

Сильвия КИВИРЯХК, А. ФОМИНА

ПОЛИЭФИРУРЕТАНЫ ИЗ ПОЛИЭФИРОВ СМЕСЕЙ НАСЫЩЕННЫХ α, ω -ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Полиэфиры (олигоэфиры), используемые для получения полиэфируретанов, синтезируют в основном из индивидуальных дикарбонновых кислот и диолов. В целях снижения кристалличности полиэфиров, а это необходимо для получения полиэфируретановых продуктов с хорошими низкотемпературными характеристиками, обычно применяются комбинация из двух диолов или замена части гликоля триолом. В результате синтеза полиэфиров из смесей дикарбонновых кислот также снижается их кристалличность, что в свою очередь расширяет диапазон свойств получаемых полиэфируретанов. Для производства полиэфируретанов в некоторых случаях применяются полиэфиры, полученные из смесей адипиновой и себациновой кислот. Как составляющие полиэфируретаны исследованы смеси индивидуальных кислот, которые выпускаются промышленностью в больших количествах — адипиновой, фталевой и ненасыщенных кислот [1, 2].

При окислении керогена горючего сланца-кукерсита образуется смесь насыщенных α, ω -дикарбонновых кислот, т. н. сланцевые кислоты, для получения которых разработана технология с постоянством выхода и состава их. Это позволяет рассматривать сланцевые кислоты (естественные смеси дикарбонновых кислот) как потенциальное сырье для промышленного синтеза, в частности для получения полиэфируретанов. Применение смесей сланцевых кислот для получения пенополиуретанов оправдано [3, 4].

Нами проведено сравнение некоторых свойств полиэфируретанов, полученных в одинаковых условиях как на основе полиэфиров смесей сланцевых кислот, так и на базе полиэфиров индивидуальных кислот.

Экспериментальная часть

Составы сланцевых кислот, взятых для синтеза полиэфиров, приведены в табл. 1. Кислоты 1 и 2 получены в лаборатории, кислоты 3—8 — на опытной установке и имеют разную степень очистки.

Синтез полиэфиров из сланцевых кислот, а также их свойства описаны ранее [5]. Полиэфиры, из которых синтезировались полиэфируретаны, приведены в табл. 2.

Полиэфируретаны, которые синтезировались с диизоцианатами ТДИ (толуилэндиизоцианатом-2,4) или ДУДЭГ-2 (аддуктом ТДИ 65/35 с диэтиленгликолем), изготовлялись в виде свободных эластичных пленок по методике [6], дающей практически линейные полимеры. Для получения пленок со свойствами определенного диапазона в некоторых опытах применяли дополнительный второй гидроксилсодержащий компонент (глицерин или 1,4-бутандиол), а также составлялись смеси из двух полиэфир-

Таблица 1

Исходные смеси сланцевых кислот

Номер кислоты	Степень очистки	Состав, вес. %									Синтезированные полиэфиры
		C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	Сумма	Средний молекулярный вес	
1	+++	11,0	36,0	9,6	27,2	7,0	5,8	3,4	100	147	БЖ
2	+++	26,3	25,4	30,2	7,5	7,4	1,3	1,9	100	140	БК1, Д1
3	+	26,6	26,5	22,3	10,1	7,3	2,8	3,6	99,2	142	ДГ1
4	+	3,0	31,4	28,6	18,0	8,7	2,5	6,7	98,9	148	ЭЖ4/1, ЭЖ4/2
5	++	5,1	37,8	27,4	18,5	6,0	1,7	2,9	99,4	146	ЭЖ3
6	+++	2,8	3,0	55,9	16,8	17,5	1,5	2,5	100	154,2	ЭК5/1, ЭК5/2, БК2/1, БК2/3, БК2/4, Д2/1, Д2/2, Д2/3, Д2/4
7	++++	—	1,4	72,2	0,5	23,7	—	2,2	100	154	ЭК2/1, ЭК2/2, ДГ2/1, ДГ2/2, ДГ2/4
8	++++	следы	2,3	56,4	19,7	18,1	2,0	1,5	100	155,2	ЭК1/1, ЭК1/2

Примечание. + — наименьшая степень очистки, +++ — практически чистые кислоты.

