

*Сильвия КИВИРЯХК*

## ПОЛИЭФИРУРЕТАНЫ ИЗ ПОЛИЭФИРОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ НАСЫЩЕННЫХ $\alpha$ , $\omega$ -ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Полиуретаны разного назначения получают из диизоцианатов и реакционноспособных, т. е. имеющих подвижные атомы водорода, олигомеров — полиэфиров (олигоэфиров). Варьирование главных компонентов синтеза позволяет изменять свойства получаемых полиуретанов в широких пределах.

В настоящей работе синтезированные из насыщенных  $\alpha$ ,  $\omega$ -дикарбонных кислот полиэфиры (олигоэфиры) используются в качестве исходного олигомера для синтеза эластичных полиуретанов, которые получены типа пленкообразующих; завершающим этапом синтеза является реакция свободных изоцианатных групп с влагой воздуха.

### Экспериментальная часть

Применяемый в данной работе диизоцианат — ДУДЭГ-2 (неполный аддукт толуилендиизоцианата 65/35 и диэтиленгликоля) — содержал 30% NCO-групп. Несколько полиуретанов было синтезировано с помощью толуилендиизоцианата-2,4 (ТДИ).

В качестве олигомерных составляющих использовали полиэфиры, полученные из индивидуальных насыщенных  $\alpha$ ,  $\omega$ -дикарбонных кислот от глутаровой ( $C_5$ ) до себациновой ( $C_{10}$ ) с диэтиленгликолем, этиленгликолем и 1,4-бутандиолом, синтез их осуществляли в избытке гликолевого компонента. Полиэтерификацию проводили в атмосфере инертного газа в температурном интервале 160—200 °С с последующей переэтерификацией в вакууме до достижения молекулярного веса около 1000. Синтезированные полиэфиры приведены в табл. 1.

Затем из полиэфиров и диизоцианата, взятого в избытке, синтезировали полиэфируретаны. При синтезе с ДУДЭГ за основу было принято весовое соотношение полиэфира и ДУДЭГ 2 : 1, что при полиэфирах с молекулярным весом около 1000 дало соотношение эквивалентов OH и NCO 1 : 2. Учитывая, что часть полиэфиров имеет несколько более высокие молекулярные веса, эквивалентное соотношение OH : NCO устанавливалось от 1 : 2 до 1 : 3. Для получения полиэфируретанов с использованием ТДИ применяли дополнительно глицерин, дающий разветвления. В этих полиэфируретанах за основу было взято эквивалентное соотношение OH и NCO 1 : 1,5 и такое количество глицерина, которое обеспечивало бы получение полиэфируретанов, близких по свойствам синтезированным с ДУДЭГ.

Синтез полиэфируретанов (табл. 2) осуществляли нагреванием полиэфира и диизоцианата при 80° в течение 0,5 ч. Затем реакционную смесь

Таблица 1

Полиэфиры насыщенных  $\alpha, \omega$ -дикарбоновых кислот

Полиэфир	Гликоль	Кислота	Показатели полиэфиров			
			COOH, мг КОН г	ОН, мг КОН г	Молек. вес	Т. плавл., °С
BC <sub>5</sub>	1,4-Бутандиол	Глутаровая	2,5	97	1120	39
BC <sub>6</sub>	То же	Адипиновая	0,3	83	1340	50
BC <sub>7</sub>	„	Пимелиновая	0,5	65	1720	40
BC <sub>8</sub>	„	Пробковая	2,0	93	1180	54
BC <sub>9</sub>	„	Азелаиновая	1,0	82	1350	45
BC <sub>10</sub>	„	Себациновая	0,5	79	1400	64
ЭС <sub>6</sub>	Этиленгликоль	Адипиновая	5,4	82	1280	51
ЭС <sub>9</sub>	То же	Азелаиновая	0,4	68	1640	47
ДС <sub>5</sub>	Диэтиленгликоль	Глутаровая	4,3	101	1060	-30 [1]
ДС <sub>6</sub>	То же	Адипиновая	1,6	105	1050	-29 [1]
ДС <sub>9</sub>	„	Азелаиновая	6,0	107	990	5
ДС <sub>10</sub>	„	Себациновая	6,0	82	1280	42

