

УДК 678.664

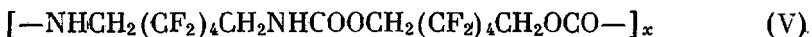
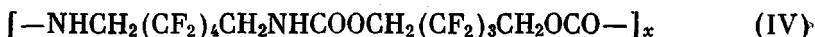
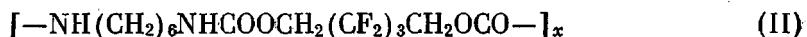
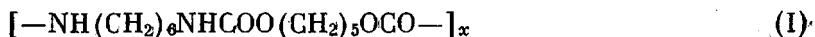
## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ

*Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча,  
Р. Л. Савченко*

Ранее [1] нами были описаны линейные алифатические фторсодержащие полиуретаны, у которых атомы фтора были введены как в диольное, так и в дизоцианатное звенья, причем эти звенья содержали по 6 углеродных атомов. Было установлено, что более высокой температурой плавления и большей термостабильностью (по сравнению с нефторированным аналогом) обладает полиуретан, содержащий атомы фтора в дизоцианатной составляющей. Впоследствии было показано [2], что в ряду полиуретанов на основе ароматических дизоцианатов наибольшей термостабильностью обладают полимеры, у которых атомы фтора также введены в дизоцианатное звено. Фторсодержащие алифатические полиуретаны с атомами фтора в диольном или дизоцианатном звеньях обладают способностью к образованию двух кристаллических структур [1].

Интересно было выяснить, какое влияние на свойства полиуретанов окажет присутствие атомов фтора в обоих звеньях (диольном и дизоцианатном), а также в тех случаях, когда диольная и дизоцианатная составляющие будут содержать различное число углеродных атомов.

В настоящей работе описан синтез и изучены некоторые физико-химические свойства полиуретанов следующего строения:



## Экспериментальная часть

**Исходные продукты.** 1,6-Гексаметилендиамин очищали перегонкой в вакууме; применяли продукт с т. пл. 39°. 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафтогексаметилендиамин-1,6-фракционировали в вакууме; применяли вещество с т. пл. 44—45°. Пентаметилен-1,5-бис-(хлорформиат) очищали перегонкой в вакууме; применяли продукт с т. кип. 99—100° / 1 мм. 2,2,3,3,4,4-Гексафтогентаметилен-1,5-бис(хлорформиат) получали взаимодействием 2,2,3,3,4,4-гексафтогентандиола-1,5 с фосгеном в присутствии триэтиламина как акцептора хлористого водорода; применяли вещество с т. кип. 53—54° / 1 мм. Аналогично синтезировали 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтогексаметилен-1,6-бис-(хлорформиат); применяли фракцию с т. кип. 67—68° / 1,5 мм.

Получение полиуретанов методом межфазной поликонденсации. В реактор, снабженный механической мешалкой, термометром и капельной воронкой помещали раствор 0,01 моля диамина и 0,8 г едкого натра в 25 мл воды. При интенсивном перемешивании и комнатной температуре в один прием прибавляли раствор 0,01 моля полиалкилен-бис-(хлорформиата) в 25 мл безводного бензола и перемешивали в течение 0,5 часа. Осадок отфильтровывали, промывали водой

Таблица 1  
Свойства алифатических фторсодержащих полиуретанов

Полиуретан	Выход, %	[η]	Потеря веса (в %) при воздействии:			Содержание фтора, %	
			нагревания	10%-ного NaOH	10%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	найдено	вычислено
I	66	0,40	3,7	3,5	16	9,7 *	10,2 *
II	53	0,28	15,4	72,6	1	31,02	30,8
III	55	0,36	7	54	12	37,14	37,4
IV	62	0,31	4	65,3	9,5	50,30	51,7
V	74,5	0,22	10	79,7	21,5	54,40	52,9

\* Содержание азота.

Таблица 2  
Температурная характеристика процессов стеклования, кристаллизации и плавления фторсодержащих полиуретанов

Полиуретан*	T <sub>c</sub> , °C	Температура кристаллизации из высоковязкого состояния, °C	Т. пл., °C	Температура кристаллизации из расплава, °C
I	8	34	160	138
II	16	59	107—116	78
III	33	74	148—151	123
IV	25	76	156	124
V	20	69	150	122

\* Нумерация полиуретанов аналогична приведенной в табл. 1.

