

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ УРЕТАНОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Рассмотрена термоокислительная деструкция модельных уретанов на основе фенилизотиоцианата и карбофункциональных борсодержащих олигоспиртов в зависимости от природы и длины спиртовой составляющей карбофункционального радикала; обсуждены направления деструкции таких уретанов.

Известно [1–3], что введение в полимерные материалы сильно поляризованной связи $=B-O-$ способствует повышению адгезионных, когезионных, аутоадгезионных взаимодействий в полимерной матрице, устойчивости к термоокислительным процессам, что связывается со способностью атома бора формировать, помимо трех σ -связей, еще до 4 координационных [4]. Можно было полагать, что введение атома бора в спиртовую компоненту будет способствовать повышению аналогичных свойств и у полиуретановых материалов, в частности, устойчивости к термоокислительной деструкции.

Данные по устойчивости к термоокислительной деструкции полиуретановых борсодержащих материалов (за исключением карборансодержащих) в периодической литературе практически отсутствуют.

Вместе с тем, на устойчивость модельных уретанов к термоокислительному воздействию, должно оказывать и строение используемых карбофункциональных борсодержащих олигоспиртов.

Для исключения ошибок, связанных с возможностью присутствия в полиуретанах, особенно трехмерной структуры, наряду с уретановыми группами мочевиных, биуретовых, аллофанатных, амидных, уретиндионовых, изоциануратных и других связей и структур, которые могут оказывать влияние на процесс деструкции, сравнительную оценку полученных результатов, наиболее целесообразно осуществить на модельных уретанах.

Синтез и свойства таких модельных уретанов на основе карбофункциональных борсодержащих спиртов (КБОС) приведены в работе [5]; их структурные формулы в таблице (под теми же номерами). В таблице:

— модельный уретан № 1 является базовым для сравнения, и синтезирован на основе диэтиленгликоля и фенилизотиоцианата;

— модельные уретаны № 2 и № 4 синтезированы на основе КБОС, отличающихся длиной

алифатического карбофункционального радикала — (количеством оксиэтиленовых звеньев) исходного диола, взятого в реакцию при синтезе (в уретане № 2 — остаток диэтиленгликоля; в уретане № 4 — остаток триэтиленгликоля);

— модельные уретаны № 2 и № 3 отличаются только тем, что в уретане № 2 сформировано две уретановые группы, расположенные на концах карбофункциональных радикалов и одновременно сохраняется гидроксильная группа у атома бора, а в уретане № 3 сформировано три уретановых группы, в том числе, одна из них за счет гидроксильной группы у атома бора.

Об устойчивости к термоокислительной деструкции борсодержащих модельных уретанов на основе КБОС, судили по потере массы образцами, нагреваемыми на воздухе в динамическом режиме, при постоянной скорости $5^{\circ}C/мин$, с использованием дериватографа Derivatograph Q-1500D (system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) [6] в интервале температур от 20 до $500^{\circ}C$ (масса образца не превышала 50 мг) и в изотермическом режиме нагрева при 240; 260; $280^{\circ}C$.

Энергии активации начала процессов термоокислительной деструкции по стадиям рассчитывали по методу А. Броиде [7]. ИК-спектры поглощения снимали с помощью спектрографа Perkin-Elmer SPECTRUM BX (имитация пленки на $AgCl_2$ -стекле), в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$, с разрешающей способностью 4 см^{-1} . Для идентификации спектральных характеристик использовали [8,9].

