

УДК 541.64:678.664

СМЕШАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ С ДИФТОРМЕТИЛЕНОВЫМИ  
ГРУППАМИ В ЦЕПИ

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

Ранее [1] при изучении свойств полиуретанов, синтезированных методом межфазной поликонденсации из 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексаметилендиамина-1,6 (ОФГМДА) и гексаметилен-1,6-бис-(хлорформата) (ГМБХ) было отмечено повышение термической устойчивости этих полимеров по сравнению с их нефторированными аналогами. Исследование закономерностей термической деструкции названных полиуретанов позволило определить ряд количественных характеристик процесса термодеструкции [2].

Интересно было выяснить возможность повышения термической устойчивости нефторированных полиуретанов путем замены при их синтезе части диамина его фторированным аналогом. С этой целью были синтезированы смешанные полиуретаны из фторированного и нефторированного гексаметилендиамина-1,6 и ГМБХ. В смеси диаминов, применяемых для получения полиуретанов, содержание ОФГМДА изменялось от 10 до 90 мол. % через каждые 10%. Синтез этих полиуретанов проведен в одинаковых условиях. Для сопоставления физико-химических свойств в аналогичных условиях были синтезированы полиуретаны из чистого фторированного или нефторированного гексаметилендиамина-1,6. Представляло также интерес выяснить влияние метода синтеза (межфазный или в блоке) на свойства названных полимеров. Для этой цели нам понадобился 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексаметилен-1,6-диизоцианат (ОФГМДИ). Фосгенирование ОФГМДА в различных растворителях протекает с трудом. Поэтому из ОФГМДА и метилхлорформата был получен соответствующий диметилуретан. При нагревании последнего с пятиокисью фосфора удалось с невысоким выходом получить ОФГМДИ, который был использован для получения полиуретанов в блоке.

## Экспериментальная часть

2,2,3,3,4,4,5,5 - Октафторгексаметилен - 1,6 - диметилуретан (ОФГМДУ). К раствору 2,3 г ОФГМДА в 25 мл безводного бензола при перемешивании и охлаждении ледяной водой одновременно из двух капельных воронок прибавляли по каплям 2 г метилхлорформата и 2,24 мл триэтиламина. Смесь перемешивали 2 часа, осадок отфильтровывали, промывали водой до отсутствия ионов хлора и сушили. Выход 2,76 г (83%), т. пл. 134—135° (из водного метанола). Найдено, %: F 40,26; 40,30.  $C_{10}H_{12}F_8N_2O_4$ . Вычислено, %: F 40,40.

О Ф Г М Д И. Смесь 2,76 г ОФГМДУ и 10 г пятиокиси фосфора нагревали пламенем горелки, проводя одновременно отгонку диизоцианата. Выход 0,57 г (26%), т. кип. 220° или 69—70°/3 мм. Диметилуретан (т. пл. 134—135°) не дает депрессии температуры плавления в пробе смешения с заведомым образцом диметилуретана. Перед получением полиуретанов ОФГМДИ несколько раз перегоняли в вакууме.

И с х о д н ы е п р о д у к т ы. 1,6-Гексаметилендиамин (ГМДА) очищали перегонкой в вакууме; применяли продукт с т. пл. 40°. ОФГМДА фракционировали в вакууме, применяли вещество с т. пл. 44—45°, что соответствует литературным данным [3]. Гександиол-1,6 очищали перегонкой в вакууме и кристаллизацией из бензола; применяли продукт с т. пл. 42°. ГМБХ очищали фракционированием в вакууме;

применяли продукт с т. кип. 131—133°/4 мм, что соответствует литературным данным [4].

Получение полиуретанов межфазной поликонденсацией. К раствору 0,01 моля диамина (или смеси диаминов) и 0,8 г едкого натра в 25 мл воды при 5° и интенсивном перемешивании в один прием прибавляли раствор 0,01 моля ГМБХ в 25 мл безводного бензола. Перемешивали 0,5 часа, осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом (для удаления небольшого количества низкомолекулярных продуктов) и сушили в вакууме до постоянного веса. Свойства полиуретанов приведены в таблице.