до отсутствия ионов хлора в фильтрате, затем спиртом (для удаления небольшого количества низкомолекулярных продуктов) и сушили в вакууме до постоянного веса. Величину характеристической вязкости полученных полиуретанов определяли при 30° для 0,5%-ных растворов полимеров в диметилформамиде. Величину потери веса при нагревании полиуретанов в вакууме (215°, 3,5 часа, 1 мм) и гидролитическую стойкость (кипячение навески полиуретана с 10-кратным избытком 10%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 10%-ного NaOH в течение 6 час.) определяли весовым методом. Свойства полиуретанов и результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

#### Результаты и их обсуждение

Из серии полиуретанов этого вида в табл. 1 приведены образцы полимеров с близкими величинами характеристической вязкости, которые послужили объектами для исследования и сопоставления их некоторых физико-химических свойств. Ранее на примере полиуретанов с четным числом атомов углерода в диольной и дизоцианатной составляющей (по 6 атомов углерода в каждом звене, серия C<sub>6</sub>—C<sub>6</sub>) было показано [1], что устойчивость к действию повышенных температур увеличивается с введением атомов фтора в цепь полиуретана. Наибольшей устойчивостью обладал полиуретан, у которого атомы фтора находились в дизоцианатном звене (потеря в весе 1,5%), наименьшей — нефтормированный полиуретан (потеря в весе 49%). Полиуретан V, у которого атомы фтора введены как в диольное, так и в дизоцианатное звено, по термической устойчивости занимает в серии C<sub>6</sub>—C<sub>6</sub> промежуточное положение (потеря в весе 10%). В данном случае наличие уменьшающего прочность уретановой группы фторированного диольного звена не может быть полностью компенсировано упрочнением последней вследствие индуктивного влияния

электроноакцепторного фторированного радикала, связанного с атомом азота. В полиуретанах с нечетным числом углеродных атомов (6 атомов углерода в диизоцианатном звене и 5 в диольном, серия C<sub>6</sub>—C<sub>5</sub>) устойчивость к действию повышенных температур несколько отлична от таковой для фторсодержащих полиуретанов серии C<sub>6</sub>—C<sub>6</sub>. Устойчивость полиуретанов I, III и IV к нагреванию высока и почти одинакова, тогда как полиуретан II, содержащий атомы фтора только в диольном звене, в тех же условиях заметно разрушается. Любопытным оказался тот факт, что даже нефторированный полиуретан I серии C<sub>6</sub>—C<sub>5</sub> оказался вполне устойчивым к действию высоких температур. Вполне вероятно, что с уменьшением молекулярного веса образца скорость термодеструкции полиуретана понижается. Подобное явление было отмечено при изучении зависимости скорости термодеструкции полiamидов от величины молекулярного веса [3].

Фторсодержащие полиуретаны более устойчивы в кислой среде, чем в щелочной. Фторированные электроноакцепторные радикалы, связанные с уретановой группой, уменьшают электронную плотность последней, что и затрудняет протекание электрофильных реакций (гидролиз в кислой среде), но облегчает протекание нуклеофильных реакций (гидролиз в щелочной среде). Особенно неустойчивыми в щелочной среде являются полиуретаны II, IV и V, у которых атомы фтора введены в диольное звено. Несколько более устойчивым является полиуретан III, содержащий атомы фтора только в диизоцианатном звене.

Ранее нами [1, 4] при изучении серии C<sub>6</sub>—C<sub>6</sub> фторсодержащих полиуретанов методом дифференциально-термического анализа (ДТА) было показано, что введение атомов фтора в диольную или диизоцианатную составляющие этих полиуретанов приводит к характерным особенностям плавления последних. Эти особенности заключались в сложности характера пиков плавления, причем температурные значения экстремальных точек пиков сильно зависели от термической предыстории полиуретанов. Следует отметить, что подобное явление наблюдалось для алифатических полиуретанов, содержащих в цепи диольной составляющей атомы кислорода [5].

Представляло интерес исследовать характер плавления полиуретана V, у которого атомы фтора введены как в диольную, так и в диизоцианатную составляющие. Представляло также интерес изучить термическое поведение фторсодержащих полиуретанов серии C<sub>6</sub>—C<sub>5</sub> и выяснить, в какой степени будет влиять нечетное число атомов углерода в диольном звене на обнаруженные ранее аномалии в плавлении фторсодержащих полиуретанов и влияние этих факторов на способность полимеров к кристаллизации. Как известно, в ряду нефторированных полиуретанов и полiamидов процесс плавления и кристаллизации в большой степени зависит от числа атомов углерода в цепи исходных мономеров.

