебаний CH-групп, а также полосы 1110 см⁻¹ (C — O — C) указывает на незначительные деструкционные изменения полиэфирных звеньев. Таким образом, как следует из анализа ИК-спектров, наблюдаемые деструкцион-

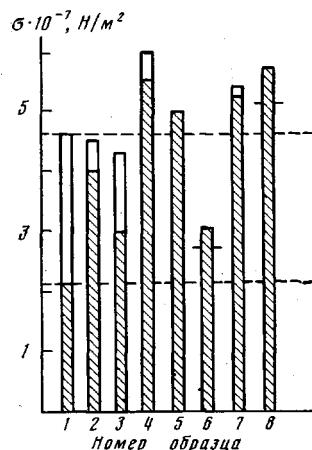


Рис. 4. Сравнение прочности на разрыв исследуемых полимеров до и после 50-часового облучения УФ-светом (незаштрихованная и заштрихованная области соответственно).

ные изменения для серосодержащих ПУС невелики, особенно по сравнению с деструкцией ПУ, наблюдаемой за более короткий срок облучения [4]. Подтверждают это также физико-механические показатели, приведенные в таблице. После 100-часового облучения первоначальные свойства заметно понизились у первых трех полимеров, не содержащих тиогрупп в удлинителе. При этом образец только с одними полиуретановыми связями деструктировал в большей степени, чем с семикарбазидными, так как полимер на основе бутандиола сохранил прочность лишь на 45% (ПУ-1), а на основе дигидразида янтарной кислоты (ПУС-2) — на величину, в 2 раза большую. Введение в гидразид большого алкильного радикала приводит к снижению показателя прочности после фотооблучения до 70% (ПУС-3). Если же эти радикалы содержат атом серы (ПУС-4, 5, 6), то свойства полимеров практически не изменяются. Такое же положительное влияние на фотостабильность полимеров оказывает сера, находящаяся в основной цепи дигидразида (ПУС-7, 8).

Изменение механических свойств полимеров в зависимости от времени облучения представлено на рис. 3. Как видно, для всех полимеров изменение механических свойств происходит только в начальной стадии светооблучения. Однако характер кривой ПУ заметно отличается от кривых ПУС. В первом случае резкое снижение прочности и относительного удлинения наблюдается в течение 25 ч после начала облучения, затем этот процесс несколько замедляется. Для всех ПУС процесс фотодеструкции происходит в основном в первые 5–10 ч, после чего наблюдается увеличение механических свойств, которые далее остаются неизменными и после 100-часовой экспозиции.

Понижение прочности в начальный период фотооблучения ПУ и ПУС объясняется хрупкостью на поверхности, а замедление процесса деструкции в дальнейшем является, вероятно, результатом уменьшения воздухопроницаемости плотной поперечношитой поверхности. В результате образования поперечных связей полимеры после облучения становятся трудно растворимыми или совсем нерастворимыми, в результате чего не представляется возможным судить о степени деструкции по изменению характеристической вязкости.

Особенно наглядно сравнительное воздействие УФ-излучения на исследуемые ПУС можно проследить на рис. 4, где представлены прочностные показатели до и после облучения в течение 50 ч. Полимеры с семикарбазидными и серосодержащими группировками значительно более светостойки, чем образцы, содержащие только уретановые группы.

Фотостабилизирующее действие семикарбазидных фрагментов связано, вероятно, с их антиокислительной способностью благодаря наличию подвижных атомов водорода. Можно считать, что подобно уретановым группам [6] стабилизирующее действие семикарбазидных групп обусловлено ингибированием реакций окисления олигоэфирной части макромолекулы за счет

образования промежуточных комплексов с перекисными соединениями и определяется электронными свойствами семикарбазидов.

Роль серосодержащих фрагментов, находящихся в гидразидной составляющей, заключается, по-видимому, в том, что соединения с сульфидными группами генерируют малоактивные радикалы типа $-RS'$, способные обрывать кинетические цепи деструкции [7]. Местоположение двухвалентных атомов серы в основной или боковой цепи макромолекулы незначительно сказывается на их стабилизирующем влиянии на фотоокислительную стойкость исследуемых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Thama W., Rinke H., Oertel H.* Пат. 1154937 (ФРГ).— Опубл. в РЖХим, 1965, 13C 638.
2. *Оно Х., Ватанабэ К., Судзуки Х., Сайто К.* Пат. 9195 (Япония).— Опубл. в РЖХим, 1971, 11C 307.
3. *Сухорукова С. А., Шагалова Г. Т., Греков А. П., Танчук Ю. В., Корниенко А. А.* А. с. 476291 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1975, № 25, с. 78.
4. *Cheu E. L., Osawa Z. J. Appl. Polymer. Sci.*, 1975, v. 19, № 11, p. 2947.
5. *Griffin G., Willwerth L. J. Industr. Engng Chem.*, 1962, v. 1, № 4, p. 265.
6. *Кособуцкий В. А., Курганова М. Н., Тараканов О. Г., Беляков В. К.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1264.
7. *Рафиков С. Р.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2518.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
21.V.1984

INFLUENCE OF ULTRAVIOLET IRRADIATION ON SULFUR-CONTAINING POLYURETHANOSEMICARBAZIDES

Sukhorukova S. A., Navrotskaya R. P., Grekov A. P., Fedorenko O. M.

Summary

The photooxidative degradation resistance of new sulfur-containing polyurethane-semicarbazides on the basis of polyoxytetramethylene glycol, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and various dihydrazides of thiodicarboxylic acids having sulfur atoms in the main or side chain has been studied. From comparison of IR-spectra and physico-mechanical properties of initial samples and samples irradiated with UV-light during 100 hours the stabilizing action of semicarbazide and sulfur-containing fragments towards the photochemical degradation was found.