Таблица 2

Полиэфиры из смесей сланцевых кислот

Полиэфир	Глицоль	Кислоты (по табл. 1)	Показатели			Т. плав., °С
			COOH, мгКОН/г	ОН, мгКОН/г	Молек. вес	
ЭК1/1	Этиленгликоль	8	3,4	313	350	Жидкий, конец плавления 21°
ЭК1/2		8	1,3	55	2100	Кристаллический, конец плавления 29°
ЭК2/1		7	6,0	270	400	Интервал плавления 10—33°
ЭК2/2		7	2,3	127	870	Интервал плавления 25—35°
ЭК5/1		6	4,7	225	490	Жидкий, содержит кристаллы
ЭК5/2		6	2,4	100	1100	Кристаллический, конец плавления 32°
ЭЖ3		5	3,1	93	1170	Жидкий
ЭЖ4	4	2,4	90	1210	То же	
БЖ	1,4-бутандиол	1	4,0	86	1230	Жидкий
БК1		2	1,4	108	1050	Жидкий, содержит кристаллы
БК2/1		6	3,8	230	480	Жидкий
БК2/3		6	2,3	122	900	То же
БК2/4		6	1,0	73	1500	Кристаллический, конец плавления 36°
Д1	Диэтиленгликоль	2	1,1	91	1200	Жидкий
Д2/1		6	5,8	256	430	То же
Д2/2		6	4,5	182	600	" "
Д2/3		6	3,5	128	850	" "
Д2/4		6	1,8	58	1880	" "
ДГ1*	Диэтиленгликоль + глицерин	3	12,6	90	1420	Жидкий
ДГ2/1		7	8,0	260	—	То же
ДГ2/2		7	6,5	175	—	" "
ДГ2/4		7	3,3	103	—	" "

Примечание. * В синтезе ДГ-полиэфиров количество глицерина составляет 0,1 М на 1 М кислот.

Таблица 3

Компоненты и их соотношения при синтезе полиэфируретанов

Полиэфир-уретан	I полиэфир	II полиэфир	Соотношение I и II полиэфира		Изоцианат	Соотношение полиола и изоцианата	
			вес. %	экв. %		весовое	ОН : NCO
ЭК1(1+2)Д	ЭК1/1	ЭК1/2	21 : 79	61 : 39	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 1,8
ЭК2(1+2)Т	ЭК2/1	ЭК2/2	70 : 30	83 : 17	ТДИ	2 : 1,1	1 : 1,5
ЭК5(1)Т	ЭК5/1	—	—	—	ТДИ	2 : 1,1	1 : 1,5
ЭК5(2)ТБ	ЭК5/2	Б	88 : 12	38 : 62	ТДИ	2 : 1,1	1 : 1,5
ЭК5(2)ТГ	ЭК5/2	Г	92 : 8	40 : 60	ТДИ	2 : 1,1	1 : 1,5
ЭК5(2)Д	ЭК5/2	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 2
ЭЖ3Д	ЭЖ3	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 2
ЭЖ4Д	ЭЖ4	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 2
БЖД	БЖ	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 2,2
БК1Д	БК1	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 1,8
БК2(3)Д	БК2/3	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 1,6
БК2(4)Д	БК2/4	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 2,6
БК2(1)Т	БК2/1	—	—	—	ТДИ	2 : 1,2	1 : 1,6
Д1ТГ	Д1	Г	91 : 9	34 : 66	ТДИ	2 : 1,1	1 : 1,5
Д1Д	Д1	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 2,2
Д2(3)Д	Д2/3	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 1,5
Д2(3+4)Д	Д2/3	Д2/4	56 : 44	74 : 26	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 1,9
Д2(1+2)Т	Д2/1	Д2/2	65 : 35	72 : 28	ТДИ	2 : 1,2	1 : 1,6
ДГ1Д	ДГ1	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1,1	1 : 2,1
ДГ2(1+2)Т	ДГ2/1	ДГ2/2	68 : 32	75 : 25	ТДИ	2 : 1,2	1 : 1,6
ДГ2(4)Д	ДГ2/4	—	—	—	ДУДЭГ	2 : 1	1 : 1,9

Примечание. Б — 1,4-бутандиол, Г — глицерин.

