

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 7

УДК 541.64:678.66

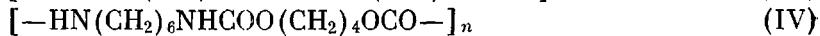
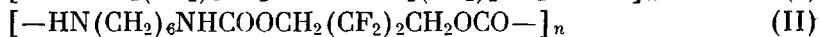
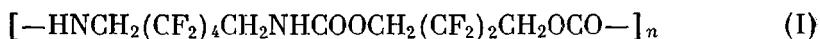
**ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АНАЛОГИ
ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЬГЕКСАМЕТИЛЕНУРЕТАНА**

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

Ранее нами были изучены две серии линейных алифатических фторсодержащих полиуретанов, у которых атомы фтора были раздельно введены как в диольное, так и в дизоцианатное звенья, а также полиуретаны, у которых атомы фтора введены в оба звена одновременно. У полиуретанов, содержащих в диольной и дизоцианатной составляющих по 6 углеродных атомов, внедрение фтора в дизоцианатное звено приводит к резкому повышению термостабильности и некоторому повышению температуры плавления полимера по сравнению с его нефтоторированым аналогом [1]. Наименьшую температуру плавления и термостабильность имел полиуретан, у которого атомы фтора введены только в диольное звено, однако его термостабильность выше, чем у нефтоторированного аналога. Полиуретан, у которого атомы фтора введены в оба звена, занимает промежуточное положение.

В серии полиуретанов, содержащих в дизоцианатной составляющей 6 атомов углерода, а в диольной — 5, температура плавления и термостабильность полиуретана с атомами фтора в дизоцианатном звене и его нефтоторированного аналога близки [2]. В настоящее время трудно предсказать порядок изменения основных свойств линейных алифатических фторсодержащих полиуретанов. Макроцепи последних, по-видимому, обладают тенденцией к образованию спиралевидных конформаций молекул, обусловленных наличием последовательно связанных друг с другом дифторметиленовых групп. Свойства такой макроцепи должны существенно отличаться от свойств плоской зигзагообразной цепи, присущей нефтоторированым полиуретанам.

В настоящей работе описан синтез и изучены некоторые физико-химические свойства фторсодержащих полиуретанов, у которых дизоцианатная составляющая содержит 6 атомов углерода, а диольная — 4. Ниже приведены структурные формулы элементарного звена фторсодержащих полиуретанов:



Для сравнения их физико-химических свойств был синтезирован нефтоторированный полиуретан (IV).

Экспериментальная часть

Характеристика исходных продуктов. Гексаметилендиамин-1,6 (ГМД) очищают перегонкой в вакууме, применяют продукт с т. пл. 39°. 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгексаметилендиамин-1,6 получают по известному способу [3], очищают перегонкой в вакууме, применяют продукт с т. пл. 45°. Тетраметилен-1,4-бис-(хлорформиат) очищают перегонкой в вакууме, применяют продукт с т. кип. 96—97°/4 мм, что соответствует литературным данным [4]. 2,2,3,3-Тетрафортетраметилен-1,4-бис-(хлорформиат) получают из 2,2,3,3-тетрафортетраметилен-1,4 и фосгена в бензольном растворе в присутствии триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода. Применяют продукт с т. кип. 46—47°/1 мм.

Получение полиуретанов методом межфазной поликонденсации. В реактор, снабженный эффективной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, 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 тетраметилен-1,4-бис-(хлорформиата) в 25 мл водного бензола. Перемешивают в течение 0,5 часа. Осадок отфильтровывают, промывают водой до отсутствия ионов хлора в фильтрате, затем спиртом (для удаления небольшого количества низкомолекулярных продуктов) и сушат в вакууме до по-

Таблица 1

Свойства фторсодержащих аналогов политетрамиленгликольгексаметиленуретана

Полиуретан	Выход, %	[η], д.л./г	Потеря в весе (%) при действии			Содержание F, %	
			нагревания	10%-ного NaOH	10%-ного H ₂ SO ₄	найдено	вычислено
I	73	0,28	4	86	20	48,47	48,3
II	50	0,64	49,5	59,5	14	23,3	23,0
III	59	0,32	2,3	6	11	39,2	37,8
IV	59	1,51	2	8	7,4	10,06*	10,9*

* Содержание N.

