

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ β -ДИКЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ
ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИУРЕТАНОВ С ГИДРАЗИДНЫМИ
ФРАГМЕНТАМИ**

Греков А. П., Савельев Ю. В., Веселов В. Я.

Исследовано влияние некоторых β -дикетонатов переходных металлов на свойства полиуретансульфосемикарбазидов и полиуретансемикарбазидов. Характер изменений механических свойств, термической и термоокислительной деструкции указанных полимеров в значительной степени определяется процессами комплексообразования β -дикетонатов с гидразидными фрагментами макроцепи.

Растворимые комплексы переходных металлов (в частности β -дикетонаты) широко используются в качестве высокоэффективных катализаторов разнообразных по химической природе процессов, а также и стабилизаторов термоокислительной деструкции полимеров [1, 2]. Такое многообразие свойств β -дикетонатов делает целесообразным систематическое исследование взаимосвязи структуры этих соединений с их катализитической активностью, в частности в процессах термоокисления полимеров, представляющих особый практический интерес. Ранее [3] было показано, что ацетилацетонаты переходных металлов ($Mt(AA)_n$) являются активными катализаторами модельных реакций уретанообразования. Кинетические особенности этих реакций в значительной мере определяются природой центрального атома металла β -дикетоната.

Настоящая работа посвящена изучению влияния ацетилацетонатов хрома (III), кобальта (III), железа (III), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) на деформационно-прочностные характеристики, термическую и термоокислительную стабильность и другие свойства полиуретанов, содержащих гидразидные фрагменты — полиуретансульфосемикарбазидов (ПУ-1) и полиуретансемикарбазидов (ПУ-2).

Для получения полимеров использованы реакции макродинизоцианатов с различными удлинителями цепи [4]. Макродинизоцианаты получали взаимодействием полиокситетраметиленглиоколя с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом. Удлинителями служили дигидразиды оксицибензусульфокислоты (в случае синтеза ПУ-1) и изофталевой кислоты (при получении ПУ-2). Полученные полимеры имели следующее строение: $\{ -CONHC_6H_4CH_2C_6H_4NHCO - [-O(CH_2)_4]_m CONHC_6H_4CH_2C_6H_4NHCO - R \}_{x-1}$, где $R = -NHNCO - C_6H_4 - OCNHNH -$ (ПУ-2), $-NHNHSO_2 - C_6H_4 - O - C_6H_4 - SO_2NHNH -$ (ПУ-1); $m = 14$, $x = 6-9$.

$Mt(AA)_n$ получали согласно работе [5]. В реакционную среду их вводили в виде растворов в ДМФА. Аддукт дигидразида оксицибензусульфокислоты с ацетилацетонатом железа получали аналогично методике [3].

Для определения вязкости использовали вискозиметр Уббелоде. Деформационно-прочностные характеристики полимеров получали на разрывной машине РМ-30-1 при скорости растяжения 100 мм/мин.

Устойчивость исследованных полимеров к термической и термоокислительной деструкции определяли по температурным и термогравиметрическим характеристикам, полученным в ходе динамического и термогравиметрического анализа на дериватографе системы «Паулик — Паулик — Эрдея» на воздухе со скоростью подъема температуры 10 град/мин в интервале температур 200—800° и в изотермическом режиме (при 225 и 285°). Энергии активации разложения полимеров находили по методу Брайдо [6]. ИК-спектры записывали на приборе UR-10.

В макроцепи, содержащей уретановые и семикарбазидные группировки, взаимодействие атома металла происходит исключительно с семикарбазидными группировками.