На рис. 1 представлены сравнительные данные термической устойчивости исследуемого ряда уретанов. Начало потери массы фиксируется со $180^{\circ}C$ и до $190^{\circ}C$, и процесс идет маловыраженно; потери массы не превышают 10 мас.%. У уретана № 1 такие потери массы фиксируются до $193^{\circ}C$. Полученные близкие величины потерь массы свидетельствуют о практически одновременном начале деструктивных процессов как в органическом

№ п/п	Формула модельных уретанов	Температура начала потерь массы (до 1%), °С	10% потери массы по кривой TG при T, °С	50% потери массы по кривой TG при T, °С	Максимальная потеря массы, мас. % при T, °С	Энергии активации процесса термоокислительной деструкции (кДж/моль) при максимальных скоростях процесса при температурах на участках		
						1 участок кДж/моль T, °С	2 участок кДж/моль T, °С	3 участок кДж/моль T, °С
1	$H_5C_6HNCOO-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOCNHC_6H_5$	180	193	246	$\frac{100}{280}$	$\frac{103.9}{255}$	-	-
2	$HO-V-(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5)_2$	180	189	243	$\frac{100}{350}$	$\frac{72.8}{225}$	$\frac{62.4}{250}$	$\frac{47.5}{325}$
3	$C_6H_5NHCOO-V-(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5)_2$	180	193	237	$\frac{100}{355}$	$\frac{86.9}{220}$	$\frac{48.5}{250}$	$\frac{29.1}{320}$
4	$HO-V-(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5)_2$	180	191	256	$\frac{80}{350}$	$\frac{53.5}{220}$	$\frac{53.5}{250}$	$\frac{29.7}{315}$

(базовый образец сравнения), так и в уретанах № 2–4 на основе КБОС. Далее, со 190°С (для базового со 195°С) наблюдается ускорение процесса деструкции, который заканчивается практически полной потерей массы для базового образца № 1 при 280°С, для уретанов № 2 и 3 при 350 и 355°С соответственно; для уретана № 4 при 350°С потери массы достигают 80 мас. % и в дальнейшем до 400°С не меняются.

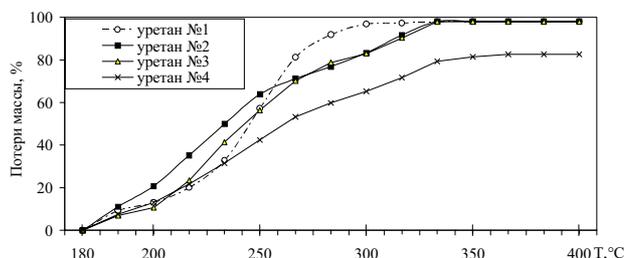


Рис. 1. Кривые TG (потери массы) при динамическом термогравиметрическом анализе модельных уретанов № 1–4 в атмосфере воздуха

Если сравнивать ход полученных кривых потерь массы борсодержащими уретанами в условиях динамического нагрева, в атмосфере воздуха с кривыми потери массы кремний(силарилен)содержащими уретанами, описанными ранее в работе [6], то констатируется, что кремнийсодержащие модельные уретаны проявляют более высокую термостойкость и начинают разлагаться только с 220–230°С, а при 280°С их массовые потери составляют не более 2–14%. При этой же температуре (280°С) органический диуретан на основе диэтиленгликоля и фенилизотианата, как и в случае борсодержащих уретанов, полностью разлагался. Из направления кривых потери массы видно, что борсодержащий уретан № 2, на участке температур от 190 до 260°С, имеют даже большие потери массы, чем базовый образец сравнения – уретан № 1.

Если сравнивать кривые потерь массы уретанами № 2 и № 3 (в структуре последнего отсутствует гидроксильная группа у атома бора, которая замещена на уретановую), то можно констатировать, что потери массы уретаном № 3 на участке от 180 до 273°С несколько меньше, и только к 300°С они сравниваются и далее (до 400°С) практически не отличаются.

При сравнении кривых потерь массы уретанами № 2 и № 4 (у последнего количество оксиэтиленовых звеньев в карбофункциональном радикале от атома бора до уретановой группы на одно звено больше) обнаруживается, что с увеличением длины карбофункционального радикала исходного КБОС уретан, на его основе, имеет большую устойчивость к окислительным деструктивным процессам. Его максимальная потеря массы (~80%) достигается лишь при 350°С и далее до 400°С практически не меняется.

