

УДК 541.64:547 (565+239)

**ПОЛИУРЕТАНАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА
И 2,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА**

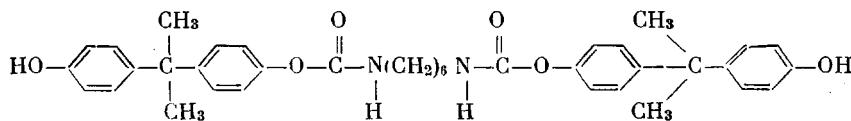
A. K. Микитаев, B. B. Коршак, Z. I. Афаунова

Одним из перспективных способов регулирования свойств полимеров является синтез смешанных полимеров из исходных веществ различного химического строения. В большинстве случаев показатели термических свойств таких полимеров значительно отклоняются от аддитивного значения и лишь в некоторых случаях изменяются линейно с изменением состава [1, 2]. В этой связи представляет определенный интерес исследование возможностей синтеза и влияния химического строения на свойства сополимеров с регулярным 1,2-чредованием по цепи макромолекулы различных элементарных звеньев.

Для установления влияния химического строения различных звеньев в регулярно построенных сополимерах и с целью получения полимерных материалов с повышенными термическими показателями, повышенной стойкостью в различных средах, но вместе с тем обладающих определенной эластичностью, нами предпринято изучение оптимальных условий синтеза и свойств регулярно построенных полиуретанарилатов.

Экспериментальная часть

Исходными веществами для синтеза полиуретанарилатов служили 4,4'-диоксидифенил-2,2-[ди(изопропилфениловый)] эфир гексаметилендикарбаминовой кислоты (диануретан)



и дихлорангидриды терефталевой (ДХАТ) и изофталевой (ДХАИ) кислот.

Диануретан синтезирован из 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) и гексаметилендиизоцианата по способу [3] и очищен переосаждением водой из растворов в метаноле или этаноле. Данные элементарного анализа и гидроксильное число удовлетворительно совпадают с рассчитанными для диануретана значениями; т. пл. 72–73°, что совпадает с литературными данными [3].

ДХАТ и ДХАИ очищены известными способами [4].

Полиуретанарилаты получали поликонденсацией на поверхности раздела фаз в пробирке с боковым отводом для капельной воронки и мешалкой. Реакцию проводили при 20° и скорости вращения мешалки ~ 4000 об/мин. Так как диануретан растворялся в водно-щелочной среде только частично, то вначале диануретан суспендировали в водной щелочи в течение 10 мин., а затем приливали в один прием раствор хлорангидрида в органическом растворителе.

Реакцию проводили в течение часа, после чего избыточную щелочь нейтрализовали разбавленным раствором HCl. Растворитель отгоняли с водяным паром, полимер очищали от непрореагировавших исходных веществ экстракцией этанолом в аппарате Сокслета и сушили при 60°/10 мм. Приведенные вязкости полиуретанарилатов определяли в смеси фенол – CCl_4 при 20° с помощью вискозиметра типа ВПЖ-4.

Результаты и их обсуждение

Исследование зависимости $\eta_{\text{пр}}$ и выхода полиуретанарилата от концентрации диануретана и ДХАТ-кислоты (рис. 1, а) показало, что максимальное значение вязкости достигается при концентрации диануретана в водно-щелочной фазе 0,2 моль/л, тогда как выход полимера является наибольшим при $c = 0,3$ моль/л. Такое несовпадение оптимальных концентраций по выходу и вязкости при межфазной поликонденсации отмечено в [3] при получении полиуретанкарбонатов. Это различие можно объяснить тем, что при более низких концентрациях реагирующих веществ гидролизу подвергается большее число свободных молекул дихлорангидрида,