Таблица 2

Температурная характеристика процессов стеклования, кристаллизации и плавления фторсодержащих полиуретанов

Полиуретан	Т. стеклования, °C	Т. кристаллизации из высоковязкого состояния, °C	Т. пл., °C	Т. кристаллизация из расплава, °C
I	38	65	180	151
II	9	45	142	136
III	33	63	140	136
IV	—	—	174	156

стоянного веса. Характеристическую вязкость полученных полиуретанов определяют при 30° для 0,5%-ного раствора полимера II и IV в *m*-крезоле, а I и III в диметилформамиде. Величину потери в весе при нагревании полиуретанов в вакууме (215°, 3,5 часа, 1 мм) и гидролитическую стойкость (кипятижение навески полимера с 10-кратным избытком 10%-ного NaOH и 10%-ной H₂SO₄ в течение 6 час.) определяют весовым методом. Свойства полученных полимеров и результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены свойства фторсодержащих аналогов политетрамиленгликольгексаметиленуретана. Последние получены в одинаковых условиях, однако величина характеристической вязкости этих полимеров существенно различается. Основные свойства 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтогексаметилендиамина-1,6 благодаря индуктивному влиянию электроноакцепторного фторированного радикала ослаблены. Поэтому полиуретаны на его основе (I и III) имеют меньшую величину характеристической вязкости, чем полимеры II и IV, синтезированные из нефторированного ГМД. Реакционная способность 2,2,3,3-тетрафортетраметилен-1,4-бис-(хлорформиата) по отношению к ГМД достаточно высока, что позволяет получать на его основе полимеры со сравнительно высоким молекулярным весом. Будучи бисхлорформиатом кислого фторированного диола, 2,2,3,3-тетрафортетраметилен-1,4-бис-(хлорформиат) обладает заметной устойчивостью к гидролитическому расщеплению. Это также способствует образованию высокомолекулярного полимера. Наибольшую величину характе-

ристической вязкости имеет нефторированный полиуретан IV. В следующем сообщении будут приведены количественные соотношения, связывающие величину вязкости и молекулярный вес фторсодержащих полиуретанов.

Устойчивость к действию высоких температур у полученных фторсодержащих полиуретанов различная. Для полиуретанов I и III (потеря веса 4 и 2 %, соответственно) она близка по величине к устойчивости нефторированного полиуретана IV, для которого потеря веса составляет 2 %. Полиуретан II, содержащий атомы фтора только в диольной части, теряет в весе при этих условиях 49,5 %. Интересно отметить, что в серии полиуретанов, содержащих по 6 атомов углерода в диольном и дизоцианатном звеньях, наименее устойчивым к действию высоких температур является нефторированный полиуретан (потеря веса в аналогичных условиях составляет 49 %), а полимер, у которого атомы фтора находятся только в дизоцианатном звене, теряет в весе всего 1,5 % [1], причем величина характеристической вязкости последнего полимера до и после нагревания оказалась одинаковой [5], что указывает на отсутствие деструкции его в этих условиях. Данные, приведенные в табл. 1, указывают на различие в механизме термодеструкции для полиуретана II и остальных полиуретанов. Для выяснения этих различий были исследованы ИК-спектры этих полиуретанов до и после нагревания. Был также изучен ИК-спектр летучего продукта, образование которого наблюдается только при деструкции полиуретана II. Оказалось, что ИК-спектры полиуретанов до и после нагревания практически не изменились. Более того, ИК-спектр летучего продукта при нагревании полиуретана II оказался идентичным со спектром исходного полиуретана. Этот факт говорит о том, что в процессе термодеструкции полиуретана II происходит его диссоциация на составные части — дизоцианат и диол, которые по выходе в менее нагретую зону снова образуют полиуретан структуры II. Сведения о кинетике термодеструкции фторсодержащих полиуретанов и механизме термодеструкции будут приведены в следующем сообщении.