Свойства гомополиуретанов и смешанных полиуретанов, синтезированных методами межфазной поликонденсации и полимеризацией в блоке \*

Мольное соотношение		Выход, %	Т. пл., °С **	[η], дл/г	Потеря веса (%) при воздействии		
ОФГМДА ГМДА	ОФГМДИ ГМДИ				нагрева- ния	10%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10%-ного NaOH
<b>Межфазная поликонденсация</b>							
0 : 100	---	80	167--170	1,75	41	13	2
10 : 90	---	84	164--166	0,67	1,5	2,0	4,3
20 : 80	---	83	164--165	0,54	1,05	2,2	3,6
30 : 70	---	82	167	0,50	3,6	1,7	3,1
40 : 60	---	83	168	0,30	1,6	5,3	7,5
50 : 50	---	84	170	0,30	5,6	5,5	8,8
60 : 40	---	83	174--175	0,20	1,4	3,1	5,2
70 : 30	---	83	176	0,31	2,4	6,5	7,4
80 : 20	---	82	178	0,17	1,5	1,4	2,5
90 : 10	---	81	178	0,17	3,2	2,7	4,6
<b>Полимеризация в блоке</b>							
---	0 : 100	78	170	0,40 ***	45	15	14
---	10 : 90	76	165	0,38	5,1	2,5	3,6
---	100 : 0	76	180--181	0,32	5,25	3,1	4,5

\* Строение всех полиуретанов подтверждено данными элементарного анализа на азот и фтор, а также данными ИК-спектроскопии.

\*\* Определена в капилляре.

\*\*\* В диметилформамиде; остальные в м-крезоле.

Получение полиуретанов полимеризацией в блоке. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и системой подачи очищенного азота, помещали 0,01 моля гексацидиола-1,6 и при перемешивании и температуре 70—80° в течение 30 мин. по каплям прибавляли 0,01 моля ОФГМДИ или гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) (или их смесь), повышая одновременно температуру до 180—190°. При этой температуре расплав перемешивали 30 мин. и охлаждали. Полиуретаны очищали пересаживанием из диметилформамида или м-крезола и сушили в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость определяли при 30° в диметилформамиде или м-крезоле. Гидролитическую стабильность (кипячение навески полимера с 20-кратным количеством 10%-ной серной кислоты или 10%-ным едким натром в течение 6 час.) и потерю веса (нагревание навески полимера в течение 3,5 час. при 250° и 1 мм) определяли весовым методом. Результаты исследований приведены в таблице.

### Обсуждение результатов

В таблице приведены свойства смешанных полиуретанов, синтезированных методом межфазной поликонденсации или полимеризацией в блоке. Обращает на себя внимание тот факт, что температуры плавления этих полимеров постепенно повышаются с увеличением количества ОФГМДА в исходной смеси диаминов. При этом все полиуретаны плавятся в очень узком интервале температур. Известно [5], что использование межфазной поликонденсации, например в случае получения полиамидов из смеси различных дикарбоновых кислот, приводит к образованию блок-сополимеров. Зависимость температуры плавления этих блок-сополимеров от состава представляет собой кривую с эвтектическим минимумом [5],

а на дифференциальных кривых термограмм нагревания появляются 2 эндотермических пика, характеризующих плавление кристаллических областей, образованных отдельными видами блоков. Наличие двух пиков плавления на дифференциальных кривых нагревания является свидетельством образования блок-сополимеров, а метод межфазной поликонденсации предложен для их получения [5].

