

В.В. СУКАЧЕВ, А.И. БУРЯ, канд. техн. наук, ДГАУ, Днепропетровск
А.В. СУКАЧЕВ, УГХТУ, Днепропетровск

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ УРЕТАНОВ

Здійснено синтез модельних сполук – уретанів на основі кремнійорганічних карбофункціональних α -спиртів і моноізоціанатів та досліджено вплив їх будови на термостійкість уретанових зв'язків, а також запропонований механізм термічної деструкції останніх на основі даних ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу.

Synthesis model compounds – urethanes on base organosilicon carbofunctional α -spirits and monoiso-cyanates – was realized and was researched structure influence on the thermostability urethanes bond. Mechanism of the thermal destruction urethanes bond was suggested on base data infrared spectroscopy and elemental analysis.

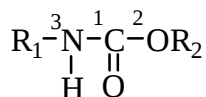
Термостойкость уретановых полимеров является важной характеристикой, так как во многих случаях их эксплуатация предусматривает воздействие повышенной температуры. Эта характеристика зависит от многих взаимосвязанных факторов: строения гидроксильной и изоцианатной составляющих, условий формирования полимерной структуры, степени сшивки и т. д. В сшитых полиуретанах содержатся, помимо уретановых, ряд других групп (биуретовые, аллофанатные, мочевиновые), что существенно затрудняет исследование. Для разграничения влияния этих факторов часто используют модельные системы (преимущественно моно- и диуретаны), позволяющие оценить влияние строения гидроксильной и изоцианатной составляющих на термостойкость уретановой связи и изучить механизм ее распада [1 – 4, 7].

В литературе имеется довольно много работ, посвященных изучению механизма термораспада уретановой группы, весьма сложного процесса, направление протекания которого зависит от строения гидроксильной и изоцианатной составляющих, заместителей у атома азота. Дорофеевой с сотрудниками [9] для выяснения возможных путей термической деструкции уретановых полимеров проведена теоретическая оценка прочности различных связей модельных уретанов с помощью полуэмпирического квантохимического метода МЧПДП/3. Из результатов расчета энергии диссоциации связей, представленных в табл. 1, следует, что гомолитический распад соединений, содержащих уретановую группу, при термической деструкции должен начи-

наться с разрыва C–N связи, которая в большинстве случаев является наиболее слабой.

Таблица 1

Энергия диссоциации связей (D , кДж/моль) и энтальпии их образования (ΔH_f , кДж/моль) модельных уретанов [9]

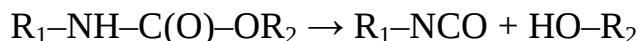


R_1	R_2	ΔH_f расчет.	D_1	D_2	D_3
H	CH ₃	-426,3	326,6	360,0	404,1
CH ₃	CH ₃	-385,3	303,3	358,7	321,4
C ₆ H ₅	CH ₃	-261,9	329,3	373,4	351,8
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-156,1	344,8	271,6	-

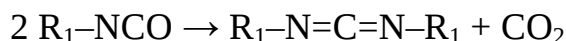
В случае, когда оба заместителя R_1 и R_2 – фенильные радикалы, то наиболее слабой становится связь карбонильной группы с эфирным кислородом (см. табл.1), что подтверждено экспериментально [10].

Подробное изучение термодеструкции уретановых групп, содержащих подвижный атом водорода, выполненное в [11], показало наличие двух типов реакций их распада, при этом общим для них является образование CO_2 :

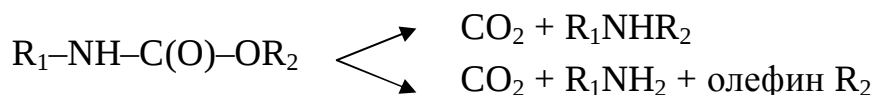
1) диссоциация уретановой группы на исходные компоненты



и далее декарбоксилирование изоцианата с образованием карбодиимида



2) выделение CO_2 непосредственно из уретановой группы с образованием аминов и олефинов

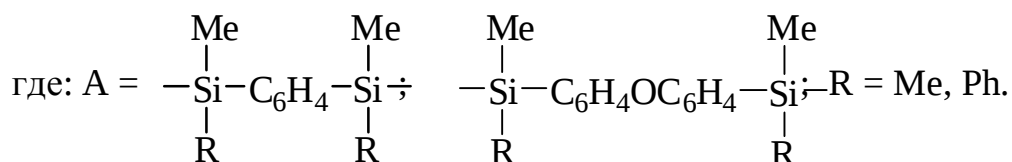


Установлено, что электронодонорный заместитель в изоцианате и электроноакцепторный в гликоле способствуют расщеплению уретановой группы на исходные компоненты (первый тип). И наоборот, электроноакцепторный заместитель в изоцианате и электронодонорный в гликоле увеличивают ве-

роятность распада уретановой группы по второму типу. Предложен радикальный механизм термодеструкции уретанов [11].

Исследования термической устойчивости карбофункциональных кремнийорганических уретанов весьма малочисленны. Японскими авторами [4] изучена термодеструкция диуретанов на основе диэтиленгликоля, 1,3-ди(оксиметил)тетраметилдисилоксана и фенилизоцианата и обнаружено более замедленное протекание процесса термоллиза кремнийорганического диуретана, как полагают авторы, вследствие наличия силоксановых связей.

В работе В.П. Кузнецовой с соавторами [1, с. 122 – 125] исследована термическая устойчивость силариленовых диуретанов на основе моноизоцианатов (n-бутил-, фенил-, β-нафтил-) и гликолей общей формулы:

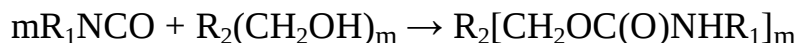


Для сравнения взяты диуретаны на основе диэтиленгликоля и бис(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана и фенилизоцианата. Установлено, что силариленовые диуретаны обладают существенно более высокой термо-стойкостью, которую авторы связывают со значительным межмолекулярным взаимодействием между уретановой группой и силариленовым звеном, при-чем силфениленоксидным в большей мере, чем силфениленовым. Что каса-ется изоцианатных составляющих, то по своему влиянию на термическую устойчивость диуретанов их можно расположить в последовательности, харак-терной для органических изоцианатов: нафтилизоцианат > фенилизоцианат > бутилизоцианат.

