

хинон). Получают 5,6 г вещества, т. кип.  $57-58^{\circ}/0,05$  мм (температура бани  $113-120^{\circ}$ ).

Диэтиловый эфир стирилфосфоновой кислоты может быть очищен также перекристаллизацией из эфира при низкой температуре, однако очистка сопровождается большими потерями.

Аналогично синтезируют другие эфиры стирилфосфоновой кислоты.

Анализ содержания непредельных соединений проводили по методике Кауфмана [4] (время исчерпывающего бромирования 1 час). Среднее отклонение величин бромного числа в серии составляло не более  $\pm 0,2$  единиц бромного числа.

Синтезированные диэфиры стирилфосфоновой кислоты обладали следующими физико-химическими показателями.

Диметиловый эфир — т. кип.  $52-53,5^{\circ}/8 \cdot 10^{-4}$  мм (со стеклянной ватой в качестве кипятильника),  $n_D^{20}$  1,5415,  $d_4^{20}$  1,1587. Найдено, %: С 55,3\*; Н 6,1; Р 14,4; бромное число 71,8;  $MR_D$  57,21; выход 75,3%.  $C_{10}H_{13}O_3P$ . Вычислено, %: С 55,5; Н 6,1; Р 14,6; бромное число 71,5;  $MR_D$  55,18.

Диэтиловый эфир — т. кип.  $47,5-48^{\circ}/2,6 \cdot 10^{-5}$  мм,  $n_D^{20}$  1,5258,  $d_4^{20}$  1,093. Найдено, %: С 60,1; Н 7,2; Р 12,9; бромное число 66,1;  $MR_D$  66,51.  $C_{12}H_{17}O_3P$ . Вычислено, %: С 60,1; Н 7,1; Р 12,7; бромное число 66,4;  $MR_D$  64,4.

При перегонке с микрокапилляром т. кип.  $57-58^{\circ}/5 \cdot 10^{-3}$  мм,  $n_D^{20}$  1,5213,  $d_4^{20}$  1,0915, выход 90,2%. При низкотемпературной перекристаллизации из серного эфира т. пл.  $21-22^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1,5253,  $d_4^{20}$  1,1066.

Дипропиловый эфир — т. кип.  $83-84^{\circ}/6,5 \cdot 10^{-5}$  мм,  $n_D^{20}$  1,5222,  $d_4^{20}$  1,0794. Найдено, %: С 62,4; Н 7,5; Р 12,0; бромное число 59,2;  $MR_D$  75,83. выход 86,2%.  $C_{14}H_{21}O_3P$ . Вычислено, %: С 62,7; Н 7,8; Р 11,6; бромное число 59,4;  $MR_D$  73,66.

Дибутиловый эфир — т. кип.  $125^{\circ}/3,5 \cdot 10^{-3}$  мм (с микрокапилляром),  $n_D^{20}$  1,4515,  $d_4^{20}$  1,0617. Найдено, %: С 65,0; Н 8,4; Р 10,1; бромное число 53,4;  $MR_D$  83,07, выход 61,0%.  $C_{16}H_{25}O_3P$ . Вычислено: С 64,8; Н 8,4; Р 10,4; бромное число 53,8;  $MR_D$  82,9.

### Выводы

1. Синтезированы полные эфиры стирилфосфоновой кислоты реакцией дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты со спиртами в присутствии триэтиламина.

2. Исследована сравнительная активность полных эфиров и дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты в реакции радикальной гомополимеризации.

3. Получены сополимеры производных стирилфосфоновой кислоты со стиролом, метилметакрилатом и другими мономерами.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева  
Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Даванков, М. И. Кабачник, В. В. Коршак, Ю. А. Лейкин, Р. Ф. Оховецкер, Е. Н. Цветков, Ж. общ. химии, **37**, 1605, 1967.
2. R. N. Boundy, R. F. Waueg, Styrene, Reinh. N. Y., 1952, p. 52.
3. К. Бемфорд, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 32.
4. G. Hoffmann, Analyt. Chem., **20**, 679, 1948.

