

УДК 547.239.1:547.321

СТРОЕНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО И ТЕПЛООВОГО СТАРЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИУРЕТАНА

И.А. Полицимако, С.В. Кудашев, В.В. Климов, В.Ф. Желтобрюхов

*Волгоградский государственный технический университет
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28
e-mail: kudashhev-sv@yandex.ru*

Аннотация: Исследовано модифицирующее влияние полифторированного тетраамина, синтезированного взаимодействием трис-(2-аминоэтиламина) и 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-ола, на свойства модифицированных им полиуретановых эластомеров. Показано стабилизирующее влияние применяемого фторсодержащего модификатора на свойства эластомеров в условиях фотохимического (в присутствии озон-воздушной смеси) и теплового старения. Рассмотрена структура парамагнитных центров, образующихся при распаде полиуретановых макромолекул, и особенности их связывания фторуглеродными, нитроксильными и аминильными свободными радикалами.

Ключевые слова: фторполимеры; полиуретановые эластомеры; полифторированные амины; модификация; стабилизация; фотохимическая деструкция; тепловое старение; парамагнитные центры.

Введение

Эксплуатация полиуретановых спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий обуславливает протекание многофакторных процессов деструкции макромолекул рассматриваемого гетероцепного полимера [1, 2]. Разрушительное воздействие УФ-излучения, агрессивных сред, изменяющихся температур воздуха, истирания и биообрастания может быть снижено путем модификации полиуретановых материалов поли- и перфторированными соединениями, что способствует гидрофобизации поверхности эластомера [3–6].

Применение индифферентных добавок (фторалканы, политетрафторэтилен, фторграфит, фторгекторит и фтормонтмориллонит) приводит к их частичной миграции из объема полимера в процессе эксплуатации покрытий [3]. Введение фторсодержащих

реакционно-способных соединений (изоцианаты, спирты и тиолы, карбоновые кислоты, амины, пероксиды, полифункциональные соединения) позволяет проводить химическую модификацию полиуретанов [7,8], «встраивая» фторированные фрагменты в состав макромолекул, и исключая возможную диффузию модификатора из полимера в процессе эксплуатации покрытий.

Сочетание в структуре модификатора аминогрупп различной степени замещенности и полифторированных фрагментов, способных совокупно участвовать в обрыве свободно-радикальных процессов, протекающих в условиях воздействия УФ-излучения и повышенных температур, открывает новые перспективы в стабилизации свойств полиуретановых материалов.

Цель работы – выявление особенностей структуры парамагнитных центров, образующихся при фотохимическом (в присутствии озono-воздушной смеси) и тепловом старении полиуретановых эластомеров, модифицированных продуктом бисалкилирования трис-(2-аминоэтиламина) 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-олом.

Экспериментальная часть

Приготовление эластомерной композиции

Полимерные композиции получали при помощи лабораторного смесителя путем смешения (скорость перемешивания 250 об·мин⁻¹) в течение 10 мин 100 мас. ч. олигоэфирполиола (Ляпрол 5003–2–Б10 (гидроксильное число 35 мг КОН/г, массовая доля воды не более 0.05 %, Jiahua Chemical Co., LTD), 1 мас. ч. агента разветвления цепи (глицерин (ч.д.а., АО ЭКОС-1)), 1.5 мас. ч. пластификатора (диоксиладипинат (DOA, содержание основного вещества 99.7 % масс., ООО ВитаХим СПб)), 1.5 мас.ч. поверхностно-активного вещества (оксиэтилированный моноалкилфенол (Неонол АФ 9–12, массовая доля воды ≤0.5 %, ООО НПК ПРОМХИМПЛАСТ), 0.1 мас. ч. катализатора уретанообразования (2.5 % раствор ди-*n*-бутилдилаурата олова в уайт-спирите, ООО ПТК Нефтепромкомплект) и 1 мас. ч. полифторированного тетраамина. Далее в реакционную массу добавляли 20 мас. ч. изоцианата (Desmodur T80, содержание 2.4-изомера 80.5 %, Wanhua) и вновь перемешивали в течение 7 мин. Полученную смесь заливали в формы и выдерживали при комнатной температуре (метод холодного отверждения) до выхода твердости по Шор А эластомера на плато. Соотношение [NCO] / [ОН] в рецептуре композиции составляло 1.50.

