

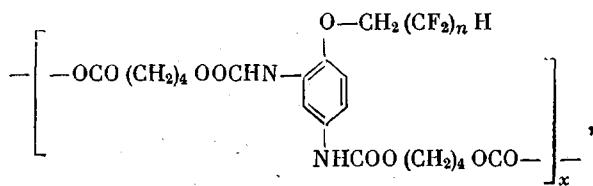
УДК 541.64:678.664

**ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ ФТОРИРОВАННЫЕ АЛКОКСИ-ГРУППЫ**

**Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, А. Е. Нестеров**

Полиуретаны, получаемые из индивидуальных диолов и ароматических нефторированных диизоцианатов, не нашли практического применения из-за повышенной хрупкости.

Для уменьшения хрупкости мы ввели в молекулу фенилендиизоцианата различной длины фтораллокси-группы. В качестве диола был использован бутандиол-1,4. В настоящей работе описаны полиуретаны общей формулы



где  $n = 2, 4, 6$  и  $8$ , и принятые следующие условные обозначения: для фторированных полиуретанов — ПУ-1, ПУ-2, ПУ-3 и ПУ-4, содержащие соответственно 2, 4, 6 и 8 дифторметиленовых групп во фтораллокси-радикале, и ПУ-5 для нефторированного аналога полиуретана ПУ-2.

**Экспериментальная часть**

**Исходные продукты.** Фторалкил-(2,4-диизоцианатофениловые)эфиры получали известным способом [1], фракционировали в вакууме и применяли со следующими показателями: 1,1,3-тригидропрфтор-*n*-пропил-2,4-диизоцианатофениловый эфир — т. кип. 135—136°/1 мм; 1,1,5-тригидропрфтор-*n*-пентил-2,4-диизоцианатофениловый эфир — т. кип. 149—150°/1 мм; 1,1,7-тригидропрфтор-*n*-гептил-2,4-диизоцианатофениловый эфир — т. кип. 164—165°/1 мм; 1,1,9-тригидропрфтор-*n*- nonил-2,4-диизоцианатофениловый эфир — т. кип. 176—177°/1 мм; *n*-амил-2,4-диизоцианатофениловый эфир — т. кип. 158—159°/1 мм; константы эфиров соответствуют литературным данным [1]. Бутандиол-1,4 обезвоживали и фракционировали в вакууме; т. кип. 119—120°/10 мм, содержание воды 0,05%. Тетраметиленсульфон перегоняли в вакууме; т. кип. 155°/18 мм.

**Получение полиуретанов в растворе.** В реактор, снабженный мешалкой, термометром, капельной воронкой и холодильником, защищенным от доступа влаги, помещали раствор 0,003 г-моля диизоцианата в 2 мл тетраметиленсульфона и при перемешивании и температуре 140° в один прием прибавляли раствор 0,003 г-моля бутандиола в 2 мл тетраметиленсульфона. Перемешивали при 140° в течение времени, указанного в таблице. Полимеры осаждали водой и сушили в вакууме до постоянного веса. Свойства полимеров приведены в таблице.

**Получение полимеров в блоке.** В пробирку, снабженную мешалкой, помещали 0,003 г-моля бутандиола-1,4 и в атмосфере очищенного азота при перемешивании и температуре 80—90° прибавляли 0,003 г-моля диизоцианата в течение 0,5 часа, повышая одновременно температуру до 180°. При этой температуре проводили процесс в течение времени, указанного в таблице. Полимеры пересаждали из диметилформамида и сушили в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость полимеров определяли при 20° в ацетоне. Потерю в весе (нагревание навески полимера при 250° в течение 3 час. при 1 мм) и гидролитическую устойчивость (кипячение навески полимера с десятикратным избытком 10%-ной серной кислоты или 10%-ным NaOH) определяли весовым методом.

