

УДК 678.664:547.255.6

# ВЛИЯНИЕ β-ДИКЕТОНАТОВ МЕДИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИУРЕТАНОВ

Ю. Н. Низельский, С. С. Ищенко, К. В. Запунная

В связи с широким использованием полиуретановых материалов в различных областях техники проблема повышения их термостойкости приобретает большое значение. Повышения термостойкости достигают путем получения определенной структуры (например, наличия в цепи изоциануратных колец) или введения в полимер специальных стабилизирующих веществ. Вопросам термической и термоокислительной деструкции полимеров, в том числе и полиуретанов, посвящено достаточное количество работ [1—8]. В последнее время широко изучаются координационные соединения переходных металлов как стабилизаторы полимерной цепи [1, 2]. Это связано с тем, что меняя природу металла и строение лиганда, можно менять и стабилизирующие свойства соединения [1].

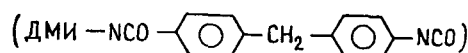
Таблица 1

Катализаторы

Катализатор	Символ катализатора	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Этилацетоацетат	Cu(eaac) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
Дипивалонилметанат	Cu(dpm) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C
Бензоилацетонат	Cu(bzac) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3-Этилацетилацетонат	Cu(3 e-acac) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
Трифторацетилацетонат	Cu(tfacac) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
2,2-Диэтил-6, 6, 7, 7, 8, 8-гептафтор-гептандион-3,5	Cu(fod) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	H	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
Этил-4-трифторметокси-4,4-дифтор-бутандион-1,3	Cu(1 e-dm) <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1-Метил-4-перфтортетрагидрофурил-4,4-дифторбутандион-1,3	Cu(1 m-dpf) <sub>2</sub>		H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C

Ранее нами было показано [9], что β-дикетонаты меди являются активными катализаторами реакции образования полиуретанов, кинетика этой реакции определяется структурой используемого катализатора — строением заместителей в лигандах. При изучении свойств полиуретанов установлено, что полимеры, полученные в каталитической реакции, более термоустойчивы. Задача настоящего исследования — выяснить причины повышения термостойкости полимера, полученного в присутствии катализатора — координационного соединения меди.

Синтез полимера из 4,4'-дифенилметандиизоцианата



с диэтиленгликолем ( $\text{ДЭГ—НО—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ ) проводили в хлорбензоле (концентрация реагентов 0,1 м/л) при температуре 30—50° в присутствии  $\beta$ -дикетонатов меди (концентрация катализаторов  $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  м/л) различного строения (табл. 1). Выпавший полимер фильтровали, сушили в вакууме. Продукты реакции чаще всего были окрашены (цвет вводимого катализатора). Это свидетельствует о том, что катализаторы остаются в полимере. Проведенные оценки позволили установить, что в полимер переходит 40—50 % от взятого в реакцию катализатора.

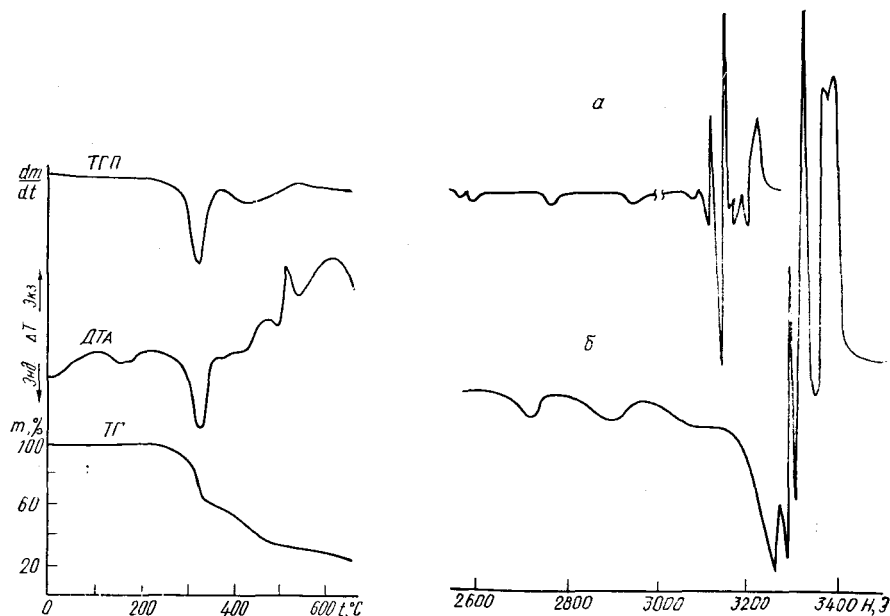


Рис. 1. Термограммы полиуретана, полученного из ДМИ и ДЭГ (на воздухе).

