

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ С *м*-ФЕНИЛЕНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ЦЕПИ

Б. Ф. Маличенко, В. В. Пенчук

Фторсодержащие полиуретаны почти не изучены. Опубликовано несколько патентов, в которых описано два вида фторсодержащих полиуретанов. Первый вид, содержащий атомы фтора в главной полимерной цепи, был получен при реакции между фторированными диолами и нефторированными полизицианатами [1], а второй, содержащий атомы фтора в боковых цепях, был синтезирован полимеризацией непредельных фторсодержащих карбаматов [2] или модификацией полимеров, содержащих свободные изоцианатные группы, фторированными одноатомными спиртами [3].

Недавно одним из нас [4] был описан новый вид линейных алифатических волокнообразующих полиуретанов, содержащих атомы фтора в дизоцианатном звене, который отличается от его нефторированного аналога повышенной термической и химической устойчивостью.

Интересно было выяснить, как изменятся свойства фторированных полиуретанов при введении в их цепь ароматических звеньев. В качестве объекта для исследования были выбраны полиуретаны, содержащие в цепи фторированные и нефторированные *m*-фениленовые звенья и фторированные и нефторированные остатки гександиола-1,6.

Экспериментальная часть

Характеристика исходных продуктов. Тетрафтор-*m*-фенилендиизоцианат очищают перегонкой в вакууме, т. кип. 52°/1 мм. Гександиол-1,6 применяют с т. пл. 42°. 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгександиол-1,6 кристаллизуют из бензола, применяют

Таблица 1
Свойства фторсодержащих полиуретанов

Полиуретан	Выход, %	Т. пл., °C (в запаянном капилляре)	[η]	Содержание F, %	
				найдено	вычислено
I	56,0	240—215	0,64	—	—
II	66,0	250—255	0,75	36,80 37,00	36,1
III	65,4	130—140	0,19	21,90 22,1	21,7
IV	43,3	80—95	0,08	45,8 46,0	46,2

продукт с т. пл. 68°. Гексаметилен-1,6-бис-(хлорформиат) очищают перегонкой в вакууме, применяют продукт с т. кип. 131—133°/4 мм. *m*-Фенилендиамин очищают перегонкой в вакууме в токе азота; применяют продукт с т. пл. 63—64°. 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгексаметилен-1,6-бис-(хлорформиата) очищают перегонкой в вакууме; применяют продукт с т. кип. 89—90°/1 мм. Тетраметиленсульфон фракционируют в вакууме, применяют продукт с т. кип. 149—150°/15 мм.

Синтез полимеров методом межфазной поликонденсации. К раствору 1,08 г *m*-фенилендиамина и 0,8 г едкого натра в 25 мл воды при интенсивном перемешивании и комнатной температуре прибавляют в один прием раствор 2,43 г 1,6-гексаметилен-бис-(хлорформиата) в 25 мл безводного бензола. Перемешивают 0,5 часа, осадок отфильтровывают, промывают водой до отсутствия ионов хлора в фильтрате, затем спиртом для удаления низкомолекулярных продуктов и сушат в вакууме до постоянного веса при 70°. Выход и свойства полиуретана I приведены в табл. 1.

По аналогичной прописи из 0,964 г *m*-фенилендиамина и 3,45 г 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексаметилен-1,6-бис-(хлорформиата) получают полимер П, выход и свойства которого приведены в табл. 1.

Синтез полимеров методом сополимеризации в растворе. К раствору 1,652 г тетрафтор-*m*-фенилендиизоцианата в 5 мл тетраметилен-