ров одной серии, но разного молекулярного веса, т. е. из полиэфиров, синтезированных из тождественных исходных мономеров (см. табл. 3).

Готовые свободные пленки в возрасте около шести месяцев испытали на растяжение (скорость 500 мм/мин), результаты приведены в табл. 4. Пленки толщиной 100—200 м были гладкими, блестящими и прозрачными, пленки, полученные из полиэфиров малочищенных кислот, имели желтовато-коричневый оттенок, но при этом были совершенно прозрачными. Прозрачность пленок позволяла наблюдать за кристаллизацией при растяжении (в табл. 4 приведены напряжение ($\sigma_{кр}$) и удлинение в начале кристаллизации ($\epsilon_{кр}$)). Кристалличность подтверждалась рентгенодифрактограммами.

Обсуждение результатов

Все полиэфируретаны, полученные из полиэфиров сланцевых кислот, имели хорошие прочностные показатели. Поскольку целью настоящей работы было дать характеристику сланцевым полиэфирам как составляющим полиэфируретанов, прямое сравнение их показателей было несколько затруднено. Например, прочность полиэфируретанов, синтезированных с ТДИ, оказалась несколько больше, чем прочность полиэфируретанов, синтезированных с ДУДЭГ, а относительное удлинение при разрыве (ϵ) при этом было меньше. Такие же колебания наблюдались и в зависимости от избытка NCO-групп, который влиял через соотношение уретановых и мочевинных группировок в полиэфируретанах на показатели σ и ϵ .

Поэтому в данной работе сочли удобным применить эмпирический показатель качества, т. н. добротность, величина которой равна цифровым величинам $\sigma + \epsilon$, т. е. для полиэфируретана БК2(4)Д ($\sigma = 740$ кгс/см²,

Таблица 4

Показатели полиэфируретанов при растяжении

Полиэфируретаны	Прочность на разрыв, σ , кгс/см ²	Относительное удлинение при разрыве ϵ , %	Остаточное удлинение, %	Начало видимой кристаллизации	
				Напряжение $\sigma_{кр}$, кгс/см ²	Удлинение $\epsilon_{кр}$, %
ЭК1(1+2)Д	680	600	2	530	540
ЭК2(1+2)Т	800	550	1	200	350
ЭК5(1)Т	800	550	1	260	310
ЭК5(2)ТБ	850	560	1	400	330
ЭК5(2)ТГ	700	290	5	—	—
ЭК5(2)Д	740	560	3	360	400
ЭЖЗД	300	650	7	250	540
ЭЖ4Д	145	585	12	—	—
БЖД	480	600	5	370	500
БК1Д	600	670	3	500	620
БК2(3)Д	620	690	3	500	600
БК2(4)Д	740	590	3	500	470
БК2(1)Т	800	530	3	700	430
Д1ТГ	600	300	1	—	—
Д1Д	310	640	3	*	*
Д2(3)Д	185	830	4	—	—
Д2(3+4)Д	430	670	1	*	*
Д2(1+2)Т	580	500	0	230	330
ДГ1Д	225	400	2	—	—
ДГ2(1+2)Т	650	350	1	400	250
ДГ2(4)Д	500	450	0	—	—

Примечание. * Кристаллизация началась перед разрывом.

$\epsilon = 590\%$) показатель добротности составляет $740 + 590 = 1330$. «Добротность» однотипных полиэфируретанов оказывается почти постоянной и характеризует качество составляющих полиэфир или серию из тождественных мономеров.

