

Н. Я. КУЗЬМЕНКО, М. В. БУГРИМ, Н. Н. ЛАСКАВЕНКО

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНОГО РАДИКАЛА В БОРСОДЕРЖАЩИХ УРЕТАНАХ НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

Рассмотрено влияние на устойчивость к термоокислительной деструкции природы диольной и кислотной составляющих в карбофункциональном радикале борсодержащих уретанов.

В предыдущей работе [1] было показано, что введение в спиртовую компоненту модельных уретанов атома бора с одновременным формированием в их структуре наиболее поляризованной $=B-O-$ связи, не оказало ожидаемого положительного влияния на смещение в более высокую температурную область начала окислительно-деструктивных процессов. Однако, долю деструктивных процессов, протекающих автокаталитически по окислительно-деструктивному механизму, удалось существенно снизить.

Кроме того, было обнаружено, что с увеличением длины алифатического карбофункционального радикала от атома бора до уретановой группы, массовые потери при нагреве снижаются.

Представляло интерес продолжить исследование в данном направлении и изучить влияние на массовые потери при нагреве (а равно устойчивость к термоокислительной деструкции) борсодержащих модельных уретанов, длины и природы диольной и кислотной составляющих в карбофункциональном радикале, наличия сложноэфирных групп.

Такие данные позволили бы целенаправленно, в определенных пределах, управлять как процессом повышения прочностных характеристик, что обнаружено в работах [2,3], так и термостойкостью и термостабильностью борсодержащих полиуретанов и изделий на их основе.

С этой целью исследовали устойчивость к термоокислительной деструкции ряда модельных борсодержащих уретанов, структурные формулы которых приведены в таблице, а синтез их описан в [4].

В таблице:

— модельный уретан № 1 является базовым в работе [1], использован для сравнения, и синтезирован на основе диэтиленгликоля и фенилизоцианата;

— модельный уретан № 2 взят также для

сравнения, и синтезирован на основе КБОС и фенилизоциантата;

— модельный уретан № 3 синтезирован на основе олигоэфирдиола, полученного этерификацией диэтиленгликоля адипиновой кислотой при мольном соотношении 2:1, и фенилизоциантата; в данном случае, является базовым для сравнения как с уретанами № 1–2, так и уретанами № 4–9;

— в уретанах № 4–6 в карбофункциональном радикале изменялась природа диольной составляющей (в уретане № 4 — бутиленгликоль; в уретане № 5 — диэтиленгликоль; в уретане № 6 — триэтиленгликоль);

— в уретанах № 7, 5, 8, 9 в карбофункциональном радикале изменялась природа кислотной составляющей (в уретане № 7 — остаток янтарной кислоты; в уретане № 5 — остаток адипиновой кислоты; в уретане № 8 — остаток себациновой кислоты; в уретане № 9 — остаток фталевого ангидрида).

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

Энергию активации начала процессов термоокислительной деструкции по стадиям рассчитывали по методу A. Broide [6]. ИК-спектры поглощения снимали с помощью спектрографа Perkin-Elmer SPECTRUM BX (имитация пленки на AgCl-стекле, в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$, с разрешающей способностью 4 см^{-1}). Идентификацию спектральных характеристик проводили с использованием [7–9].

Устойчивость к термоокислительной деградации модельных борсодержащих уретанов

№ п/п	Формула модельного уретана	Температура начала потери массы (до 1%), °С	10% потери массы по кривой ТГ при Т, °С	50% потери массы по кривой ТГ при Т, °С	Максимальная потеря массы, мас.% при Т, °С	Энергии активации процесса термоокислительной деградации, кДж/моль при максимальных скоростях процесса			
						1 участок кДж/моль Т ⁰ С	2 участок кДж/моль Т ⁰ С	3 участок кДж/моль Т ⁰ С	4 участок кДж/моль Т ⁰ С
1	$H_5C_6HNCOO-CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOCNHC_6H_5$	180	193	246	$\frac{100}{280}$	$\frac{103,9}{255}$	-	-	-
2	$HO-B-(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5)_2$	180	189	243	$\frac{100}{350}$	$\frac{72,8}{225}$	$\frac{62,4}{250}$	$\frac{47,5}{325}$	-
3	$H_5C_6HNCOOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5$	180	197	267	$\frac{100}{420}$	$\frac{55,5}{225}$	$\frac{55,5}{265}$	$\frac{53,5}{340}$	-
4	$HO-B-(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5)_2$	180	212	332	$\frac{100}{450}$	$\frac{71,3}{235}$	-	$\frac{62,4}{365}$	$\frac{20,0}{430}$
5	$HO-B-(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5)_2$	180	200	300	$\frac{100}{430}$	$\frac{46,2}{225}$	$\frac{46,2}{250}$	$\frac{83,2}{355}$	$\frac{20,0}{445}$
6	$HO-B-[(OCH_2CH_2)_3OOC(CH_2)_4CO(OCH_2CH_2)_3OOCNHC_6H_5]_2$	180	202	312	$\frac{100}{550}$	-	$\frac{48,0}{250}$	$\frac{41,6}{345}$	$\frac{20,0}{440}$
7	$HO-B-(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_2COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5)_2$	180	196	296	$\frac{100}{450}$	$\frac{47,5}{230}$	-	$\frac{91,5}{345}$	$\frac{27,7}{450}$
8	$HO-B-(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC(CH_2)_8COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5)_2$	180	201	320	$\frac{100}{490}$	$\frac{46,8}{225}$	-	$\frac{41,6}{365}$	$\frac{33,3}{490}$
9	$HO-B-(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC C_6H_4COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OOCNHC_6H_5)_2$	180	207	194	$\frac{100}{400}$	-	$\frac{47,5}{255}$	$\frac{89,1}{340}$	$\frac{20,0}{480}$