У полиуретанов, содержащих атомы фтора только в дизоцианатной части, устойчивость к нагреванию высока и мало изменяется в зависимости от количества атомов углерода в диольной составляющей. Для нефторированных полиуретанов эта величина в значительной степени зависит от числа атомов углерода в диольном звене и уменьшается в ряду диолов бутандиол-1,4 > пентандиол-1,5 > гександиол-1,6 [1,2].

Полиуретаны I и II, у которых атомы фтора находятся в диольной части, мало устойчивы к гидролитическому расщеплению. Они несколько более устойчивы в кислой среде, чем в щелочной. Гидролитическая стойкость нефторированного полиуретана IV и содержащего атомы фтора в дизоцианатном звене полиуретана III в кислой и щелочной средах удовлетворительна и довольно близка по величине.

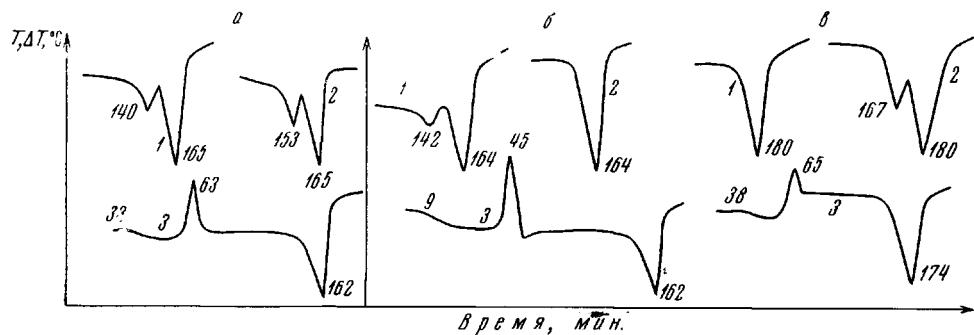
Температурные характеристики процессов стеклования, плавления и кристаллизации полученных полиуретанов были исследованы методом дифференциального-термического анализа (ДТА). В предыдущих работах нами было обнаружено [1, 2, 6], что введение атомов фтора в диольное или дизоцианатное звено алифатических полиуретанов обуславливает сложный характер их плавления. Это явление нами было связано со способностью указанных полиуретанов к образованию полиморфных кристаллических структур вследствие конформационной неоднородности макроцепей этих полиуретанов.

В исследованной серии фторсодержащих полиуретанов в диольной составляющей содержится только две дифторметиленовые группы. Интересно было выяснить, способны ли эти две последовательно связанные дифрактогемиленовые группы внести изменения в характер плавления исследуемой серии фторсодержащих полиуретанов. При исследовании температурных характеристик плавления использовали образцы полиуретанов с раз-

личной предысторией: исходный образец — полиуретан, переосажденный из его раствора в диметилформамиде или *m*-крезоле, образец, закристаллизованный из расплава, и аморфизированный образец.

Характер термограмм исходного и закристаллизованного из расплава образцов нефторированного полиуретана IV, аналогичный таковому для всех исследованных нами ранее нефторированных полиуретанов [1, 2, 6]. Кроме того, сведения о термическом поведении этого полиуретана имеются в работе [7]. В табл. 2 приведены температурные характеристики процессов стеклования, кристаллизации и плавления для всех исследованных в настоящей работе полиуретанов.

На рисунке, *a* приведены термограммы нагревания полиуретана III, у которого атомы фтора введены в дизоцианатную часть. Как видно из



Дифференциальные кривые нагревания образцов полиуретанов III (*a*), II (*b*) и I (*c*):

1 — исходного; 2 — закристаллизованного из расплава; 3 — аморфизированного

рисунка, исходный и закристаллизованный из расплава образцы полиуретана III имеют две температуры плавления, причем у них совпадают только высокотемпературные точки плавления. Образец, закристаллизованный из аморфного состояния, плавится при одной температуре, близкой к более высокой температуре плавления исходного образца.