Каталитическое N-полифторалкилирование по Схеме 1 трис-(2-аминоэтиламина) (т.кип. 114 °С (15 мм рт. ст.), d 0.976 г/мл, n_D^{20} 1.497, Keyingchem) 1Н,1Н,7Н-

тригидроперфторгептан-1-олом (содержание основного вещества 99 мас%, АО ГалоПолимер) проводили в присутствии каталитических количеств монтмориллонита (содержание основного вещества 99 мас%, ТОО В-Clay) в запаянной стеклянной ампуле при 80°C в течение 2 ч при частоте ультразвука 40 кГц с последующим нагревом до 120°C в течение 6 ч. Продукт бисалкилирования (полифторированный тетраамин) представлял собой желтое маслообразное вещество с т. кип. 129–132°C (15 мм рт. ст.).

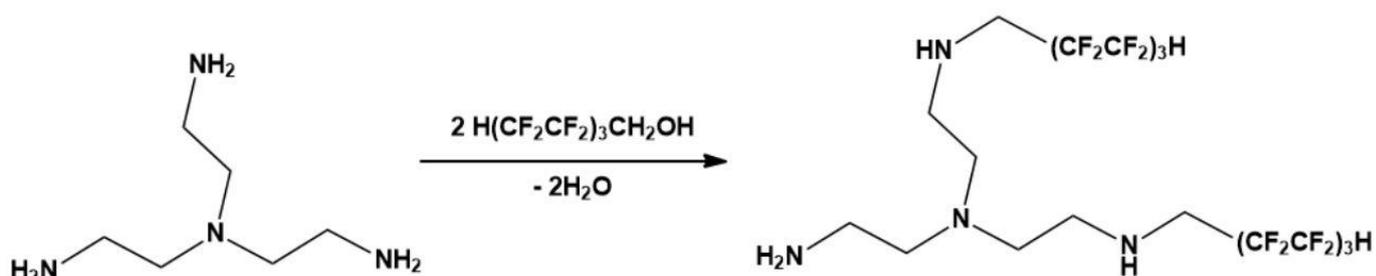


Схема 1.

Исследование свойств полимеров

Фотохимическую деструкцию полиуретанов проводили при комнатной температуре при помощи светильника кварцевого Огонек OG-LDP14 УФ+Озон (254 нм, 15 Вт). Расстояние от светильника до образца составляло 35 см. Условия испытаний: 30 мин экспозиция / 60 мин отдых, 15 суток старения. Концентрация озона на расстоянии примерно 1 мм от поверхности испытуемых полимеров составляла не менее 50 мг/м³. Тепловое старение полимерных образцов проводили ежедневно (15 суток, 8 ч старение/16 ч отдых) при температуре 40±2 °С в сушильном шкафу Snol с естественной воздушной конвекцией.

Физико-механические свойства полимерных материалов испытывали на разрывной машине Zwick/Roell 5.0 kN по ГОСТ 21751–76 и ГОСТ 270–75. Твердость по Шору А определяли в соответствии с ГОСТ 263–75. Обработка полученных результатов методами математической статистики проводилась с помощью программы IBM SPSS Statistics 21.

Определение краевого угла смачивания проводили на приборе OCA 15 EC фирмы DataPhysics со встроенным программным обеспечением SCA 20. Измерения проводили путем нанесения капель тестовой жидкости (деионизированная вода (АО ЛенРеактив) объемом 5–7 мкл на поверхность эластомера и вычисляли угол смачивания сидячей капли по методу Юнга–Лапласа. Проводили 6–8 параллельных измерений и вычисляли среднеарифметическое значение краевых углов.

Исследование структуры парамагнитных центров

Квантово-химические исследования в приближении изолированной частицы в газовой фазе с оптимизацией геометрии по всем параметрам методами DFT-PBE0/6-311g** и ab initio в базе STO-3G** выполняли в программных продуктах GAMESS и Gaussian 09.