Среди полиэфируретанов, представленных в табл. 3 и 4, наилучшую «добротность» имеют полиэфируретаны, синтезированные из полиэфиров этиленгликоля — их «добротность» равна 1300—1400. При растяжении эти полиэфируретаны сильно кристаллизуются, причем при сравнительно малых показателях $\sigma_{кр}$ и $\epsilon_{кр}$; характерными являются соотношения $\sigma_{кр}/\sigma \sim 30\%$ и $\epsilon_{кр}/\epsilon \sim 60\%$. При растяжении не кристаллизовался полиэфируретан ЭК5(2)ТГ, имеющий сетчатую структуру за счет глицерина. «Добротность» у ЭК5(2)ТГ оказалась значительно ниже, чем у других полиэфируретанов, синтезированных из того же исходного полиэфира. Это показывает, что прочность полиэфируретанов в большой мере обусловлена физическими (в основном водородными) связями, имеющими подвижную природу [7]. Химическая сшивка в ЭК5(2)ТГ мешает перестановке макромолекул или их сегментов в более выгодное положение для образования водородных связей и этим препятствует реализации оптимально возможных прочностных показателей при растяжении (при комнатной температуре).

Низкие прочностные показатели были у полиэфируретанов ЭЖЗД и ЭЖ4Д, синтезированных из полиэфиров малоочищенных кислот. Соотношение $\text{ОН} : \text{NCO}$ и процентный состав исходных кислот у этих двух поли-

эфируретанов были одинаковыми. Однако эти смеси кислот различались по глубине очистки: примесей в 4 было 1,1%, а в 5 — 0,6% (они использовались для синтеза соответственно полиэфиров ЭЖ4 и ЭЖ3). Повышенное количество примесей обусловило низкую прочность ЭЖ4Д (в два раза меньше, чем прочность ЭЖ3Д) и тем самым препятствовало его кристаллизации при растяжении. Такое же неблагоприятное влияние примесей в мономерах отмечено и при других полиэфируретанах, рассмотренных в данной работе.

Прочностные показатели полиэфируретанов, синтезированных на основе полиэфиров 1,4-бутандиола, аналогичны прочностным показателям полиэфируретанов, полученных на основе полиэфиров этиленгликоля, — «добротность» около 1300, но кристаллизовались они при растяжении при больших $\sigma_{кр}$ и $\epsilon_{кр}$ (в среднем $\sigma_{кр}/\sigma \sim 80\%$ и $\epsilon_{кр}/\epsilon \sim 85\%$). Сланцевые кислоты, используемые для синтеза полиэфиров с 1,4-бутандиолом, по степени очистки были одинаковыми. Пониженную прочность имел БЖД, исходный полиэфир (БЖ) которого синтезирован из смеси с преобладанием кислот с нечетным числом атомов углерода. Даже больший по сравнению с БК1Д и БК2(3)Д избыток NCO-групп в БЖД не увеличил его прочность, что показывает меньшую пригодность смесей кислот с нечетным числом атомов углерода в качестве исходных мономеров для полиэфируретанов.

У полиэфируретанов из полиэфиров диэтиленгликоля максимальная «добротность» равна 1000—1100. Это несколько ниже, чем у полиэфируретанов на основе полиэфиров этиленгликоля или 1,4-бутандиола. Сшивающий агент — глицерин — очень незначительно понижал «добротность» и вызывал увеличение σ за счет уменьшения ϵ . Полиэфируретаны из полиэфиров диэтиленгликоля также кристаллизовались при растяжении, но меньше. Неблагоприятное влияние примесей видно на примере ДГ1Д.

Следует отметить, что, если полиэфируретаны, полученные из полиэфиров смесей сланцевых кислот с этиленгликолем или 1,4-бутандиолом, по своим прочностным показателям значительно превосходят полиэфируретаны, полученные из полиэфиров индивидуальных кислот с теми же гликолями, то полиэфируретаны из полиэфиров диэтиленгликоля со смесями сланцевых кислот остаются на том же уровне, что и полиэфируретаны, синтезированные из полидиэтиленгликольадипината, которые являются самыми хорошими полиэфируретанами, полученными на базе полиэфиров диэтиленгликоля с индивидуальными кислотами [6].