Для удобства обсуждения термогравиметрических данных о поведении рассматриваемого ряда модельных уретанов, в условиях динамического нагрева на воздухе, обсуждение результатов экспериментов разделили по группам на:

— влияние природы диольной составляющей карбофункционального радикала борсодержащих уретанов на устойчивость к термоокислительной деструкции (рис. 1);

— влияние природы кислотной составляющей карбофункционального радикала борсодержащих уретанов на устойчивость к термоокислительной деструкции (рис. 2).

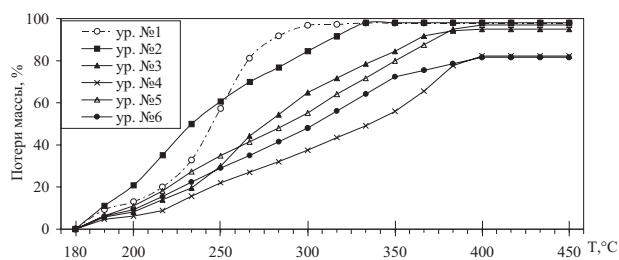


Рис. 1. Динамический термогравиметрический анализ (ТГ) модельных уретанов, с различной природой диольной компоненты в структуре карбофункционального радикала, в атмосфере воздуха

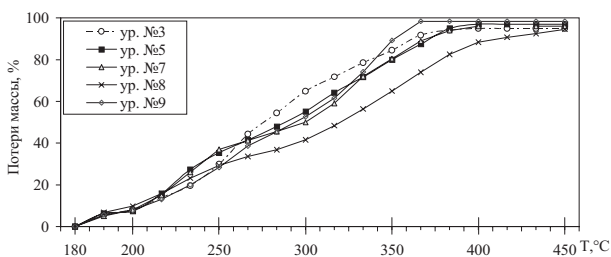


Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ (ТГ) модельных уретанов, с различной природой кислотной компоненты в структуре карбофункционального радикала, в атмосфере воздуха

При анализе кривых потери массы (ТГ) уретанами № 1–6, приведенными на рис. 1, видно, что уретаны № 3–6 показывают большую устойчивость к термоокислительным процессам при нагреве, в сравнении с уретаном на основе диэтиленгликоля (уретан № 1) и уретаном на основе КБОС (уретан № 2). Вместе с тем, массовые потери таких модельных уретанов в существенной мере зависят и от природы диольной составляющей в карбофункциональном радикале. Начало потерь массы у всех уретанов рассматриваемого ряда относится к 180⁰С, далее для уретанов № 3–6 следует маловыраженный, не автокаталитический, как в случае уретана № 1, процесс деструкции; 10% потеря массы ими наблюдается при температуре до 200⁰С и различия составляют 3–4 мас.%. С повышением температуры нагрева различия в потерях массы существенно увеличи-

ваются, вплоть до температуры 380⁰С.

Если сравнивать влияние природы диольной составляющей карбофункционального радикала уретанов № 4 и 5, то наименьшими массовыми потерями, например, при 350⁰С характеризуется уретаном № 4 (% потери массы составляет 57,0), в структуре карбофункционального радикала, которого имеется бутиленгликольный остаток; в сравнении с ур. № 5 (% потерь массы которого при этой же температуре составляет 72,0), в структуре карбофункционального радикала которого в качестве диольной составляющей использован диэтиленгликоль.