Ранее авторами работ [5, 6, 8, 21] осуществлен синтез ряда кремнийорганических карбофункциональных α-спиртов (далее в тексте α-спиртов). В данной статье рассмотрена взаимосвязь строения α-спиртов и изоцианатов и термостойкости образуемых ими уретановых связей, а также изучен механизм термораспада последних.

Экспериментальная часть. Для синтеза модельных соединений – кремнийорганических уретанов использовали двухатомные и многоатомные α-спирты, а также n-бутил-, бензил-, α-нафтил- и фенилизоцианаты.

Общая схема реакции синтеза уретанов:



где: $m = 2 - 4,6$; далее № уретана; строение радикала R_1 ; строение α -спирта и ссылка на методику его получения:

I; n-Bu; $\{(PhSiO_{1,5})(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,6}$; [5]

II; CH_2Ph ; $\{(PhSiO_{1,5})(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,6}$; [5];

III; $\alpha-C_{10}H_7$; $\{(PhSiO_{1,5})(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,6}$; [5];

IV; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,6}$; [5];

V ; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,3}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,3}$; [5]

VI ; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,5}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,2}$; [5]

VII; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,1}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)_{0,70}(X)_{0,30}\}_{4,4}$; где: $X=O_{0,5}SiMe_2CH_2Cl$ [6]

VIII; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,3}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)_{0,65}(X)_{0,35}\}_{5,8}$; [6]

IX; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,5}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)_{0,55}(X)_{0,45}\}_{6,6}$; [6]

X ; Ph; $HOCH_2Me_2SiOSiPh_2OSiMe_2CH_2OH$; [8]

XI; Ph; $HOCH_2Me_2SiOSiMe_2CH_2OH$; [4]

XII; Ph; $HOCH_2Me(Ph)SiOSiMe(Ph)CH_2OH$; [21]

Синтез уретанов проводили при соотношении $NCO : OH = 1,1 : 1,0$ (экв.) в растворителе (осушенный бензол) при температуре $328 - 333$ К в среде азота. Целевой продукт очищали двукратным переосаждением из бензола в гексан, растворитель отгоняли в вакууме до постоянной массы, выход целевого продукта $60 - 80$ масс. %. Выделенные уретаны I–XII представляли собой легкоплавкие смолы, хорошо растворимые в бензоле, диэтиловом эфире, ацетоне. Идентификацию синтезированных соединений осуществляли методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах всех соединений имеются интенсивные полосы поглощения, характерные для уретановой группы [12, 13] табл. 2.

Результаты анализа кремнийорганических уретанов показали хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по элементному составу (табл. 3), что с учетом данных ИК-спектроскопии является убедительным доказательством их строения.

Изучение температурных и кинетических характеристик процесса термодеструкции уретанов в среде воздуха осуществляли методом динамической термогравиметрии (ДТГ) в сочетании с дифференциальным термиче-

ским анализом (ДТА) на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи в интервале 293 – 773 К при скорости подъема температуры 5 град/мин, используя навески 80 – 90 мг. Часть опытов проводили в инертной среде (гелий). Расчет кинетических параметров процесса деструкции выполняли графическим методом по Бройдо [14] с дополнениями, данными в работе [16].

Таблица 2

Полосы поглощения уретановых групп в ИК-спектрах кремнийорганических уретанов

№ уретана	NH-группы	амид I	амид II	амид III
I	3413, 3328	1700	1518	1287, 1218
II	3409, 3321	1700	1517	1290, 1235
III	3375, 3300	1705	1533, 1495	1288, 1200
IV–XII	3388, 3316	1710	1530, 1500	1315, 1220

Изменения химической структуры уретанов, протекающие под воздействием повышенных температур, исследовали методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. При этом образцы уретанов помещали в тигли и прогревали в печи дериватографа до требуемой температуры (скорость нагрева во всех опытах 5 град/мин), после чего их извлекали и быстро охлаждали. Образцы для спектральных исследований запрессовывали в таблетки с KBr (дозировка 4 мг/150 мг KBr), спектры регистрировались на спектрометре «SPECORD-75 IR» в области 4000 – 500 см⁻¹ со скоростью 82 см⁻¹ в мин при щелевой программе 2,5. Для исключения влияния поглощения CO₂ воздуха в диапазоне 2400 – 2300 см⁻¹ прибор предварительно продували сухим азотом. При анализе спектров в качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1080 см⁻¹, характеризующую термически устойчивую связь Si–O.

Обсуждение результатов. На первом этапе исследований рассмотрено влияние изоцианатной составляющей на механизм термораспада уретановых групп, на втором – влияние метода получения и строения исходных α-спиртов на термическую устойчивость уретанов.