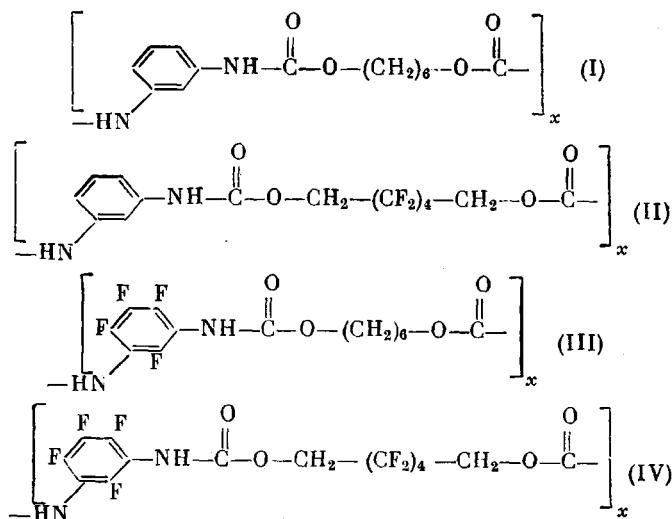
сульфона при размешивании прибавляют раствор 0,841 г гександиола-1,6 в 5 мл тетраметиленсульфона и нагревают при перемешивании в отсутствие влаги 3 часа при 140°. Раствор охлаждают и выливают в 50 мл воды. Полимер отфильтровывают, переносят из диметилформамида и сушат при 70° до постоянного веса. Выход и свойства полиуретана III приведены в табл. 1. Полученный по аналогичной прописи из тетрафтор-*m*-фенилендиизоцианата и 2,2,3-, 3,4,5,5-октафортександиола-1,6 полиуретан IV представляет собой вязкий липкий продукт. Характеристическая вязкость полиуретанов I, III и IV измерена для растворов полимеров в *m*-крезоле при 30° и концентрации 0,5 г в 100 мл растворителя. Вязкость полиуретана II измерена при 80° для растворимых фракций полимера в том же растворителе.

Определение гидролитической стойкости полиуретанов. Навеску полиуретана и десятикратное количество 10%-ной серной кислоты или 10%-ного едкого натра нагревают на кипящей водяной бане в течение 6 час. Полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме при 70° до постоянного веса. Потерю в весе выражают в % к исходной навеске. Результаты приведены в табл. 2.

Термостабильность полиуретанов оценивают по потере веса образцов полиуретанов, нагреваемых при 235° в течение 3,5 час. в вакууме (остаточное давление 1 мм). Результаты приведены в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

Ранее было показано, что фторсодержащие полиуретаны с большими молекулярными весами образуются при использовании для их получения метода межфазной поликонденсации [4]. Полиуретаны I и II синтезированы нами по методу межфазной поликонденсации с использованием воднощелочных растворов *m*-фенилендиамина и бензольных растворов фторированного и нефторированного гексаметилен-1,6-бис-(хлорформиата).



Полиуретаны III и IV методом межфазной поликонденсации получить не удалось. Специальными опытами было показано, что тетрафтор-*m*-фенилендиамин не реагирует с метилхлорформиатом в условиях, используемых для получения полиуретанов методом межфазной поликонденса-

ции. По-видимому, отщепление хлористого водорода при получении уретановой группы по этому методу затруднено из-за упрочнения в тетрафтор-*m*-фенилендиамине связи N—H вследствие образования дополнительных внутримолекулярных водородных связей между атомами водорода и *ортого*-атомами фтора. Поэтому для получения полиуретанов III и IV мы попытались использовать реакцию между тетрафтор-*m*-фенилендиизоцианатом (ТФМД) и фторированным и нефторированным гександиолом-1,6 в среде тетраметиленсульфона, который ранее был предложен [5] в качестве лучшего растворителя для получения полиуретанов на основе ароматических диизоцианатов. При взаимодействии ТФМД с гександиолом-1,6 (ГД) в растворе в тетраметиленсульфоне образуется твердый полиуретан III, однако при проведении аналогичной реакции с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиолом-1,6 (ФГД) был выделен вязкий полиуретан IV, который превратить в твердый полимер удалось только после тщательной очистки.

Молекулярный вес полиуретанов I—IV зависит от способа их получения. Высокие молекулярные веса были достигнуты для полиуретанов I и II, синтезированных методом межфазной поликонденсации. Характерно, что наибольшая вязкость достигнута для полиуретана II. Последний лишь частично растворим при повышенных температурах в таких растворителях, как диметилформамид, *m*-крезол, концентрированная серная кислота и тетраметиленсульфон. Приведенная в табл. 1 величина характеристической вязкости относится не ко всему полиуретану II, а лишь к его растворимым фракциям. Очевидно, пера растворимые фракции этого полиуретана имеют значительно большую величину характеристической вязкости. Хлорформиаты фторсодержащих спиртов более стойки к гидролитическому расщеплению, чем их нефторированные аналоги. По-видимому, это и является одной из причин повышения молекулярного веса полиуретана II по сравнению с полученным в аналогичных условиях полиуретаном I.