УДК 541.64:678.66

## ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ 1,4-бис-( $\beta$ -ОКСИЭТОКСИ)ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛА

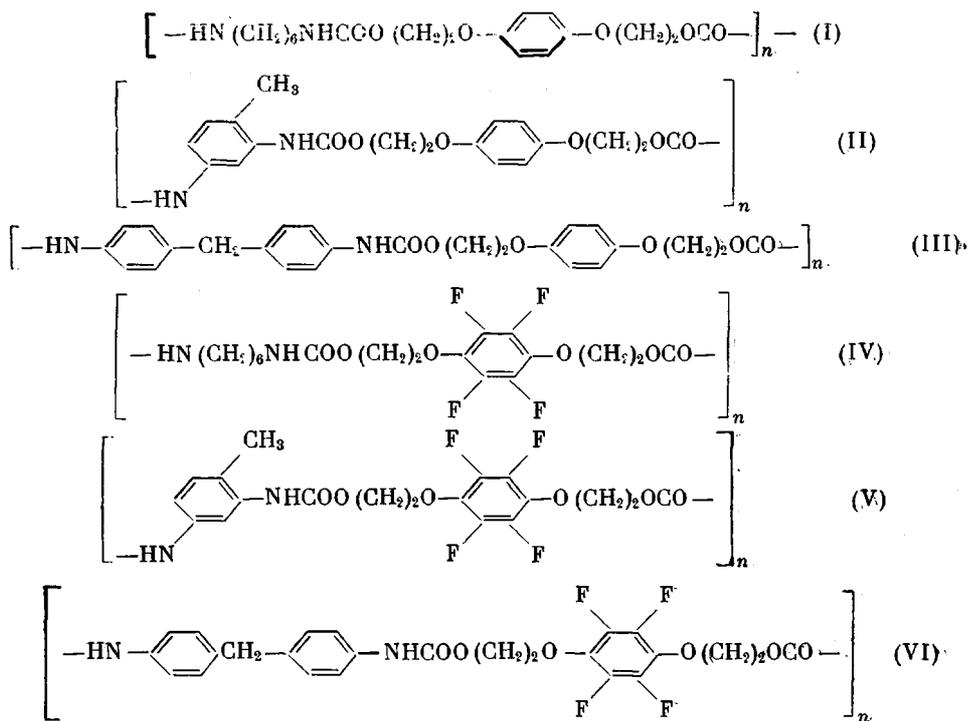
Б. Ф. Маличенко, Н. А. Комарова, Ю. Ю. Керча,  
Р. Л. Савченко

Физико-химические свойства алифатических фторсодержащих полиуретанов в значительной степени зависят от того, в какой из составляющих находятся атомы фтора. Высокую термостабильность имеют те полиуретаны, у которых атомы фтора введены в диизоцианатную составляющую, а введение атомов фтора в диольное звено приводит к понижению температуры плавления полиуретанов [1]. Высокой термостабильностью отличаются также полиуретаны, синтезированные на основе тетра-

\* Здесь и далее приведены данные элементарного анализа, усредненные по двум определениям.

фтор-*m*-фенилендиизоцианата [2] и изомерных трифторметилфенилендиизоцианатов [3]. Атом азота этих трех различных видов полиуретанов находится в сфере индуктивного влияния фторированного радикала, что способствует упрочению уретановой группы. В ряду алифатических полиуретанов введением атомов фтора только в диольную или только в диизоцианатную составляющие способствует образованию двух кристаллических структур этих полиуретанов [1].

Представляло интерес выяснить, какое влияние на свойства полиуретанов окажет тетрафтор-*p*-фениленовое звено в тех случаях, когда оно в цепи полиуретана отделено от уретановой группы несколькими простыми связями, что должно исключить внутримолекулярное влияние фторированного радикала на уретановую группу. В настоящей работе описан синтез и изучены некоторые физико-химические свойства полиуретанов, полученных на основе фторированного и нефторированного 1,4-бис-(β-октиэтокси)бензола. Ниже приведена структура элементарных звеньев синтезированных полиуретанов.



### Экспериментальная часть

Характеристика исходных продуктов. Гексаметилендиизоцианат (ГМД), 2,4-толуиленидиизоцианат и дифенилметан-4,4'-диизоцианат очищают перегонкой в вакууме и применяют продукты с т. кип. 127/10 мм, 121°/10 мм и 156°/0,1 мм соответственно. 1,4-бис-(β-оксизтокси)бензол получают по известному способу, применяют продукт с т. пл. 103° [4]. 1,4-бис-(β-оксизтокси)тетрафторбензол применяют с т. кип. 198°/10 мм [5].