**Свойства фторсодержащих полиуретанов**

Полиуретан	Метод * синтеза	Продолжительность синтеза, мин.	Выход, %	T. пл. **, °C	$[\eta]$ , дЛ/г	$M \cdot 10^{-3}$
ПУ-1	1	40	90	90--100	0,074	5,7
	1	90	95	95--115	0,12	--
	1	180	96	100--115	0,115	9,1
	2	10	92	115--125	0,235	--
	2	20	95	110--125	0,26	26,5
	2	40	90	130--140	0,30	29,5
	2	65	93	120--140	0,38	40
	2	90	93	--	0,31	--
	1	90	94	90--98	0,10	21
	1	180	90	90--98	0,12	25
ПУ-2	1	270	96	90--98	0,11	--
	2	10	82	115--130	0,31	89
	2	23	89	120--140	0,51	158
	2	40	90	115--130	0,28	74
	1	90	91	85--95	0,095	17,8
ПУ-3	1	180	90	86--95	0,125	--
	1	270	90	86--95	0,115	21,8
	2	10	75	115--130	0,41	120
	2	20	88	116--140	0,575	275
	2	40	91	120--140	0,43	165
ПУ-4	1	90	92	76--85	0,07	8,9
	1	150	90	76--85	0,074	--
	1	180	95	76--85	0,07	--
	2	10	91	100--120	0,155	32
	2	20	86	110--130	0,285	81
ПУ-5	2	40	89	110--130	0,30	89
	2	60	88	105--125	0,235	52
	1	90	90	100--110	0,28	12,6
	1	180	94	95--105	0,29	13,4
	1	270	93	85--95	0,21	9,4
ПУ-6	2	5	88	105--120	0,50	23,2
	2	10	94	110--135	0,73	42,5
	2	20	90	110--125	0,48	--

\* 1 — в растворе, 2 — в блоке.

\*\* В капилляре.

### Обсуждение результатов

В изучаемом нами случае метод межфазной поликонденсации, с успехом использованный для получения других фторсодержащих полиуретанов [2, 3], оказался непригодным из-за плохой растворимости фтораллокси-нилендиаминов. В растворе в тетраметиленсульфоне, предложенном ранее в качестве хорошего растворителя для получения полиуретанов из ароматических диизоцианатов [4], образуются полиуретаны с невысокими молекулярными весами. Высокомолекулярные продукты были получены при проведении реакции в блоке. По-видимому, наличие в молекуле диизоцианата аллокси- или фтораллокси-радикалов с длинной цепью не создает заметных пространственных затруднений при синтезе полиуретанов. На рис. 1 приведены кривые зависимости величины характеристической вязкости полиуретанов от времени нагревания при температуре 170—180°. Как видно, максимальную величину  $[\eta]$  в указанных условиях полиуретаны приобретают в течение 10—40 мин. Только один полиуретан, у которого фтораллокси-радикал содержит всего две дифторметиленовые группы, образуется с максимальной вязкостью при более длительном нагревании. Вероятно, в данном случае внутримолекулярное взаимодействие сравнительно небольшого фтораллокси-радикала с изоцианатной группой в орто-положении замедляет взаимодействие последней с окси-группой, тогда как прост-

ранственное расположение больших по величине полифторированных радикалов исключает их внутримолекулярное взаимодействие с изоцианатной группой. Реакционная способность фторалкил-2,4-диизоцианатофениловых эфиров по отношению к бутандиолу-1,4 сопоставима с таковой для трифторметилфенилендиизоцианатов [5].

В таблице приведены характеристики полиуретанов, синтезированных в тетраметиленсульфоне и в блоке. Все фторсодержащие полиуретаны плавятся в широком температурном интервале, тогда как имеющие небольшую степень кристалличности полиуретаны на основе 2,4-толуилидендиизоцианата и этого же диола обладают сравнительно узким интервалом температур плавления [4]. Присутствие в цепи полиуретанов, занимающих значительный объем фторалкокси-радикалов, нарушает упорядоченность макроцепей и, по-видимому, полностью предотвращает их кристаллизацию. Получить эти полимеры в кристаллическом состоянии не удалось.

Полиуретаны ПУ-1 — ПУ-4 легко растворимы в диметилформамиде, ацетоне и других растворителях и обладают хорошими пленкообразующими свойствами. На рис. 2, а приведена зависимость прочности на разрыв от количества дифторметиленовых групп во фторалкокси-радикале. Как видно, прочность пленок в ряду фторированных полиуретанов зависит от объема бокового заместителя и уменьшается с увеличением последнего. Интересно отметить, что пленки из нефториро-

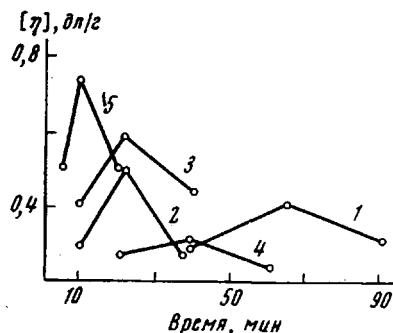


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости полиуретанов от времени нагревания при 180°:

1 — ПУ-1, 2 — ПУ-2, 3 — ПУ-3,  
4 — ПУ-4, 5 — ПУ-5

мость прочности на разрыв от количества дифторметиленовых групп во фторалкокси-радикале. Как видно, прочность пленок в ряду фторированных полиуретанов зависит от объема бокового заместителя и уменьшается с увеличением последнего. Интересно отметить, что пленки из нефториро-

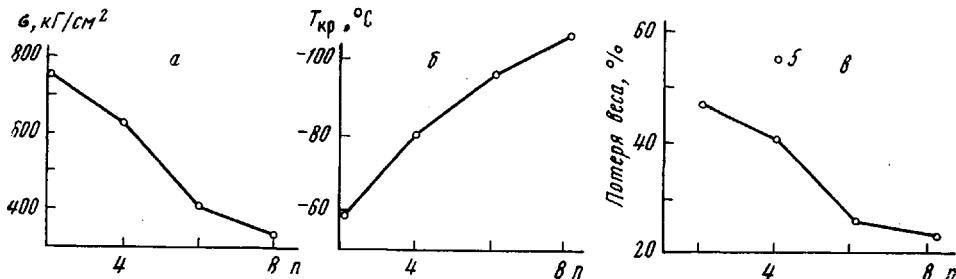


Рис. 2. Зависимость механической прочности (а), температуры хрупкости (б) и величины потери веса (в) фторсодержащих полиуретанов от числа дифторметиленовых групп (n) в полифторалкокси-радикале. Точка 5 на рис. 2, в — соответствующая величина для ПУ-5

ванного полиуретана ПУ-5 чрезвычайно хрупки даже при комнатной температуре. Отсутствие способности к кристаллизации у фторированных полипиуретанов и низкий потенциальный барьер вращения в цепях, содержащих группировку  $\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ , сообщает указанным полипиуретанам хорошую морозостойкость. На рис. 2, б приведена зависимость температуры хрупкости пленки от числа дифторметиленовых групп во фторированном радикале. Пленка из ПУ-4 становится хрупкой только при температуре  $-110^\circ$ . Все фторированные полипиуретаны чрезвычайно устойчивы к гидролизу как в кислой, так и в щелочной средах. По гидролитической устойчивости они значительно превосходят алифатические [2] и ароматические [3] фторсодержащие полипиуретаны, а также их нефторированные аналоги. По-видимому, фторированный радикал повышает гидрофобность

макроцепи полиуретана, как это было отмечено ранее на другом примере [6].

Присутствие фторалкокси-радикала увеличивает также термическую устойчивость полиуретанов (рис. 2, в). Наибольшая потеря веса наблюдается для нефторированного ПУ-5, наименьшая — для ПУ-4. В аналогичных условиях полиуретаны на основе 2,4- и 2,6-толуилидендиизоцианатов и бутандиола-1,4 теряют в весе 68 и 82% соответственно [4].

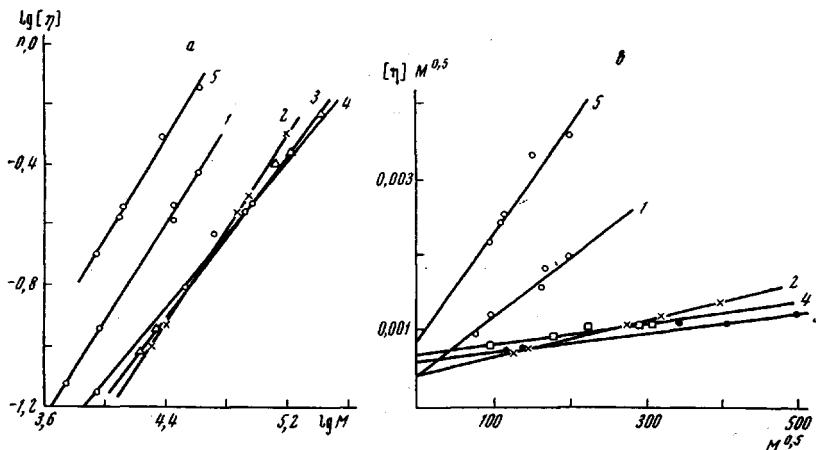


Рис. 3. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  (а) и  $[\eta] / M^{0.5}$  от  $M^{0.5}$  (б):  
1 — ПУ-1, 2 — ПУ-2, 3 — ПУ-3, 4 — ПУ-4, 5 — ПУ-5