Рис. 2. ЭПР-спектр бензоилацетоната меди: а — в застеклованном состоянии; б — оставшегося в полимере на основе ДМИ и ДЭГ.

Устойчивость полимера к термо- и термоокислительной деструкции определяли по температурным и термогравиметрическим характеристикам, полученным в ходе динамического термогравиметрического анализа на дериватографе системы «Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи» на воздухе и в аргоне со скоростью подъема температуры 6,6 град/мин, в интервале температур 200—700°. Навески полимеров составляли 100 мг, тигель — керамический, эталон —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость тока газа — 50 см<sup>3</sup>/мин. Характерные кривые ТГ, ДТА и ТГП для исследуемых полимеров представлены на рис. 1. Из термограмм были определены температуры начала разложения, потери массы при температуре 300, 400 и 500°. Энергии активации первой стадии разложения полимеров в интервале температур 260—390° рассчитаны по методу [10]. Из табл. 2 видно, что температура начала разложения (280—300°) для полимера, полученного в каталитической реакции, выше, а потеря массы при 300° в 2—3 раза меньше по сравнению с полимером некаталитической реакции. Наблюдается также повышение энергии активации первой стадии разложения с 16 ккал/моль (для полимера некаталитической реакции) до 25—40 ккал/моль (для полимера, полученного в присутствии  $\beta$ -дикетонатов меди). В атмосфере аргона возрастает температура начала разложения и энергия активации первой стадии разложения, свидетельствующие о том, что полученные полиуретаны подвержены термоокислительной деструкции.

Чтобы выяснить причины влияния  $\beta$ -дикетонатов на повышение термической устойчивости полиуретанов, необходимо было установить, в каком состоянии катализаторы находятся в полимере. Для этого бы-

ли сняты спектры ЭПР полимеров, содержащих катализаторы. На рис. 2 представлены спектры ЭПР катализатора в стеклующейся смеси (40 % хлороформа и 60 % толуола) и оставшегося в полимере при комнатной температуре; они идентичны. В спектре катализатора, оставшегося в полимере, наблюдается уширение линий в  $\parallel$  и  $\perp$ -ориентациях  $g$ -фактора. Эти величины для некоторых катализаторов представлены в табл. 3. Увеличение  $g_{\parallel}$  и уменьшение  $A_{\parallel}$  свидетельствуют о взаимодействии катализатора с полимером.

Таблица 2

Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов, полученных в присутствии различных  $\beta$ -дикетонатов меди

Номер катализатора	Символ катализатора	Температура начала разложения, °C	Потеря массы (%) при температуре			Энергия активации первой стадии разложения, ккал/моль
			300°	400°	500°	
	Без катализатора	260	10	56,8	76	16
		270 *				41,4 *
1	Cu(eacac) <sub>2</sub>	280	4,5	48,6	71	28
		300 *				44 *
2	Cu(dpm) <sub>2</sub>	283	4,5	47,3	72	31
3	Cu(bzac) <sub>2</sub>	300	2,5	47,6	71,4	34
4	Cu(3 e-acac) <sub>2</sub>	288	4,5	22,7	25	25
5	Cu(tfacac) <sub>2</sub>	295	6,7	59,5	66,6	22
6	Cu(fod) <sub>2</sub>	300	2,5	47,5	67,5	23
7	Cu(1 e-dm) <sub>2</sub>	280	2,1	47,1	55,7	36
8	Cu(1 m-dpf) <sub>2</sub>	280	3,5	46,4	60,7	37

\* В аргоне.

Таблица 3

Параметры спектров ЭПР катализаторов, оставшихся в полимере

Символ катализатора	В смеси хлороформ—толуол		В полимере	
	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$
Cu(eacac) <sub>2</sub>	2,276	187	2,295	176
Cu(bzac) <sub>2</sub>	2,252	191	2,279	186
Cu(3 e-acac) <sub>2</sub>	2,242	192	2,252	189
Cu(tfacac) <sub>2</sub>	2,272	187	2,292	174

Таким образом, катализаторы остаются в полимере и удерживаются в матрице полимера благодаря силам межмолекулярного взаимодействия. Температуры начала разложения полиуретанов близки к температурам плавления и частичного разложения  $\beta$ -дикетонатов меди, приведенным в работе [11]. Как известно [12, 13], продуктами термического разложения  $\beta$ -дикетонатов металлов являются свободные радикалы. В связи с этим можно предположить, что термостойкость полиуретанов повышается вследствие ингибирующего влияния на процесс термоокислительной деструкции полимеров  $\beta$ -дикетонатов или продуктов их распада. Некоторые  $\beta$ -дикетонаты меди (табл. 2, 5—8) являются слабыми катализаторами реакции образования полиуретанов, но достаточно повышают термостойкость полимера. При этом они, как правило, термически малоустойчивы. Объединение в одном соединении таких особенностей, которые обеспечили бы одновременно каталитическую активность в процессе полимеризации и стабилизирующие свойства для продукта реакции, представит интерес при практическом применении  $\beta$ -дикетонатов меди.