Таблица 2

## Синтез полиуретанов на основе полиэфиров индивидуальных дикарбоновых кислот

Индексы полиуретанов	Исходный полиэфир	Соотношение полиэфир : глицерин		Изоцианат	Соотношение полиол : изоцианат	
		вес. %	экв. %		весовое	ОН : NCO
BC <sub>5</sub> Д	BC <sub>5</sub>	—	—	ДУДЭГ	2 : 1,0	1 : 2,0
BC <sub>6</sub> Д	BC <sub>6</sub>	—	—	„	2 : 1,0	1 : 2,3
BC <sub>7</sub> Д	BC <sub>7</sub>	—	—	„	2 : 1,0	1 : 3,0
BC <sub>8</sub> Д	BC <sub>8</sub>	—	—	„	2 : 1,0	1 : 2,0
BC <sub>9</sub> Д	BC <sub>9</sub>	—	—	„	2 : 1,0	1 : 2,3
BC <sub>10</sub> Д	BC <sub>10</sub>	—	—	„	2 : 1,0	1 : 2,4
BC <sub>10</sub> Т	„	90 : 10	28 : 72	ТДИ	2 : 1,2	1 : 1,5
ЭС <sub>6</sub> Д	ЭС <sub>6</sub>	—	—	ДУДЭГ	2 : 1,0	1 : 2,2
ЭС <sub>9</sub> Д	ЭС <sub>9</sub>	—	—	„	2 : 1,0	1 : 3,0
ДС <sub>5</sub> Д	ДС <sub>5</sub>	—	—	„	2 : 1,5	1 : 2,8
ДС <sub>6</sub> Д	ДС <sub>6</sub>	—	—	„	2 : 1,1	1 : 2,0
ДС <sub>6</sub> Т	„	93 : 7	41 : 59	ТДИ	2 : 1,1	1 : 1,5
ДС <sub>9</sub> Д	ДС <sub>9</sub>	—	—	ДУДЭГ	2 : 1,5	1 : 2,6
ДС <sub>10</sub> Д	ДС <sub>10</sub>	—	—	„	2 : 1,0	1 : 2,2
ДС <sub>10</sub> Т	„	91 : 9	33 : 67	ТДИ	2 : 1,2	1 : 1,6

растворяли в сухом ацетоне для получения 50%-ного раствора. Путем разлива ацетонового раствора полиуретана на полиэтиленовые подложки изготавливались пленки толщиной 100—200 мк. Испарение растворителя и реакция свободных NCO-групп с влагой воздуха происходили при комнатной температуре. Синтезированные с ДУДЭГ полиэфируретаны были практически линейными, без химических сшивок, так как исходные полиэфиры и изоцианат были бифункциональными, а образование сшивающих вторичных связей (биуретовых и аллофановых) при температурах ниже 100° происходит очень незначительно [2]. В полиэфируретанах, синтезированных с ТДИ и глицерином, сетчатая структура образовывалась за счет трехфункциональности последнего.

Для свободных снятых с полиэтилена пленок в возрасте около шести

Физико-механические свойства полиуретанов

Полиуретаны	Внешний вид	Растяжение образцов				
		Прочность на разрыв $\sigma$ , кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение $\epsilon$ , %	Остаточное удлинение, %	Начало видимой кристаллизации	
					напряжение $\sigma_{кр.}$ , кгс/см <sup>2</sup>	удлинение $\epsilon_{кр.}$ , %
БС <sub>5</sub> Д	Эластичный, прозрачный	680	580	3	*	*
БС <sub>6</sub> Д	Твердый, кристаллический	440	300	30	—	—
БС <sub>7</sub> Д	Эластичный, прозрачный	640	440	2	—	—
БС <sub>8</sub> Д	Твердый, кристаллический	470	360	23	280	280
БС <sub>9</sub> Д	Эластичный, непрозрачный	500	500	3	**	**
БС <sub>10</sub> Д	Хрупкий, твердый, кристаллический	50	13	—	—	—
БС <sub>10</sub> Т	Хрупкий, твердый, кристаллический	75	18	—	—	—
ЭС <sub>6</sub> Д	Эластичный, прозрачный	500	640	4	320	530
ЭС <sub>9</sub> Д	Эластичный, непрозрачный	320	200	2	—	—
ДС <sub>5</sub> Д	Эластичный, прозрачный	350	290	6	—	—
ДС <sub>6</sub> Д	Эластичный, прозрачный	480	680	3	360	590
ДС <sub>6</sub> Т	Эластичный, прозрачный	640	470	1	430	340
ДС <sub>9</sub> Д	Эластичный, прозрачный	600	450	10	470	400
ДС <sub>10</sub> Д	Эластичный, полупрозрачный	265	620	5	**	**
ДС <sub>10</sub> Т	Эластичный, прозрачный	650	230	15	—	—