Прочностные показатели Д1ТГ и Д1Д не были оптимальными, как и показатели БК1Д (табл. 4). Исходные полиэфиры синтезированы из тождественных кислот (2; табл. 1), содержание C_4 (янтарная) и C_5 (глутаровая) в которых было более высокое. В сумме они составляли более 50% смеси. Первые члены в гомологическом ряду α, ω -дикарбоновых кислот имеют самые большие колебания в некоторых физико-химических показателях в зависимости от четного или нечетного числа атомов углерода в молекуле. Это проявляется в свойствах разных полимеров, полученных на их основе, в том числе и полиэфиров. С ростом полиметиленовой цепи в α, ω -дикарбоновых кислотах колебания в свойствах гомологов уменьшаются; соответственно они хорошо совмещаются, появляющаяся в смесях внутренняя пластификация улучшает некоторые свойства полиэфируретанов, полученных на их основе. Большое количество короткоцепочных кислот в смеси может нарушить однородность полимерного продукта. Кроме того, полиэфиры индивидуальных короткоцепочных дикарбоновых кислот имеют более высокие температуры стеклования, обуславливающие тем самым нежелательно высокие температуры стеклования

полиэфируретанов, полученных на их основе. Повышенные температуры стеклования имеют и полиэферы из смесей короткоцепочных кислот [5]. Поэтому при использовании смесей насыщенных α , ω -дикарбоновых кислот (типа сланцевых) в практических целях желательно избегать содержания в них большого количества низших гомологов (C_4 — C_5).

Выводы

1. На базе полиэфиров сланцевых кислот синтезированы практически линейные полиэфируретаны, которые аморфны, но значительно кристаллизуются при растяжении.

2. Сочетание первоначальной аморфности с кристаллизацией при растяжении дает этим полиэфируретанам хорошую прочность, превышающую прочность аналогичных полиэфируретанов на основе индивидуальных дикарбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Омельченко С. И., Кадурина Т. И., В сб.: Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), вып. 8. Киев, 1971, с. 22.
2. Омельченко С. И., Логинова О. М., В сб.: Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), вып. 6. Киев, 1970, с. 151.
3. Калинин Б. А., Шоштаева М. В., Грачева Л. И., В сб.: Химия и технология полуретанов (Тр. ВНИИСС, т. 11). Владимир, 1972, с. 61.
4. Кивиряхк С. В., Фомина А. С., Горючие сланцы, № 6, 30 (1972).
5. Кивиряхк С., Керча Ю., Фомина А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, 3 (1974).
6. Кивиряхк С. В., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 25, 126 (1976).
7. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. Н., Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/II 1974

Silvia KIVIRAHK, A. FOMINA

KÜLLASTUNUD α , ω -DIKARBOKSÜÜLHAPETE SEGUDE POLÜESTRITEST SAADUD POLÜESTERURETAANID

Põlevkivi oksüdeerimisel saadud küllastunud α , ω -dikarboksüülhapete segudest sünteesitud polüestritest valmistati diisotsüanaatidega TDI ja DUDEG rida polüesteruretaane. Määrati nende lahustest valatud vabade kelmete tõmbetugevus ja suhteline pikenemine ning registreeriti kelmestes tõmbe korral tekkiva nähtava kristallumise algus. Puhastest põlevkivihapete segudest lähtunud polüesteruretaanide tugevusomadused osutusid paremaks individuaalsetest hapetest lähtunud analoogiliste polüesteruretaanide tugevusomadustest.

Silvia KIVIRAHK, A. FOMINA

POLYURETHANES FROM POLYESTERS OF THE MIXTURES OF THE SATURATED α , ω -DICARBOXYLIC ACIDS

A series of polyesters has been synthesized from various mixtures of saturated α , ω -dicarboxylic acids, obtained by oxydizing the kerogen of oil shale. The glycolic constituents were ethyleneglycol, diethyleneglycol and 1,4-butanediol. Polyurethanes were synthesized from the polyesters and diisocyanates TDI and DUDEG, the polyurethanes prepared from solutions in the form of moisture-cured films. Free flexible film samples were tested to tensile strength and elongation, also their capability for visible crystallization by stretching was characterized. Impurities in the initial mixtures of acids cause a decrease of tensile strength of polyurethanes. Polyurethanes based on pure mixtures of acids have better strength properties than those of polyurethanes based on the individual acids, synthesized under the same conditions.