Для удобства изложения результатов исследований уретаны разбиты на четыре группы (а, б, в, г), отличающиеся:

а – строением изоцианатной составляющей I–IV;

б – молекулярной массой многоатомных α-спиртов, полученных методом [5] IV–VI;

Таблица 3
Элементный состав кремнийорганических уретанов

№ уретана	Формула уретана	Брутто-формула	Найдено/вычислено, масс. %				
			C	H	Cl	N	Si
I	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHBU}-n]\}_{4,6}$	$\text{C}_{64,4}\text{H}_{105,8}\text{N}_{4,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{52,24}{51,66}$	$\frac{6,96}{7,12}$	-	$\frac{3,96}{4,30}$	$\frac{17,51}{17,26}$
II	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{Ph}]\}_{4,6}$	$\text{C}_{78,2}\text{H}_{96,6}\text{N}_{4,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{56,11}{56,79}$	$\frac{6,12}{5,89}$	-	$\frac{3,47}{3,90}$	$\frac{16,00}{15,62}$
III	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_7-\alpha]\}_{4,6}$	$\text{C}_{92,0}\text{H}_{96,6}\text{N}_{4,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{61,71}{60,73}$	$\frac{5,65}{5,35}$	-	$\frac{3,16}{3,54}$	$\frac{14,46}{14,20}$
IV	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPH}]\}_{4,6}$	$\text{C}_{73,6}\text{H}_{87,4}\text{N}_{4,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{56,43}{55,62}$	$\frac{5,68}{5,54}$	-	$\frac{3,60}{4,05}$	$\frac{16,57}{16,26}$
V	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,3}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPH}]\}_{4,3}$	$\text{C}_{76,5}\text{H}_{88,2}\text{N}_{4,3}\text{O}_{19,1}\text{Si}_{9,9}$	$\frac{55,05}{55,64}$	$\frac{5,46}{5,38}$	-	$\frac{3,22}{3,65}$	$\frac{17,27}{16,81}$
VI	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,5}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPH}]\}_{4,2}$	$\text{C}_{79,8}\text{H}_{90,3}\text{N}_{4,2}\text{O}_{19,9}\text{Si}_{10,5}$	$\frac{54,73}{55,65}$	$\frac{5,78}{5,28}$	-	$\frac{3,01}{3,42}$	$\frac{17,48}{17,12}$
VII	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,1}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPH}]_{0,7}(\text{X})_{0,3}\}_{4,4}$	$\text{C}_{63,8}\text{H}_{77,9}\text{Cl}_{1,3}\text{N}_{3,1}\text{O}_{15,6}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{53,50}{53,06}$	$\frac{5,60}{5,44}$	$\frac{3,49}{3,24}$	$\frac{2,89}{2,99}$	$\frac{18,31}{17,97}$
VIII	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,3}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPH}]_{0,65}(\text{X})_{0,35}\}_{5,8}$	$\text{C}_{89,0}\text{H}_{104,4}\text{Cl}_{2,0}\text{N}_{3,8}\text{O}_{21,8}\text{Si}_{13,4}$	$\frac{51,51}{52,87}$	$\frac{5,03}{5,20}$	$\frac{3,71}{3,56}$	$\frac{2,15}{2,61}$	$\frac{18,87}{18,53}$
IX	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,5}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPH}]_{0,55}(\text{X})_{0,45}\}_{6,6}$	$\text{C}_{104,6}\text{H}_{124,1}\text{Cl}_{3,0}\text{N}_{3,6}\text{O}_{25,4}\text{Si}_{16,5}$	$\frac{51,25}{52,17}$	$\frac{4,79}{5,19}$	$\frac{4,62}{4,37}$	$\frac{1,86}{2,11}$	$\frac{19,62}{19,24}$
X	$\text{PhNH}(\text{O})\text{COCH}_2\text{Me}_2\text{SiOSiPh}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPH}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_3$	$\frac{61,55}{60,92}$	$\frac{6,01}{6,07}$	-	$\frac{4,06}{4,44}$	$\frac{13,67}{13,36}$
XI	$\text{PhNH}(\text{O})\text{COCH}_2\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPH}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_2$	$\frac{56,00}{55,53}$	$\frac{6,87}{6,52}$	-	$\frac{6,22}{6,47}$	$\frac{13,25}{12,98}$
XII	$\text{PhNH}(\text{O})\text{COCH}_2(\text{Ph})\text{MeSiOSiMe}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPH}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_2$	$\frac{63,93}{64,72}$	$\frac{6,12}{5,79}$	-	$\frac{5,00}{5,03}$	$\frac{10,34}{10,06}$

Дробные значения коэффициентов в брутто-формулах уретанов I–IX свидетельствуют о полидисперсности соединений.

в – молекулярной массой многоатомных α -спиртов, полученных методом [6] VII–IX;

г – строением двухатомных α -спиртов (гликолей), полученных методами [4, 8 и 21] X–XII.

На рис. 1 приведена термограмма уретана IV на воздухе, типичная для рассматриваемых соединений, на рис. 2 и рис. 3 – термогравиметрические кривые уретанов I–XII.

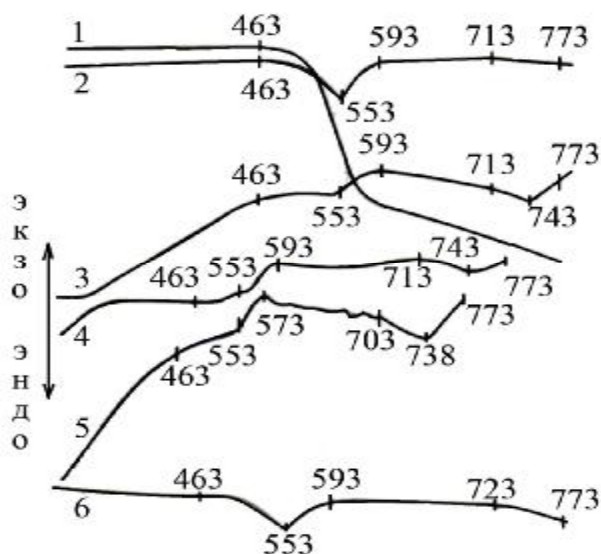


Рис. 1. Термограмма уретана IV на воздухе:

1 – ТГ, 2 – ДТГ, 3 – ДТА; 4 и 5 – ДТА на воздухе уретанов VII и X соответственно;
6 – ДТА уретана IV в среде гелия

Как видно из рис. 1, 2 и 3, термодеструкция уретанов начинается в интервале 463 – 473 К и протекает в две основных стадии, температурные интервалы которых мало зависят от строения уретанов и составляют 473 – 593 К и 593 – 773 К соответственно.