Обсуждение результатов

В качестве стабилизаторов свойств полиуретанов в литературе описаны пространственно-затрудненные фенолы, ароматические, алифатические, жирноароматические и гетероциклические амины, комплексные соединения металлов переменной валентности [9,10]. Процесс фотохимической и термической деструкции полиуретанов достаточно сложен [11-14] и начинается преимущественно с гомолитического разрыва по Схеме 2 связей N-C и C-O уретановой группы.

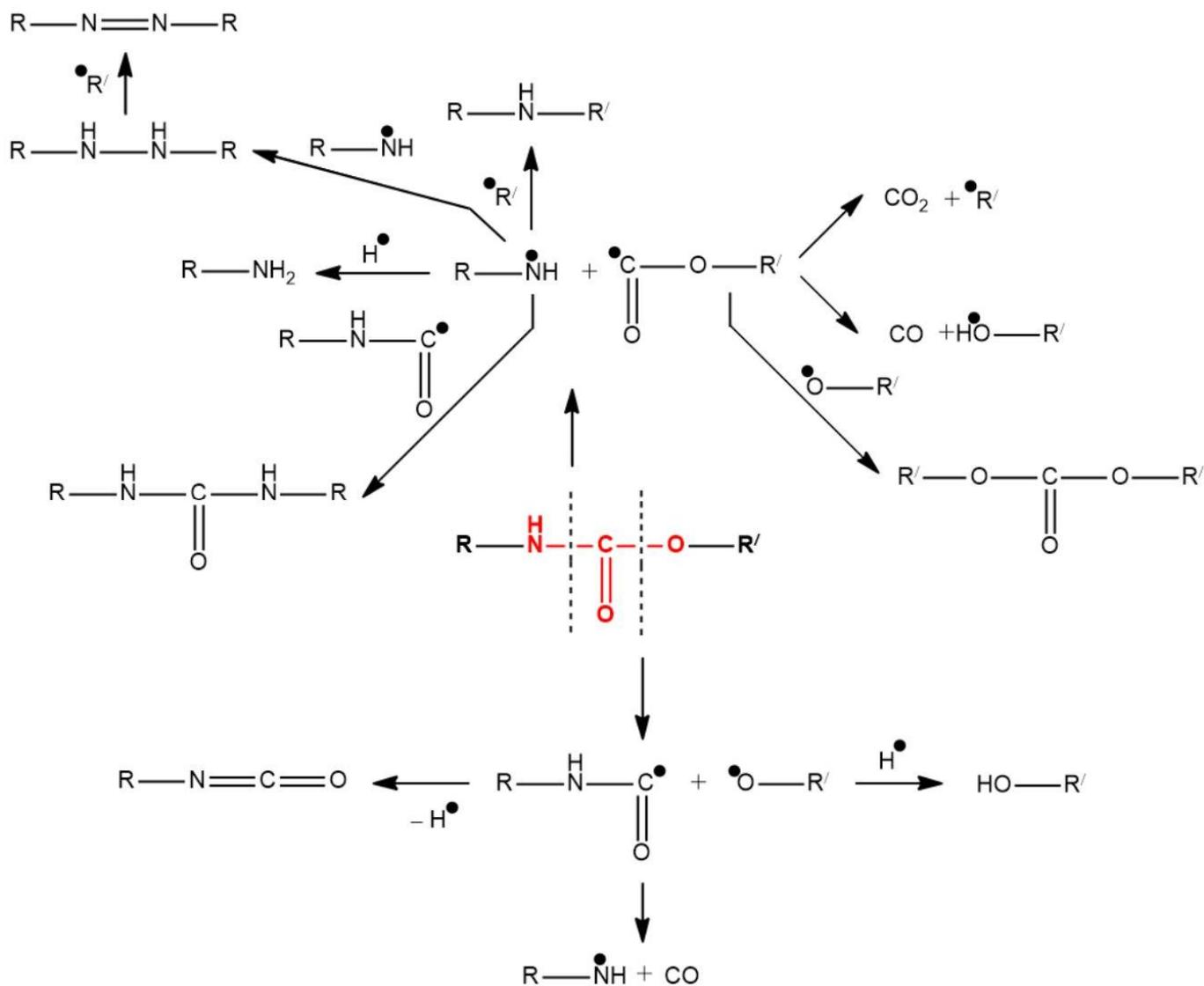


Схема 2.