\* Кристаллизация при растяжении началась перед разрывом.

\*\* Начало кристаллизации при растяжении невозможно регистрировать из-за первоначальной кристалличности.

месяцев были определены прочностные показатели: предел прочности при растяжении  $\sigma$  (кгс/см<sup>2</sup>), относительное удлинение при разрыве  $\epsilon$  (%), остаточное удлинение (%). Растяжение образцов проводилось при комнатной температуре со скоростью 500 мм/мин, являющейся стандартной для эластомеров. Некоторые определения проводили со скоростями 200 и 60 мм/мин.

В процессе растяжения образца наблюдался переход его в обратимое ориентированное кристаллическое состояние — кристаллизация при растяжении. Большая часть синтезированных пленок была прозрачной, и поэтому кристаллизация образцов при растяжении (потеря прозрачности с переходом в молочно-белое состояние) наблюдалась весьма четко. Это явление фиксировали с помощью показателей  $\sigma_{кр.}$  (кгс/см<sup>2</sup>) — напряжение в образце в начале видимой кристаллизации (рассчитанное на первоначальное поперечное сечение, как и прочность на разрыв) — и  $\epsilon_{кр.}$  (%) — относительное удлинение в начале видимой кристаллизации.

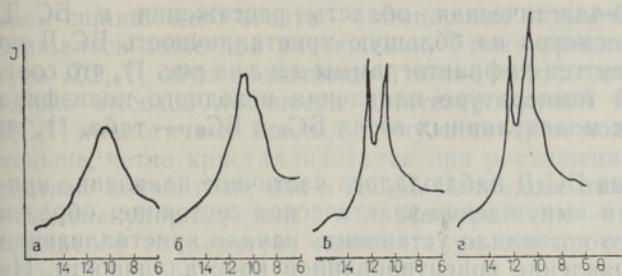


Рис. 1. Рентген-дифрактограммы БС<sub>n</sub>Д (Cu K<sub>α</sub>-излучение): а — БС<sub>6</sub>Д, б — БС<sub>9</sub>Д, в — БС<sub>6</sub>Д, г — БС<sub>8</sub>Д.

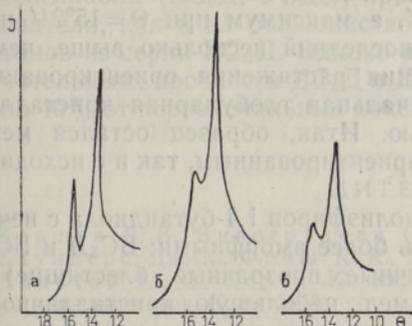


Рис. 2. Изменение рентген-дифрактограмм БС<sub>8</sub>Д при растяжении: а — исходный образец, б — растянутый на ~380%, в — после снятия растяжения.

FeK<sub>α</sub>-излучение, направление рентгеновского луча вдоль оси растяжения.

Рентгенографические исследования (рентгенограммы сняты Д. И. Гурфелем в Институте геологии АН ЭССР) проводили на установке УРС 50 ИМ с использованием как CuK<sub>α</sub>-, так и FeK<sub>α</sub>-излучения.

Физико-механические свойства полиэфируретановых пленок приведены в табл. 3, рентген-дифрактограммы — на рис. 1 и 2.

### Обсуждение результатов

Описываемые полиэфируретаны были синтезированы одинаково, поэтому различия в их свойствах обусловлены природой исходных полиэфиров.