Согласно литературным данным [1, с. 126 – 127] на первой стадии термодеструкции соединений аналогичного типа в вышеуказанной области температур происходит распад уретановых групп, сопровождаемый поглощением тепла (эндотермические пики на кривой ДТА). В нашем же случае характерные эндотермы на кривых ДТА уретанов имеют маловыраженный характер, а в ряде случаев вовсе отсутствуют, что видно из приведенных примеров (рис. 1, кривые 3 – 5).

Это обусловлено, вероятнее всего, наложением экзотермического эффекта от окислительных процессов. Испытания олигоуретана IV в инертной

среде (гелий) подтвердили это предположение: показано, что в этом случае деструкция протекает одноступенчато с поглощением тепла (эндотермический пик с экстремумом при 553 К на кривой 6 рис. 1), что свидетельствует о распаде уретановых групп.

Дополнительным подтверждением этому служат данные ИК-спектроскопии образцов уретана IV, прогретых в динамическом режиме до температур 493; 513; 533; 553; 573 и 593 К.

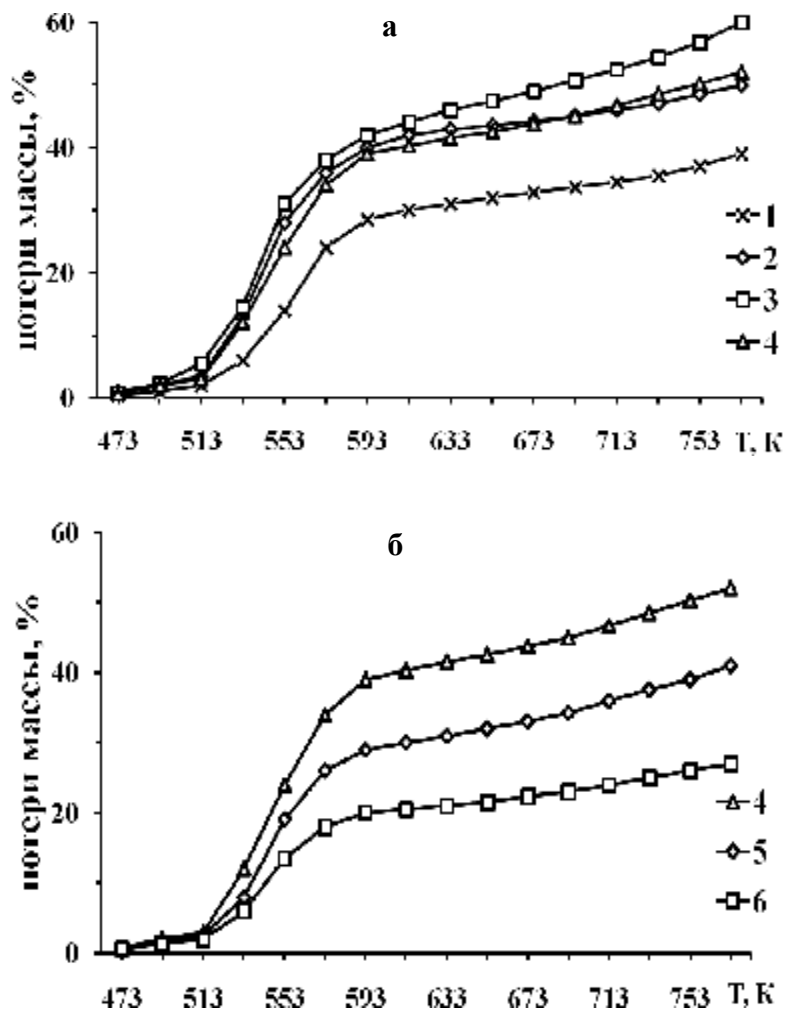


Рис. 2. Термогравиметрические кривые уретанов в среде воздуха при скорости подъема температуры 5 град/мин:
а – I–IV; б – IV–VI.

На рисунках номера кривых соответствуют № уретанов в табл. 3

В спектрах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности поглощения полос амид I–III, а также перераспределение интенсивности полос в области валентных колебаний NH-групп уретана (рис. 4): снижается интен-

сивность полосы 3316 см^{-1} , а вместо нее появляется широкая интенсивная полоса в области 3400 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям вторичных аминогрупп.