Образующиеся изоцианатные, гидроксильные и аминогруппы способны участвовать в дальнейших процессах структурирования (сшивания) полимера. Среди летучих продуктов деструкции регистрируются оксиды углерода, амины, азосоединения.

Исследование свойств модифицированного полиуретанового эластомера свидетельствует о стабилизирующем влиянии применяемого фторсодержащего модификатора (Таблица 1). Наблюдается повышение устойчивости разработанных полиуретановых материалов в условиях фотохимического и теплового старения, их упрочнение и гидрофобизация.

Таблица 1. Свойства полиуретановых эластомеров

Образец	Краевой угол смачивания, °	Твердость по Шор А, усл. ед.	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточная прочность при разрыве*, %
Исходный полиуретановый эластомер	89±2	40	1,6	200	36
Модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий полифторированный тетраамин	110±2	45	2,0	170	48

* после 30 суток старения: 15 суток фотооблучения в присутствии озono-воздушной смеси с последующим тепловым старением в воздушной среде в течение 15 суток при 40 °С.

Причинами изменения свойств фторсодержащих полиуретанов является реорганизация структуры рассматриваемого гетероцепного полимера, включающая формирование пространственной сетки с большей плотностью и меньшей дефектностью, обусловленная «встраиванием» полифторированного тетраамина в макромолекулы полиуретана по Схеме 3, происходящее в процессе миграционной полимеризации изоцианата и полиола.

Участие групп различной степени замещенности $-\text{HNCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$ и $>\text{NCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$ в нековалентных внутри- и межмолекулярных взаимодействиях ($\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$, $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}<$, $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$) способствует повышению доли физических связей в формируемой структуре фторполимера.

На Схемат 4 и 5 показаны возможные механизмы участия фрагмента $>N-(CH_2)_2-NH-CH_2(CF_2CF_2)_3H$, входящего в состав макромолекул модифицированного полимера, в связывании алкилгидропероксидов, алкилпероксидных, алкоксильных и гидроксильного радикалов, образующихся при фотохимическом и тепловом старении полиуретана. Генерирование нитроксильного радикала $>N-O^\bullet$ может происходить через стадии образования нитроксильных эфиров $>N-OR$ и гидроксиламинов $>N-OH$ [15]. Дальнейшие превращения $>N-O^\bullet$ приводят к образованию аминил-радикалов $>N^\bullet$. Выигрышу энергии (в среднем, 10-12 ккал/моль) в структурах (1)–(6) способствуют внутримолекулярные взаимодействия $>N\cdots H-C$.

