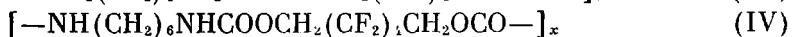
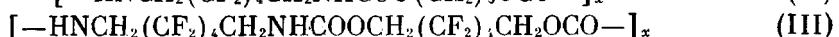
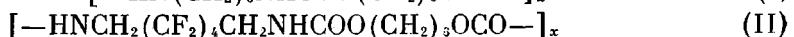
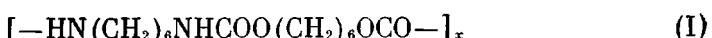


МЕТОД УСИЛЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛИУРЕТАНАХ

E. V. Шелудько, Б. Ф. Маличенко

Введение в макроцепи полимеров звеньев, содержащих полярные группы, приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия между ними. Межмолекулярные взаимодействия могут в заметной степени изменять конформацию полимерных цепей или их участков и влиять на физико-химические свойства полимеров. Например, макромолекулы полиэтилена имеют форму плоского зигзага, а молекулы политетрафторэтилена приобретают спиралеобразную конфигурацию [1].

Нами были синтезированы три серии фторсодержащих полиуретанов алифатического ряда: C_6-C_6 [2], C_6-C_5 [3] и C_6-C_4 [4], у которых число атомов углерода в остатке диизоцианата составляет шесть, а количество углеродных атомов в остатке диола равно шести, пяти и четырем соответственно. Элементарные звенья полиуретанов серии C_6-C_6 приведены ниже.



Для полиуретанов других серий принята такая же нумерация.

Введение атомов фтора в цепи полиуретанов могло бы привести к усилению межмолекулярных взаимодействий, в частности за счет образования дополнительных водородных связей типа $C-F \dots H-C$. Возможность образования такого типа водородных связей доказана экспериментально [5, 6]. Хотя плотности полимеров зависят главным образом от соотношения объема и массы входящих в макромолекулу атомов [7], на нее тем не менее будут оказывать влияние и межмолекулярные взаимодействия. Плотности полиуретанов упомянутых серий приведены в табл. 1.

Таблица 1

Плотности полиуретанов серий C_6-C_6 , C_6-C_5 и C_6-C_4 , определенные в *n*-декане при 20°

Полиуретаны	Плотность полиуретанов, $\text{г}/\text{см}^3$		
	C_6-C_6	C_6-C_5	C_6-C_4
I	1,17	1,20	1,19
II	1,62	1,55	1,63
III	1,95	1,80	1,79
IV	1,37	1,45	1,40

Таблица 2

Молекулярные веса и степени полимеризации полиуретанов серии C_6-C_6

Полиуретан	$[\eta]_{d/2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^5$	Степень полимеризации
I	0,93	6,3	2000
II	0,52	3,3	700
III	0,55	5,5	900
IV	0,63	5,0	1000

Обращает на себя внимание тот факт, что одинаковое количество атомов фтора, введенное в диольное или диизоцианатное звенья полиуретанов серии C_6-C_6 , в различной степени изменяет плотность полимеров. В работах [2–4] показано, что введение атомов фтора в диольное или диизоцианатное звенья нарушает конформационную однородность макрочепей и приводит к образованию в полиуретанах двух кристаллических структур, отличающихся температурами плавления. В тех случаях, когда атомы фтора вводили одновременно в диольное и диизоцианатное звенья, полиуретаны имели только одну кристаллическую структуру.

Для выяснения влияния присутствия атомов фтора на прочность волокон, полученных из фторсодержащих полиуретанов, были выбраны полиуретаны серии С₆—С₆, молекулярные веса и степени полимеризации которых приведены в табл. 2, из которой видно, что молекулярные веса всех полиуретанов достаточно велики и являются величинами одного порядка. (Молекулярные веса определены методом светорассеяния для растворов полимеров в диметилформамиде при 20°.)

Формование волокна проводили при температуре обогреваемого блока, равной или несколько превышающей температуру плавления полимера. Все волокна были вытянуты при комнатной температуре и при 120°. Прочность волокон и их относительное удлинение приведены в табл. 3. Как

Таблица 3

**Прочностные характеристики волокон из полиуретанов
серии С₆—С₆**

Полиуретан	$\sigma, \text{кг}/\text{см}^2$		$\varepsilon, \%$	$\sigma, \text{кг}/\text{см}^2$		
	вытяжка при температуре, °C					
	20	120				
I	4600		16	5500		
II	3000		17	3200		
III	2540		16	2800		
IV	3500		45	3800		
V *	5200		25	7000		

* Смешанный полиуретан, макроцепи которого содержат 10 мол. % фторсодержащего дизоцианата.

видно, прочность волокон из фторсодержащих полиуретанов при вытяжке в различных условиях ниже, чем у нефторированного полиуретана I. Однако для смешанного полиуретана V, при получении которого 10% гексаметилендиизоцианата были заменены эквимольным количеством его фторированного аналога, наблюдается резкое повышение прочности волокна. Следует отметить, что для этого смешанного полиуретана сохраняется кристаллическая решетка нефторированного полимера [8].