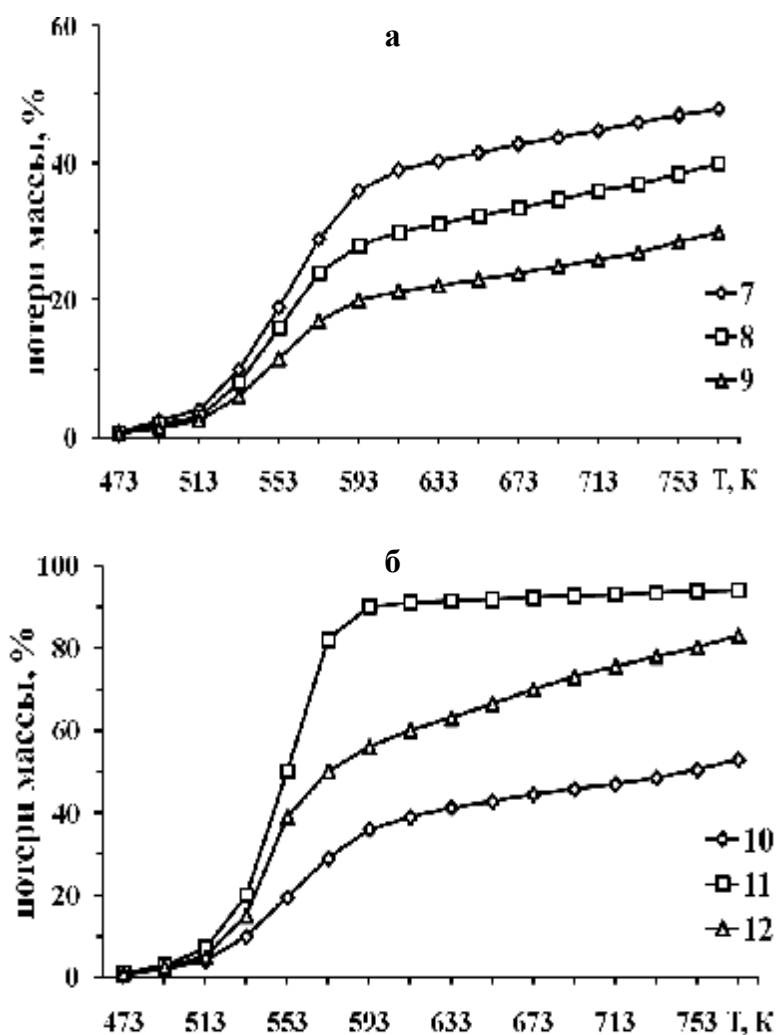


Рис. 3. Термогравиметрические кривые уретанов в среде воздуха при скорости подъема температуры 5 град/мин:
а – VII–IX; б – X–XII.

На рисунках номера кривых соответствуют № уретанов в табл. 3

Элементный анализ образцов уретанов, прогретых до 573 К, также подтверждает наличие аминного азота в количестве 1,6 – 2,8 масс. %.

При этом, согласно ИК-спектрам, уретановые группы полностью разрушились.

Следует отметить, что на протяжении первой стадии деструкции в ИК-спектрах образцов уретанов I–IV отсутствуют полосы поглощения 2270 и

2152 – 2128 cm^{-1} . Первая полоса соответствует антисимметричным валентным колебаниям группы NCO, вторая – поглощению карбодиимидов, образующихся при декарбоксилировании изоцианатов при температурах выше 453 К [12, 13, 15]. Это дает основания полагать, что из двух возможных направлений распада уретановых групп, приведенных ранее, наиболее вероятным является второе. Таким образом, доминирующим фактором, определяющим механизм распада уретановых групп, является строение эфирной части уретана; тип радикала R_1 в его амидной части, видимо, оказывает меньшее влияние.

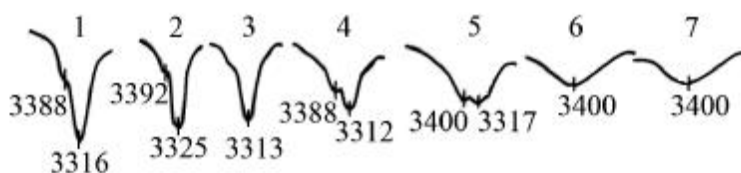
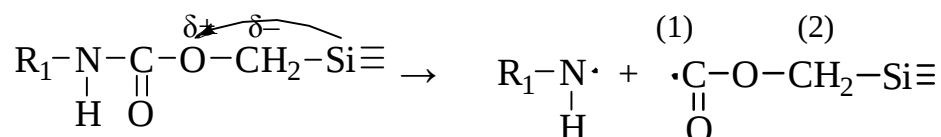


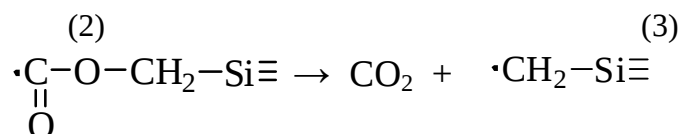
Рис. 4. Изменения полос поглощения NH-групп при термолизе уретана IV:
1 – исходный уретан, 2 – 7 – прогретый в динамическом режиме (5 град/мин)
до температур: 2 – 493, 3 – 513, 4 – 533, 5 – 553, 6 – 573, 7 – 593 К

Возможно двоякое объяснение этого явления.

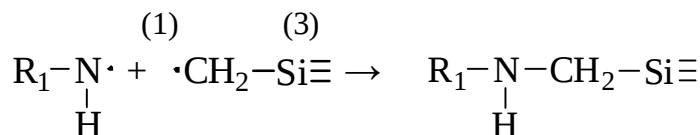
Во-первых, основываясь на результатах работы Тараканова-Шориха [11], можно предположить, что при наличии электронодонорного атома кремния в α -положении к эфирному кислороду распределение электронного облака в уретановой группе способствует упрочнению связи карбонил-эфирный кислород. В результате в уретановой группе наиболее слабой становится связь N–C карбонила, радикальный распад которой является первичным актом термолиза:



далее радикал (2) отщепляет CO_2 и превращается в новый радикал (3):

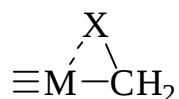


При рекомбинации радикалов (1) и (3) образуются вторичные амины:

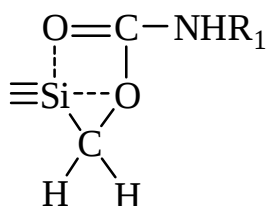


Разумеется, приведенные схемы охватывают лишь основные предполагаемые реакции, протекающие в начальной стадии термолиза уретановых групп.

Во-вторых, объяснение упомянутого явления возможно на основе идеи внутримолекулярного координационного взаимодействия между атомами М и Х в молекулах, содержащих группировку $\equiv\text{M}-\text{CH}_2-\text{X}$ (где М = Si, Ge, Sn; Х = галоген, N, O, S и др.), называемого α -эффектом [19]. Взаимодействие осуществляется за счет перехода на вакантные d-орбитали атома М (например d_{xy} -орбитали) σ -электронов атома Х, участвующих в связи С–Х, вследствие чего эта связь дополнительно поляризуется и изгибается:



Применительно к уретановой группе такая деформация связей, по-видимому, делает стерически возможным вовлечение, наряду с эфирным атомом кислорода, также и карбонильного кислорода в координационное взаимодействие с атомом кремния, в результате чего образуется пятичленный цикл:



устойчивый к термораспаду, а значит более вероятным является распад связи N–С карбонила по вышеуказанной схеме.