Синтез полиуретанов. К расплаву диола в атмосфере сухого азота при перемешивании прибавляют эквимолярное количество диизоцианата, повышая температуру реакционной массы в процессе прибавления диизоцианата до 180–220°. Время прибавления диизоцианата и продолжительность выдержки при 180–220° приведены в табл. 1. Очистку полиуретанов осуществляли переосаждением их из раствора в диметилформамиде или *m*-крезоле, выход 80–90%. В табл. 1 приведены свойства синтезированных полиуретанов. Величину характеристической вязкости полученных полиуретанов определяли при 30° для 0,5%-ных растворов полимеров. Величину потери веса при нагревании полиуретанов в вакууме (235°, 3 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. Результаты исследований приведены в табл. 2.

## Результаты и их обсуждение

Все полиуретаны были получены нагреванием эквимолярных количеств диола и диизоцианата в блоке без применения специальных катализаторов. Величины характеристической вязкости для всех полиуретанов несколько повышаются с увеличением времени нагревания. В тех

Таблица 1  
Влияние продолжительности нагревания на свойства полиуретанов

Полиуретан *	Продолжительность		Т. пл. (в капилляре), °С	[η], дЛ/г
	прибавления диизоцианата, мин.	нагревания, часы		
I	30	1,5	206--208	0,195 **
	40	2	190--191	0,23
	40	6	188--191	0,155
II	40	0,5	199--201	0,14
	40	0,75	197--199	0,15
	40	1	194--197	0,21 ***
	40	0,6	195--197	0,51
III	40	1	201--203	0,08
	40	2	225--227	0,16
	40	3	234--237	0,18
IV	30	1	116--118	0,11
	30	2	115--116	0,15
	30	3	114--116	0,16
V	40	0,75	119--121	0,13
	40	1	141--144	0,17
	40	3	138--141	0,11
	40	1	130--132	0,355 ***
VI	40	1	146--149	0,15
	40	2	145--148	0,5 ***

\* Строение элементарного звена полиуретанов подтверждено данными элементарного анализа.

\*\* Вязкость полиуретанов I и III определена в м-крезоле, остальные — в диметилформамиде.

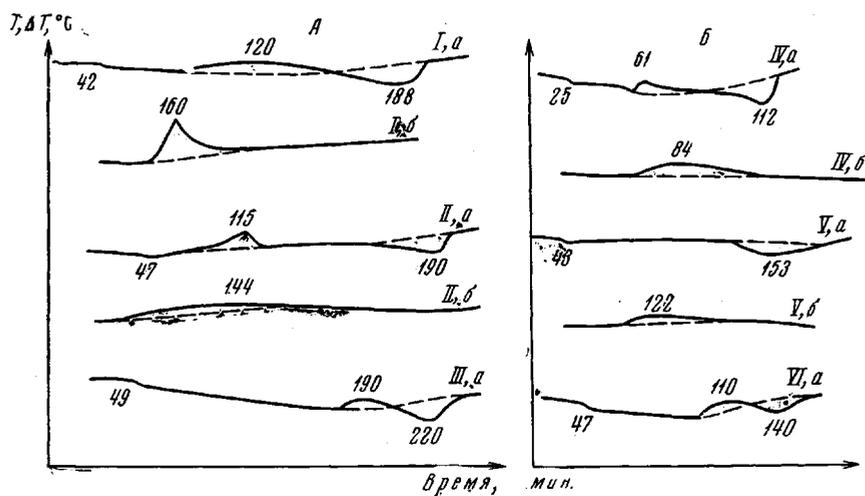
\*\*\* Избыток диизоцианата составляет 0,5%.

Таблица 2  
Термическая и гидролитическая стойкость полиуретанов

Полиуретан	Потеря веса (%) при действии		
	нагревания	10%-ного NaOH	10%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
I	55,1	31,2	23,6
II	51,9	77,8	19,7
III	3,7	15,3	5,3
IV	14,3	1,3	19,9
V	32,3	2,7	1,0
VI	19,1	18,1	3,0

случаях, когда применяют 0,5%-ный избыток диизоцианата, величину характеристической вязкости удастся повысить до 0,5. Полиуретаны при этом сохраняют растворимость в полярных растворителях. Температуры плавления полимеров, определенные в капилляре, в пределах каждого вида полиуретана достаточно близки, за исключением полиуретана III, синтезированного на основе дифенилметан-4,4'-диизоцианата (МДИ) и 1,4-бис-(β-оксизтокси)бензола (ОБ). Для этого полимера с увеличением молекулярного веса температуры плавления возрастают. Обращает на себя внимание резкое различие в температурах плавления между фторсодержащими полиуретанами и их нефторированными аналогами. Темпера-