Анализ кривых ТГ потери массы модельными уретанами от температуры нагрева показывает, что во всех случаях они имеют идентичный S-образный характер, свидетельствующий об аналогичности, протекающих процессов деструкции.

Однако, анализ кривых потери массы борсодержащих модельных уретанов № 2–4 показывает, что их разложение протекает по более сложному механизму.

Как ранее было показано в работе [5], процесс деструкции модельного диуретана на основе диэтиленгликоля и фенилизотианата протекает по одноступенчатому процессу с максимальной скоростью потери массы по кривой DTG при 255^oC с энергией активации начала процесса деструкции, равной 103,9 кДж/моль. Это подтверждается и в данном случае. Что касается деструкции борсодержащих модельных уретанов № 2–4, то их разложение протекает гораздо сложнее и характеризуется, как минимум, тремя максимальными скоростями процессов по соответствующим кривым DTG (рис. 2).

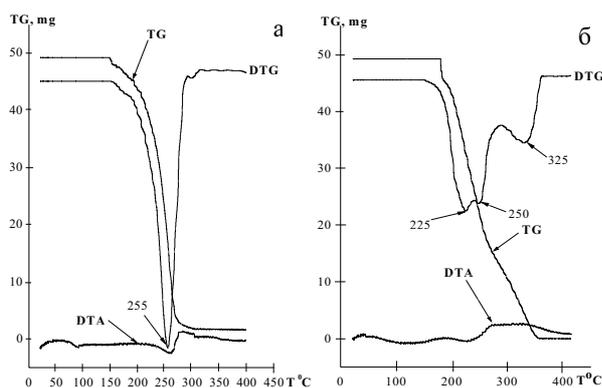


Рис. 2. Дериватографический динамический анализ: а) для модельного уретана № 1; б) для модельного уретана № 2

На кривых DTA модельных борсодержащих уретанов перед началом деструктивных процессов практически не обнаруживаются экзотермические эффекты, которые свидетельствовали бы, что в них протекают окислительные реакции. Это весьма ценное свойство отмечается для всех борсодержащих уретанов. В то время, как для базового образца — уретана № 1, этот хорошо выраженный экзотермический эффект начинает проявляться по кривой DTA уже со 150^oC. Максимум его приходится на 190^oC, и далее (с началом массовых потерь) он резко переходит в глубокий эндотермический пик, связанный с распадом слабых связей и испарением летучих продуктов деструкции.

Кроме того, обращает на себя внимание и тот факт, что если деструкция уретана № 1 только до 225^oC протекает маловыраженно, то деструкция уретанов № 2–4 протекает постоянно, во всем

диапазоне прогрева с маловыраженной скоростью.

Деструкция уретана № 1 связана с окислением диэтиленоксидного радикала и уретановых групп за счет образования гидроперекисей, которые, распадаясь с образованием свободных радикалов, инициируют дальнейшую деструкцию цепи [10–12].

Однако, присутствие в системе уретановых групп, которые, как известно [10], являются ингибиторами радикально-цепного механизма деструкции, за счет их взаимодействия с гидроперекисями, замедляет этот процесс.

Поэтому меньшая потеря массы будет наблюдаться у тех модельных уретанов, у которых концентрация уретановых групп на единицу массы больше. Например, если сравнивать потери массы уретанов № 2 и № 3, то у уретана № 3 массовые потери меньше.

Для базового модельного уретана № 1, начиная с 225^oC, все более заметную долю в величину массовых потерь начинает вносить и распад собственно уретановых групп, протекающий также по сложному механизму со значительным вкладом процессов, проходящих по радикальному механизму как в первичных, так и во вторичных реакциях [13], процесс переходит в стадию автокаталитического ускорения.

В последующем эти оба процесса протекают практически одновременно, и их разделить невозможно. Таким образом, пик максимума скорости потери массы у уретана № 1 при 255^oC по кривой DTG можно отнести к деструкции уретановых групп.