Потери массы на первой стадии деструкции кремнийорганических уретанов изменяются в широких пределах (20 – 90 масс. %) в зависимости от их строения (табл. 4). В ряду соединений I–IV с изменяющейся изоцианатной составляющей потери массы увеличиваются в следующей последовательности: *n*-бутилизоцианат < бензилизоцианат $\approx$ фенилизоцианат < α -нафтилизоцианат, характерной для органических изоцианатов [1, с. 123].

Таблица 4

Температурные и кинетические характеристики процесса термодеструкции кремнийорганических уретанов в среде воздуха

№ уретана	Расчетное содержание уретановых групп, масс. %	Стадии деструкции						Относительная термостойкость, К*		Потери массы при 773 К, %
		1 (473 – 593 К)			2 (593 – 773 К)					
		Температура максимальной скорости распада, К	Потери массы, %	Интегральная скорость потери массы, %/мин	Е _{акт} , кДж/моль (интервал температур, К)	Потери массы, %	Интегральная скорость потери массы, %/мин	τ ₁₀	τ ₅₀	
I	18,1	558	29	1,21	109,0 (513 – 573)	10	0,28	543	> 773	39
II	16,4	553	40	1,67	105,1 (503 – 563)	10	0,28	528	773	50
III	14,9	543	42	1,75	93,3 (483 – 553)	18	0,50	523	683	60
IV	17,1	553	39	1,63	102,7 (483 – 563)	13	0,36	528	748	52
IV в гелии	17,1	558	38	1,58	108,8 (493 – 563)	12	0,33	538	773	50
V	15,4	558	29	1,21	106,4 (493 – 563)	12	0,33	536	> 773	41
VI	14,1	558	20	0,83	119,4 (483 – 553)	7	0,19	543	> 773	27
VII	12,6	553	36	1,50	91,9 (483 – 553)	12	0,33	533	> 773	48
VIII	11,0	548	28	1,17	86,5 (473 – 553)	12	0,33	538	> 773	40
IX	8,9	548	20	0,83	68,7 (473 – 553)	10	0,28	548	> 773	30
X	18,7	553	36	1,50	102,8 (483 – 553)	17	0,47	533	753	53
XI	27,3	553	90	3,75	86,9 (473 – 543)	4	0,11	518	553	94
XII	21,2	558	56	2,33	115,5 (503 – 563)	27	0,75	523	568	83

* – Относительную термостойкость характеризовали температурой 10- и 50 %-ной потери массы [17, с. 223]

В остальных случаях потери массы закономерно уменьшаются при снижении содержания термолабильных уретановых групп.

Значения суммарной энергии активации процесса термораспада кремнийорганических уретанов ($E_{акт.}$), рассчитанные графическим методом по точкам в координатах Бройдо (рис. 5, участок 1):

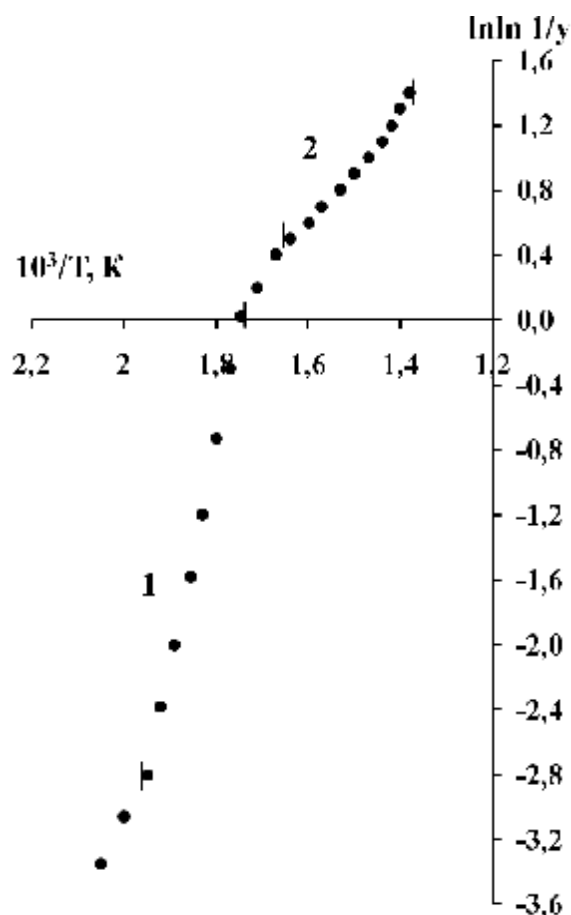
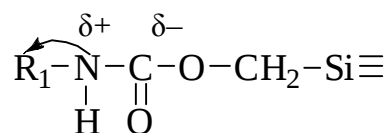


Рис. 5. Зависимость $\ln \ln 1/y$ от $10^3/T$, K для уретана VII, характерная для ряда уретанов I–XII

составляют 68,7 – 119,4 кДж/моль (табл. 4), что согласуется с имеющимися в литературе данными [1, 20]. При расчетах функцию $S(z)$, согласно [16], приняли равной 0,96, коэффициент корреляции $r = 0,91 – 0,98$.

Уменьшение $E_{акт.}$ в ряду *n*-бутил-, бензил-, фенил- и α -нафтилуретанов (109,0; 105,1; 102,7 и 93,3 кДж/моль соответственно) достаточно типично [1, с. 125] и связано с каталитическим влиянием парамагнитных центров, образующихся при термолизе уретанов на основе ароматических изоцианатов, а также со смещением свободной электронной пары атома азота к ароматическому ядру (+М-эффект):



где $\text{R}_1=\text{Ph}$; $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$

Такое смещение электронной плотности снижает отрицательный заряд у азота, ослабляя в результате связь N–C карбонила [11].

