

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX
СОЕДИНЕНИЯ
1967

№ 12

УДК 678.664

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОВ
И БУТАНДИОЛА-1,4Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров,
А. С. Шевляков, Ю. С. Липатов

Чистый 2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ) и смесь, состоящую из 65% 2,4-ТДИ и 35% 2,6-толуилендиизоцианата (2,6-ТДИ), в сочетании с простыми и сложными полиэфирами широко применяют в промышленности для получения лаков, пен и др. В литературе не описаны примеры получения из ТДИ и диолов достаточно прочных полиуретанов однородной структуры, которые могли бы служить эталонными образцами для детальных физико-химических исследований. Имеются указания на то, что пригодные для применения полиуретаны не могут быть получены на основе этиленгликоля [1]. В работе [2] упоминается полиуретан на основе этиленгликоля, однако подробные сведения о его свойствах не приведены.

В этой статье описан синтез полиуретанов в растворе из ТДИ и бутандиола-1,4 и изучены их некоторые физико-химические свойства.

Таблица 1

Влияние растворителей на свойства полиуретанов

Растворитель	Выход, %	* т. п., °С	[η]	$M_w \cdot 10^{-4}$	Внешний вид
o-Ксиол	78,5	102 *	0,17	0,24	Светло-коричневый
o-Дихлорбензол	85,2	107—110	0,295	0,56	То же
Нитробензол	82,6	109—111	0,23	0,35	Светло-желтый
Диметилформамид	69,7	104—106	0,09	0,10	Коричневый
Диметилсульфоксид	85,3	103—104	0,15	0,20	Желтый
Тетраметиленсульфон	89,4	152—155	0,5	0,96	Белый

* Температуры плавления определены в капилляре.

В табл. 1 приведены результаты полимеризации указанных соединений в различных растворителях при 140° в течение 1,5 часа. Из табл. 1 видно, что на молекулярные веса полиуретанов большое влияние оказывает природа растворителя. Наилучшие результаты были получены в тетраметиленсульфоне. В табл. 2 приведены данные, показывающие, как изменяется молекулярный вес полиуретанов, синтезированных на основе изомеров ТДИ и бутандиола-1,4 в зависимости от времени нагревания в тетраметиленсульфоне при 140°. Молекулярные веса полиуретанов достигают максимальной величины в течение 3 час., после чего уменьшаются, что вызвано их деструкцией. Как и следовало ожидать, при полимеризации в одинаковых условиях полиуретаны из чистого 2,4-ТДИ имеют больший молекуляр-

ный вес, чем полиуретаны из смеси изомерных ТДИ. Это связано с большей реакционной способностью 2,4-ТДИ по сравнению с 2,6-ТДИ [3].

Интересно сопоставить устойчивость полученных полиуретанов к повышенной температуре. При нагревании растворов полиуретанов в тетраметиленсульфоне при 140° молекулярный вес полиуретана на основе 2,4-ТДИ уменьшается в большей степени, чем для полиуретана на основе 2,6-ТДИ. По-видимому, это связано с тем, что у первых только одна уретановая группа в значительной степени защищена стерическим влиянием метильной группы. Уретановая группа в *пара*-положении по отношению

Таблица 2

Влияние времени полимеризации на свойства полиуретанов

Время полимеризации, часы	Выход, %	T. пл., °C	[η]	$M_w \cdot 10^{-4}$	Внешний вид
1,5	89,4	152—155	0,5	0,96	Белый *
3,0	87,0	182—185	0,7	1,62	Белый *
6,0	84,4	152—158	0,36	0,68	Светло-желтый *
3,0	87,0	196—200	0,51	1,048	Белый **
6,0	88,0	168—174	0,46	0,912	Светло-желтый **

* Полиуретан на основе 2,4-ТДИ.

