

Ю. Л. СПИРИН, С. С. ГУДЗЕРА, В. В. МАГДИНЕЦ, Г. В. КРИЖАНОВСКАЯ
**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ УРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ
ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

(Представлено академиком Б. А. Долгопоском 15 I 1974)

Для получения сшитых полимерных материалов все большее применение находят жидкие олигомерные продукты с концевыми полимеризационноспособными группами (¹, ²). Возможности синтеза полимеризационноспособных соединений могут быть существенно расширены при использовании диизоцианатов, однако образующиеся вещества содержат сильнополярные уретановые группы, значительно повышающие температуру плавления и тем самым затрудняющие их использование. Так, α, ω -диметакрил-(бис-этиленгликоль)-2,4-толуилендиуретан, полученный при взаимодействии 2,4-толуилендиизоцианата и монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ), является кристаллическим веществом с температурой плавления 95° С (³). Представлялось вероятным, что влияние уретановых групп на агрегатное состояние вещества может быть уменьшено

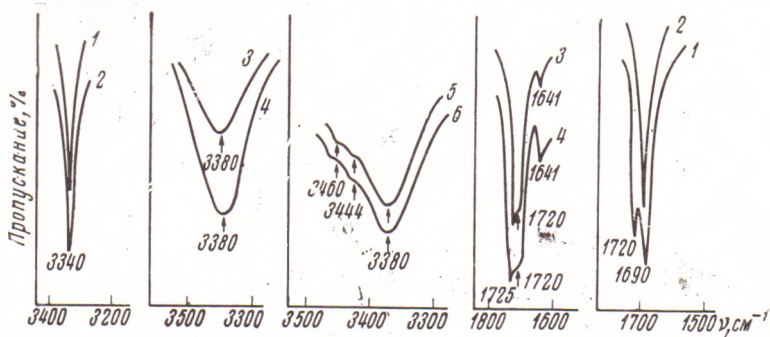


Рис. 1. И.-к. спектры диакрилатных уретановых соединений в области 3200–3500 и 1600–1800 см⁻¹. 1 – α, ω -метакрил-(бис-этиленгликоль)-1,6-гексаметилендиуретан (МЭГГ), 2 – α, ω -изопропил-1,6-гексаметилендиуретан (ИСГ), 3 – α, ω -акрил-(бис-пропиленгликоль)-1,6-гексаметилендиуретан (АПГГ), 4 – α, ω -метакрил-(бис-пропиленгликоль)-1,6-гексаметилендиуретан (МПГГ), 5 – α, ω -метакрил-(бис-пропиленгликоль)-2,4-толуилендиуретан (МПГТ), 6 – α, ω -акрил-(бис-пропиленгликоль)-2,4-толуилендиуретан (АПГТ)

при введении заместителей по соседству с уретановой группой. С этой целью были синтезированы и исследованы полимеризационноспособные диакрилатные уретаносодержащие соединения, представляющие собой продукты взаимодействия диизоцианатов с монометакриловым (МПГ) или моноакриловым (АПГ) эфирами пропиленгликоля. Синтез осуществляли путем взаимодействия диизоцианата (0,22 мол.) с МПГ или АПГ (0,5 мол.) в присутствии каталитических количеств дилауринатдибутилолова в бензольном растворе при температуре 30–35° С. Синтезируемые соединения осаждали *n*-гексаном и сушили в вакууме. Полученные продукты представляют собой вязкие, прозрачные жидкости, раство-

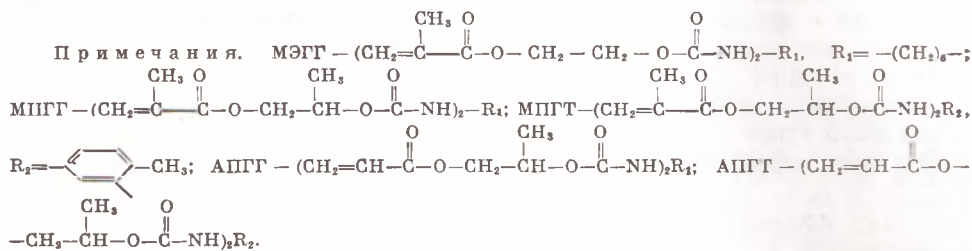
римые в ароматических углеводородах и нерастворимые в воде и алифатических растворителях. Исследование кинетики полимеризации уретансодержащих полимеризационноспособных соединений проводили dilatометрическим методом (4), температуры стеклования определяли методом дифференциально-термического анализа.

