

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1967

УДК 678.664

### АЛИФАТИЧЕСКИЕ ФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ\*

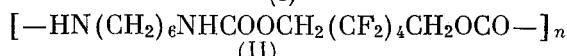
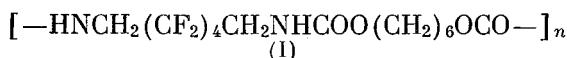
*Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча*

Фторсодержащие полиуретаны почти не изучены. В немногочисленных патентах описано всего два типа фторсодержащих полиуретанов. К первому следует отнести полиуретаны, содержащие атомы фтора в главной полимерной цепи. Они были получены взаимодействием фторированных диолов с нефторированными полизоциантами в блоке [1] или в растворе [2], а также реакцией полиэфира из 2,2,3,3,4,4'-гексафторпропандиола-1,5 и ади-пиновой кислоты с дифенилметан-4,4'-диизоцианатом [3]. Полиуретаны, содержащие атомы фтора в диизоцианатной части, до сих пор не получены. Ко второму типу можно отнести полиуретаны, у которых атомы фтора находятся в боковых цепях. Их получали модификацией формполимеров, содержащих свободные изоцианатные группы, одноатомными фторированными спиртами [4] или полимеризацией непредельных карбаматов, содержащих фтор [5].

Представляло интерес синтезировать линейные фторированные полиуретаны и установить, как влияет на их свойства наличие атомов фтора в диольном и диизоцианатном звеньях. В качестве объекта для исследований был выбран полиуретан, содержащий в диольном и диизоцианатном звеньях по 6 углеродных атомов.

Известно, что при реакции перфторалкилизоционатов с водой затрагивается не только изоцианатная группа, но и  $\alpha$ -дифторметиленовая группа. При этом образуются амиды перфторкарбоновых кислот и цепь укорачивается на один углеродный атом [6]. Следовательно, для того чтобы повысить устойчивость дифторметиленовой группы к гидролизу, необходимо разделить изоцианатную и дифторметиленовую группы хотя бы одной метиленовой группой. Однако  $\alpha,\alpha,\omega,\omega$ -тетрагидрополифторалкилендиизоцианаты, у которых эти группы разделены метиленовым звеном, в литературе не описаны.

В качестве исходных продуктов для получения полиуретана, содержащего атомы фтора в диизоцианатном звене, мы решили использовать 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексаметилендиамин-1,6 (ОФГМД) и 1,6-гексаметилен-бис-(хлоркарбонат) (ГМХК). При нагревании эквимолярных количеств указанных веществ в инертных растворителях (анизол, тетраметиленсульфон) с применением пиридина для связывания хлористого водорода высокомолекулярный полиуретан не образуется. Однако при использовании метода межфазной поликонденсации с применением бензольного раствора ГМХК и воднощелочного раствора ОФГМД полиуретан I был получен с хорошим выходом.



\* 1-е сообщение из серии «Полиуретаны, содержащие фтор».



Полиуретан II, содержащий фтор в диольном звене, был синтезирован реакцией гексаметилендиизоцианата-1,6 с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиолом-1,6 в блоке без применения катализатора. Точная дозировка компонентов в последнем случае играет большую роль. При использовании более 1% избытка гексаметилендиизоцианата-1,6 образуется нерастворимый каучукоподобный полимер.

Для сравнения методом межфазной поликонденсации из гексаметилендиамина-1,6 и ГМХК был синтезирован нефторированный полиуретан III в условиях, аналогичных получению полиуретана I. Свойства полиуретанов I, II и III приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Свойства полиуретанов

Полиуретан	Выход, %	Т. пл., °C	[η]	Содержание N, %		Внешний вид
				найдено	вычислено	
I	86	184	0,7	6,37	6,51	Белый кристаллический
II	86	126	0,3	6,29 6,35	6,51	Белый кристаллический
III	71	170	1,9*)	9,78 9,81	9,80	Белый волокнистый

\* Для 0,5%-ного раствора полимера в *m*-крезоле, остальные — в диметилформамиде.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что полиуретаны с наибольшими молекулярными весами образуются при использовании метода межфазной поликонденсации. Наибольшую вязкость имеет нефторированный полиуретан III. Для полиуретана I вязкость имеет меньшую величину, что связано, по-видимому, с меньшей основностью фторированного диамина. Наименьшей вязкостью обладает полиуретан II. Получение высокомолекулярного полиуретана II затруднено из-за повышенной кислотности фторированного диола (вследствие электронооттягивающего влияния атомов фтора). Однако достигнутые для этих полиуретанов вязкости намного превышают вязкости фторированных полiamидов, полученных на основе дихлорангидридов адипиновой и перфторадипиновой кислот и фторирован-

Таблица 2

Потеря в весе при нагревании полиуретанов в вакууме  
и устойчивость полиуретанов к гидролизу

Полиуретан	Потеря в весе, %	Внешний вид после нагревания	Потеря в весе (%) при нагревании с	
			10%-ной $\text{H}_2\text{SO}_4$	10%-ным $\text{NaOH}$
I	1,5	Белый	9,6	18,8
II	20,5	Коричневый	50,7	66,2
III	49,6	Коричневый	12,0	0,0

ного и нефторированного гексаметилендиамина-1,6 [7]. Вязкость полиуретана I достаточно велика для изготовления на его основе волокон, способных к холодной вытяжке. Свойства волокон из полиуретана I будут приведены в следующем сообщении.