Такие данные подтверждают ранее полученные результаты и на борсодержащих уретанах на основе КБОС с бутиленгликольным остатком в карбофункциональном радикале и свидетельствует о более низкой устойчивости соединений с простой эфирной связью (в частности, диэтиленгликольного остатка), к термоокислительным процессам в сравнении с полиметиленовыми звеньями (остаток 1,4-бутандиола).

Если сравнивать массовые потери уретанов № 5 и 6, то и в данном случае, наличие в карбофункциональном радикале уретана более длинной цепочки диольной составляющей повышает его устойчивость к термоокислительным процессам. Например, потеря массы по кривым ТГ при 350⁰С у уретана № 6 (с триэтиленгликольным остатком в структуре) составляет 72% в сравнении с 79% для уретана № 5 (с диэтиленгликольным остатком).

S-образный характер кривых потери массы уретанов № 1–6 свидетельствует о сходности процессов деструкции, протекающих в них при нагреве. Но, вместе с тем, наблюдаются и отличия. Если сравнивать кривую потери массы уретана № 1, который, как известно [5], разлагается по одноступенчатому механизму и сопровождается уже с 225⁰С автокаталитическим протеканием процесса деструкции, вплоть до полного распада при 280⁰С, то уретан № 3, на основе олигоэфирдиола (2 моля ДЭГ + АК), хотя и обнаруживает, начиная с 225⁰С автокаталитическое ускорение процесса деструкции, но в гораздо менее выраженной форме, что, по-видимому, связано с дополнительными физическими взаимодействиями между кислородом сложноэфирной группы и водородом уретановой группы, упрочняющим последнюю.

Таким образом, проведенный анализ кривых потерь массы модельными уретанами в динамических условиях нагрева на воздухе (по кривым ТГ дериватограмм), в зависимости от природы диольной составляющей карбофункционального радикала свидетельствует, что для повышений устойчивости к деструктивным процессам таких уретанов, в качестве диольной составляющей исходных борсодержащих олигоэфирспиртов для соот-

ветствующих уретанов, необходимо использовать алифатические диолы большей, чем у диэтиленгликоля длины (желательно с полиметиленовыми или полиокситэтраметиленовыми звеньями в структуре).

На рис. 2 приведены кривые потери массы уретанами № 3, 5, 7, 8, 9 в условиях динамического нагрева в атмосфере воздуха, отличающихся между собой природой кислотной составляющей в карбофункциональном радикале. Деструкция (потеря массы) их, как и в случае уретанов № 1–6, начинается также со 180°C, и в начальный период, до 200°C, массовые потери практически малоразличаются между собой и не превышают 8–9,5 мас. %.

Далее процесс деструкции протекает мало-выражено; S-образный характер кривых аналогичен, приведенным на рис. 1. Такой характер кривых потери массы от температуры свидетельствует о сходности процессов деструкции.

Вместе с тем, характер деструктивных процессов несколько отличается, например, для уретана № 1 (на основе диэтиленгликоля и фенилизотианата) он имеет более сложный характер и по DTG кривым характеризуется, как минимум, 4-мя ступенями (четыре пика максимумов потери массы на различных температурных участках прогрева).

Деструкция заканчивается практически полной потерей массы примерно при 450°C.

Однако именно на участке температур динамического нагрева от 200 до 350°C наблюдается усиление различий в массовых потерях, рассматриваемого ряда уретанов.

При 350°C наименьшими массовыми потерями на уровне 65,0%, характеризуется уретан № 8 с наибольшим количеством алифатических полиметиленовых звеньев кислотной составляющей карбофункционального радикала (остаток себадиновой кислоты). С уменьшением количества их звеньев (в уретане № 5 – остаток адипиновой кислоты; в уретане № 7 – остаток янтарной кислоты) массовые потери возрастают до 79,0 и 79,5% соответственно при 350°C (практически уже не отличаются между собой).

Замена в структуре карбофункционального остатка уретана № 7 или № 5 (остаток янтарной или адипиновой кислоты соответственно) на ароматический радикал фталевого ангидрида (уретан № 9) практически не сказывается на массовых потерях.

Таким образом, увеличение количества полиметиленовых звеньев в кислотной составляющей карбофункционального радикала борсодержащего уретана способствует повышению устойчивости таких уретанов к термоокислительной деструкции.

На кривых DTG модельных уретанов № 3–9 (рис. 3) фиксируется 4 пика максимума скорости

деструкции, например, для уретан № 5 при 225°C (плечо более мощного пика), 250, 355 и небольшой при 445°C и аналогично для уретан № 6: при 225 (плечо больше мощного пика) при 250, 345, 440°C.