По-видимому, повышенная термическая устойчивость присуща всем полиуретанам, полученным из диизоцианатов, содержащих фтор. При этом термостабильность мало зависит от того, каким образом фтор связан с молекулой диизоцианата. При исследовании полиуретанов на основе трифторметилфенилендиизоцианатов и бутандиола-1,4 было отмечено образование внутримолекулярных водородных связей между атомами фтора трифторметильной группы и атомами водорода уретановой группы [5], что повышает устойчивость полимера к нагреванию. Аналогичное упрочнение уретановой группы отмечено также при исследовании полиуретанов на основе тетрафтор-*m*-фенилендиизоцианата и гександиола-1,6 [3]. Кроме того, заметную роль в повышении термической устойчивости уретановых групп играют также межмолекулярные взаимодействия фторированных макроцепей, что было отмечено на примере алифатических фторированных полиуретанов [7].

Молекулярные веса синтезированных полиуретанов определяли по величине коэффициентов поступательной диффузии и характеристической вязкости с помощью уравнения

$$A_0 = \frac{D\eta_0}{T} (M[\eta])^{1/2}, \quad (1)$$

где  $A_0$  — константа, равная  $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ ;  $D$  — коэффициент поступательной диффузии;  $\eta_0$  — вязкость растворителя, *паузы*;  $T$  — температура, °К;  $M$  — молекулярный вес;  $[\eta]$  — характеристическая вязкость.

Измерения  $D$  и  $[\eta]$  для фторированных полиуретанов выполнены в ацетоне, а для ПУ-5 — в диметилформамиде. Все измерения проведены при 20°.

На рис. 3, а приведены зависимости  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$ , из которых рассчитаны коэффициенты уравнения Марка — Куна — Хаувинка. Полученные

уравнения имеют вид:

$$\text{для ПУ-1 } [\eta] = 0,71 \cdot 10^{-4} M^{0,81} \quad (2)$$

$$\text{для ПУ-2 } [\eta] = 0,43 \cdot 10^{-4} M^{0,785} \quad (3)$$

$$\text{для ПУ-3 } [\eta] = 1,35 \cdot 10^{-4} M^{0,87} \quad (4)$$

$$\text{для ПУ-4 } [\eta] = 2,56 \cdot 10^{-4} M^{0,615} \quad (5)$$

$$\text{для ПУ-5 } [\eta] = 0,81 \cdot 10^{-4} M^{0,88} \quad (6)$$

Интересно было выяснить влияние на равновесную гибкость полимерных цепей фторсодержащих полиуретанов увеличения количества дифторметиленовых групп в полифтораллокси-радикалах. Обычно гибкость полимерных цепей характеризуют величиной  $(\bar{h}_0^2 / M)^{0,5}$ , где  $(\bar{h}_0^2)^{0,5}$  — статистические размеры невозмущенных цепей в идеальном растворителе. Величина  $(\bar{h}_0^2 / M)^{0,5}$  может быть найдена с помощью известного уравнения Флори

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M}, \quad (7)$$

если измерения  $[\eta]$  выполнены в  $\theta$ -растворителе. Как видно из уравнений (2) — (5), ацетон является хорошим растворителем для данных полиуретанов ( $\alpha > 0,5$ ). В таких случаях для определения  $(\bar{h}_0^2 / M)^{0,5}$  используют графический метод, предложенный Штокмайером и Фиксманом [8], которые показали, что уравнение (7) легко преобразуется в

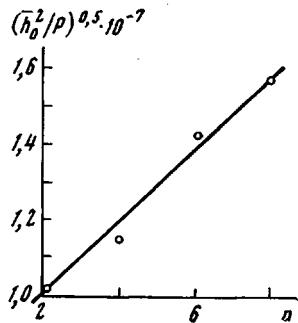


Рис. 4. Зависимость  $(\bar{h}_0^2 / P)^{0.5}$  от числа дифторметиленовых групп в полифтораллокси-радикале

$$[\eta] = \Phi (\bar{h}_0^2 / M)^{3/2} \cdot \sqrt{M} + 0,51 \Phi B M, \quad (8)$$