В табл. 2 приведены величины потери в весе полиуретанов I, II и III при 215° в вакууме (3 мм) за 3,5 часа. Из этих данных видно, что введение атомов фтора улучшает термостабильность полиуретанов. Наиболее

устойчивым является полиуретан I, для которого потеря в весе составляет всего 1,5 %. Повышенная стабильность полиуретана I при высоких температурах объясняется стабилизирующим влиянием, оказываемым электроноакцепторным фторированным алкильным радикалом на атом азота уретановой группы. Наименее стойк нефторированный полиуретан III.

Для изучения гидролитической устойчивости образцы полученных полиуретанов нагревали с избытком 10 %-ного водного едкого натра и 10 %-ной водной серной кислоты. После шестичасового нагревания на водяной бане образцы полиуретанов отмывали от кислоты и щелочи и высушивали до постоянного веса. Результаты этих исследований приведены в табл. 2. Фторированные полиуретаны более устойчивы в кислой, чем в щелочной среде. В кислой среде наименьшая потеря в весе наблюдается для полиуретана I, чему способствует пониженная основность фторированного диамина. Наибольшая потеря в весе наблюдается в случае полиуретана II. Гидролиз полиуретана II протекает с большей скоростью, так как фторированный диол благодаря индуктивному влиянию атомов фтора обладает более кислыми свойствами по сравнению с нефторированным диолом.

Полиуретаны I, II и III были подвергнуты дифференциально-термическому анализу по методике, описанной в [8]. По характеру термограмм все три полиуретана относятся к кристаллическим полимерам. На рис. 1 приведены термограммы нагревания и охлаждения полиуретана III. Эндотермический минимум с вершиной при 170° характеризует процесс плавления кристаллической фазы полимера. Этому эндотермическому пику предшествует размытый экзотермический максимум с вершиной при 120°, появление которого, по-видимому, обусловлено дополнительной кристаллизацией аморфной части полимера. Кривая охлаждения имеет один экзотермический максимум с вершиной при 150°, обусловленный процессом кристаллизации. При повторном нагревании и охлаждении характер кривых не меняется.

На рис. 2 приведены термограммы нагревания и охлаждения, а также повторного нагревания полиуретана I. Характер термограммы первичного плавления и охлаждения полиуретана I не отличается от термограммы для полиуретана III. Однако при повторном нагревании минимум плавления имеет двойную вершину, что, по-видимому, связано с возникновением двух типов кристаллических структур, имеющих разные температуры плавления. Очевидно, образование этих различных кристаллических структур возможно только в определенных условиях, в частности, при кристаллизации из расплава.

На рис. 3 приведены термограммы первичного нагревания, охлаждения и повторного нагревания полиуретана II. В данном случае минимум плавления дифференциальной кривой нагревания имеет две четких вершины. При повторном нагревании полиуретана II дифференциальная кривая име-

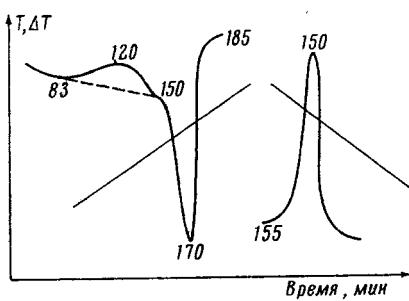


Рис. 1. Термограммы нагревания и охлаждения полиуретана III

ется размытыми пики при 185°C и 155°C. Наиболее стойкий нефторированный полиуретан III имеет термограмму, аналогичную термограмме для полиуретана I.

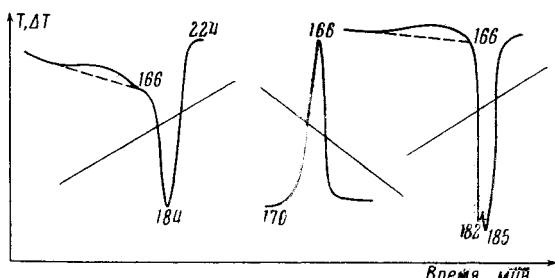


Рис. 2. Термограммы нагревания, охлаждения и повторного нагревания полиуретана I

ет один эндотермический максимум. Однако при выдерживании этого образца при комнатной температуре в течение 7 дней на минимуме плавления дифференциальной кривой снова появляется двойная вершина. Это объясняется образованием второй кристаллической структуры в результате самопроизвольной кристаллизации при комнатной температуре. Таким образом, введение атомов фтора в диольную или диизоцианатную составляющие приводит к образованию в полиуретанах двух различных кристаллических структур.

Из термограмм нагревания аморфных образцов полиуретанов I и II были определены температуры стеклования, равные соответственно  $+5^\circ$  и  $-2^\circ$  (термограммы не приводятся).