Таблица I

Некоторые параметры ИК-спектров исследуемых образцов

Образец	ν_{NH}	ν_{CH_2}	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{NH}	$\nu_{\text{SO}_2}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{R-O-R}}$	$\nu_{\text{SO}_2}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{Mt}-\text{O}}^{*}$
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNH}_2)_2$	3385 3267	—	1585	1585 1308	1325 1375	1247	1165	—
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNH}_2)_2 \cdot \text{Fe(AA)}_3$	3358	—	—	1590 1540	1375	1251	1168	690 705
ПУ-1	3310 3160	2960 2885	1738	1558 1540	1360 1325	1248 1120	1160	—
ПУ-1+2% Fe(AA) ₃	3325	2960 2885	1738	1560 1545	1378 1320	1244	1170 1130	695 710
ПУ-2	3320	2960 2885	1740	1555 1545	—	—	—	—
ПУ-2+2% Fe(AA) ₃	3312	2958 2885	1740	1560 1540	—	—	—	669 677

* Валентные колебания $\nu_{\text{Mt}-\text{O}}$ в исходном Fe(AA)_3 — 663, 670 см⁻¹.

базидными группами [7]. Ранее было показано [3], что комплексообразование $\text{Mt}(\text{AA})_n$ происходит посредством внутрисферной координации через кислородные атомы сульфогруппы гидразидного фрагмента к атому металла, а также за счет внешнесферной координации, осуществляющейся благодаря водородной связи аминогруппы этого фрагмента с атомом кислорода первой координационной сферы $\text{Mt}(\text{AA})_n$. Закономерности комплексообразования, выявленные для модельных реакций, подтверждаются данными ИК-спектроскопии и для исследованных в настоящей работе объектов как для аддукта дигидразид оксида бензенсульфокислоты — ацетилацетонат железа (III), так и для ПУ-1, содержащего добавки Fe(AA)_3 (табл. 1). В ИК-спектрах наблюдаются тождественные изменения положения полос, характеризующих валентные колебания группы SO_2 с одновременным сдвигом частот валентных колебаний полосы металла — кислород и ацетилацетонатного цикла в Fe(AA)_3 , а также изменением положения полосы, характеризующей валентные колебания группы NH . Эти данные свидетельствуют об участии в комплексообразовании с ацетилацетонатом железа сульфосемикарбазидной группировкой цепи. Участие атома кислорода, связанного с бензольными ядрами ацилированных гидразидных фрагментов, осложнено стерическими препятствиями. Комplexообразованию способствует и структура сегментированных полиуретанов, содержащих гидразидные фрагменты, каковыми являются ПУ-1 и ПУ-2 [8].

Изменение деформационно-прочностных характеристик изученных полимеров под влиянием β -дикетонатов переходных металлов связано, очевидно, с комплексообразующей способностью последних. Как видно из табл. 2, введение $\text{Mt}(\text{AA})_n$ в ПУ-1 уменьшает до некоторой степени величину относительного удлинения ε . β -Дикетонаты трехвалентных металлов незначительно влияют на эту характеристику, тогда как введение $\text{Mt}(\text{AA})_n$ двухвалентных металлов приводит к более заметному уменьшению величины ε . Влияние β -дикетонатов на относительное удлинение ПУ-2 имеет противоположный характер — значение ε несколько увеличивается. Предел прочности σ исследованных ПУ-1 возрастает при введении $\text{Mt}(\text{AA})_n$ (особенно с повышением концентрации Fe(AA)_3), прочность ПУ-2 при этом снижается. Модуль упругости E заметно увеличивается при введении $\text{Mt}(\text{AA})_n$ в ПУ-1, тогда как введение этих добавок в ПУ-2 меньше влияет на величину E .