где  $B = \bar{V}^2 (1 - 2\kappa_1) / V_1 N_A$ ;  $\bar{V}$  — парциальный удельный объем полимера в растворе,  $V_1$  — мольный объем растворителя,  $\kappa_1$  — термодинамический параметр взаимодействия полимер — растворитель. Соотношение (8) позволяет определить  $(\bar{h}_0^2 / M)^{0.5}$  и  $B$  по начальной ординате и наклону графиков зависимости  $\frac{[\eta]}{M^{0.5}}$  от  $M^{0.5}$

(рис. 3, б). Если принять  $\Phi = 2,87 \cdot 10^{21}$ , то величина  $(\bar{h}_0^2 / M)^{0.5}$  для фторированных полиуретанов будет равна  $0,52 \cdot 10^{-8}$ ;  $0,52 \cdot 10^{-8}$ ;  $0,586 \cdot 10^{-8}$  и  $0,60 \cdot 10^{-8}$  (для ПУ-1, ПУ-2, ПУ-3 и ПУ-4 соответственно). Для сравнения гибкости полимерных цепей этих полипропиленов необходиимо сравнивать не величины  $(\bar{h}_0^2 / M)^{0.5}$ , а  $(\bar{h}_0^2 / P)^{0.5}$  ( $P$  — коэффициент полимеризации), так как вес мономерного звена каждой серии полипропиленов отличается на 100 единиц. Соответствующий расчет показывает, что величины  $(\bar{h}_0^2 / P)^{0.5}$  равны  $1,01 \cdot 10^{-7}$  (ПУ-1),  $1,14 \cdot 10^{-7}$  (ПУ-2);  $1,43 \cdot 10^{-7}$  (ПУ-3) и  $1,58 \cdot 10^{-7}$  (ПУ-4). Эти данные свидетельствуют об увеличении жесткости полимерных цепей с ростом числа дифторметиленовых групп в полифтораллокси-радикале. Из рис. 4 видно, что степень заторможенности внутреннего вращения звеньев макроцепи полипропиленов возрастает практически линейно с увеличением числа дифторметиленовых групп во фторированном радикале. Наклон прямых зависимости  $[\eta] / M^{0.5}$  от  $M^{0.5}$  показывает, что увеличение числа боковых дифторметиленовых групп приводит также и к уменьшению растворимости этих полипропиленов в ацетоне. Аналогичным образом можно сравнить термодинамическую гибкость ПУ-5 с гибкостью полимера, полученного на основе 2,4-толуилендиизоцианата и бутандиола-1,4. Соответствующие расчеты показывают, что величина  $(\bar{h}_0^2 / P)^{0.5}$  для ПУ-5 в 1,3 раза меньше, чем для полипропиленов на основе 2,4-толуилендиизоцианата.

## Выводы

1. Показано, что наличие в молекуле фенилендиизоцианата фторалкокси-радикала не создает заметных пространственных препятствий при реакциях с диолом, однако существенным образом влияет на свойства полимера.

2. Полиуретаны с фторалкокси-радикалами имеют повышенную морозо- и термостойкость, устойчивы в кислой или щелочной средах и имеют лучшую способность к пленкообразованию.

3. Установлено, что степень заторможенности внутреннего вращения звеньев полимерных цепей фторсодержащих полиуретанов возрастает с увеличением числа дифторметиленовых групп фторалкокси-радикала.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
5 V 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, Ж. общ. химии, 39, 299, 1969.
2. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А9, 2482, 1967.
3. Б. Ф. Маличенко, В. В. Пенчук, Высокомолек. соед., Б11, 37, 1969.
4. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, А. С. Шевляков, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А9, 2630, 1967.
5. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., Б11, 67, 1969.
6. Б. Ф. Маличенко, Н. А. Комарова, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., Б11, 566, 1969.
7. Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Г. И. Мотрюк, Е. В. Шелудько, Б. Ф. Маличенко, Высокомолек. соед., А12, 981, 1970.
8. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.

---

## POLYURETHANES ON THE BASIS OF PHENYLENEDIISOCYANATES WITH FLUORINATED ALKOXYGROUPS

B. F. Maltchenko, A. V. Yazlovitskii, A. E. Nesterov

### Summary

Series of novel fluorinated polyurethanes on the basis of trihydroperfluoro-*n*-alkyl-2,4-diisocyanatophenyl ethers and butandiol-1,4 have been synthesised and studied. Fluoroalkyl radical introduces some valuable properties to the polyurethanes such as thermal and chemical stability, film-forming behavior, and excellent frost-resistance. Hindering of the internal rotation in the chains of the fluorinated polyurethanes increases with content of difluoromethylene groups in the fluoralkoxy-radical.

---