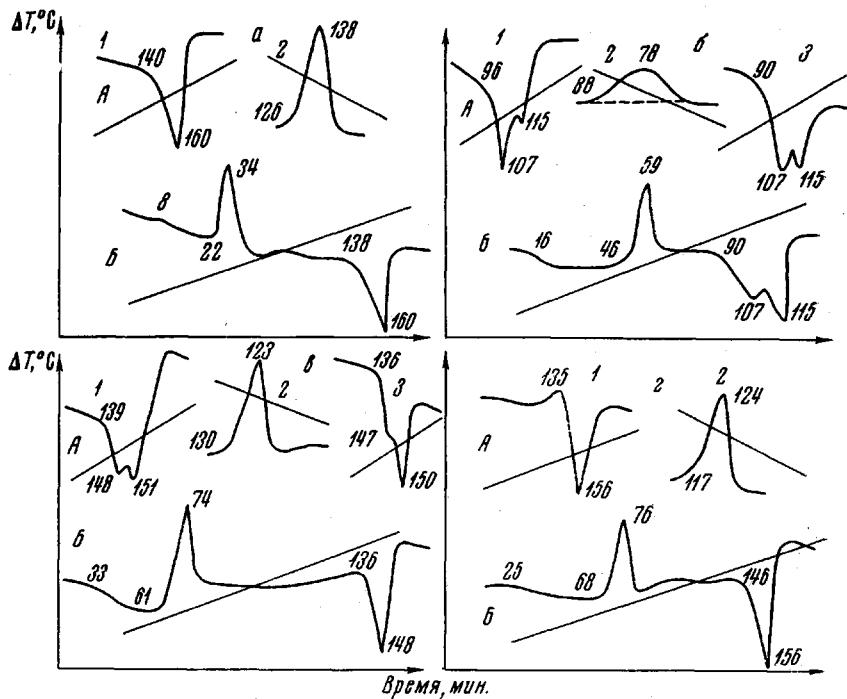
В настоящей работе использована методика исследования и аморфизаций образцов, описанная в [5].

На рисунке, *a* приведены термограммы полиуретана I. Характер пиков плавления и кристаллизации этого полиуретана подобен таковым для нефторированного полиуретана серии C<sub>6</sub>—C<sub>6</sub> [1]. Однако довольно легкая возможность частичной аморфизации и более высокая температура кристаллизации аморфизированного образца полиуретана [1] свидетельствуют о некоторых затруднениях в процессе кристаллизации последнего. Здесь сказывается нарушение симметрии полимерной цепи с введением звена с нечетным числом атомов углерода.

Из рисунка, *b* и *c* видно, что в данном случае (как и в серии C<sub>6</sub>—C<sub>6</sub>) введение в одну из составляющих полиуретана атомов фтора приводит к возникновению на термограммах нагревания этих полиуретанов пиков плавления аномального характера. Особенно четко обнаруживается это явление в полиуретане II, у которого атомы фтора введены в диольную

часть. В этом случае двумя вершинами обладают пики плавления как исходного образца, так и полимеров, кристаллизация которых проводилась из расплава и высокоэластического состояния. Характерно, что у исходного образца полиуретана II превалирует низкотемпературная вершина пика плавления ( $107^\circ$ ), а у образца, закристаллизованного из высокоэластического состояния,— высокотемпературная вершина пика плавления ( $115^\circ$ ). Образец этого же полиуретана, закристаллизованный из расплава, имеет пик плавления с двумя почти равноценными вершинами.

Для полиуретана III, у которого атомы фтора введены в диизоцианатную составляющую, указанное явление проявляется только для исходного



Термограммы полиуретанов I (a), II (b), III (c) и IV (d):

A — нагревание (1), охлаждение (2) и поворотное нагревание (3) исходного образца;  
B — нагревание аморфизированного образца

образца и образца, закристаллизованного из расплава, однако в меньшей степени, чем в случае полиуретана II. Образец полиуретана III, закристаллизованный из высокоэластического состояния, имеет на термограмме пик только с одной вершиной. Существенно то, что температурное значение этой вершины ( $148^\circ$ ) соответствует значению низкотемпературной вершины пика плавления исходного образца. Подобное явление было отмечено при исследовании фторсодержащих полиуретанов серии C<sub>6</sub>—C<sub>6</sub> [4].

На рисунке, г приведены термограммы для образцов полиуретана IV. По характеру эти термограммы практически не отличаются от соответствующих термограмм для полиуретана I. Следовательно, введение атомов фтора в обе составляющие (диольную и диизоцианатную) не вызвало аномалии в характере плавления этого полиуретана, что наблюдалось для образцов полиуретанов II и III. Однако некоторые отличия в поведении полиуретана IV по сравнению с полиуретаном I следует отметить. В случае полиуретана IV наблюдается практическая соизмеримость площадей пиков кристаллизации и последующего плавления аморфизированного образца, чего не наблюдается для полиуретана I. Это свидетельствует о том, что полиуретан IV легче поддается процессу аморфизации. Кроме

того, процесс расстекловывания и последующей кристаллизации для полиуретана IV протекает в более высокой температурной области. Такое поведение этого полиуретана вызвано понижением подвижности макроцепей последнего вследствие повышения межмолекулярных взаимодействий во фторированном полиуретане.