Вследствие наличия в дигидразиде оксида бензенсульфокислоты мощного нуклеофильного центра комплексообразование с $\text{Mt}(\text{AA})_n$ для ПУ-1 зна-

Таблица 2

Сравнительная характеристика механических свойств и устойчивости к термоокислительной деструкции полиуретанов с гидразидными фрагментами, содержащими добавки ацетилацетонатов переходных металлов $Mt(AA)_n$

Mt	Mt, вес. %	ε , %	E , мПа	σ , мПа	T_H	Потеря в весе, %				F_A , кДж/моль
						200°	300°	400°	500°	
Полиуретансульфосемикарбазиды										
Zn ²⁺	0,06	320	6,9	49,0	141	6,1	38,9	69,4	78,2	27,6(200–360); 19,8(360–440)
Ni ²⁺	0,06	335	4,6	44,7	192	13,9	45,7	67,9	78,1	30,5(200–360); 8,5(360–440)
Co ²⁺	0,06	300	4,9	41,6	170	4,4	37,4	71,4	78,1	18,6(200–280); 29,8(280–460)
Cr ³⁺	0,06	365	8,3	54,6	149	17,5	40,2	59,3	71,6	25,7(200–360); 10,8(360–440)
Co ³⁺	0,06	330	5,3	38,0	185	18,7	40,9	57,2	70,4	23,7(200–280); 45,3(280–360)
Fe ³⁺	0,06	350	5,7	52,3	160	15,9	45,2	63,1	75,9	26,7(200–360); 10,1(360–440)
Fe ³⁺	0,6	300	5,2	163,5	221	1,7	26,2	61,7	75,3	29,1(200–340); 13,9(340–440)
Fe ³⁺	2,0	290	6,1	147,1	319	9,1	18,5	65,3	76,5	22,3(200–340); 53,1(340–440)
—	—	375	4,3	41,7	205	13,7	42,3	70,5	77,7	30,3(200–340); 15,7(340–460)
Полиуретансемикарбазиды										
—	—	325	5,4	106,9	302	3,2	8,4	47,3	68,8	21,1(200–320); 44,6(320–460)
Zn ²⁺	0,06	375	4,9	81,2	370	0,4	1,0	19,5	66,7	11,6(200–320); 48,8(320–460)
Co ²⁺	0,06	385	6,9	74,2	365	0,5	1,4	24,6	67,3	10,7(200–320); 50,5(320–460)
Cr ³⁺	0,06	345	7,1	61,3	339	1,0	3,9	36,4	77,1	16,4(200–320); 51,7(320–460)
Co ³⁺	0,06	385	4,7	69,2	340	6,3	9,3	44,3	78,3	20,9(200–320); 53,4(320–460)
Fe ³⁺	0,006	380	7,1	75,0	339	1,0	3,0	36,3	78,9	23,7(220–340); 61,3(340–460)
Fe ³⁺	0,06	365	8,5	70,8	346	1,8	7,4	44,8	78,4	17,4(200–320); 54,4(320–460)
Fe ³⁺	0,14	280	7,1	59,1	309	1,3	5,9	38,3	68,8	20,7(220–320); 42,4(320–460)
Fe ³⁺	1,4	—	—	—	268	3,9	12,1	40,3	73,0	19,2(220–320); 40,9(320–460)

* В скобках указан температурный интервал, °C.

чительно облегчено по сравнению с ПУ-2, где в роли удлинителя макроцепи выступает дигидразид изофтальевой кислоты. Этим, очевидно, объясняется большее влияние $Mt(AA)_n$ на деформационно-прочностные характеристики ПУ-1 по сравнению с ПУ-2. Неодинаковый характер влияния добавок β -дикетонатов двух- и трехвалентных металлов объясняется, по-видимому, различиями в их пространственной структуре. Комплексообразование октаэдрических молекул $Mt(AA)_n$ трехвалентных металлов стерически более затруднено по сравнению с этим же процессом для молекул двухвалентных металлов, имеющих плоское или пирамидальное строение. Для полимеров с добавками β -дикетонатов двухвалентных металлов увеличение плотности π -электронного облака на связях жесткого блока за счет комплексообразования приводит к упрочнению связей и жесткости макроцепей.

Природа центрального атома $Mt(AA)_n$ также существенно сказывается и на реологических свойствах полимеров. Так, логарифмическое число вязкости ПУ-1 (0,40) практически не изменяется (0,34–0,41) при введении в

полимер β -дикетонатов трехвалентных металлов, в то время как добавки $Mt(AA)_n$ двухвалентных металлов существенно уменьшает это значение (0,21–0,24).

