

© 1990 г. А. П. Греков, Ю. В. Савельев, В. Я. Веселов,
О. М. Федоренко

РОЛЬ β -ДИКЕТОНАТОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОВЫШЕНИИ ФОТОСТАБИЛЬНОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Изучено влияние β -дикетонатов цинка(II), никеля(II) и железа(III) на процессы фотодеструкции, проходящие под влиянием УФ-облучения в линейных ПУ, содержащих гидразидные фрагменты. Показано ингибирующее влияние изученных β -дикетонатов металлов на эти процессы. Характер ингибирования процессов фотодеструкции определяется главным образом природой центрального атома β -дикетоната металла, а также структурой гидразидного фрагмента макроцепи.

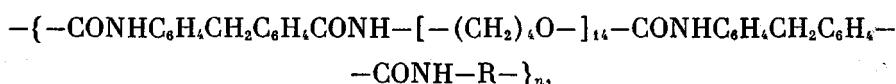
Проблема стойкости полимеров, в том числе на основе гидразина, к воздействию света, потока электронов, рентгеновских лучей и т. п. стоит достаточно остро. Ее решают введением в полимеры специальных стабилизаторов различной химической природы, включением в состав макрополимеров функциональных групп, способствующих стабилизации полимеров [1–4].

Одно из наиболее перспективных направлений совершенствования свойств полимеров – использование металлохелатов, способных к координированию с макромолекулами полимера [5, 6].

С учетом сказанного выше цель данной работы – исследование влияния β -дикетонатов некоторых переходных металлов $Mt(AcAc)_n$, способных к координированию с фрагментами макроцепи ПУ [7], на процессы фотодеструкции в линейных ПУ, содержащих гидразидные фрагменты под влиянием УФ-облучения.

Для получения полимеров использовали реакции макродиизоцианата, синтезированного на основе полиокситетраэтиленглиоля (с $M=1 \cdot 10^3$) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата, с различными удлинителями макрополимера – дигидразидами изофталевой (ПУС) и дифенилметан- и дифенилокисульфокислот (ПУСК).

Элементарное звено полученных полимеров имеет следующее строение:



где $R=1,3=C_6H_4(CONHNH_2)_2$, $O(C_6H_4SO_2NHNH_2)_2$, $CH_2(C_6H_4SO_2NHNH_2)_2$; $n=6-9$.

Ацетилацетонаты металлов $Mt(AcAc)_n$ получали, как описано в работе [8]. Испытание полимеров на светостойкость проводили при облучении полимеров в климатической камере типа 3001 на расстоянии 30 см от источника света полихроматическим светом, излучаемым лампой ПРК-3М при 25° и относительной влажности 50%. Степень фотодеструкции оценивали по изменению коэффициентов

$$K_r = (\varepsilon / \varepsilon_{\text{исх}}) \cdot 100\% \text{ и } K_\sigma = \sigma / \sigma_{\text{исх}} \cdot 100\%,$$

характеризующих степень сохранения показателей относительного удлинения ε и предела прочности на разрыв σ ; данных ИК-спектроскопии и термодинамического анализа.

Относительное удлинение ε и предел прочности σ исследуемых полимеров определяли на разрывной машине РМ-30-1 при скорости растяжения 100 мм/мин. ИК-спектры записывали на приборе UR-20. Термо- и термоокислительную деструкцию исследовали на дериватографе Q-1000 системы «Ф. Паулик, И. Паулик, Д. Эрдей» на воздухе при скорости подъема температуры 10 град/мин в интервале $20-800^\circ$. Энергию активации деструкции полимеров определяли по методу работы [9].

Таблица 1

Стабильность ПУ к действию УФ-облучения

Образец полимера	Время экспозиции, ч	Удлинитель макроцепи	Mt ⁿ⁺	Mt ⁿ⁺ , %	K _ε , %	K _σ , %
I	200	1,3-C ₆ H ₄ (CONHNH ₂) ₂	—	—	42	14
II	200	1,3-C ₆ H ₄ (CONHNH ₂) ₂	Fe ³⁺	2,0	74	97
III	200	O(C ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂) ₂	—	—	48	8
IV	200	O(C ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂) ₂	Fe ³⁺	2,0	65	96
V	110	O(C ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂) ₂	Zn ²⁺	0,6	74	74
VI	110	O(C ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂) ₂	Zn ²⁺	1,2	109	68
VII	200	CH ₂ (C ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂) ₂	—	—	39	35
VIII	200	CH ₂ (C ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂) ₂	Ni ²⁺	0,6	100	100
IX	200	CH ₂ (C ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂) ₂	Zn ²⁺	0,6	25	78
X	150	CH ₂ (C ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂) ₂	Zn ²⁺	1,2	61	87