Термограммы полиуретана V, которые здесь не приводятся, аналогичны термограммам полиуретана IV. Однако более низкие температурные значения процессов стеклования и кристаллизации (табл. 2) свидетельствуют о том, что полиуретан V легче кристаллизуется, чем полиуретан IV.

Приведенные данные еще раз подтверждают высказанное предположение о том, что введение атомов фтора только в одну из составляющих полиуретана (диольную или диизоцианатную) наряду с увеличением межмолекулярных взаимодействий приводит к изменению конформации отдельных участков макроцепи, что способствует образованию двух типов кристаллических структур. Особенно четко это проявляется в том случае, когда атомы фтора вводятся в более подвижную диольную составляющую, где образование новой конформации значительно облегчается. Замена атомов водорода гексаметиленовой или пентаметиленовой цепи атомами фтора, по-видимому, нарушает плоское зигзагообразное строение последних и сообщает им тенденцию к образованию спиралеобразной цепи, как это имеет место в случае политетрафторэтилена.

В табл. 2 приведены температурные характеристики фторсодержащих полиуретанов. Температуры стеклования фторсодержащих полиуретанов серии С<sub>6</sub> — С<sub>5</sub> в 2—4 раза превышают температуру стеклования их нефторированного аналога I. Температуры кристаллизации их из высокоэластического состояния также в 2 раза превышают эту же температуру для нефторированного полиуретана I. Эти данные подтверждают заключение о повышении жесткости макроцепей полиуретана с введением в них атомов фтора. Интересно отметить, что максимальной температурой плавления в серии С<sub>6</sub> — С<sub>5</sub> обладает нефторированный полиуретан I, тогда как в серии С<sub>6</sub> — С<sub>6</sub> максимальная температура плавления найдена для полиуретана, содержащего атомы фтора в диизоцианатном звене. Полиуретаны этих серий, у которых атомы фтора находятся в обоих звеньях, имеют более высокие температуры плавления по сравнению с полиуретанами, у которых атомы фтора введены только в диольную составляющую.

### Выводы

1. Синтезированы фторсодержащие алифатические полиуретаны с 6 атомами углерода в диизоцианатной составляющей и 5 атомами углерода в диольном звене и исследованы их некоторые физико-химические свойства.

2. Показано, что устойчивость фторсодержащих полиуретанов к действию высоких температур высока в тех случаях, когда атомы фтора введены в обе составляющие (диольную и диизоцианатную) или только в диизоцианатное звено. Введение атомов фтора только в диольное звено понижает устойчивость полиуретана к действию высоких температур.

3. Под воздействием электроноакцепторных фторированных радикалов, уменьшающих электронную плотность уретановой группы, гидролитическое расщепление последней в кислой среде затрудняется, а в щелочной — облегчается.

4. Методом ДТА определены температуры плавления, стеклования и кристаллизации фторсодержащих полиуретанов и установлена взаимосвязь между этими температурами и химическим строением элементарного звена цепи полимера.

5. Введение атомов фтора только в диольную или только в диизоцианатную составляющие полиуретана приводит к изменению конформации

отдельных участков макроцепи, что способствует образованию двух кристаллических структур в полимере. Определены условия перехода одной кристаллической структуры в другую.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
5 II 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А9, 2465, 1967.
2. Б. Ф. Маличенко, В. В. Пенчук, Высокомолек. соед., Б11, № 1, 1969.
3. S. Straus, L. A. Wall, J. Research Nat'l Standards, 60, 39, 1958.
4. Ю. Ю. Керча, Л. И. Рябоконь, Б. Ф. Маличенко, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1968, 198.
5. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Укр. химич. ж., 34, 158, 1968.

#### FLUORINATED ALIPHATIC POLYURETHANES

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

#### Summary

Fluorinated polyurethanes have been synthesized by means of interphase polycondensation. High heat resistance is observed only when fluorine atoms are introduced in both components (diol and diisocyanate) or only into diisocyanate unit. Electroneoacceptor behavior of fluorinated radicals decreasing electron density at urethane group hinders its acidic and facilitates alkaline hydrolysis. By means of DTA melting, glass and crystallization temperatures of the polyurethanes and their relation to the chemical structure have been studied. Introduction of fluorine atoms only into diol or diisocyanate components brings about change of conformation of some parts of the chain and facilitates rising of two crystalline structures in the polymer. Conditions of transfer of one crystalline structure into another have been determined.