β -Дикетонаты переходных металлов, помимо влияния на деформационно-прочностные характеристики изученных полимеров и их реологические свойства, существенно влияют на термо- и термоокислительную стабильность полимеров. Известно [9], что β -дикетонаты металлов переменной валентности могут катализировать радикально-цепной процесс окисления органических веществ. В зависимости от концентрации металлокомплексов, температуры и других условий направление катализа может изменяться и ускорители такого процесса могут становиться его ингибиторами. Введение $Mt(AA)_n$ в ПУ-1 снижает температуру начала разложения полимера T_n . У изученных полимеров регистрируемая потеря в весе наблюдается после 180°. До 220–240° этот процесс слабо выражен и только начиная с 260–280°, вплоть до 340–360°, протекает автокатализически. Характер деструктивных процессов в ПУ-1, содержащих β -дикетонаты трех- и двухвалентных металлов, неодинаков: если первые увеличивают потери в весе и понижают значение энергии активации термоокислительной деструкции E_a на начальной стадии и увеличивают при более высоких температурах, то вторые более заметно улучшают термостабильность ПУ-1 (табл. 2). Это объясняется как различием в процессах комплексообразования, о чём говорилось выше, так и характером разложения индивидуальных $Mt(AA)_n$.

Влияние β -дикетонатов переходных металлов на термо- и термоокислительную деструкцию ПУ-2 несколько иное. T_n полимеров при введении в них $Mt(AA)_n$ повышается по сравнению с полимерами, не содержащими этих добавок. Потеря в весе полимеров уменьшается и лишь выше 450° возрастает. Энергия активации начальной стадии деструкции снижается, увеличиваясь с повышением температуры ($>320^\circ$). Поскольку скорость окисления полимерных материалов при температурах $\sim 200^\circ$ становится пропорциональной концентрации кислорода [10], этим можно объяснить меньшую потерю в весе ПУ-2 по сравнению с ПУ-1 ввиду большей упорядоченности структуры первого полимера, затрудняющей диффузию кислорода в глубь полимера. К тому же наличие электронодонорного атома кислорода в гидразидном фрагменте макроцепи значительно увеличивает скорость развития полисопряженной системы [11] и, как следствие этого, существенно снижается термостабильность ПУ-1 по сравнению с ПУ-2.

На термическую и термоокислительную деструкцию ПУ-1 влияет концентрация введенного β -дикетоната металла. T_n полимера, содержащего 0,06% $F(AA)_3$ ниже, чем у ПУ-1, не содержащем добавки.

Дальнейшее возрастание концентрации введенного $Fe(AA)_3$, заметно увеличивает значение T_n (табл. 2), влияет на характер термо- и термоокислительной деструкции (рис. 1). В начале нагревания ПУ-1 на кривых ДТА имеется эндотермическая область, не связанная с потерями в весе, а связанная, очевидно, с температурным переходом, характеризующим процесс расстекловывания микрообластей, образованных жесткими блоками макроцепи [8]. Введение $Fe(AA)_3$ в ПУ-1 приводит к сдвигу максимума этой области от 210 до 120° вследствие изменения сегрегации жестких блоков, происходящего под влиянием комплексообразования. Процессу окисления сульфогруппы гидразидного фрагмента ПУ-1, не содержащего $Fe(AA)_3$, соответствует сильный экзотермический пик с максимумом около 255°. Введение β -дикетоната в полимер замедляет этот процесс и сдвигает его в область более высоких температур. Доля вторичных окислительных реакций в тепловом эффекте в начальный период повышается, а с завершением разложения $Fe(AA)_3$ резко понижается. На кривой ДТА последнее регистрируется сменой экзотермического эффекта на эндотермический. На кривой ДТГ в указанной области имеется четкий пик с максимумом при 420°, потеря в весе на этой стадии достигает 68,4%. На кривой ДТГ образца, не содержащего β -дикетонат имеется пик при 332° (потеря в весе при данной температуре составляет 50%),