Таблица 2

Исследование термодеструкции ПУ с добавками Fe(AcAc)₃ после УФ-облучения

Время экспозиции, ч	T _н [°]	Потеря веса полимера (%) при T [°]			E _a (кДж/моль) при температурном интервале, °С	
		200	300	400	200—360	360—480
полиуретаносемикарбазид (образец II)						
—	175	12	23	45	19	41
7	200	11	20	44	20	48
15	228	3	9	35	24	53
25	225	2	12	41	24	49
40	263	2	10	36	23	49
60	262	2	9	33	20	52
110	272	1	8	33	21	49
200	262	7	17	41	22	59
Время экспозиции, ч	T _н [°]	Потеря веса полимера (%) при T [°]			E _a (кДж/моль) при температурном интервале, °С	
		200	300	400	200—340	340—400
полиуретаносульфосемикарбазид (образец IV)						
—	219	9	19	65	22	65
7	218	10	18	66	21	68
15	220	7	17	64	19	70
25	218	7	18	65	20	66
40	220	8	18	65	24	68
60	222	8	18	66	23	64
110	230	7	17	59	21	64
200	230	6	16	69	22	68

Введение ацетилацетонатов некоторых металлов приводит к повышению стабильности полимеров к действию УФ-облучения. Из данных табл. 1 видно, что наибольший эффект повышения фотостабильности отмечен для ПУС, содержащего ацетилацетонат железа (III) (образец II), и для ПУСК с ацетилацетонатом никеля (II) (образец VIII).

Данные исследования термодеструкции полимеров после двухсотчасовой УФ-экспозиции (табл. 2) показывают, что Fe(AcAc)₃ оказывает существенное влияние на увеличение температуры начала разложения T_н ПУС при увеличении экспозиции. Потеря веса по сравнению с необлученным образцом при фиксированных температурах значительно уменьшает-

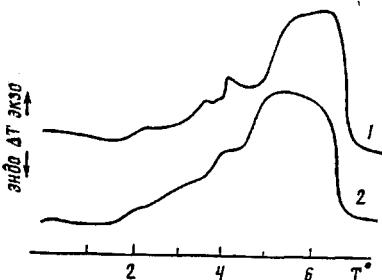


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА для ПУСК, не содержащего $Mt(AcAc)_n$ (1) и содержащего 0,6% $Ni(AcAc)_2$ (2) после 200 ч УФ-экспозиции

Рис. 2. ИК-спектры ПУСК без введения $Mt(AcAc)_n$ (1, 2) и содержащих 0,6% $Ni(AcAc)_2$ (3, 4), необлученных (1, 3) и после 200 ч УФ-экспозиции (2, 4)

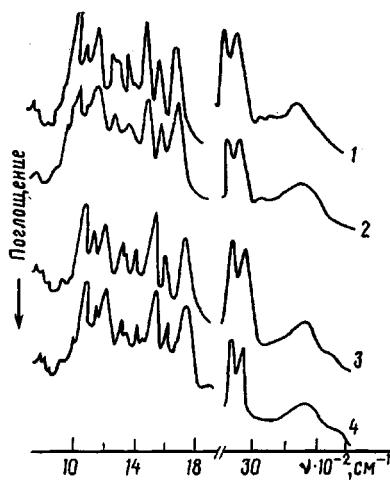


Рис. 2

ся, достигая своего минимума при 110 ч, а энергия активации обеих стадий разложения увеличивается. Увеличение УФ-экспозиции до 200 ч приводит к некоторому увеличению T_g и потере веса, однако эти значения все же значительно меньше по сравнению с необлученным образцом. Иначе ведет себя в аналогичных условиях ПУСК: T_g увеличивается незначительно по мере продления УФ-экспозиции, несколько уменьшается потеря веса, невелико возрастание энергии активации всех стадий разложения.