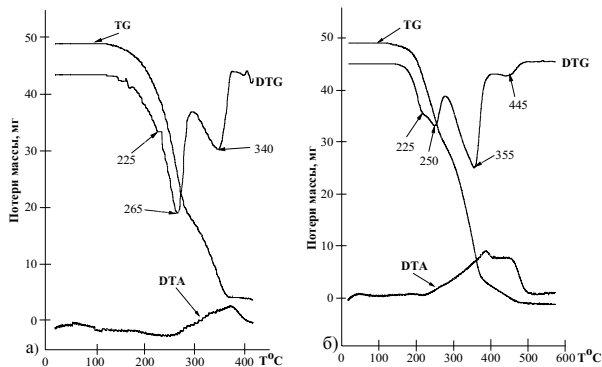


Рис. 3. Дериватографический динамический анализ:

а) для модельного уретана № 3;

б) для модельного уретана № 5

В то же время, на кривой DTG для уретанов № 3 (на основе олигоэфирдиола и фенилизотианата) и № 5 четко выделяется только три пика максимума скорости потери массы: при 225 (плечо), при 265 и 340°C. Для уретана № 5, еще небольшой пик при 440°C (разложение коксового остатка, оставшегося от предыдущих стадий).

Пик при 225°C относится к максимуму деструктивного разрушения простых эфирных связей в диэтиленгликольном остатке карбофункционального радикала и подтверждается очень быстрым исчезновением в ИК-спектрах (прогретых при 210°C 30–45 мин образцов) полос поглощения в области 1247, 1229 см⁻¹, характерных для валентных ассиметричных колебаний ≡C–O–C≡ связи.

Пик при 265°C характеризует максимальную скорость разложения уретановых групп, что подтверждается исчезновением в ИК-спектрах прогретого образца уретана № 3 при 220°C в течение 30–60 мин полос поглощения в области 3061 см⁻¹ и 1615 см⁻¹, характерных для =C=C–ароматического кольца фенильного радикала в уретановой группе; практически полного исчезновения полосы поглощения в области 3387 см⁻¹, характерной для связи =N–H (свободной) уретановой группы; частичным уменьшением интенсивности полосы поглощения в области 1730 см⁻¹, характерной для карбонила =C=O уретановой и сложноэфирной группы.

При этом в ИК-спектрах прогретого образца уретана № 5, наблюдается даже некоторое увеличение интенсивности полос поглощения: в области 3414 см⁻¹, характерной для связи =B–OH; в области 2885 см⁻¹ и 1445 см⁻¹, характерных для валентных и деформационных колеба-

ний $-\text{CH}_2-$ группы соответственно.

В то же время, в прогретых образцах фиксируются полосы поглощения в области 1342 см^{-1} , характерных для валентных колебаний $=\text{B}-\text{O}-\text{C}-$, и в области 667 см^{-1} , характерных для валентных и деформационных колебаний $=\text{B}-\text{OH}$ группы.

В образцах уретанов № 3 и № 5, прогретых при 220°C 90–120 мин, практически полностью исчезают полосы поглощения в области 2885 и 1445 см^{-1} , характерные для $-\text{CH}_2-$ группы; в области 1730 см^{-1} , характерной для карбонила $=\text{C}=\text{O}$ в сложноэфирной группе. Снижается интенсивность полос поглощения: в области 1342 см^{-1} , характерной для валентных колебаний $=\text{B}-\text{O}-\text{C}-$ и 667 см^{-1} , характерной для деформационных колебаний $=\text{B}-\text{OH}$ группы.

Таким образом, термоокислительная деструкция борсодержащих уретанов со сложноэфирной группой в карбофункциональном радикале начинается с окисления и разрушения наиболее слабой простой эфирной связи диэтиленгликольного остатка. Практически одновременно, но несколько замедленнее идет разрушение уретановых связей, пик максимума скорости разрушения которых, по кривой DTG, приходится на $250\text{--}265^\circ\text{C}$. Затем, разрушению подвергаются сложноэфирные связи в карбофункциональном радикале, пик максимума скорости разрушения которых, по кривым DTG, приходится на $360\text{--}380^\circ\text{C}$, в зависимости от структуры исходного уретана. И, наконец, на последней стадии, с максимумом скорости потери массы по кривой DTG при $430\text{--}490^\circ\text{C}$, вследствие окислительных процессов (фиксируется наличие экзотермического эффекта перед началом эндотермического эффекта) происходит окончательное разрушение (выгорание) коксового остатка, оставшегося от предыдущих стадий.

