

**ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОЛАНИЛСОДЕРЖАЩИХ
ОЛИГОЭФИРОВ**

C. И. Омельченко, О. М. Логвинова, Т. Э. Безменова

Сведения о синтезе полиэфиров и полиуретанов, содержащих сульфолановый цикл, в литературе отсутствуют. Вместе с тем, введение полярного и устойчивого сульфолана, склонного к образованию водородных связей, в состав таких полимеров представляет определенный интерес в связи с большим вкладом межмолекулярного взаимодействия в свойства последних [1, 2].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию полиуретанов на основе сульфоланилсодержащих олигоэфирогликолов, выяснению специфического влияния на свойства полимеров сульфоланового кольца, введенного в боковую цепь олигомерного полиэфирного блока.

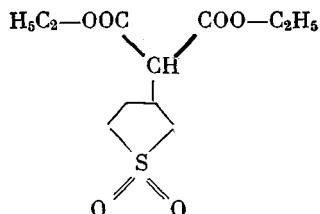
Таблица 1

**Сульфоланилсодержащие олигоэфиры, использованные для реакции
полиприсоединения**

Олигоэфирогликоль	К. ч., <i>m₂</i> KOH/g	OH, %	Состав *, %				Мол. вес	Коэффи- циент поликон- денсации
			C	H	O	S		
Олигодиэтиленсульфоланилмалонат	0	3,74	45,20 44,65	5,91 6,11	39,20 39,77	9,77 9,86	905	3
Олигобутиленсульфоланилмалонат	0	3,11	48,24	6,20	34,84	10,72	1090	4
Олиготриэтиленсульфоланилмалонат	0	5,91	50,07 46,72	6,64 6,57	31,81 38,93	10,96 7,78	575	2
Олигодиэтиленадипинат, модифицированный 3-СДЭМ	0,19	1,98	46,59 49,80	6,89 6,58	40,05 38,45	6,57 5,17	1710	3
			50,60	6,82	37,10	5,56		

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

В качестве исходного мономера для получения олигоэфиров было взято устойчивое и доступное производное сульфолана — 3-сульфоланилдиэтилмалонат (3-СДЭМ) [3]



Синтез олигоэфиров осуществляли методом переэтерификации 3-СДЭМ диэтилен-, триэтилен- и бутиленгликолями, а также олигодиэтиленгликольадипинатом с концевыми гидроксильными группами и молекулярным весом около 400. Использование последнего позволило значительно увеличить молекулярный вес сульфоланилсодержащего олигоэфирного блока. В данном случае 3-СДЭМ вводили в качестве модификатора цепи алифатических олигоэфиров.

Наличие сульфоланового цикла в олигоэфирах подтверждало полосы поглощения в области 1140 и 1320 cm^{-1} , относимые к валентным колебаниям SO_2 -группы. Основные свойства олигоэфиров приведены в табл. 1.

Полиуретаны пространственного строения получали при взаимодействии олигоэфиров с полизицианатным аддуктом 2,4-толуилендиизоцианата и триметилолпропана [4]. Динамику и степень завершенности трехмерного изоцианатного полиприсоединения определяли по исчезновению в ИК-спектрах полосы 2275 cm^{-1} , характеризующей валентные колебания свободной изоцианатной группы по методике [5] и содержанию гель-фракции. Как видно из рис. 1 и 2, скорость процесса в исследованном ряду зависит от гликоловой составляющей и заметно увеличивается с повышением температуры.

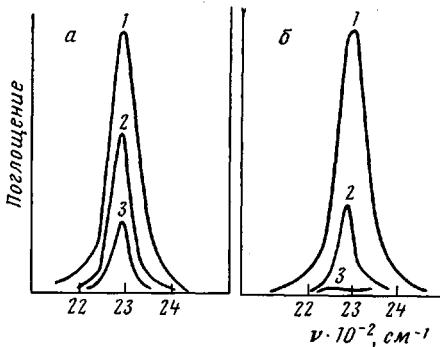


Рис. 1. Влияние температуры и времени отверждения на скорость исчезновения полосы поглощения NCO-группы в ИК-спектрах при отверждении полиуретановых покрытий на основе олигodiэтиленсульфоланилмалоната

a — NCO : OH = 2, 80°; *b* — NCO : OH = 2, 100°; 1 — исходная, 2 — через 3, 3 — через .15 час. прогрева

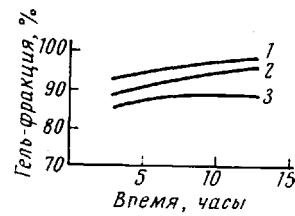


Рис. 2. Влияние строения олигоэфирного блока на выход структурированного полимера во времени:

1 — олигodiэтиленсульфоланилмалонат, 2 — олиготриэтиленсульфоланилмалонат, 3 — олигобутиленсульфоланилмалонат

Сравнение реакционной способности олигоэфирных блоков с алифатическим, ароматическим и сульфоланильным фрагментами показывает, что при проведении реакции в одинаковых условиях с наибольшей скоростью образуются полиуретаны на основе алифатических олигоэфиров. Введение в структуру гидроксилсодержащего компонента фталатных звеньев приводит к замедлению процесса трехмерного полиприсоединения, а для

Таблица 2

Влияние строения олигоэфира на скорость отверждения полиуретанов при 100°

Олигоэфирогликоль	Мол. вес	Время отверждения, часы
Олигodiэтиленадипинат	800	2
Олигodiэтиленадипинатфталат	1100	5
Олигodiэтиленсульфоланилмалонат	900	10