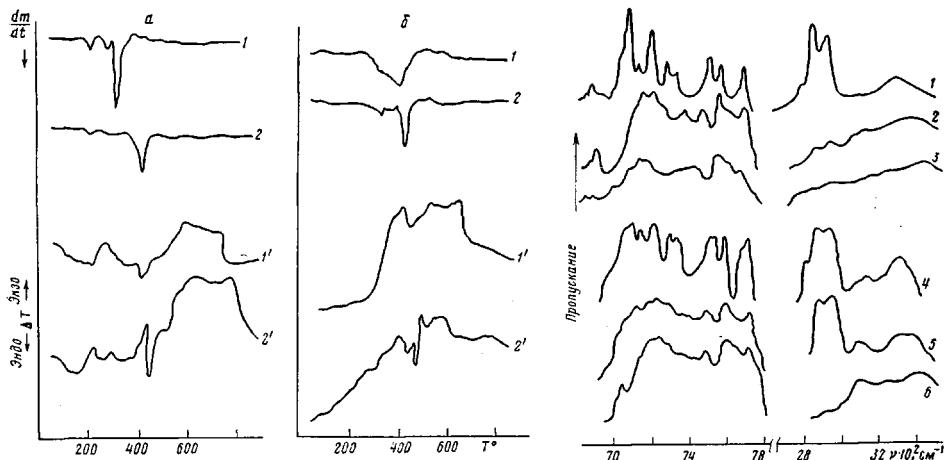


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДТГ (1, 2) и ДТА ($1', 2'$) ПУ-1 (а) и ПУ-2 (б) без введения $\text{Fe}(\text{AA})_3$ ($1, 1'$) и в присутствии 2% $\text{Fe}(\text{AA})_3$ ($2, 2'$)

Рис. 2. ИК-спектры ПУ-1 с добавками 2% $\text{Fe}(\text{AA})_3$ (1–3) и без добавок (4–6). 1, 4 – исходные образцы; 2, 3, 5, 6 – образцы, прогретые в течение 2 ч при 225 (2, 5) и 285° (3, 6)

а характер изменений теплового эффекта (экзо- на эндотермический) не носит столь резкой формы и проходит при более низкой температуре.

Совершенно иначе изменяется термическая и термоокислительная деструкция ПУ-2 при возрастании концентрации введенного в него $\text{Fe}(\text{AA})_3$. Так, добавление 0,0006–0,14% его в полимер значительно увеличивает T_h для ПУ-2 (на $\sim 40^\circ$), существенно уменьшает потерю в весе при 200–400°, увеличивая энергию активации разложения полимера. Дальнейшее возрастание концентрации введенного $\text{Fe}(\text{AA})_3$ менее заметно улучшает термостабильность ПУ-2. Введение 2% $\text{Fe}(\text{AA})_3$ изменяет несколько характер деструкции полимера: возрастание теплового эффекта становится монотонным (рис. 1), что в интервале температур 120–180° объясняется, по-видимому, процессами расстекловывания, проходящими без потери в весе полимера. Вкладу эндотермического эффекта разложения $\text{Fe}(\text{AA})_3$ в суммарном тепловом эффекте процесса деструкции соответствуют участки кривой ДТА в интервалах 285–310 и 440–445°. Увеличение концентрации $\text{Fe}(\text{AA})_3 > 2\%$ ухудшает термические свойства ПУ-2. Так T_h понижается до значения $\sim 200^\circ$, что соответствует температуре начала плавления индивидуального $\text{Fe}(\text{AA})_3$ [12]. По мере возрастания содержания β -дикетоната в полимере термическое поведение первого становится определяющим в процессе деструкции полимера.