Различия в характере фотодеструкции полимеров объясняются, вероятно, неидентичностью процессов комплексообразования ацетилацетоната железа (III) с фрагментами цепи данных полимеров. Для процессов комплексообразования $Fe(AcAc)_3$ с гидразидным фрагментом макроцепи ПУС характерна возможность замены одного ацетилацетонатного лиганда макролигандом [10]. К тому же, согласно данным работы [5], у атома железа, окруженного полимерными цепями, появляется аномальная координационная структура, и может происходить изменение степени окисления вследствие стереоспецифического расположения координационных связей и искажения координационных направлений. УФ-облучение способствует этому процессу [6], что приводит к увеличению степени координационной спивки, и это в свою очередь сказывается на уплотнении упаковки макромолекул [11]. Последний фактор затрудняет диффузию кислорода, которая до 300° определяет степень термоокислительной деструкции полимеров [12]. Этим объясняется существенное снижение потери веса при 200 и 300°, снижение же потери веса полимера при 400° менее значительно.

Анализ ДТА-кривых полимеров после двухсотчасовой УФ-экспозиции показывает, что до 180° отмечается эндотермическая область на кривой ПУСК, не содержащего $Ni(AcAc)_2$ (рис. 1, кривая 1), связанная в основном не с потерей веса полимера, а с температурным переходом, характеризующим процесс расстекловывания микрообластей, образованных жесткими блоками макроцепи [11]. Введение ацетилацетоната никеля (II) приводит к изменению сегрегации жестких блоков вследствие процессов комплексообразования и, как следствие,— к изменению характера кривой ДТА в этой температурной области (рис. 1, кривая 2).

Возрастание теплового эффекта в области повышенных температур, имеющей наибольший практический интерес (до 400°) для ПУСК, содержащего $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$, носит монотонный характер без резких изменений в отличие от ДТА-кривой исходного ПУСК. Температура потери 5% веса полимера τ_5 для исходного необлученного полимера составила 193 и 189° после двухсочасовой УФ-экспозиции, тогда как для полимера, содержащего $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$, 180 и 188° соответственно. Потеря веса ПУСК при максимальной скорости деструкции, характеризующаяся пиками на криевых ДТГ, для исходного необлученного полимера составила 53,6%, а для полимера после УФ-облучения 54,6%. В то же время для ПУСК, содержащего ацетилацетонат никеля, потеря веса полимера составила 57,7 до 53,2% после двухсочасовой УФ-экспозиции.

Наиболее заметным ингибирующим фотодеструкцию действием обладает ацетилацетонат никеля, что подтверждают данные табл. 1 (образец VIII) и данные ИК-спектроскопии (рис. 2). Для образца ПУСК, не содержащего $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$, после двухсочасового облучения заметны значительные изменения в области структурно-чувствительных полос (700–900 см⁻¹), что свидетельствует о существенном изменении структуры полимера в результате деструкции. Интенсивность полос поглощения $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ (1100 см⁻¹) снижается на 15,5%. Для полос валентных колебаний группы C=O (1730 см⁻¹) как свободных от водородной связи, так и ассоциированных, отмечено существенное на 49% увеличение интенсивности полос. Причиной этого может быть диссоциация, перераспределение водородных связей и возникновение новых карбонильных групп за счет окислительной деструкции. Интенсивность полосы валентных колебаний, характерных для SO₂-группы (1165 см⁻¹), снижается на 41,5%. Существенные изменения отмечены для полос, характеризующих валентные колебания групп CH₂ (2862 и 2940 см⁻¹) и NH (3300 см⁻¹): перераспределение и выравнивание интенсивности для первых и значительное уширение, указывающее на разупорядочение структуры, для вторых.

Введение $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ в ПУСК в значительной степени влияет на характер изменения ИК-спектра полимера, облученного в течение 200 ч. Изменения в области структурно-чувствительных полос хотя и происходят, но менее заметные, чем для ПУСК, не содержащего ацетилацетонат никеля (II). Уменьшение интенсивности полос $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ и $\nu_{\text{C}= \text{O}}$ составило лишь 7,0 и 7,5%. Для полосы валентных колебаний SO₂-группы отмечено уменьшение интенсивности на 25,5%. В области валентных колебаний ν_{CH} и ν_{NH} существенных изменений не произошло.