Различия полиэфируретанов видны в первую очередь в их кристалличности. В общих чертах — чем выше температура плавления полиэфира, которой также обыкновенно соответствует более высокая степень кристалличности полиэфира при комнатной температуре, тем больше кристалличность синтезированного из него полиэфируретана.

Из кристаллических полиэфиров политетраметиленсукцината (БС<sub>4</sub>) и полиэтиленсебацината (ЭС<sub>10</sub>), имеющих сравнительно высокие температуры плавления, по методике синтеза, использованной в данной работе, пленки вообще нельзя было получить. Из политетраметиленсебацината (БС<sub>10</sub>) пленки образовались как с ДУДЭГ, так и с ТДИ и глицерином, но они были твердыми, кристаллическими и хрупкими. При растяжении их даже при малых скоростях (60 мм/мин) происходил хрупкий разрыв. Кристаллическими, твердыми были и из политетраметиленадипината БС<sub>6</sub> и политетраметиленсебацината БС<sub>8</sub> синтезированные пленки БС<sub>6</sub>Д и БС<sub>8</sub>Д. Однако эти полиэфируретаны были способны переходить при растяжении в вынужденно-эластическое состояние, что наблюдалось с образованием шейки в образцах. Вынужденно-эластическая область в БС<sub>8</sub>Д появлялась уже при растяжении со скоростью 500 мм/мин; растяжение БС<sub>6</sub>Д при такой же скорости давало хрупкий разрыв, а при скорости 200 мм/мин

появлялась вынужденно-эластическая область растяжения и  $BC_6D$ . Из этого следует, что, несмотря на большую кристалличность  $BC_8D$  по сравнению с  $BC_6D$  (см. рентген-дифрактограммы *в* и *г* на рис. 1), что соответствует более высокой температуре плавления исходного полиэфира  $BC_8$  (при весьма близких молекулярных весах  $BC_6$  и  $BC_8$  — табл. 1), он более гибок.

В процессе растяжения  $BC_8D$  наблюдалось частичное плавление кристаллитов при переходе в вынужденно-эластическое состояние: образец стал полупрозрачным, что позволяло установить начало кристаллизации при растяжении, т. е. появление ориентированной кристалличности. На рентген-дифрактограммах  $BC_8D$  (Fe  $K_\alpha$ -излучение) ориентированная кристаллизация растянутого в 3,8 раза образца отражается в значительном увеличении максимума при  $\Theta = 13^\circ 27'$ , а максимум при  $\Theta = 15^\circ 21'$  приобретает более размытый вид, хотя последний несколько выше, чем у исходного образца. После прекращения растяжения ориентированная кристалличность исчезала, а первоначальная глобулярная кристалличность восстанавливалась не полностью. Итак, образец остался менее кристаллическим по сравнению как с ориентированным, так и с исходным состоянием (рис. 2).

Полиэфируретаны, полученные из полиэфиров 1,4-бутандиола с нечетными кислотами ( $C_5, C_7, C_9$ ), оказались более аморфными:  $BC_5D$  и  $BC_7D$  были полностью аморфными (эластичные, прозрачные, блестящие), и только  $BC_9D$ , хотя и эластичный, имел небольшую кристалличность (рис. 1).  $BC_7D$  был в данной работе единственным линейным полиэфируретаном, который не проявлял никакой способности к кристаллизации, ни первоначальной, ни ориентированной при растяжении.

Прочностные показатели полиэфируретанов в ряду  $BC_nD$  показали колебание «*n* четное» и «*n* нечетное». Более низкие прочностные показатели  $BC_nD$  при «*n* четном» обусловлены их кристалличностью в глобулярной форме. Наилучшими прочностные показатели были у  $BC_5D$ , но на них сильно повлияло старение: через 2 года прочность  $BC_5D$  составляла менее 30% от первоначальной ( $\sigma = 200$  кгс/см;  $\epsilon = 540\%$ ). На прочностные показатели других полиуретанов серии  $BC_nD$  старение (2 года) почти не оказало влияния.

Серии полиэфируретанов, синтезированных на основе полиэфиров этиленгликоля ( $ЭС_nD$ ), и диэтиленгликоля ( $ДС_nD$ ), были неполными.