1. Влияние некоторых особенностей строения координационных аддуктов 3d-элементов на скорость термоокисления олигодиенов / Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, Г. А. Сафонов и др.— Координац. химия, 1976, 2, № 5, с. 622—626.
2. Влияние лигандных фрагментов координационных соединений на структуру и процесс старения пропилена / М. Г. Гусейнов, Ж. О. Русташова, С. Г. Мамедов, З. Н. Гусейнова.— Координац. химия, 1978, 4, вып. 11, с. 1635—1638.
3. Natuszak M. S., Frisch K. Thermal degradation of linear polyurethanes and model biscarbonate.— J. Polymer. Sci., 1973, 2, N 3, p. 637—648.
4. Тараканов-Шорих О. Г. Изучение структуры и деструкции полиуретанов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1968.— 26 с.
5. Некоторые закономерности термоокислительного разложения кремнийсодержащих пленкообразующих полиуретанов / К. В. Запунная, В. П. Кузнецова, С. И. Омелченко, Э. А. Трушина.— Синтез и физико-химия полимеров, 1978, № 22, с. 42—47.
6. Влияние дибутилдилаурината олова на кинетику термического разложения шитых полиэфируретанов / Н. Н. Волкова, Ю. А. Ольхов, С. М. Батуриц, Л. П. Смирнов.— Высокомолекуляр. соединения. Б, 1978, 20, № 11, с. 827—830.
7. Дорожкин В. П., Чеботарева Э. Г. Синтез и свойства металлсодержащих полиуретанов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1977, № 20, с. 97—100.
8. Chen. Eng-Liang, Osawa Zenjiro. Study of the degradation of polyurethanes. 1. The effect of various metal acetylacetonates on the photodegradation of polyurethanes.— J. Appl. Polymer. Sci., 1975, 19, N 11, p. 2947—2959.
9. Низельский Ю. Н., Ищенко С. С., Липатова Т. Э. Исследование реакции образования полиуретанов, катализируемой β-дикетонатами меди.— Высокомолекуляр. соединения. А, 1979, 21, № 3, с. 640—645.
10. Broido A. A. Simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data.— J. Polymer. Sci., 1969, 7, pt A-2, p. 1761—1773.
11. Исследование процессов термического разложения β-дикетонатов некоторых переходных металлов / Д. Г. Батыр, Г. Н. Марченко, Х. Ш. Харитон и др.— В кн.: Исследование по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. Кишинев, 1969, с. 24—37.
12. Charles R. G., Pawlikowski M. A. Comparative heat stabilities of some metal acetylacetonate.— J. Phys. Chem., 1958, 62, N 4, p. 440—444.
13. Scherzer K., Geiseler G. Über den thermischen Zerfall des Kupferacetylacetonates.— Z. Phys. Chem. (DDR), 1965, 230, N 3/4, S. 275—278.

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила  
17 марта 1982 г.

УДК 541.64:543.422

## СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОУРЕТАНОВ И ИОНОМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

С. В. Лаптий, Ю. Ю. Керча, Л. Н. Корсакова, Н. В. Поляцкова,  
В. В. Шевченко, В. А. Кузьмина, Г. А. Васильевская

Одним из перспективных направлений химии высокомолекулярных соединений является получение полимерных материалов с использованием реакционноспособных олигомеров. Среди подобных олигомерных систем видное место должны занять реакционноспособные уретановые олигомеры, содержащие в своем составе ионогенные группы. Наличие таких групп позволяет значительно расширить пределы регулирования степени и характера межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, направленно варьировать свойства олигомеров, а также полимеров на их основе.

В данной работе исследована структура карбоксилсодержащих олигоуретанов и иономеров на их основе. Эти олигоуретаны являются исходными продуктами при получении водных дисперсий анионоактивных полиуретанов. Иономеры отличаются от неиономеров не только интенсивностью, но и механизмом межмолекулярных взаимодействий. Поэтому целью настоящих исследований было также сравнить природу межмолекулярных взаимодействий в олигоуретанах с карбоксильными и солевыми группами, изучить природу спектральных эффектов, сопровождающих введение в систему ионогенных групп.