Все эти стадии деструктивных процессов идут параллельно, плавно переходя из одной в другую. Разделить их не представляется возможным, но они хорошо проявляются по максимумам скорости изменения потерь массы на кривых DTG.

Наиболее наглядно повышение устойчивости к термоокислительной деструкции модельных борсодержащих уретанов, в сравнении с органическими аналогами демонстрируют данные рис. 4 по потере массы такими уретанами в изотермических условиях нагрева в атмосфере воздуха: 50% потери массы за 2 ч экспозиции приходится для уретана № 3 – на 258°C ; уретана № 4 – на 275°C ; уретана № 5 – на 272°C ; уретана № 6 – на 290°C ; уретана № 7 – на 257°C ; уретана № 8 – на 270°C ; уретана № 9 – на 253°C . В то же время модельный уретан № 1, на основе диэтиленгликоля и фенилизоцианата, 50% массы теряет при 230°C , а при 280°C полностью разрушается.

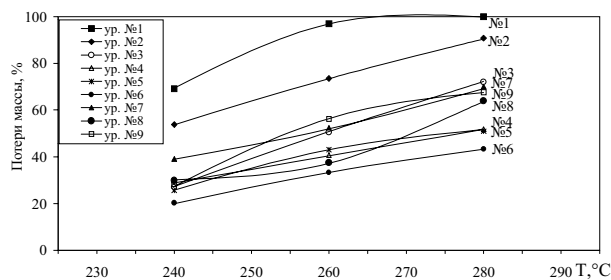


Рис. 4. Изотермический термогравиметрический анализ модельных уретанов, в атмосфере воздуха, при температурах 240, 260 и 280°C

При 260°C за 2 ч экспозиции, когда уретан № 1 теряет 96,0 мас.%, уретан № 2 теряет 83,0 мас.%, уретаны на основе борсодержащих олигоспиртов со сложноэфирной группой в карбофункциональном радикале (№ 4–9) теряют: уретан № 4 – 50,0 мас.%; уретан № 5 – 43,0 мас.%; уретан № 6 – 31,5 мас.%; уретан № 7 – 51,0 мас.%; уретан № 8 – 35,0 мас.%; уретан № 9 – 57,5 мас.%, в то время, как их органический аналог № 3 – теряет 51,0 мас.%

Как и в случае динамического термогравиметрического анализа, в изотермических условиях нагрева лучшими показателями (по наименьшему количеству массовых потерь) характеризуются те же борсодержащие олигоуретаны, которые показали лучшие результаты и в динамическом режиме нагрева.

Таким образом, выполненный дериватографический анализ деструкции модельных борсодержащих уретанов с одновременным использованием ИК-спектрального анализа показал:

- введение в молекулярную цепь исходного уретана сильно поляризованной $=\text{B}-\text{O}-$ связи и сложноэфирной группы существенно повышает их термостойкость и термостабильность, в сравнении с органическими аналогами;

- термостабильность и термостойкость модельных борсодержащих уретанов повышается с увеличением длины алифатического радикала как диольной, так и кислотной составляющих в карбофункциональном радикале, а также с заменой оксиэтиленовых звеньев на полиметиленовые;

- процесс термоокислительной деструкции модельных борсодержащих уретанов со сложноэфирной связью в карбофункциональном радикале протекает по сложному механизму, как минимум в четыре стадии; деструкция таких модельных уретанов начинается с окислительного разрушения наиболее слабых $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$ связей в карбофункциональном радикале, затем деструкции подвергаются уретановые группы и, на более поздних стадиях нагрева разрушению подвергаются сложноэфирные связи алифатического карбофункционального радикала. Завершается процесс деструкции почти полным разрушением коксового остатка

от предыдущих стадий. Перечисленные стадии протекают практически одновременно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьменко Н.Я., Ласкавенко Н.Н., Бугрим М.В. Термоокислительная деструкция модельных борсодержащих уретанов // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2012. — № 3. — С.78-82.

2. Бугрим М.В., Кузьменко Н.Я., Костина И.В. Двухкомпонентные полиуретановые клея на основе карбофункциональных борсодержащих олигоспиртов // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2010. — № 4. — С.69-73.

3. Кузьменко Н.Я., Бугрим М.В., Костина И.В. Свойства клеевых соединений на основе борсодержащих олигоэфирспиртов и изоцианатов различной природы // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2011. — № 1. — С.57-61.

4. 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.

5. 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. соедин. Сер. А* 15. — 1973. — № 6. — С.1323-1329.

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

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

8. Джерард В. Химия органических соединений бора: Пер. с англ. — М.: Химия, 1966. — 320 с.

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

Поступила в редакцию 25.06.2012