

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Л. А. АКОПЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

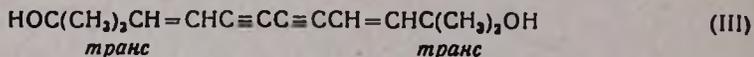
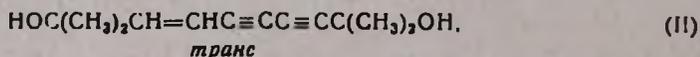
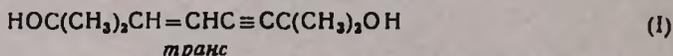
Поступило 28 IX 1973

Синтезированы и охарактеризованы полиуретаны на основе полиненасыщенных гликолей I—III и гексаметилен- и толуилендиизоцианатов. Показано, что в начальной стадии полимеризации более активны несимметричные гликоли I и II, а при более глубоких превращениях—симметричный диол III.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3

Полиуретаны с ацетиленовыми группировками в элементарном звене характеризуются высокой температурой размягчения, а также ценным свойством переходить в нерастворимое состояние при термической обработке или под действием различных инициаторов [1]. В литературе имеется указание о том, что некоторые ацетиленовые полиуретаны используются в качестве горючего-связывающего для ракетного топлива [2].

Представлялось интересным изучить синтез и свойства полиуретанов на основе описанных нами ранее полиненасыщенных гликолей [3].



В качестве диизоцианатов использовали гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) и толуилендиизоцианат (ТДИ). Милрационную сополимеризацию эквимольных количеств гликоля и диизоцианата (суммарное количество 1 г) проводили в диметилформамидном (1 мл) растворе в эвакуированных ампулах. Полимеры выделяли осаждением из реакционной смеси водой, очищали повторным осаждением из диметилформамидного раствора эфиром. Температуры размягчения полиуретанов на основе указанных гликолей и ТДИ лежат в интервале 160—200° (табл.).

В ИК спектрах синтезированных полиуретанов имеются следующие частоты поглощения: 970—960 (*транс* СН=СН), 1160—1140 (С—О—С).

1620—1610 (сопряж. C=C), 1710—1690 (уретановый C=O), 2230—2215 (—C=C—), 3300—3250 $см^{-1}$ (уретановый —NH), а полуретанов на основе ТДИ — 1590, 1500, 1460 $см^{-1}$ (>C=C< в ароматике).

Таблица

Гли-коль	Диизо-цианат	Т-ра реакции, °С	Продол-жительн. реакции, час	Выход полимера, %	$[\eta]$ в ДМФ при 20°	Т-ра размягч., °С	N, %	
							най-дено	вычис-лено
I	ГМДИ	130	5	63,0	0,15	105—115	8,31	8,33
I	ГМДИ	130	10	78,8	0,19	106—118	8,51	8,33
I	ГМДИ	130	15	84,5	0,19	112—123	8,34	8,33
I	ГМДИ	150	5	нерастворимый		—	—	—
I	ТДИ	20	96	77,9	0,13	185—197	8,08	8,18
I	ТДИ	80	3	78,1	0,14	193—215	8,21	9,18
II	ГМДИ	130	5	нерастворимый		—	—	—
II	ГМДИ	100	10	следи полимера		—	—	—
II	ТДИ	20	96	64,0	0,09	163—175	7,43	7,42
II	ТДИ	80	3	65,0	0,10	174—182	7,54	7,42
III	ГМДИ	100	6	50,5	0,12	108—121	7,15	7,25
III	ГМДИ	130	5	нерастворимый		—	—	—
III	ТДИ	20	168	93,5	0,11	160—175	7,31	7,13

Все описанные полиуретаны растворимы в диметилформамиде и тетрагидрофуране. При нагревании в присутствии радикальных инициаторов они переходят в нерастворимое и неплавкое состояние. Следует отметить, что структурирование в некоторых случаях, в зависимости от условий реакции, в частности при повышенной температуре, имеет место уже в процессе полимеризации.

Для сравнения относительной реакционной способности гликолей дилатометрическим методом в одинаковых условиях изучена митрационная сополимеризация с ТДИ. Как видно из рисунка, в начальной стадии более активны несимметричные гликоли I и II, а при более глубоких превращениях — симметричный диол III. Этот факт можно объяснить структурной неравноценностью и различной подвижностью гидроксильных водородов в несимметричных гликолях. В пользу такого предположения говорит также более равномерный ход кривой, описывающей полимеризацию симметричного диола, и переломы в кривых полимеризации несимметричных гликолей.

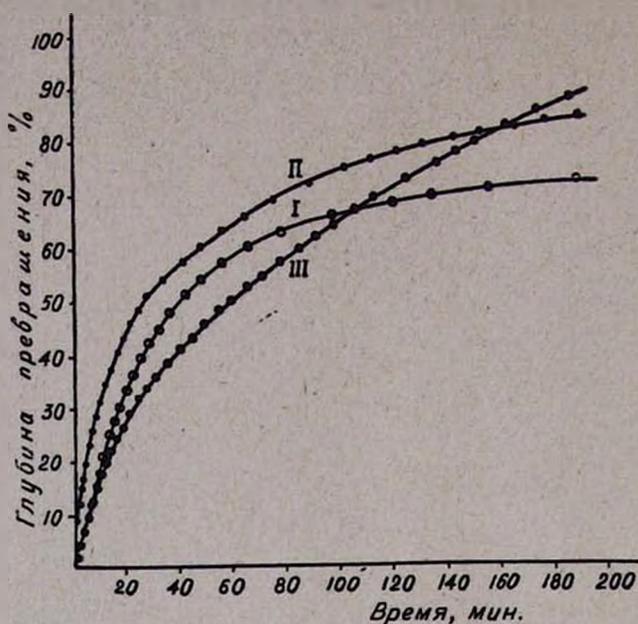


Рис. Кинетика миграционной сополимеризации гликолей I—III с ТДИ при 80°, концентрация мономеров 1 моль/л.

ՊՈԼՒՌԻԲՏԱՆՆԵՐ ԲԱԶՄԱԶՆԱԳԵՑԱԾ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ՀԱՎՈՐՑԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Նախկինում նկարագրված I և III բազմաչհագեցած պլիկոլների և հերսս-մեթիլեն- ու տոլուիլենդիզոցիանատների հիման վրա սինթեզված և բնութագրված են մի շարք նոր պոլիուրետաններ: Ցույց է տրված, որ պոլիմերացման սկզբնական փուլում ավելի ակտիվ են I և II ոչ սիմետրիկ գլիկոլները, իսկ ավելի խորը փոխարկումների դեպքում՝ III սիմետրիկ դիոլը:

POLYURETANS ON THE BASES OF POLYUNSATURATED GLYCOLES

L. A. HAKOPIAN, S. G. GRIGORIAN and S. G. MATSOYAN

On the bases of polyunsaturated glycols polyuretans have been prepared. It has been shown that in the starting stage of the polymerization nonsymmetrical glycols were more active then the symmetrical ones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. B. Slezak, J. P. Stalling, D. H. Wagner, J. H. Woltz*, J. Org. Chem., 26, 3137 (1961); *G. Wegner*, Makr. Chem., 134, 219 (1970).
2. *Т. Кацухару, Т. Коки, Я. Тадатака*, J. Ind. Explos. Soc. Jap., 31, 6 (1970); [РЖХим, 24С246 (1970)].
3. *З. Л. Акопян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян*, ЖОрХ, 9, 2233 (1973).