Таким образом, при введении атомов фтора в цепи линейных алифатических полиуретанов наблюдается два конкурирующих эффекта. С одной стороны, дифторметиленовые группы способствуют образованию дополнительных сил межмолекулярного взаимодействия, а с другой — из-за большего объема по сравнению с метиленовыми группами вызывают изменение кристаллической структуры полиуретана и ослабляют межмолекулярные взаимодействия. Существенный усиливающий эффект наблюдается в тех случаях, когда введение атомов фтора не вызывает изменений в кристаллической структуре полиуретанов.

Выводы

Показано, что введение атомов фтора в макроцепи алифатических полиуретанов в значительной степени повышает прочность волокон в тех случаях, когда не происходит изменения кристаллической структуры полимеров.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Dunn, E. R. Howells, Nature, 174, 549, 1954.
2. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., A9, 2465, 1967.
3. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., A11, 377, 1969.

4. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., А11, 1513, 1969.
5. М. Гудлицкий, Химия органических соединений фтора, Госхимиздат, 1961, стр. 257.
6. Л. А. Жагата, Докл. АН СССР, 194, 847, 1970.
7. Г. Л. Словинский, А. А. Аскадский, А. М. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
8. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., А13, 156, 1971.

УДК 539.2:541.64

О МИКРОТАКТИЧНОСТИ ПОЛИФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА

*Э. Юн, Л. Б. Стrogанов, В. А. Агасандян,
А. Д. Литманович, Н. А. Платэ*

Полифенилметакрилат (ПФМА) является весьма удобным объектом для изучения эффекта соседних звеньев в реакции гидролиза эфиров полиметакриловой кислоты. Так как реакционная способность полиметакрилатов зависит от их микротактичности [1], при кинетических исследованиях гидролиза желательно изучать полимерные образцы с различной микротактичностью. В этой работе методом ЯМР изучали микротактичность образцов ПФМА, синтезированных различными способами.

Экспериментальная часть

Фенилметакрилат (ФМА) синтезировали из метакрилилхлорида и фенола [2]; т. кип. 83—84° / 4 мм, n_D^{20} 1,5156.

Толуол, гексан, бензол, диэтиловый эфир, диоксан, хлористый бутил [3], бромистый этил [4] очищали обычными способами.

Пиррол сушили 1 сутки над CaH_2 и перегоняли в токе аргона над осушителем [5]; т. кип. 129—130°, n_D^{20} 1,5085.

Пиperiдин кипятили в течение 3 час. и перегоняли над твердым KOH , затем сушили 1 сутки над CaH_2 и разгоняли в токе аргона [5]; т. кип. 104°, n_D^{20} 1,4530.

Бутиллитий готовили в гексане из хлористого бутила и металлического Li [6]. Концентрацию приготовленного катализатора определяли методом двойного титрования [7].

Катализаторы — дипиридилимагний $Mg\left(N\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right)_2\right)$ и дипиperiдилимагний $Mg\left(-N\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right)_2\right)_2$ синтезировали по реакции $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с соответствующим амином [5].

Диэтилимагний получали добавлением к раствору $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ в эфире (0,3 моль/л) раствора диоксана в эфире (4 моль/л) тремя порциями с суточным интервалом между порциями с целью повышения выхода $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [8]. Раствор, содержащий $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, передавливали аргоном в колбу. Отгоняли под вакуумом серный эфир и диоксан, выпавший осадок $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ доводили до постоянного веса лиофильной сушки. В двухгорлую колбу емкостью 50 мл, тщательно «отожженную» и отдутую аргоном, помещали 0,01 моля $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и 15 мл абсолютизированного толуола. К образовавшейся суспензии при перемешивании постепенно добавляли 0,02 моля пиperiдина или пиррола при комнатной температуре. По прекращении выделения этана раствор нагревали до температуры кипения растворителя и доводили реакцию до конца. По охлаждении системы добавляли в токе аргона толуол до общего объема 20 мл.

Перекись бензоила после промывки дистиллированной водой растворяли в хлороформе и осаждали метанолом. Переизристаллизованную таким образом перекись сушили в вакууме при комнатной температуре.

Анионную полимеризацию проводили в трехгорлой колбе емкостью 0,5 л, предварительно «отожженной» в токе аргона. В колбу загружали очищенный ФМА, тщательно осущененный над CaH_2 и перегнанный в вакууме непосредственно перед опытом, и толуол, перегнанный в вакууме над кристаллическим этиллитием. По достижении температуры полимеризации вводили в токе аргона соответствующий катализатор. Во всех случаях через 15—20 мин. из раствора в осадок выпадал полимер. По истечении требуемого для полимеризации времени реакцию обрывали добавлением метанола. Переосаждение полимера проводили из бензола либо в метанол, либо в петролейный эфир. Образцы доводили до постоянного веса в вакууме при 50°.