Пленки  $ЭС_9D$  по внешнему виду были похожи на пленки  $BC_9D$  (эластичные с небольшой кристалличностью), но имели низкие прочностные показатели. Температура плавления у полиэфира  $ЭС_6$  была несколько выше, чем у  $ЭС_9$ , но полиуретановые пленки из  $ЭС_6$  получились прозрачными, аморфными и имели хорошие прочностные показатели. Это показывает, что, хотя общая кристалличность исходного полиэфира и влияет на кристалличность полиэфируретана, небольшая разность в температурах плавления не является определяющей. Можно предположить, что на кристалличность  $ЭС_9D$  влияние оказал более высокий молекулярный вес  $ЭС_9$ . Показано [3], что у полиэтиленгликольадипинатов с ростом молекулярного веса исходного полиэфира кристаллизруемость полиэфируретанов на их основе возрастает. Однако распространить эту закономерность на гомологи нельзя: в данной работе  $BC_7$  имел самый высокий молекулярный вес, но  $BC_7D$  оказался совершенно аморфным.

Среди полиэфиров диэтиленгликоля самая высокая температура плавления была у полидиэтиленгликольсебацината  $ДС_{10}$ , соответственно полиэфируретан  $ДС_{10}D$  был единственным самопроизвольно кристаллизующимся из серии  $ДС_nD$ , причем кристаллизация наступала только через год. В полиэфируретане  $ДС_{10}T$ , синтезированном из  $ДС_{10}$  с примене-

нием сшивающего агента — глицерина, видимой кристаллизации не наблюдалось даже при растяжении. Этому препятствовала шитая структура ДС<sub>10</sub>Т, обуславливающая также небольшое удлинение при относительно высокой прочности. Синтезированный из ДС<sub>6</sub> полиэфируретан ДС<sub>6</sub>Т, аналогичный предыдущему, в котором количество глицерина было меньше, четко кристаллизовался при растяжении и имел хорошие прочностные показатели, как и ДС<sub>6</sub>Д. Последнее показывает, что подвижные межмолекулярные силы в полиэфируретанах — водородные связи — при комнатной температуре имеют такую же прочность, как и химические связи.

Старение (два года) полиэфируретанов, полученных из полиэфиров этиленгликоля (ЭС<sub>6</sub>Д, ЭС<sub>9</sub>Д), практически не влияло на прочностные показатели, как и на большинство прочностных показателей полиэфируретанов из серии БС<sub>n</sub>Д. Однако в серии ДС<sub>n</sub>Д влияние старения было значительным: прочности ДС<sub>6</sub>Д и ДС<sub>9</sub>Д через два года составляли только около 40% от первоначальных показателей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфиры. М., 1957.
2. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К., Химия полиуретанов. М., 1968.
3. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М., Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
12/II 1974

Silvia KIVIRÄHK

#### INDIVIDUAALSETE KÜLLASTUNUD $\alpha$ , $\omega$ -DIKARBOKSÜÜLHAPETE POLÜESTRI- TEST SAADUD POLÜESTERURETAANID

Küllastunud  $\alpha$ ,  $\omega$ -dikarboksüülhapete homoloogilise rea individuaalsetest hapetest C<sub>5</sub> kuni C<sub>10</sub> sünteesiti 1,4-butaandiooli, etüleenglükooli ja dietüleenglükooliga polüestrid. Nendest polüestritest ja diisotsüanaatidest (TDI ja DUDEG) sünteesiti rida polüesteruretaane, mis saadi lahustest vabade kelmete kujul. Määrati kelmete tõmbetugevus ja suhteline pikenemine, neid iseloomustatakse kristallumisomaduste järgi.

Silvia KIVIRÄHK

#### POLYURETHANES FROM POLYESTERS OF SATURATED $\alpha$ , $\omega$ -DICARBOXYLIC ACIDS

Polyesters of saturated  $\alpha$ ,  $\omega$ -dicarboxylic acids from C<sub>5</sub> (glutaric acid) to C<sub>10</sub> (sebacic acid) were synthesized with 1,4-butanediol, diethyleneglycol and ethyleneglycol. From the named polyesters and diisocyanates TDI and DUDEG, a series of polyurethanes were synthesized; they were prepared from solutions in the form of moisture-cured films. Film samples were tested to tensile strength and elongation, and their visible crystallization properties were described.