** Полиуретан на основе смеси 90% 2,6-ТДИ и 10% 2,4-ТДИ.

к метильной группе в большей степени подвергается воздействию функциональных групп низкомолекулярных полиуретанов. Однако при нагревании расплавов этих полиуретанов в вакууме при 250° в течение 4 час. первый теряет в весе 68,8%, тогда как потеря в весе для второго достигает 82,6%. В данном случае полиуретаны на основе 2,6-ТДИ разрушаются быстрее, очевидно, из-за больших внутримолекулярных напряжений, вызванных стерическим влиянием метильной группы.

Из полиуретана на основе 2,4-ТДИ были получены пленки из 10%-ного раствора полимера в диметилформамиде. Пленки имеют предел прочности при разрыве 3,7—3,8 кГ/мм². Пленки из полиуретана, полученного на основе 2,6-ТДИ, очень хрупкие. По зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ (рис. 1) определены коэффициенты в уравнении Куна — Марка — Хаувинка:

$$[\eta] = 5,4 \cdot 10^{-4} M_w^{0,74} \text{ дЛ/г.} \quad (1)$$

Поскольку одной из важных характеристик макромолекулы является ее термодинамическая (равновесная) гибкость, определение ее представляло значительный интерес. Ранее [5] было показано, что для низкомолекулярных полиуретанов на основе полидиэтиленгликольадипината и толуилидендиизоцианата гибкость определяется в основном полиэфирной компонентой. Следовало ожидать, что полиуретаны на основе бутандиола-1,4 будут обладать более жесткими цепями. Как известно, гибкость цепей принято характеризовать величиной $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ или эквивалентным ей соотношением $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$, где $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — статистические размеры невозмущенного клубка в идеальном растворителе, $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ — та же величина при вполне свободном вращении всех звеньев цепи. Поскольку в данном случае молекулярный вес образцов полиуретанов был невелик, асимметрии распределения не наблюдалось, поэтому непосредственное определение размеров клубков $(\bar{h}^2)^{1/2}$ не было возможным. По этой причине для определения величины $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ мы использовали график зависимости $[\eta] / M^{1/2} = f(M^{1/2})$. Согласно соотношению Штокмайера — Фиксмана [6],

$$[\eta] = \Phi (\bar{h}_0^2 / M)^{3/2} + 0,51 \Phi B M, \quad (2)$$

$$B = \bar{v}^2 (1 - 2\chi_1) / V_1 N, \quad (3)$$

где \bar{v} — парциальный удельный объем полимера в растворе; V_1 — молярный объем растворителя; χ_1 — термодинамический параметр взаимодействия полимерных звеньев с растворителем. Согласно соотношению (2), по начальной ординате и наклону графика зависимости $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (рис. 2) можно определить $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ и B . Положив $\Phi = 2,6 \cdot 10^{24}$, находим, что величина $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} = 1,03$, а соответствующее ей значение $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2} = 2,0$. Таким образом, полученная величина $(\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}$ показывает, что повышение концентрации уретановых групп в цепи приводит к значительному снижению ее гибкости, величина которой для полиуретана на основе бутандиола-1,4 и 2,4-ТДИ сравнима с гибкостью обычных виниловых полимеров [7]. Получен-

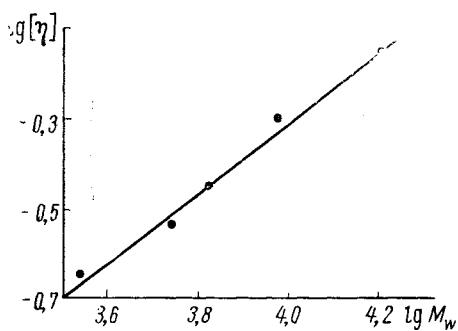


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_w$ для полиуретана на основе 2,4-толуилидендиизоцианата и бутандиола-1,4

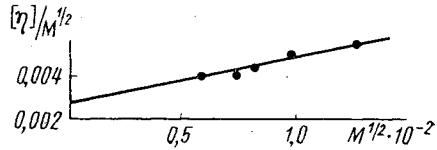


Рис. 2. Зависимость $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для полиуретана на основе 2,4-толуилидендиизоцианата и бутандиола-1,4

ное значение $\chi_1 = -0,122$, а также величина показателя в уравнении (1) $a = 0,74$ и константа Хаггинса $K' = 0,3 - 0,4$ указывают на то, что диметилформамида является хорошим растворителем для исследованного полиуретана.