Влияние строения гидроксильной составляющей на температурные и кинетические параметры процесса термодеструкции уретанов неоднозначно. В ряду соединений IV–VI наблюдается возрастание $E_{\text{акт.}}$ с увеличением молекулярной массы гидроксильной составляющей, тогда как в ряду VII–IX имеет место обратная тенденция (табл. 4). Первая зависимость, имеющая аналогии в литературе [20], вероятно, обусловлена возрастанием энергии водородных связей NH-уретановых групп с силоксановыми фрагментами ($\text{PhSiO}_{1,5}$). Связи такого типа, по мнению авторов [18], оказывают существенное влияние на устойчивость полиуретансилоксанов при тепловом воздействии. Во втором случае преобладающим фактором, по-видимому, является увеличение содержания незамещенного хлора в уретанах VII–IX, который при нагревании отщепляется в виде хлористого водорода (доказано аналитически), катализирующего распад уретановых групп. Очевидно, по этой же причине происходит смещение максимума скорости термораспада на кривых ДТГ уретанов VII–IX в сторону более низких температур на 5 – 10 градусов (табл. 4).

При рассмотрении термодеструкции уретанов X и XI наблюдаемая зависимость $E_{\text{акт.}}$ от строения гликольной составляющей достаточно характерна. Как и ранее (уретаны IV–VI, табл. 4) более высокая $E_{\text{акт.}}$ распада соединения X, вероятно, обусловлена возрастанием энергии водородных связей NH-уретановых групп с дифенилсилоксизвеном.

Интересной особенностью явилась более высокая $E_{\text{акт.}}$ термодеструкции уретана XII (115,5 кДж/моль), который отличается от ранее рассмотренных соединений X и XI наличием электроноакцепторного фенильного радикала у атома кремния, связанного через метиленовый фрагмент с уретановой группой. По-видимому, при этом происходит увеличение электронодефицита на атоме кремния и, как следствие, усиление координационного взаимодействия атома кремния с уретановой группой, т. е. усиление α -эффекта, повышающее устойчивость уретановых групп к термодеструкции.

Завершая рассмотрение первой стадии термодеструкции уретанов, следует подчеркнуть, что одновременно с распадом уретановых групп происходит также частичный распад органического обрамления у атомов кремния. Прежде всего разрушаются метиленовые звенья в карбо-функциональных группах, что подтверждается снижением интенсивности и смещением на 15 – 20 см⁻¹ в длинноволновую часть спектра полосы поглощения 2905 см⁻¹. В результате происходит сшивка силоксанового остатка с образованием неразрывимого каучукоподобного полимера, элементный состав которого близок составу исходных α -спиртов (табл. 5).

Таблица 5

Элементный состав силоксанового остатка уретанов, прогретых до 593 К

№ уретана	Найдено, масс. %				Вычислено, масс. % для исходных α -спиртов			
	C	H	Cl	Si	C	H	Cl	Si
II	46,55	5,61	-	25,58	47,75	6,23	-	24,81
III	46,95	5,64	-	25,43	47,85	6,25	-	24,91
V	48,26	5,44	-	24,92	48,92	5,89	-	24,36
VII	45,40	4,96	2,19	25,43	47,10	5,84	4,34	24,10
X	54,57	6,54	-	22,00	55,06	7,19	-	21,46
XII	58,86	6,18	-	18,12	60,33	6,96	-	17,63

Данные табл. 5 свидетельствуют о том, что за исключением хлорметильных групп, силоксановый остаток весьма устойчив до температуры 593 К.

На второй стадии термодеструкции (593 – 773 К) происходит распад органического обрамления у атомов кремния – отщепление метильных и фенильных радикалов, поскольку энергия связей Si–C_{алк.} и Si–C_{ар.} ниже энергии связи Si–O [17, с. 294]. Одновременно с этим протекают процессы окисления углеводородных продуктов распада, сопровождающиеся экзотермическим эффектом. До температуры порядка 673 К деструкция протекает сравнительно медленно, о чем свидетельствует ход кривых ДТГ и ДТА, а также постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения 1380; 1260; 830 см⁻¹ (Si–Me) и 1435; 1130 см⁻¹ (Si–Ph) в ИК-спектрах. Свыше 713 К наблюдается быстрое нарастание скорости деструкции с большим экзотермическим эффектом, связанным с протеканием сложных термоокислительных процессов, вызывающих явление «силоксанового структурирования» [1, с. 127], – разрушение связей Si–C и образование продуктов сшитой структуры на основе термически более устойчивой связи Si–O. В ИК-спектрах продуктов деструкции, прогретых до 773 К, наблюдаются в основном широкие полосы погло-

щения в области $1080 - 1070 \text{ см}^{-1}$, характерные для связи Si–O, что подтверждает явление силоксанового структурирования.

Значения $E_{\text{акт.}}$ на второй стадии деструкции сравнительно низкие – в пределах $12 - 56 \text{ кДж/моль}$, причем корреляции между этим показателем и строением силоксанового фрагмента не обнаружено.

Выводы. Таким образом, изучен процесс термодеструкции кремнийорганических уретанов на воздухе и установлено влияние строения и метода получения исходных α -спиртов на температурные и кинетические параметры этого процесса. Высказано предположение, что доминирующим фактором, определяющим механизм распада уретановых групп, является наличие электроно-донорного атома кремния в α -положении к эфирному кислороду. Влияние строения радикала в амидной части уретана на механизм распада не выявлено.