Некоторое уменьшение потери в весе полимеров при температурах до 300° можно объяснить разрушением β -дикетонатами разветвляющего агента – гидроперекиси [13], образование которой при этих температурах является определяющей стадией [11]. С повышением температуры начинающийся процесс разложения β -дикетонатов, проходящий по радикальному механизму, приводит, вероятно, к торможению стадии распада перекисного радикала RO_2^\cdot , определяющего при этих температурах данный процесс.

Деструкция ПУ-1 в значительной мере определяется термоокислением сульфогидразидного фрагмента макроцепи. ИК-спектры образцов ПУ-1, прогретых в изотермическом режиме, показывают, что при 225° изменяются характеристические частоты сульфогрупп (1360, 1325 и 1385 cm^{-1}), появляются полосы, характерные для валентных колебаний группы SO_2 сульфонатов $\text{R}-\text{SO}_2-\text{OR}$ (1420 cm^{-1} , слабая) и сульфокислот $\text{R}-\text{SO}_2\text{OH}$ (1190 и 1150 cm^{-1}) (рис. 2). После прогревания при 285° в ИК-спектре отмечаются лишь частоты группы SO_2 сульфокислот. Добавки $\text{Mt}(\text{AA})_n$ несколько замедляют этот процесс: при 225° полоса сульфогруппы гидра-

зидного фрагмента еще достаточно сильна, но уже появляется слабая частота, характерная для группы SO_2 сульфонатов. Прогревание полимеров при 285° приводит к исчезновению полосы группы SO_2 сульфогидразидного фрагмента, усилению частоты этой группы в сульфонате и появлению сильной полосы $\text{R}-\text{SO}_2\text{OH}$.

Таким образом, на основании экспериментальных данных можно заключить, что эффект воздействия β -дикетонатов металлов на свойства полимеров зависит как от природы центрального атома металла, так и от удлинителя цепи макромолекулы, определяющих характер комплексообразования β -дикетонатов с фрагментами макроцепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харвуд Дж. Промышленное применение металлорганических соединений. Л., 1970. 295 с.
2. Марченко Г. Н., Батыр Д. Г., Сафонов Г. А., Ершова Г. И., Зубарева В. Е. // Координац. химия. 1976. Т. 2. № 5. С. 622.
3. Веселов В. Я., Савельев Ю. В., Греков А. П. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21, № 12. С. 2542.
4. Греков А. П., Ткач В. П., Медведева В. В., Мишко В. В. // Синтез и физикохимия полимеров. 1970. № 7. С. 88.
5. Charles R. G., Pawlikowski M. A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 4. P. 440.
6. Broido A. A. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 10. P. 1761.
7. Греков А. П., Огрошко Г. В., Збанацкая Н. Л., Ткач В. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 7. С. 486.
8. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
9. Малетин Ю. А. // Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов. М., 1985. С. 256.
10. Шляпников Ю. А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1105.
11. Беляков В. К., Тараканов А. В., Кособуцкий В. А., Палюткин Г. М., Невский Л. В., Тараканов О. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 4. С. 261.
12. Батыр Д. Г., Марченко Г. Н., Харитон Х. Ш., Мицул Н. С., Погонин Г. П., Борисов С. Ф. // Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. Кишинев, 1969. С. 24.
13. Скибидя И. П. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 10. С. 1729.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
31.III.1986

INFLUENCE OF β -DIKETONATES OF TRANSITIONAL METALS ON MECHANICAL PROPERTIES AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYURETHANES HAVING HYDRAZIDE FRAGMENTS

Grekov A. P., Savel'ev Yu. V., Veselov V. Ya.

Summary

Influence of some β -diketonates of transitional metals on properties of polyurethane sulfosemicarbazides and polyurethane semicarbazides has been studied. The character of changes of mechanical properties, thermal and thermooxidative degradation of these polymers depends essentially on complex formation of β -diketonates with hydrazide fragments of the macrochain.