Для выяснения принадлежности пика максимума скорости потери массы по кривой DTG уретанами № 2–4, их образцы были прогреты при 240^oC (начало деструктивных процессов) в атмосфере воздуха разное время: 15; 30; 45; 60 и 90 мин и сняты ИК-спектры как исходных образцов, так и прогретых.

При этом было обнаружено, что во всех борсодержащих модельных уретанах № 2–4, в первую очередь, в ИК-спектрах после прогрева снижается интенсивность полос поглощения в области 1247, 1229 см⁻¹, характерных для валентных ассиметричных колебаний связи —C—O—C— в диэтиленгликольном или в триэтиленгликольном остатке карбофункционального радикала уретана. Уже через 45 мин прогрева эта спектральная полоса исчезает полностью.

Снижается также интенсивность полос поглощения в области 3414 см⁻¹ и 3392–3387 см⁻¹, характерных для валентных колебаний =N—H (свободных) и =N—H (связанных) уретановых групп. И хотя их интенсивность довольно резко снижается, однако еще слабые полосы поглощения в этом диапазоне сохраняются, даже через 60 мин экспозиции. Аналогичная картина наблюдается и для связи =C=O карбонила в области 1730 см⁻¹.

Через 45 мин прогрева исчезают полосы поглощения в области 3061 см^{-1} и 1615 см^{-1} , характерные для колебаний ненасыщенной сопряженной связи $-\text{C}=\text{C}-$ ароматического (фенильного) радикала.

Несколько снижается интенсивность полос поглощения для связей $-\text{CH}_2-$ (валентные) при 2885 см^{-1} ; деформационные $-\text{CH}_2-$ при 1445 см^{-1} ; валентные $=\text{B}-\text{O}-$ при 1342 см^{-1} , а в уретане № 2 и 4 деформационные колебания $=\text{B}-\text{OH}$ при 667 см^{-1} .

Таким образом, анализ ИК-спектров исходных борсодержащих уретанов № 2–4, прогретых при 210°C , показал, что в первую очередь и наиболее быстро разрушаются простые эфирные связи в алифатическом карбофункциональном радикале, связывающем атомы бора с уретановой группой.

Практически одновременно, но более медленно протекает деструкция уретановых групп. Что касается третьего пика скорости деструкции борсодержащих модельных уретанов (по кривой DTG) при 325°C , то он, по всей вероятности, связан с деструкцией оставшихся органических фрагментов у атома бора с диссоциацией по поляризованной связи $=\text{B}-\text{O}-\text{C}\equiv$ с улетучиванием низкомолекулярных продуктов при образовании (в случае уретана № 4) коксового остатка, который не изменяет своей массы вплоть до 500°C .

При этом следует подчеркнуть, что на данной стадии процесса деструкции, ее началу по кривой ДТА, предшествует значительный экзотермический эффект протекающих окислительных процессов, в оставшихся после второй стадии деструкции продуктах, который сразу же переходит (\sim при температуре 260°C) в сильный эндотермический.

Наиболее наглядно разница в устойчивости к термоокислительной деструкции рассматриваемого ряда модельных уретанов № 2–4, в зависимости от их структуры, видна в изотермических условиях нагрева в течение 2 ч (рис. 3).

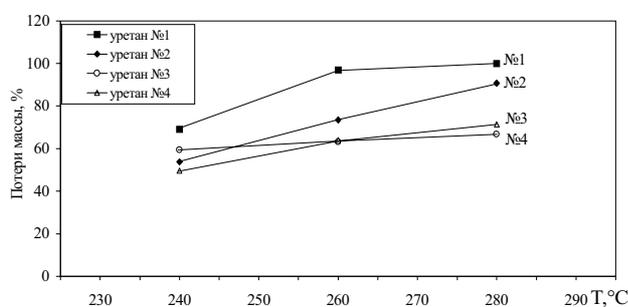


Рис. 3. Потери массы модельных уретанов, в изотермических условиях нагрева (2 ч) при температурах 240, 260 и 280°C

Наибольшую термостабильность в изотермическом режиме нагрева, как и термостойкость в

динамическом режиме, демонстрирует уретан № 4 с большей длиной карбофункционального радикала — его максимальная потеря массы при 280°C не превышает 71,4%.