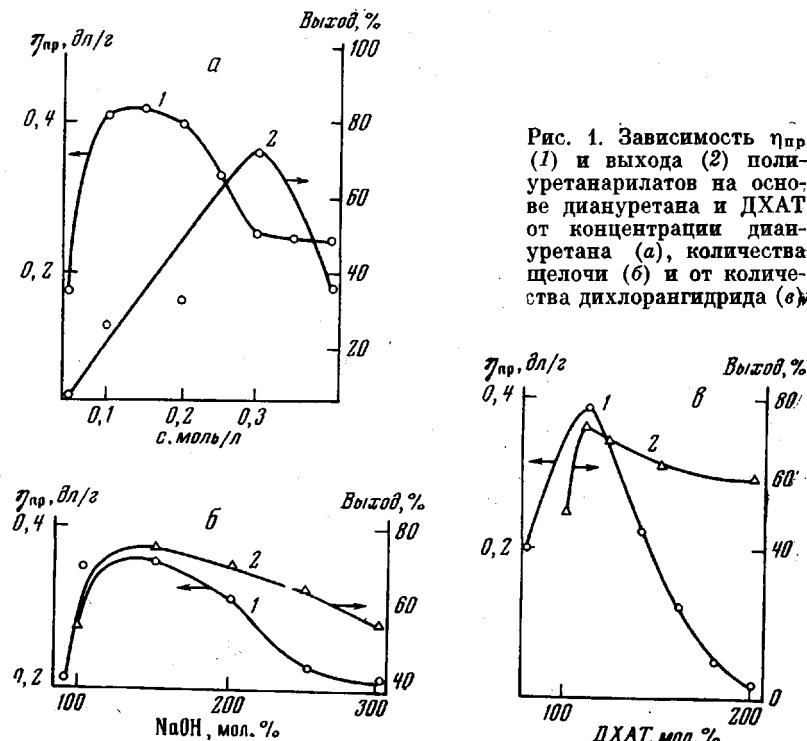


Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ (1) и выхода (2) полиуретанарилатов на основе диануретана и ДХАТ от концентрации диануретана (а), количества щелочи (б) и от количества дихлорангидрида (в)

в то же время при повышении концентрации увеличивается количество молекул исходных веществ, участвующих в росте цепи уже в начальной стадии процесса.

Все опыты по установлению оптимальной концентрации проводили с применением в качестве органической фазы хлорбензола, так как предварительные исследования влияния органической фазы на величину $\eta_{\text{пр}}$ полипропиленарилата показали, что наибольшие ее значения получаются при использовании хлорбензола в качестве органической фазы для обоих хлорангидридов (таблица).

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что вязкости и выходы полипропиленарилатов возрастают, в основном, с увеличением поверхностного натяжения растворителя на границе с водой (межфазного поверхностного натяжения). Исключение составляет только *n*-ксилол, для которого значение $\eta_{\text{пр}}$ ниже, чем это ожидалось, исходя из значения межфазного поверхностного натяжения.

При межфазной поликонденсации с участием дихлорангидридов и дифенолятов роль межфазного поверхностного натяжения сводится, по-видимому, к регулированию диффузии дихлорангидрида через зону раздела фаз. При этом увеличение пограничного натяжения способствует замедле-

Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ и выхода полиуретанарилатов на основе диануретана от типа растворителя

Растворитель	Поверхностное натяжение, дин/см (T , °C)	ДХАТ		ДХАИ	
		$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	выход, %
Серный эфир	10,2(10)	0,06	7	—	—
Толуол	35,7(25)	0,19	42	0,18	60
<i>n</i> -Ксиол	46,5(22)	0,22	42	0,28	60
Хлорбензол	37,9(25)	0,42	83	0,32	92

нию подачи дихлорангидрида в зону реакции, т. е. в водно-щелочную фазу и тем самым замедляется гидролиз.

Исследование влияния количества щелочи и ДХАТ на $\eta_{\text{пр}}$ и выход полиуретанарилатов показало (рис. 1, б, в), что оптимальными являются количество дихлорангидрида 110 мол. % и количество NaOH 150 мол. % по отношению к диануретану.

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии подтвердили предполагаемое строение полиуретанарилатов.

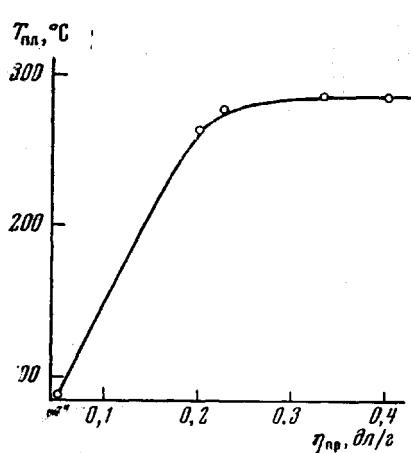


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $T_{\text{пл}}$ полиуретанарилатов на основе диануретана и ДХАТ от $\eta_{\text{пр}}$