Полиуретаны III и IV, полученные сополимеризацией ТФМД и ГД или ФГД в растворе, имеют значительно меньшую величину характеристической вязкости. Наименьший молекулярный вес получен для полиуретана IV, что обусловлено более кислыми (в силу индуктивного влияния атомов фтора) свойствами ФГД по сравнению с нефторированным ГД, что и затрудняет образование высокомолекулярного продукта.

Температуры плавления полиуретанов I—IV уменьшаются в том же порядке, что и молекулярные веса. Температура плавления полиуретана II значительно превышает температуру плавления его нефторированного аналога I.

Интересно сопоставить термостабильность полиуретанов I—IV. У полиуретанов II и IV, содержащих фторированные диольные звенья, наблюдается наибольшая потеря в весе при нагревании их в вакууме. Она в 3—4 раза превышает потерю в весе для нефторированного полиуретана I. Наиболее устойчивым по отношению к термодеструкции оказался полиуретан III, у которого атомы фтора находятся только в диизоцианатном звене. Его потеря в весе составляет всего 7,4%. По-видимому, в данном случае стабилизация уретановой группы осуществляется образованием внутримолекулярных водородных связей между атомами водорода и *ортого*-атомами фтора бензольного кольца и общим уменьшением электронной плотности на атоме азота в результате влияния электроноакцепторного фторированного фенильного радикала. Влияние последнего фактора на упрочнение уретановой группы и повышение ее стойкости к термодеструкции было показано ранее на примере фторсодержащих алифатических полиуретанов, содержащих атомы фтора в диизоцианатном звене [4].

Таким образом, термостабильность полиуретанов I—IV уменьшается в таком порядке: III \gg I \gg II $>$ IV.

Введение атомов фтора в полиуретаны незначительно повышает их устойчивость к гидролизу в кислой среде. Однако устойчивость фторсодержащих полиуретанов в щелочной среде резко уменьшается. Все фторсодержащие полиуретаны, независимо от того, в какой части находятся атомы фтора, при кипячении в 10%-ном едком натре полностью разрушаются, тогда как их нефторированный аналог I теряет в весе только 11%. Это объясняется тем, что в силу общего понижения электронной плотности уретановой группы фторсодержащих полиуретанов ее атака электрофильтыми агентами (гидролиз в кислой среде) затрудняется, а атака нуклеофильными агентами (гидролиз в щелочной среде) облегчается.

Выводы

1. Синтезированы линейные фторсодержащие полиуретаны с *m*-фениленовыми звеньями в цепи и изучены их некоторые физико-химические свойства.

2. Показано, что полиуретаны с большим молекулярным весом образуются при использовании для их получения метода межфазной поликонденсации, причем наибольший молекулярный вес имеет полиуретан, синтезированный из нефторированного диамина и полифторалкилен-*a*, *ω*-бис-(хлорформиата).

3. Установлено, что для получения полиуретанов этого типа с высокой температурой плавления атомы фтора должны быть введены в диольное звено.

4. Для повышения термостабильности полиуретанов атомы фтора должны быть введены в диизоцианатное звено.

5. Показано, что гидролитическое расщепление фторсодержащих полиуретанов в кислой среде затрудняется, а в щелочной среде — облегчается.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
25 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 797795; 1958; Chem. Abstrs, 53, 1830, 1959; пат. США 2842524, 1958; Chem. Abstrs, 52, 17797, 1958; пат. США 3016360, 1957; Chem. Abstrs, 56, 7480, 1962.
2. Пат. США 2911390, 1959; РЖХим, 11C271, 1965; бельг. пат. 625613, 1963; РЖХим, 15C257, 1966.
3. Англ. пат. 994411, 1965; РЖХим., 5Н87, 1966.
4. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А9, 2482, 1967.
5. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, А. С. Шевляков, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А9, 2630, 1967.

УДК 678.744-13

СОПОЛИМЕР ВИНИЛАЦЕТАТА И АДДУКТА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Т. Б. Ефремова, Л. А. Вольф, Ю. К. Кириленко

Как известно, реакция Дильтса-Альдера является распространенным способом получения циклических соединений [1]. На основе этой реакции открывается перспектива синтеза новых мономеров, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения высокомолекулярных соединений, обладающих специфическими свойствами. По реакции диено-вого синтеза представляется возможным получать легко полимеризую-