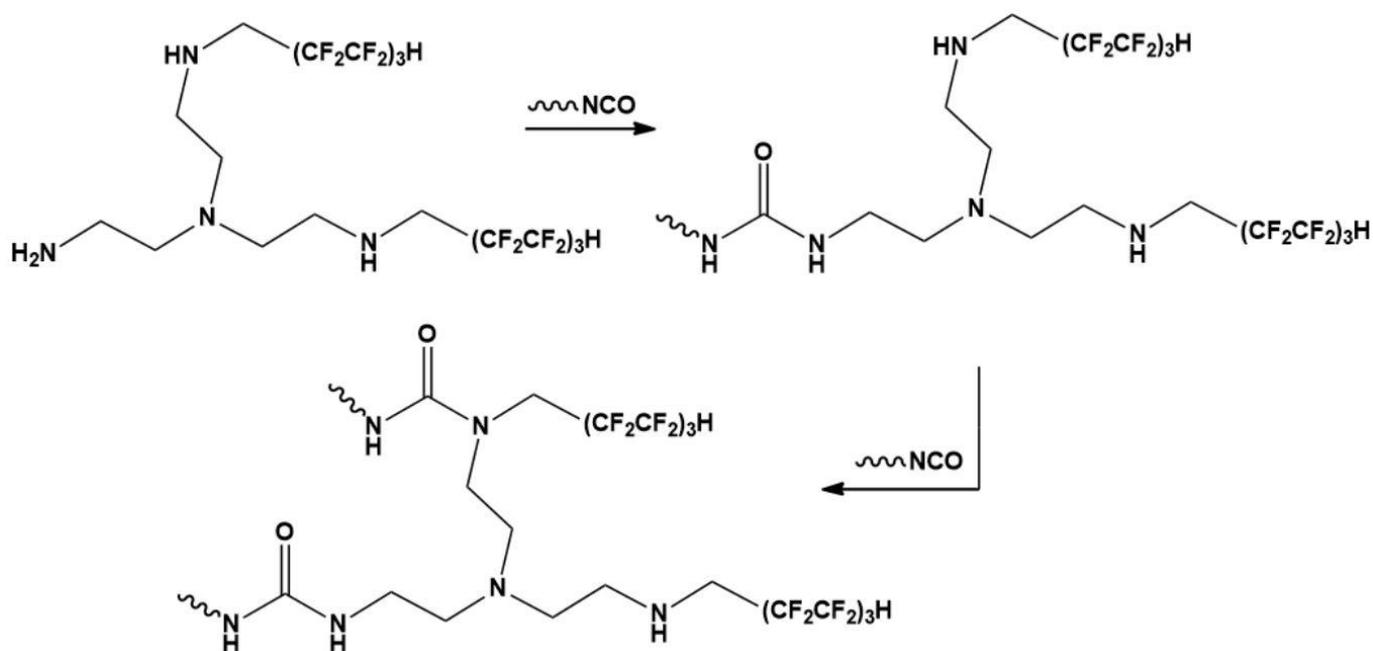


Схема 3.

Активационный барьер образования переходного состояния (4) составляет 58 ккал/моль, а для состояния (5) существенно меньше – 45 ккал/моль (дипольный момент 4.58 D). Полифторированные группы способны образовывать электрофильные свободные радикалы $CH_2(CF_2CF_2)_3^\bullet$, имеющие линейное строение и отличающиеся от нефторированных аналогов тем, что сохраняются тетраэдрическая конфигурация (вычисленное значение суммарного g-фактора составляет 2.014).

Таким образом, повышению устойчивости полиуретановых эластомеров, модифицированных продуктом бисалкилирования трис-(2-аминоэтиламина) 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-олом, в условиях фотохимического (в присутствии озона) и теплового старения совокупно способствует участие фторуглеродных, нитроксильных и

аминильных свободных радикалов в связывании парамагнитных центров, образующихся при распаде макромолекулярных цепей.