Список литературы: 1. Кузнецова В. П. Кремнийорганические полиуретаны / В. П. Кузнецова, Н. Н. Ласковенко, К. В. Запунная. – К.: Наук. думка, 1984. – 224 с. 2. Кузнецова В. П. Синтез 1,4-бис(гидроксиметилдиметилсилил)фенилена и уретанов на его основе / В. П. Кузнецова, К. В. Запунная, А. А. Ефремов // Журнал общей химии. – 1977. – Т. 47, Вып. 4. – С. 829 – 834. 3. Сметанкина Н. П. Синтез бис-[гидрокситетраметилендиалкил(арил)]дисилоксанов и уретановых производных на их основе / Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская // Синтез и физико-химия полимеров. Респ. межвед. сб. – К.: Наукова думка, 1971. – Вып. 8. – С. 29 – 34. 4. Tanaka Takehide. Synthesis of the polyurethane, what support silicon in capital chain; [пер. с япон.] / Tanaka Takehide, Tanaka Ruiti, Reke Hideyasu // Journal Chemical Society Japan. Industr. Chem. Sec. – 1968. – Vol. 71, № 12. – Р. 2072 – 2076. 5. А. с. 904308 СССР, МКИ³ С 08 С 77/14. Олигоорганосилоксаны, содержащие оксиметильные группы, – исходные вещества для синтеза быстроотверждающихся полиуретанов с повышенной термической и химической стойкостью и улучшенными физико-механическими свойствами и способ их получения / В. В. Сукачев, Н. Я. Кузьменко, Ю. В. Светкин (СССР). – №2869774/23-05; заявл. 15.01.80. 6. Синтез кремнийорганических карбофункциональных спиртов. Сообщение 1 / [Н. Я. Кузьменко, В. В. Сукачев, А. Е. Файнерман и др.]; Днепропетр. хим.-технол. ин-т. – К., 1987. – 22 с. – Деп. в УкрНИИТИ 28.05.87, № 1556. – Ук. 87. 7. Кузьменко Н. Я. Синтез кремнийорганических олигоуретанов и изучение их термостойкости. Сообщение 2 / [Н. Я. Кузьменко, В. В. Сукачев, К. В. Запунная, А. И. Маслюков]; Днепропетр. хим.-технол. ин-т. – К., 1987. – 16 с. – Деп. в УкрНИИТИ 28.05.87, № 1557. – Ук. 87. 8. Сукачев В. В. Синтез кремнийорганических карбофункциональных α -спиртов / В. В. Сукачев, Н. М. Шевченко // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 41. – С. 135 – 140. 9. Дорофеева И. Б. Теоретическая оценка относительной прочности отдельных связей в уретановой группе / И. Б. Дорофеева, В. А. Кособуцкий, О. Г. Тараканов // Физико-химия полиуретанов. Сб. науч. тр. – К.: Наук. думка, 1981. – С. 76 – 78. 10. Горбатенко В. И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетерилизоцианатов: [Справочник] / В. И. Горбатенко, Е. З. Журавлев, Л. И. Самарай. – К.: Наук. думка, 1987. – 448 с. 11. Тараканов-Шорих О. Г. Изучение структуры и деструкции полиуретанов: автореф. дис. на соиск. науч. степ. д-ра хим. наук / Олег Георгиевич Тараканов-Шорих. – М., 1967. – 36 с.

12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами; [пер. с англ. В. М. Акимова и др.]; под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Иностран. лит., 1963. – 590 с. 13. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами; [пер. с англ. В. М. Акимова и др.]; под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Мир, 1971. – 320 с. 14. Broido A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data / A. Broido // Journal of Polymer Science. Part A-2. Polim. Phys. – 1969. – Vol. 7, № 10. – P. 1761 – 1773. 15. Khorana H. G. The chemistry of carbodiimides / H. G. Khorana // Chemical Reviews. – 1953. – Vol. 53, № 2. – P. 145 – 166. 16. Запунная К. В. Возможности исследования процессов синтеза и деструкции полимеров по данным дериватографических измерений / К. В. Запунная // Новые методы получения и исследования полимеров. Сб. науч. тр. – К.: Наук. думка, 1978. – С. 184 – 203. 17. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / Василий Владимирович Коршак. – М.: Наука, 1970. – 419 с. 18. Исследование термической деструкции полиуретансилоксанов / [К. А. Андрианов, С. С. Павлова, Ю. И. Толчинский и др.] // Высокомолекулярные соединения. Крат. сообщ. Сер. Б. – 1979. – Т. 21, № 7. – С. 540 – 545. 19. Фешин В. П. Механизм α -эффекта в α -карбофункциональных органических соединениях элементов IVБ группы / В. П. Фешин, М. Г. Воронков // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 209, № 2. – С. 400 – 403. 20. Бебчук Т. С. Термографическое исследование тепловой деструкции полидиметилсилоксанов / Т. С. Бебчук, Г. Е. Голубков // Труды Всесоюз. электротехн. ин-та. – 1966. – Т. 74, № 3. – С. 171 – 175. 21. Сметанкина Н. П. Карбофункциональные кремнийорганические соединения. 1. Дифункциональные бис(алкилметилфенил)дисилоксаны / Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская // Журнал общей химии. – 1967. – Т. 37, Вып. 1. – С. 271 – 274.

Поступила в редколлегию 15.05.09

УДК 504.53.054; 504.53.064.3; 504.53.06 (083.74)

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, УкрНИИЭП

А.Е. ВАСЮКОВ, докт. хим. наук, ХНУ

Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, НТУ "ХПИ"

НОРМИРОВАНИЕ И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИДОВ ПРИ ОТВЕДЕНИИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ В ЦЕНТРАЛИЗОВАННУЮ КАНАЛИЗАЦИЮ

Нормування вмісту сульфідів, що скидаються у мережу міської каналізації підприємствами, та хімічний контроль цього нормативу зараз здійснюються без обґрунтування форм (розчинених або нерозчинених) знаходження сульфідів у цих водах. Невизначеність щодо нормованих форм у загальнодержавних документах й місцевих правилах приймання стічних вод у каналізацію та протилежні інтереси призводять до спорів між власниками каналізацій та підприємствами-користувачами. На прикладі міського нафтопереробного заводу доведено необхідність хімічних