туры плавления у первых значительно ниже, чем у вторых, несмотря на близкие значения величины характеристической вязкости. Наиболее резко это отличие проявляется у полиуретанов I и IV, синтезированных на основе ГМД. У полимеров V и VI, имеющих более высокую концентрацию ароматических звеньев в цепи, температура плавления несколько выше, чем у полимера IV, однако она значительно ниже, чем у их нефторирован-



Термограммы нагревания (а) и охлаждения (б) нефторированных полиуретанов I—III (А) и фторированных полиуретанов IV—VI (Б)

ных аналогов. Весьма вероятно, что при введении в цепь полиуретана фторсодержащих звеньев в заметной степени нарушается обычное взаимодействие между макроцепями полимера, что приводит к понижению их температур плавления. Образцы полиуретанов с величиной характеристической вязкости 0,15—0,17 были подвергнуты исследованию методом дифференциально-термического анализа (ДТА). На рисунке, А приведены термограммы нагревания и охлаждения нефторированных полиуретанов I—III, а на рисунке, Б, аналогичные термограммы для фторсодержащих полиуретанов IV—VI. Как видно из термограмм, все полиуретаны находятся практически в аморфном состоянии. Некоторая кристаллизация полиуретанов наблюдается в ходе нагревания образцов, о чем свидетельствуют экзотермические максимумы на дифференциальных кривых нагревания. Введение в цепь полиуретана ароматических звеньев приводит к уменьшению способности этих полимеров к кристаллизации. Это хорошо видно из сравнения кривых охлаждения расплавов полиуретанов I и II. Для полиуретана I, синтезированного на основе ГМД, на кривой охлаждения наблюдается четкий эндотермический максимум кристаллизации, тогда как для полиуретана II, синтезированного на основе 2,4-толуилендиизоцианата, этот максимум сильно размыт (кривые I, б и II, б). Такие же размытые максимумы кристаллизации наблюдаются для всех фторсодержащих полиуретанов.

Ниже приведены значения температур плавления и кристаллизации полиуретанов\* при нагревании образца (из высокоэластического состояния) и при охлаждении (из расплава).

Полиуретан	I	II	III	IV	V	VI
Т. кристаллизации, °С:						
из высокоэластического состояния	120	115	190	61	—	110
из расплава	160	144	—	84	122	—
Т. пл., °С	188	190	222	112	153	140

\* Температура стеклования полиуретанов лежит в пределах 40—50°.

Из этих данных видно, что кристаллизация фторсодержащих полиуретанов протекает при более низкой температуре, чем их нефторированных аналогов. Это может в некоторой степени служить признаком повышения подвижности полимерных цепей фторсодержащих полиуретанов по сравнению с их нефторированными аналогами.

Интересно отметить, что в случае алифатических фторсодержащих полиуретанов введение атомов фтора в диольную или диизоцианатную составляющие повышает жесткость полимерной цепи [6]. В рассматриваемых полиуретанах атомы фтора находятся в бензольном ядре и, по-видимому, не вызывают повышения межмолекулярного взаимодействия, которое в заметной степени присуще фторсодержащим полиолефинам. В полиуретанах IV—VI атомы фтора находятся в *орто*-положении к алкоксигруппам, что, вероятно, и обуславливает повышение подвижности макроцепей полиуретана за счет внутримолекулярного взаимодействия между атомами фтора и атомом кислорода алкоксигруппы.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие термическую и гидролитическую стойкость этих полиуретанов. Все фторсодержащие полиуретаны более стойки к действию кипящих растворов серной кислоты, чем их нефторированные аналоги. Чрезвычайно высокой устойчивостью к действию щелочей обладают фторсодержащие полиуретаны IV и V, тогда как их нефторированные аналоги примерно в 30 раз менее стойки. Устойчивость к действию кипящей щелочи фторированных и нефторированных полиуретанов на основе дифенилметан-4,4'-диизоцианата примерно одинакова (полиуретаны III и VI). В ряду алифатических полиуретанов введение атомов фтора в макромолекулу полиуретана увеличивает их устойчивость к действию кислот, но понижает их устойчивость к действию щелочей [1]. Это объясняется изменением электронной плотности на атоме углерода уретановой группы, что приводит к различному отношению этих полиуретанов к действию нуклеофильных (гидролиз в щелочной среде) или электрофильных (гидролиз в кислой среде) агентов. В данном случае внутримолекулярное влияние фторированного звена на уретановую группу не проявляется, так как они разделены большим количеством простых связей. По-видимому, в рассматриваемых фторсодержащих полиуретанах атомы фтора повышают гидрофобность полимерных цепей, что и приводит к повышению гидролитической стойкости этих полимеров.