Для этих исследований аморфные образцы полиуретанов I и II были получены резким охлаждением их расплавов жидким азотом. Полиуретан III в полностью аморфном состоянии получить не удалось.

### Экспериментальная часть

2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгексаметиллендиамин-1,6 получают по известному способу [9], очищают перегонкой в вакууме; применяют продукт с т. пл.  $45^\circ$ . 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгександиол-1,6 [10] кристаллизуют из бензола; применяют продукт с т. пл.  $68^\circ$ . 1,6-Гексаметилен-бис-(хлоркарбонат) [11] очищают фракционированием в вакууме; применяют продукт с т. кип.  $131-133\frac{1}{4}$  мм.

Получение полиуретанов I и III межфазной поликонденсацией. В колбу помещают раствор 0,01 моля диамина и 0,8 г едкого натра в 25 мл воды. При интенсивном перемешивании и комнатной температуре в один прием прибавляют раствор 0,01 моля ГМКХ в 25 мл безводного бензола. Перемешивают в течение 0,5 часа. Осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом (для удаления небольших количеств низкомолекулярных продуктов) и сушат в вакууме до постоянного веса. Свойства полиуретанов I и III приведены в табл. 1.

Получение полиуретана II полимеризацией в блоке. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и системой подачи очищенного азота помещают 2,62 г 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиола-1,6. Пропускают азот и нагревают дюо до  $100^\circ$ . При этой температуре по каплюм прибавляют 1,6-гексаметилендиизоцианат, постепенно повышая температуру реакционной массы до  $180^\circ$ . Перемешивают при  $180^\circ$  2 часа, охлаждают, растворяют в диметилформамиде (ДМФА) и охлаждают водой. Осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом (для удаления небольших количеств низкомолекулярных продуктов) и сушат в вакууме до постоянного веса. Свойства полиуретана II приведены в табл. 1. Вязкости измеряли при  $30^\circ$ . Для полиуретанов I и II готовили 0,5%-ные растворы в ДМФА, а для полиуретана III — 0,5%-ный раствор в *m*-крезоле. Величины характеристических вязкостей для этих полиуретанов приведены в табл. 1.

### Выводы

- Синтезированы линейные фторированные полиуретаны и изучены их некоторые физико-химические свойства.
- Показано, что при использовании метода межфазной поликонденсации образуются высокомолекулярные волокнообразующие полиуретаны.
- Установлено, что наличие атомов фтора увеличивает термостабильность полиуретанов.
- Полиуретаны, у которых атомы фтора находятся в диизоцианатном звене, имеют более высокую температуру плавления и большую устойчивость к действию кислот, чем их нефторированные аналоги.
- По данным дифференциально-термического анализа фторированные полиуретаны являются кристаллическими полимерами. Температуры стеклования их находятся в области  $-2-+5^\circ$ .

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
26 XII 1966

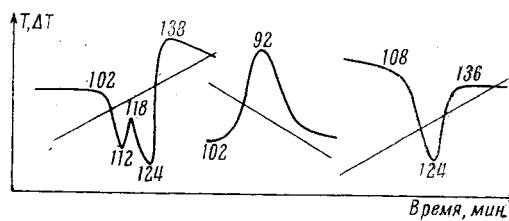


Рис. 3. Термограммы нагревания, охлаждения и повторного нагревания полиуретана II

## ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 797795, 1958; Chem. Abstrs, **53**, 1830, 1959.
2. Пат. США 2842524, 1958; Chem. Abstrs, **52**, 17797, 1958.
3. Пат. США 3016360, 1957; Chem. Abstrs, **56**, 7480, 1962.
4. Англ. пат. 994411, 1965; РЖХим, 5Н87, 1966.
5. Пат. США 2911390, 1959; РЖХим, 11С271, 1965; Бельг. пат. 625613, 1963; РЖХим, 15С257, 1966.
6. D. A. Varr, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1956, 3428.
7. Р. С. Муромова, Т. В. Демидова, Г. Б. Овакимян, Высокомолек. соед., **6**, 1145, 1964.
8. Ю. Ю. Керча, Р. В. Войцеховский, Высокомолек. соед., **8**, 415, 1966.
9. Пат. США 2515246; 1950; Chem. Abstrs, **44**, 9475, 1950.
10. E. T. McVee, W. F. Marzluff, O. R. Pierce, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 444, 1952.
11. T. Hoshio, I. Ichikizaki, Chem. High Polymers Japan, **2**, 328, 1945.

---

## ALIPHATIC FLUORINATED POLYURETHANES

*B. F. Malichenko, E. V. Shelud'ko, Yu. Yu. Kercha*

### Summary

On the example of polyurethane having six carbon atoms both in diol and diisocyanate units the effect of fluorination has been studied. Fluorination of diisocyanate component considerably increases melting temperature, thermostability and resistance to acid hydrolysis. By means of DTA melting and glass temperatures of fluorinated polyurethanes and the existence two different crystalline structures have been found.