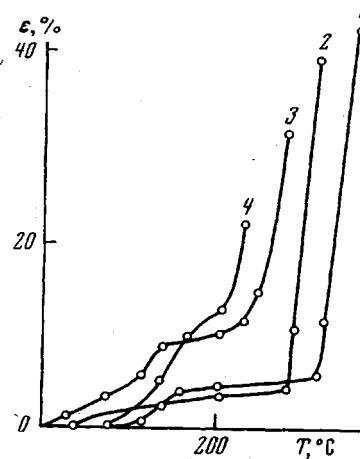


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые полиуретанарилатов терефталевой (1, 2) и изофталевой кислоты (3, 4) при $\eta_{\text{пр}} = 0,40$ (1); 0,22 (2); 0,30 (3) и 0,24 дЛ/г (4)

Величина $\eta_{\text{пр}}$ полиуретанарилатов на основе ДХАИ ниже, чем у полиуретанарилатов на основе ДХАТ, что является закономерным ввиду более высокой скорости гидролиза ДХАИ в водной щелочи.

Ввиду ограниченной растворимости диануретана в водно-щелочной среде была проверена относительная растворимость диануретана. При этом оказалось, что даже в присутствии 50 %-ного избытка щелочи растворимость диануретана в водной щелочи при комнатной температуре составляет менее 50 % от взятого для реакции количества. В то же время выхода полиуретанарилатов доходили во многих опытах до 80 %.

При этом участие в реакции нерастворенной части диануретана происходило путем перехода в водно-щелочной раствор после уменьшения концентрации дифенолята в процессе реакции.

Синтезированные полиуретанарилаты нерастворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, дихлорэтане, хлороформе, CCl_4 , толуоле, кис-

лоле; они набухают в трихлорэтилене, тетрахлорэтане, хлорбензоле, нитробензоле; растворимы в смесях: фенол — CCl_4 , фенол — $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

На рис. 2 показана зависимость температуры плавления $T_{\text{пл}}$ полиуретанарилата на основе диануретана и ДХАТ от величины $\eta_{\text{пп}}$. При этом можно заметить, что вначале изменение $\eta_{\text{пп}}$ от 0,06 до 0,2 dl/g приводит к повышению $T_{\text{пл}}$ почти на 200° , тогда как изменение $\eta_{\text{пп}}$ от 0,22 до 0,42 dl/g не приводит к заметному росту температуры плавления.

Термомеханические испытания полиуретанарилатов (рис. 3) проводили на приборе Журкова при периодически прилагаемой в течение 10 сек. нагрузке $0,5 \text{ кГ/см}^2$ при нагревании образца со скоростью 2 град/мин . Таблетки готовили прессованием порошкообразных образцов при 100 атм с выдержкой 10 мин. Кривые 1—4 на рис. 3 свидетельствуют о наличии значительной области высокогоэластичности у синтезированных полиуретанарилатов. При этом температуры стеклования полиуретанарилатов являются довольно высокими. Наряду с этим термомеханические испытания свидетельствуют о том, что у синтезированных полиуретанарилатов удачно совмещены свойства полиуретанов (наличие высокогоэластической области) и полиарилатов (высокая температура размягчения).

Выводы

1. Поликонденсацией на поверхности раздела фаз синтезированы полиуретанарилаты на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-[ди-(изопропилфенилового)] эфира гексаметилендикарбаминовой кислоты и дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот.

2. Исследовано влияние природы растворителя, концентрации и соотношения реагентов на процесс поликонденсации.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
12 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Высокомолек. соед., **Б11**, 86, 1969.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **1**, 287, 1959.
3. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, М. А. Власова, Р. К. Надир, Высокомолек. соед., **8**, 146, 1966.
4. А. П. Григорьев, О. Я. Федотова, Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластмасс, изд-во «Высшая школа», 1969.

POLY(URETHANE ARYLATES) BASED ON HEXAMETHYLENE DIISOCYANATE AND 2,2-DI-(4-HYDROXYPHENYL) PROPANE

A. K. Mikitaev, V. V. Korshak, Z. I. Afanova

Summary

Poly(urethane arylates) based on 4-[2-(4-hydroxyphenyl) isopropyl]phenyl ester of hexamethylenediacarbamic acid and terephthalic and isophthalic acid dichlorides have been synthesized by interphase polycondensation. The optimum conditions of synthesis have been established. It is shown that poly(urethane arylates) have a large high-elasticity region.