Процессы, проходящие в полимерах под действием УФ-облучения, можно представить в виде схемы [13]



Тогда роль ацетилацетоната никеля (II) в ингибировании процессов деструкции, вероятно, сводится в первую очередь к подавлению гидроперекисного гомолиза (A), что согласуется также с данными работы [5], в которой отмечается, что хелатные комплексы на основе никеля являются эффективными ингибиторами образования гидроперекиси. Однако проведенные нами исследования по влиянию УФ-облучения в инертной атмосфере в отсутствие кислорода показывают и в этом случае ингибирующее действие $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ на фотодеструкцию – величины коэффициентов K_e и K_o имеют тот же порядок, что и при исследовании действия УФ-облучения на ПУ в нормальной атмосфере, тот же характер носят и изменения ИК-спектров полимеров. Следовательно, ацетилацетонат никеля дей-

ствует и как тушитель возбужденных хромофоров (Б), что согласуется с данными работы [6]. Таким образом, ацетилацетонаты некоторых переходных металлов в значительной мере влияют на процессы фотодеструкции, проходящие в ПУ под влиянием УФ-облучения. Характер ингибиции процессов фотодеструкции определяется как структурой гидразидного фрагмента макроцепи, так и главным образом природой центрального атома ацетилацетонатов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muta I.* // Кобунси. 1983. Т. 33, № 1. С. 54.
2. *Сэгути Т.* // Коре дзайре. 1984. Т. 32, № 6. С. 71.
3. *Рэнби Б., Рабек Л.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. 675 с.
4. *Allen N. S., Chirinos-Padron A.* // Polymer Degrad. and Stability. 1983. V. 5. № 2. P. 105.
5. *Kaneko M., Tsuchida E.* // J. Polymer Sci. Macromol. Revs. 1981. V. 16. № 2. P. 397.
6. *Timm Th.* // Kautch., Gummi, Kunststof. 1984. В. 37. № 12. S. 1021.
7. *Веселов В. Я., Савельев Ю. В., Греков А. П., Коряков С. Г.* // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 5. С. 542.
8. *Charles R. G., Pawlikowski M. A.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 4. P. 440.
9. *Broido A. A.* // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 10. P. 1761.
10. *Замараев К. И.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 36.
11. *Керча Ю. Б.* Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 224 с.
12. *Шляпников Ю. А.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1105.
13. *Osawa Z., Aiwa M.* // Polymer Photochem. 1982. V. 2. № 6. P. 447.
14. *Батыр Д. Г., Марченко Г. Н., Харитон М. Ш.* // Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. Кишинев, 1969. С. 24.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26.07.89

УДК 541.64:547.458

© 1990 г. Д. Ю. Гладышев, М. Р. Базт, Г. А. Вихорева,
Л. С. Гальбрайх, А. М. Овсепян, Е. Э. Лавут, В. П. Панов

СТРОЕНИЕ И ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ КАРБОКСИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ХИТОЗАНА

Изучено строение и фракционный состав неизбирательно N- и O-замещенного карбоксиметилового эфира хитозана. Химически однородные фракции, различающиеся по величине характеристической вязкости растворов, получены с использованием предварительного гидролиза и алкоголиза исходного хитозана и дробным осаждением в системе водно-солевой раствор полимера – органический растворитель.

Карбоксиметиловый эфир хитозана (КМХ) синтезировали алкилированием хитозанаmonoхлоруксусной кислотой в присутствии едкого натра в среде изопропанола [1]. С целью получения низкомолекулярных препаратов, предназначенных для использования в медицине, проводили предварительный гидролиз и алкоголиз исходного хитозана растворами 1,0 м. HCl в воде и изопропаноле соответственно при 75° в течение 2 ч. По данным вискосиметрии (использовано соотношение Марка – Куна – Хаувинка [2]) в указанных условиях гидролиза наблюдается снижение ММ хитозана с $3,4 \cdot 10^5$ до $(6-7) \cdot 10^4$, а при алкоголизе – $(2-3) \cdot 10^4$, т. е. алкоголиз цепей хитозана, как и целлюлозы [3], протекает с большей скоростью (константы скорости равны $7 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ соответственно). Алкоголиз (как способ снижения ММ хитозана) дает дополнительное преимущество перед карбоксиметилированием в среде органического растворителя, так как исключает необходимость обезвоживания хитозана путем сушки или инклудирования изопропанолом.

Синтезированные образцы КМХ в отличие от описанных в работах [4, 5] являются неизбирательно O- и N-замещенными производными хитозана. Степени замещения (СЗ) по аминогруппам, рассчитанные по уменьшению содержания первичного азота, составляют 0,15–0,40 в препаратах с суммарными СЗ по карбоксиметильным группам, равными 0,6–1,1 соответственно, т. е. синтезированные образцы являются преимущественно O-замещенными.

Электростатическое взаимодействие заряженных карбоксильных и аминогрупп в интервале pH=2,5–6,5, где существенно перекрываются