Некоторые характеристики полученных продуктов приведены в табл. 1. Для сопоставления там же приведены аналогичные характеристики соединения, полученного с применением МЭГ. Из данных табл. 1 видно, что введение метильного заместителя по соседству с уретановой группой приводит к значительному изменению свойств соединений и, прежде всего,

Таблица 1

Элементный состав и некоторые характеристики уретансодержащих диакрилатных соединений

Вещество	η, пз при 25° С	T _с , °С	d ₂₀ ²⁰ , г/см ³	n _D ²⁰	N, %		H, %		C, %		O ₂ (по разн.)	
					найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	найд.	вычисл.
МЭГГ	Кристалл.	71—72*	1,2300	—	6,50	6,31	7,47	7,46	56,05	56,9	29,96	30,04
МПГГ	10,0	—51	1,0836	1,4741	6,12	6,31	7,88	7,96	57,91	58,0	28,09	27,72
МПГТ	115,5	—26	1,1412	1,5135	6,06	5,73	6,48	6,74	59,95	60,24	27,51	27,29
АПГГ	16,5	—58	1,1186	1,4756	6,53	6,83	7,70	7,57	56,07	56,3	29,70	29,32
АПГТ	125,0	—33	1,1458	1,5145	6,45	6,34	6,00	6,27	58,06	58,2	29,49	29,15



* Температура плавления.

их агрегатного состояния. Можно полагать, что основной причиной столь резкого изменения свойств является уменьшение энергии водородных связей. Исследования МПГГ и МЭГГ (четвертые буквы сокращений обозначают: Г — 1,6-гексаметилендиизоцианат, Т — 2,4-толуилендиизоцианат) с помощью и.-к. спектроскопии показали, что максимумы полос поглощения, характерные для NH-групп, наблюдаются в области 3340 и 3380 см⁻¹ соответственно (рис. 1а), т. е. энергия водородной связи в МПГГ меньше, чем в МЭГГ приблизительно на 1 ккал/моль (5). В области поглощения C=O-групп этих соединений также наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения от 1690 до 1725 см⁻¹ (рис. 1б). В спектрах МЭГГ, МПГГ и АПГГ имеется полоса поглощения с максимумом в области 1720 см⁻¹, которая, видимо, принадлежит колебаниям сложноэфирной группы, поскольку в спектрах соединений, синтезированных при взаимодействии 2 мол. *n*-бутилового и изопропилового спиртов с 1,6-гексаметилендиизоцианатом (БСГ и ИСГ соответственно), она отсутствует (рис. 1б).

В спектрах соединений, полученных на основе 2,4-толуилендиизоцианата (АПГТ и МПГТ), кроме полос поглощения, принадлежащих связаным NH-группам (3380 см⁻¹), наблюдаются полосы с максимумом 3444 и 3460 см⁻¹, характерные для свободных NH-групп в уретанах (6, 7) (рис. 1а). Наличие свободных NH-групп свидетельствует о затруднениях в образовании водородных связей в этих соединениях, вызванных не только стерическим влиянием метильных, но и фениленовых групп.

Таблица 2

Механическая характеристика полимеров диакрилатных уретановых соединений

Свойства	Исходные соединения			
	МПГГ	МПГТ	АПГГ	АПГТ
Плотность, г/см ³	1,1880	1,2025	1,2055	1,2160
Предел прочности на разрыв, кг/см ²	700	650	850	750
Предел прочности на сжатие, кг/см ²	860	720	700	750
Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	86,5	50,0	52,8	43,2
Твердость по Брюнеллю, кг/см ²	7,4	10,8	7,2	7,8

В табл. 2 приведены механические характеристики полимеров, полученных при гомополимеризации уретансодержащих полимеризационно-способных соединений. Как видно, несмотря на неполное превращение метакрилатных групп, эти полимеры обладают высокими прочностными показателями, значительной твердостью и удельной ударной вязкостью.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
12 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
² В. И. Володина, А. И. Тарасов, С. С. Спасский, Усп. хим., т. 39, 2, 276 (1970). ³ S. S. Labana, J. Polymer Sci., v. 6, PA1, 3283 (1968). ⁴ А. Ф. Маслюк, С. А. Зубко, В. В. Магдинец, Сборн. Синтез и физико-химия полимеров, т. 8, 81 (1971). ⁵ Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Л., 1968. ⁶ Ю. С. Дипатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, Киев, 1970.
⁷ D. Frifan, J. Terenzi, J. Polymer Sci., v. 28, 117, 443 (1958). ⁸ X. С. Вагдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966. ⁹ М. И. Батуев, А. С. Онищенко и др., ЖОХ, т. 92, 2, 657 (1960).