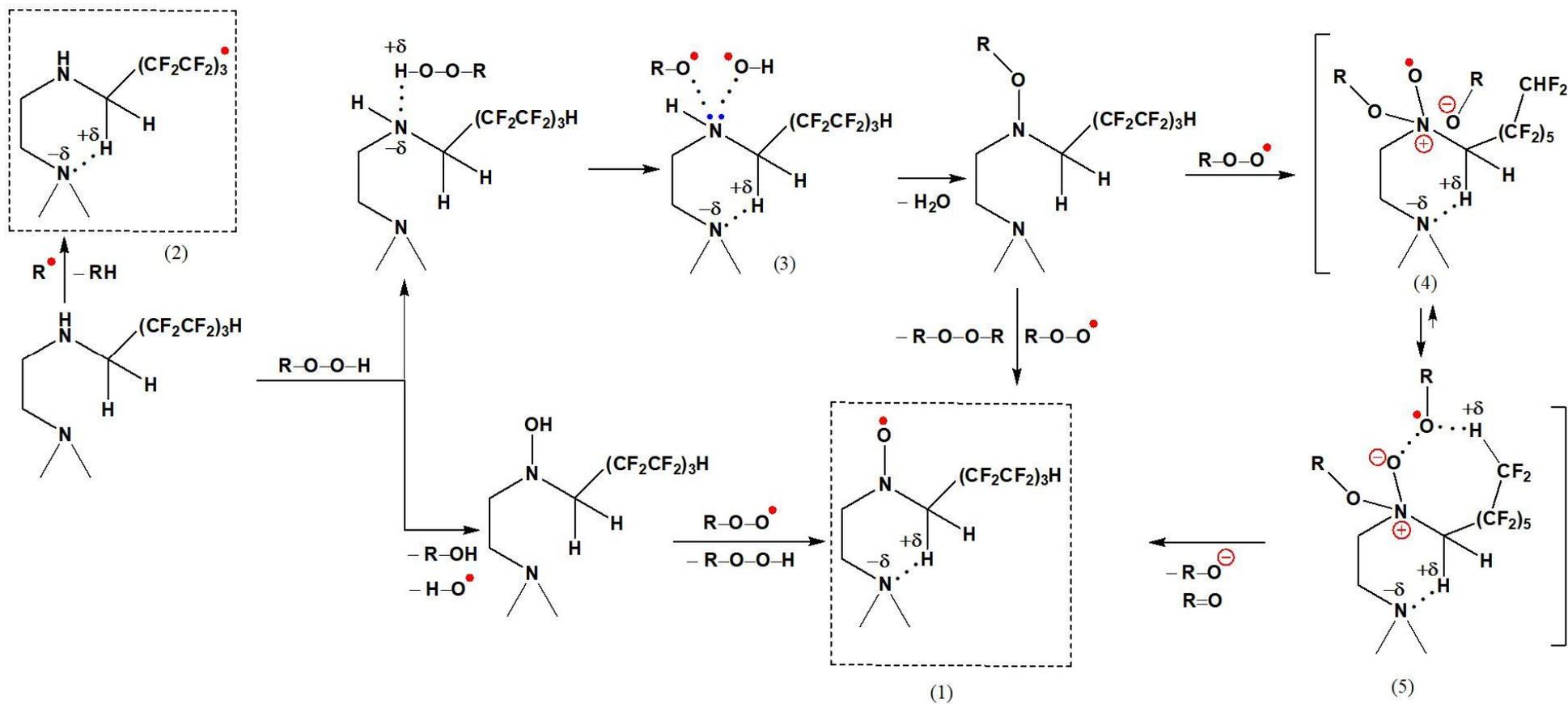


Схема 4.