сульфоланилсодержащих олигомеров скорость реакции уменьшается еще более значительно (табл. 2). Наблюдаемая закономерность связана, вероятнее всего, с жесткостью полимерной структуры на поздних стадиях превращения, которая зависит от гибкости межузловых сегментов и возрастает в ряду сульфоланилмалонат > фталат > адипинат. Кроме того, здесь может играть определенную роль тип и характер ассоциации концевых OH-групп за счет водородных связей [6, 7]. Введение в олигоэфирную цепь склонного к образованию водородных связей сульфоланового цикла должно усиливать связывание концевых гидроксильных групп водородны-

Таблица 3

Влияние строения олигоефирного блока на свойства полиуретанов

Олигоефир	Мол. вес	\bar{M}_c (вычислено)	Концентрация групп $c \cdot 10^3$, г-моль/г		$\sigma_{разр}$, кГ/см ²	Адгезия, кГ/см ²	Эластичность по III, мм	Относительная твердость по М-3	Химическая стойкость, часы *				
			$[\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-]$	$[\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NH}-]$					H_2O	20% HNO_3	acetон		
Олигодиэтиленадипинат	800	3800	2,90	0,16	104	225	1	0,24	50/50	3	0,5	6	100
Олигодиэтиленфталат	810	3820	2,88	0,16	210	320	20	0,90	0/0	12	0,5	2	100
Олигодиэтиленсульфоланилмалонат	910	4090	2,70	0,15	375	434	5	0,82	10/0	57	7,5	> 200	> 200

* Здесь и в табл. 4 стойкость в кислоте измеряли при 50°, в остальных средах — при температуре кипения.
Примечание: ШГ, М-3, У-1 — приборы, на которых проведены измерения.

Таблица 4

Влияние строения гликольного компонента сульфоланилсодержащих олигоефиров на свойства полиуретанов

Олигоефир	\bar{M}_c (вычислено)	Концентрация групп $c \cdot 10^{-3}$ г-моль/г				$\sigma_{разр}$, кГ/см ²	Адгезия	Эластичность по III, мм	Химическая стойкость, часы *					
		$[\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}]$	$[\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{NH}]$	$[\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{O}}}]$	$[\text{SO}_2]$				H_2O	20% HNO_3	acetон			
Бутиленсульфоланилмалонат	2610	3,36	0,56	51,6	66,8	—	0,58	20	0	15	0,5	> 200	< 200	
Диэтиленсульфоланилмалонат	2360	3,58	0,59	52,4	68,4	9,2	434	0,82	15	10	57	7,5	> 200	< 200
Триэтиленсульфоланилмалонат	2580	3,38	0,56	51,5	66,7	17,9	390	0,71	1	50	17	0,5	> 200	< 200

Таблица 5
Свойства модифицированных алифатических олигоэфиров

Олигоэфир	Мол. вес	\bar{M}_c (вычисле-но)	σ _{разр.} , кГ/см ²	Относительная твердость по М-3	Эластичность по ИГ, мм	Прочность на удар, кГ·см	Адгезия, кГ/см ²
Олигодиэтиленадипинат	1200	4100	166	0,18	1	50/50	104
Модифицированный 3-СДЭМ олигодиэтиленадипинат	1700	5100	284	0,40	1	50/50	240

ми связями, что будет способствовать понижению их реакционной способности.

В табл. 3 приведены результаты испытаний полиуретановых покрытий и пленок на основе олигоэфиров с алифатическим, ароматическим и сульфолановым фрагментами в цепи. Сравнение свойств полиуретанов с примерно равным молекулярным весом на узел спивки \bar{M}_c и концентрацией уретановых и вторичных связей показывает, что введение в структуру олигоэфира сульфоланильных радикалов приводит к увеличению адгезии, твердости, прочности на разрыв и понижению эластичности. Кроме того, резко увеличивается сопротивляемость покрытий воздействию различных химических сред, особенно органических растворителей. По-видимому, это связано с трудностью диффузии химического реагента в полимерную пленку, плотно спущую как химическими, так и физическими связями, а также повышенной адгезией покрытия к металлическим подложкам.

Изменение гликольного звена в структуре сульфоланильных содержащих олигоэфиров существенно влияет на свойства полиуретанов. Как видно из табл. 4, при близких концентрациях основных связей в рассматриваемом ряду полиуретанов увеличение в структуре последних содержания простого эфирного кислорода понижает значения предельного напряжения при разрыве, химическую стойкость, твердость и резко повышает эластичность полиуретанов.

Модификация алифатических олигоэфиров 3-СДЭМ позволила значительно увеличить их прочность, адгезию и стойкость к растворителям (табл. 5); следовательно, введение даже небольших концентраций сульфолановых циклов позволяет направленно изменять свойства полимеров.

Выводы

1. Синтезированы и исследованы полиуретаны на основе сложных сульфоланильных содержащих олигоэфиров.
2. Показано, что наличие в цепи олигоэфиргликолей сульфоланильных радикалов повышает адгезионную и разрывную прочность, а также химическую устойчивость полиуретанов на их основе.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
23 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Боярчук, Л. Я. Рапопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., 7, 778, 1965.
2. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Высокомолек. соед., А9, 2672, 1967.
3. Т. Э. Безменова, И. Г. Турянчик, А. П. Соболева. Авт. свид. СССР 229542, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 33, 44.
4. J. W. Wyatt, J. Wona, Paint and Varnish Prod., 52, 65, 1962.
5. В. А. Храновский, Р. А. Локтионова, Ю. П. Егоров, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 174.
6. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Р. А. Локтионова, Высокомолек. соед., А10, 1554, 1968.
7. T. Hanaka, J. Jokoyama, G. Gamaguchi, J. Polymer Sci., 6, 2437, 2453, 1968.