При нагревании в вакууме потеря веса для полиуретанов IV и V меньше, чем их нефторированных аналогов, тогда как потеря веса для полиуретана VI, синтезированного на основе дифенилметан-4,4'-диизоцианата превышает эту же величину для нефторированного полиуретана III.

### Выводы

Синтезированы новые фторсодержащие полиуретаны на основе 1,4-бис-( $\beta$ -оксиэтокси)тетрафторбензола и изучены их некоторые физико-химические свойства. Установлено, что температуры плавления и кристаллизации фторсодержащих полиуретанов значительно ниже, чем их нефторированных аналогов. Термическая и гидролитическая стойкости фторсодержащих полиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата и 2,4-толуилendiизоцианата выше, чем их нефторированных аналогов.

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., А9, 2482, 1967.
2. Б. Ф. Маличенко, В. В. Пенчук, Высокомолек. соед., Б11, 37, 1969.
3. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., Б11, 67, 1969.

4. Пат. США 2909551, 1959; Chem. Abstrs, 54, 2255, 1960.  
5. J. Burdon, V. A. Damodaran, J. C. Tatlow, J. Chem., Soc., 1964, 763.  
6. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед. А11, 377, 1969.

УДК 678.01:53:678.664

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ПОЛИУРЕТАНАХ

*И. М. Эрлих, А. И. Корчагина, Л. Я. Раппопорт,  
Г. К. Медведева*

Высокие физико-механические свойства уретановых эластомеров определяются сильным межмолекулярным взаимодействием, и, в частности, наличием межмолекулярных водородных связей [1]. Количество последних зависит, прежде всего, от концентрации уретановых групп в полимерных цепях [2], являющихся точками как специфического, так и неспецифического взаимодействия цепей. Изменение этой концентрации можно осуществлять введением в синтез низкомолекулярных диолов, что и используется при получении уретановых эластомеров [3, 4].

В связи с этим представлялось интересным выяснить, как влияет изменение количества уретановых групп (а следовательно и Н-связей) в полимере на характер диэлектрической релаксации.

В работах [5—7] изучалась диэлектрическая релаксация полиуретанов, имеющих практически одинаковое содержание уретановых групп в цепях.

### Экспериментальная часть

Полиуретаны были получены взаимодействием толуилен-2,4-диизоцианата со смесями, состоявшими из гидроксилсодержащих полимердиолов с этиленгликолем (ЭГ) при неизменном соотношении изоцианатных и гидроксильных групп, равном единице. Содержание ЭГ в смеси с олигомерами менялось от 0 до 50 вес. %.

Для получения полиуретанов были использованы следующие полимердиолы молекулярного веса  $\sim 2000$ : сложный полиэфир — полидиэтиленгликольадипинат (I), простые полиэфир — полиоксипропиленгликоль (II) и полиокситетраметиленгликоль (III), полидиендиол (IV).

Диэлектрическую релаксацию полиуретанов исследовали в диапазоне частот  $400-5 \cdot 10^3$  гц и температурном интервале —  $160-+100^\circ$ .

### Обсуждение результатов

Увеличение концентрации уретановых групп приводит к смещению максимумов  $\text{tg } \delta$  в области  $\alpha$ -поглощения у полиуретанов I—III в сторону положительных температур (рис. 1, 2) и не оказывает практически никакого влияния на положение этих максимумов у полиуретана IV (рис. 3).

Смещение максимумов связано с затрудненностью сегментальных поворотов за счет образования Н-связей при увеличении количества ЭГ. Отсутствие этого эффекта у полиуретана IV связано, по-видимому, с чрезвычайной гибкостью и малым количеством протоноакцепторных и протонодонорных групп углеводородных цепей этого полимера.

При введении 10—15 вес. % ЭГ величина  $\text{tg } \delta$  падает для всех полимеров. Это уменьшение также связано с образованием водородных связей,