При сравнении потерь массы уретанами № 2 и № 3 видно, что меньшими потерями массы при 280°C ($66,9\%$) характеризуется уретан № 3, у которого $-\text{OH}$ группа у атома бора замещена на уретановую. Что касается базового уретана № 1, как органического объекта сравнения, то уже при 280°C он полностью разлагается.

Таким образом, выполненный дериватографический динамический анализ деструкции модельных борсодержащих уретанов в атмосфере воздуха с дополнительным использованием ИК-спектроскопического анализа прогретых образцов показал:

- введение в молекулярную цепь исходного уретана сильно поляризованной связи $=\text{B}-\text{O}-$ способствует повышению их термостойкости и термостабильности;

- замещение в молекуле исходных борсодержащих уретанов гидроксильной группы у атома бора на уретановую способствует повышению их термостойкости и термостабильности;

- с увеличением в борсодержащих уретанах длины карбофункционального радикала от атома бора до уретановой группы их термостойкость и термостабильность возрастают;

- процесс деструкции рассматриваемого ряда модельных борсодержащих уретанов протекает по сложному механизму, начинается с окислительной деструкции простой эфирной связи в карбофункциональном радикале, почти одновременно сопровождается разложением уретановых групп и на последней стадии завершается окислением органических, предварительно образовавшихся при более низких температурах вторичных продуктов деструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Борорганические полимеры. — М.: Наука, 1975. — 256 с.
2. Джерард В. Химия органических соединений бора: Пер. с англ. — М.: Химия, 1966. — 320 с.
3. Энциклопедия полимеров. — М.: Советская энциклопедия, 1972. — Т.1. — 283 с.
4. Краткая химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия, 1961. — Т.1. — 451 с.
5. Кузьменко Н.Я., Бугрим М.В. Синтез и свойства модельных уретанов на основе карбофункциональных борсодержащих олиго- и олигоэфирспиртов // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2012. — № 2. — С.47-53.
6. Синтез уретанов с силариленовым звеном в структуре и исследование их термической деструкции / В.П. Кузнецова, Н.Я. Кузьменко, Л.Л. Червяцова, А.А. Качан // *Высокомолекуляр. соед. Сер. А* 15. — 1973. —

№ 6. — С.1323-1329.

7. *Broido A.* Simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // *J. Polymer Sci.* — 1969. — Part. A-2. — № 7. — С.1761-1773.

8. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высш. шк., 1971. — 264 с.

9. *Декант И., Данц Р., Киммер В., Шмолоне Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров: Пер. с нем. — М.: Химия, 1976. — 472 с.

10. *Окунев П.А., Тараканов О.Г.* Механизм термоокислительной деструкции полиоксипропиленгликолей // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А 10.* — 1968. — № 1. — С.173-182.

11. *Невский Л.В., Тараканов О.Г., Беляков В.К.* Деструкция полиуретанов под воздействием УФ-излучения // *Пласт. массы.* — 1966. — № 7. — С.43-45.

12. *Тараканов О.Г., Кондратьева Л.Н., Невский Л.В.* Влияние некоторых функциональных групп на термоокислительную деструкцию полиоксипропиленгликолей // *Пласт. массы.* — 1970. — № 6. — С.36-37.

13. *Образование парамагнитных продуктов при термо- и фотодеструкции полиуретанов и их влияние на развитие деструкционных процессов / Беляков В.К., Берлин А.А., Букин И.И., Орлов В.А., Тараканов О.Г.* // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А 10.* — 1968. — № 3. — С.599-611.

Поступила в редакцию 2.02.2012