Похожее явление наблюдается для полиуретана II, термограммы которого приведены на рисунке, *b*. Однако в данном случае только исходный образец обладает двумя температурами плавления. Заслуживает внимания тот факт, что закристаллизованный из расплава образец полиуретана I, термограммы которого приведены на рисунке, *c*, имеет две температуры плавления. Ранее изученные нами полиуретаны, у которых атомы фтора были одновременно введены в диольную и дизоцианатную составляющие и которые содержали в диольной составляющей 5 или 6 атомов углерода, имели по одной температуре плавления [2]. Можно предположить, что наблюдаемое явление и отсутствие двух температур плавления у закристаллизованного из расплава образца полиуретана II связано с уменьшением количества дифторметиленовых групп в диольной составляющей. Такое небольшое количество дифторметиленовых групп не в состоянии настолько изменить конформацию отдельных участков макроцепи, чтобы это изменение сказалось на кристаллической структуре этого вида полиуретанов. Таким образом, уменьшение в одной из составляющих количества дифторметиленовых групп уменьшает тенденцию фторсодержащих полиуретанов к образованию полиморфных кристаллических структур. У полиуретана I, содержащего атомы фтора как в диольной, так и в дизоцианатной части, по этой же причине появляются две температуры плавления, т. е. наличие двух дифторметиленовых групп в диольном звене не способно изменить конформацию макроцепи в заметной степени, и полиуретан I приобретает сходство с полиуретаном III, у которого атомы фтора находятся только в дизоцианатном звене.

В табл. 2 приведены температурные характеристики фторсодержащих полиуретанов. Наиболее высокую температуру плавления имеет полиуретан, у которого атомы фтора введены одновременно и в диольную и диизоцианатную составляющие. Несколько более низкую температуру плавления имеет нефторированный полиуретан IV.

Температура кристаллизации из расплава для полиуретанов I и IV также имеет близкие значения. Заслуживает внимания тот факт, что температуры плавления полиуретана II, содержащего атомы фтора в диольной части, и полиуретана III, у которого атомы фтора введены в диизоцианатное звено, практически одинаковы, тогда как температуры стеклования и кристаллизации из высокозластического состояния для полимера II значительно ниже, чем для полимера III. Определить температуру стеклования полиуретана IV не удалось, так как получить его в полностью аморфном состоянии чрезвычайно трудно.

Выходы

1. Синтезированы фторсодержащие аналоги политетраметиленгликольгексаметиленуретана и исследованы их некоторые физико-химические свойства. Показано, что для этой серии полиуретанов введение атомов фтора одновременно в диольное и диизоцианатное звенья приводит к повышению температуры плавления по сравнению с нефторированным аналогом.

2. Полиуретаны, у которых атомы фтора введены в диольное звено, обладают малой устойчивостью к действию высоких температур и действию щелочей.

3. Методом дифференциального-термического анализа определены температуры стеклования, плавления и кристаллизации фторсодержащих полиуретанов. Установлено, что склонность к образованию полиморфных структур для этих полиуретанов зависит от количества последовательно связанных дифторметиленовых групп.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
24 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., A9, 2465, 1967.
2. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., A11, 377, 1969.
3. Пат. США 2515246, 1950; Chem. Abstrs., 44, 9475, 1950.
4. J. Iwakura, M. Sakamoto, H. Jasuda, Nippon Kagaku Zasshi, 82, 606, 1961.
5. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Высокомолек. соед., B10, 395, 1968.
6. Ю. Ю. Керча, Б. Ф. Маличенко, Л. И. Рябоконь, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 198.
7. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 193; Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Укр. химич. ж., 34, 158, 1968.

FLUORINATED ANALOGS OF POLYTETRAMETHYLENEGLYCOLE-HEXAMETHYLENEURETHANE

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

Summary

Effect of fluorination on behavior of synthesized derivatives of polytetramethyleneglycolehexamethyleneurethane has been studied. Fluorination of both diol and diisocyanate units results in increase of melting temperature. As shown by DTA bent for rising of polymorphic structures depends on number of successive difluoromethylene groups.