Экспериментальная часть

Толуилидендиизоцианаты очищают перегонкой в вакууме в токе сухого азота; т. кип. $(105 - 108^\circ)$ / 5 мм. Бутандиол-1,4 сушат над K_2CO_3 и перегоняют в вакууме в токе сухого азота; т. кип. $(117 - 118^\circ)$ / 9 мм, $n_D^{25} 1,4440$, содержание воды — 0,05 %. Растворители обезвоживают и очищают обычными способами.

Получение полиуретана. В трехгорлую круглодонную колбу из стекла «пирекс», снабженную механической мешалкой и холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 1,35 г диизоцианата в 5 мл растворителя. При энергичном перемешивании в один прием прибавляют раствор 2,61 г бутандиола-1,4 в 5 мл того же растворителя. Массу нагревают при 140° . При применении не смешивающегося с водой растворителя последний удаляют в вакууме или отгоняют с водяным паром, а при применении смешивающегося с водой растворителя охлажденную реакционную массу выливают в воду. Полученный полиуретан очищают переосаждением из диметилформамида. Твердый полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме при 76° до постоянного веса.

Молекулярный вес M_w полученных полиуретанов (см. табл. 1) был определен методом светорассеяния на фотоэлектрическом нефелометре типа [4]. Характеристическая вязкость растворов $[\eta]$ измерена на капиллярном вискозиметре Оствалльда (время истечения растворителя 81,3 сек.). Молекулярные веса и характеристическая вязкость измерены в диметилформамиде при 30° . Инкремент показателя преломления полимера в диметилформамиде $d n / d c = 0,14$ для $\lambda = 5460 \text{ \AA}$.

Пленки полиуретана готовят из 10%-ного раствора полимера в диметилформамиде. Пленки сушат при $80 - 90^\circ$ до постоянного веса.

Выводы

1. Исследовано влияние растворителей на процесс получения полиуретанов из толуилидендиизоцианатов и бутандиола-1,4. Найдено, что полиуретан с наилучшими свойствами образуется в среде тетраметиленсульфона.

2. Методом светорассеяния определены молекулярные веса полученных полимеров и измерена характеристическая вязкость в диметилформамиде. Установлено соотношение $[\eta] = 5,4 \cdot 10^{-4} M_w^{0,74}$.

3. Исследована гибкость цепей полученных полиуретанов. Показано, что увеличение концентрации уретановых групп в цепи приводит к значительному увеличению ее жесткости.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
6 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. O. B a u e r, Angew. Chem., 59, 257, 1947.
 2. D. J. L i m a n, J. Polymer Sci., 45, 49, 1960.
 3. M. E. B a i l e y, V. K i r s s, R. G. S p a u n b u r g h, Industr. and Engng Chem., 48, 794, 1956.
 4. B. E. Э с к и н, Ж. техн. физики, 28, 1459, 1958.
 5. A. E. Н е с т е р о в, Ю. С. Л и п а т о в, Высокомолек. соед., Б9, 695, 1967.
 6. W. H. S t o c k ш a u e r, M. F i x m a n, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
 7. B. E. Э с к и н, Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.
-

POLYURETHANES BASED ON TOLUILENEDIISOCYANATES AND BUTANEDIOL-1,4

*B. F. M a l i t c h e n k o, O. N. T s y p i n a, A. E. N e s t e r o v,
A. S. S h e v l y a k o v, Yu. S. L i p a t o v*

S u m m a r y

Polyurethanes have been prepared from isomeric toluilenediisocyanates and butanediol-1,4 in solution. Using the molecular weight values got by lightscattering and intrinsic viscosities in dimethylformamide the relation $[\eta] = 5.4 \times 10^{-4} M_w^{0.74}$ has been found. The increase of urethane groups content brings considerable increase of chain rigidity.