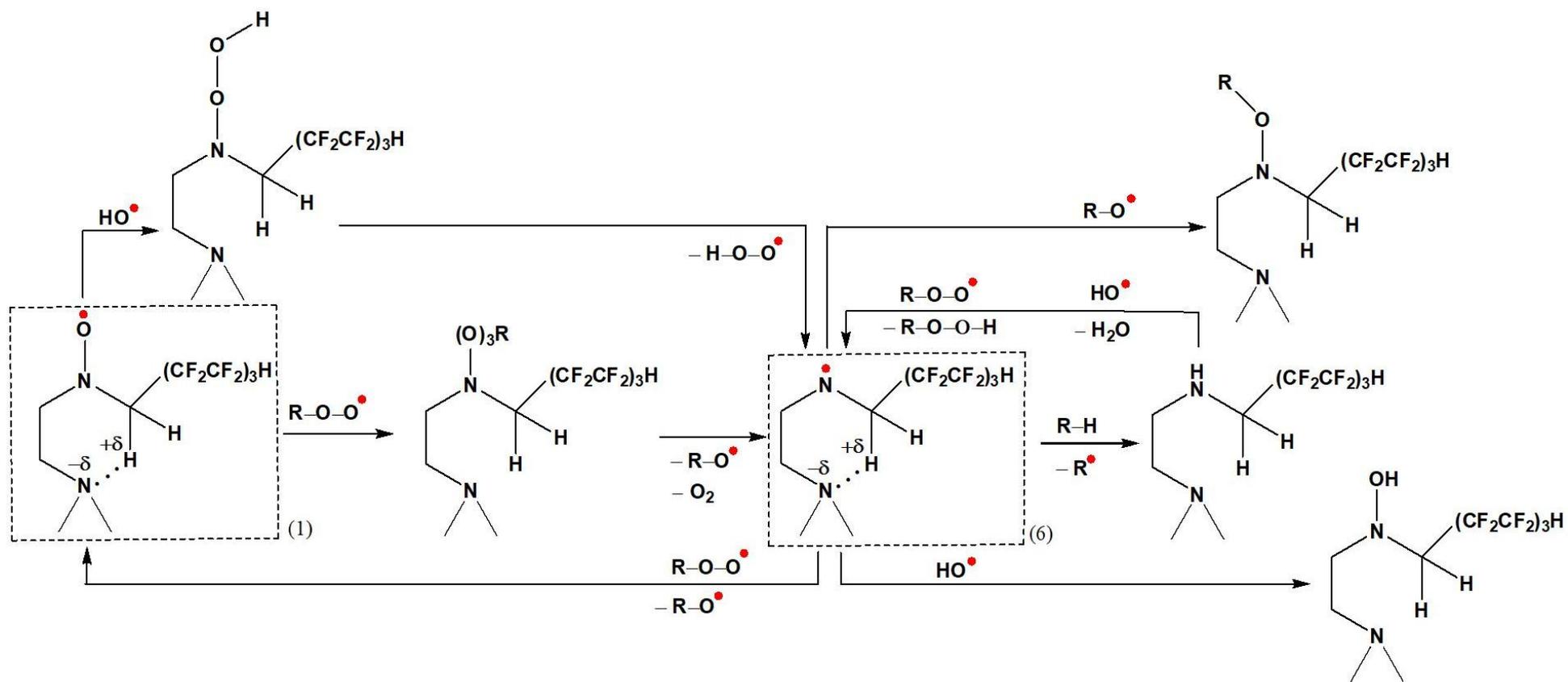


Схема 5.

Список литературы

1. Thomas S., Datta J., Haponiuk J. Polyurethane polymers: Composites and nanocomposites. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **2017**. 632 p.
2. Clemitson I. R. Castable Polyurethane Elastomers. – CRC Press (Taylor & Francis Group), **2015**. 272 p.
3. Ebnesaajad S., Morgan R. A. Fluoropolymer Additives. Elsevier, William Andrew, **2019**. P. 57–66.
4. Smirnova O., Glazkov A., Yarosh A., Sakharov A. Fluorinated Polyurethanes, Synthesis and Properties // *Molecules*. **2016**. V. 21. N 7. P. 1–10. <https://doi.org/10.3390/molecules21070904>.
5. Wu Z., Tang L., Dai J., Qu J. Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties // *J. Coat. Technol. Res.* **2019**. V. 16. P.1233–1241. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-019-00195-5>.
6. Li N., Yang R., Tian Y., Lu P., Huang N., Li H., Chen X. Synthesis of durable hydrophobic fluorinated polyurethanes with exceptional cavitation erosion resistance // *Tribol. Int.* **2023**. V. 177. ID. 107973. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107973>.
7. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Алыбина А.Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. – М.: Наука, **1973**. 304 с.
8. Маличенко Б. Ф. Фторсодержащие полиамиды и полиуретаны. – Киев: Наукова думка. **1977**. 231с.
9. Neiman M. B. V. Aging and Stabilization of Polymers (1965th Ed.). Springer, **2012**. 376 p.
10. Xie F., Zhang T., Bryant P., Kurusingal V., Colwell J. M., Laycock B. Degradation and stabilization of polyurethane elastomers // *Progress in Polymer Science*. **2019**. V. 90 (March). P. 211-268. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.12.003>.
11. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия. **1979**. 344с.
12. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир. **1978**. 677с.
13. Невский, Л. В. Исследование фотодеструкции полиуретанов: Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Горький, **1967**. 124 с.
14. Беляков, В. К. Исследование образования парамагнитных центров при деструкции полиуретанов и их влияния на развитие процесса: Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, **1967**. 147 с.

15. Gijssman P. A review on the mechanism of action and applicability of Hindered Amine Stabilizers // Polymer Degradation and Stability. **2017**. V. 90 (November). P. 211-268.