

ВЛИЯНИЕ ПОЛИФТОРАЛКОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно, гибкость макроцепям полиуретанов сообщают блоки простых или сложных полизифиров. Полиуретаны на основе ароматических диизоцианатов и индивидуальных диолов из-за высокой хрупкости применения не нашли. Нами разработан новый принцип построения гибкой полиуретановой цепи без применения простых или сложных полизифиров. Для этого были использованы новые полифторалкоксиарилендиизоцианаты: α,ω -тригидроперфтор- n -пентил- или n -гептил-2,4-фенилендиизоцианаты. При этом гибкие полиуретаны образуются даже в случае применения индивидуальных диолов (например, бутандиола-1,4). Пленки из этих полиуретанов при -80 — -90° не становятся хрупкими. В реактор, защищенный от доступа влаги, помещали 0,01 г-моль бутандиола-1,4 и, перемешивая при 80° , добавляли 0,01 г-моль названного диизоцианата, одновременно повышая температуру до 150° . Для достижения желаемого молекулярного веса расплав полиуретана перемешивали определенное время при 170 — 180° , после чего охлаждали и пересаждали из диметилформамида. Выход полиуретанов 90—95 %. Переработка полиуретанов в изделие может быть осуществлена любым из известных способов. Пленки указанных полиуретанов были получены из их растворов в ацетоне. Пленки имеют следующие характеристики: при комнатной температуре $\sigma = 250 \text{ кГ/см}^2$, $\varepsilon = 20\%$; при -80° $\sigma = 560 \text{ кГ/см}^2$, $\varepsilon = 10\%$. Пленки могут быть неоднократно изогнуты как при комнатной температуре, так и при -80 — -90° , при этом их растрескивание не наблюдается. Для сравнения были получены пленки из полиуретанов близкого молекулярного веса на основе толуилендиизоцианата и бутандиола-1,4, однако последние чрезвычайно хрупки и разрушаются при изгибе даже при комнатной температуре.

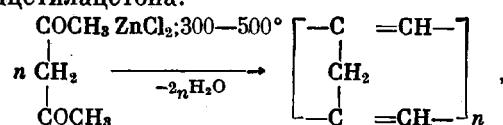
Поступило в редакцию
15 XI 1968

Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий

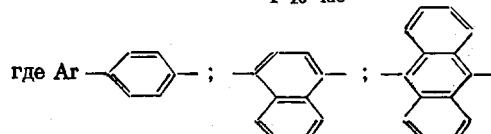
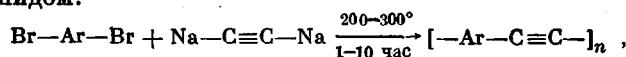
НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ

Глубокоуважаемый редактор!

С целью повышения термостойкости катионитов в качестве органической основы для сульфирования нами использованы термостойкие полимеры с сопряженными связями как ароматического, так и алифатического характера. Исходные полимеры были получены по реакции поликонденсации, например ацетилацетона:



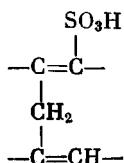
а также взаимодействием ароматических дигалоидопроизводных с динатрийацетиленидом:



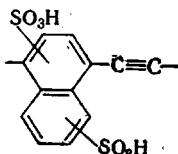
Свойства сульфокатионитов

Структура звена полимера	СОЕ, мг-экв/г	Уд. сопротивление, ом·см	Количество кислот — групп на звено	Изменение СОЕ при прогреве 15 час. на воздухе, °C			
				150	200	250	300
	4,8	$5 \cdot 10^6$	0,5	4,7	4,8	4,9	4,9
	7,95	$4 \cdot 10^5$	1,8	7,9	7,7	7,5	7,4
	6,3	$1,2 \cdot 10^6$	2,1	6,3	6,3	6,2	6,2
KU-2	4,75	10^{13}	0,87	4,7	2,9	2,4	0,34

Сульфирование проводили 25 %-ным олеумом при 100° в течение 10 час. (оптимальные условия). Из данных микроанализа и определения статической обменной емкости (СОЕ) следует, что на одно звено поливиниленовых систем присоединяется не более одной сульфогруппы:



а в случае ароматических полимеров — около двух групп на звено:



В полученных сульфокатионитах сохраняется полисопряжение, о чем судили по неизменности электрофизических свойств до и после сульфирования. Сульфокатиониты на основе полисопряженных систем имеют высокую статическую обменную емкость и повышенную термостойкость вплоть до 300° (см. таблицу).

Каталитическая активность полученных катионитов (на примере реакции этерификации) сохраняется до температур, при которых KU-2 полностью разлагается (200—300°).

Поступило в редакцию
15 XI 1968

*С. В. Мещеряков, Я. М. Паушкин,
А. Ф. Лунин, В. И. Комиссаров*