Ранее нами [6, 7] было показано, что введение атомов фтора в диизоцианатную составляющую линейных алифатических полиуретанов приводит к изменению характера плавления образца полиуретана, закристаллизованного из расплава; изменение характеризовалось появлением на пике

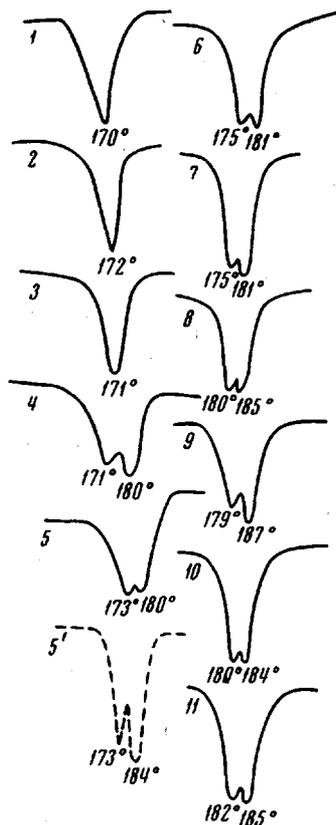


Рис. 1. Дифференциальные кривые смешанных полиуретанов с различным содержанием ОФГМДА (мол. %):

1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40, 6 — 50, 7 — 60, 8 — 70, 9 — 80, 10 — 90, 11 — 100; 5' — совместно закристаллизованная из расплава механическая смесь гомополиуретанов, содержащая 40 мол. % фторсодержащего полиуретана

плавления его термограммы нагревания двух вершин. Это явление мы объясняли способностью фторсодержащего полиуретана к образованию полиморфной кристаллической структуры вследствие конформационной неоднородности его макроцепи. Представляло интерес исследовать характер изменения плавления смешанных полиуретанов в зависимости от содержания в них звеньев ОФГМДА. Для записи термограмм использовалась методика [8].

На рис. 1 приведены термограммы нагревания образцов полиуретанов, закристаллизованных из расплава и имеющих, таким образом, одинаковую термическую предисторию. Как видно, смешанные полиуретаны, содержащие от 10 до 20 мол. % ОФГМДА, имеют только один пик плавления (171 и 172°). У полиуретанов с 30 мол. % ОФГМДА и более характер термограмм аналогичен таковому для гомополиуретана на основе ОФГМДА. На пике плавления появляются две вершины, температурное значение которых с увеличением содержания ОФГМДА смещается в область более высоких температур.

Существенным является также и тот факт, что все термограммы охлаждения расплавов (здесь не приведены) гомо- и смешанных полиуретанов содержат по одному пику кристаллизации. Для блок-сополимеров систем со значительными отличиями в строении элементарных звеньев, например для блок-сополимера этилена и пропилена [9], на термограммах наблюдаются два пика кристаллизации. Известно, что для статистических сополимеров увеличение содержания компонента, находящегося в меньшем количестве, приводит к понижению температуры плавления сополимера. Это связано с нару-

шением кристаллических областей в последнем. В таких случаях на диаграмме состав — температура плавления в области средних составов наблюдается «эвтектическая точка» [5, 10]. На рис. 2 приведена диаграмма состав — температуры плавления и кристаллизации для синтезированных смешанных полиуретанов. Как видно, кривые зависимости температур плавления и кристаллизации от состава не содержат эвтектических точек. В обоих случаях зависимость линейная. Это свидетельствует о наличии явления изоморфизма в данном ряду полиуретанов. Явление изоморфизма было отмечено как в ряду статистических сополимеров (сополи-

меры стирола с орто- и парафторстиролом [11]), так и в ряду блок-сополимеров (смешанные полиамиды из дихлорангидридов адипиновой и терефталевой кислот и гексаметилендиамин-1,6 [5]). Для дополнительного подтверждения наличия явления изоморфизма в ряду синтезированных смешанных полиуретанов была приготовлена механическая смесь гомополиуретанов из ГМДА и ОФГМДА. Смесь содержала 40 мол. % гомополиуретана на основе ОФГМДА и была приготовлена раствором названных полиуретанов в *m*-крезоле с последующим осаждением полиуретанов эфиром. Как показали исследования, у механической смеси названных гомополиуретанов после совместной кристаллизации уже не проявляются свойства, присущие каждому гомополимеру в отдельности. На термограмме (здесь не приведена) наблюдается только один пик кристаллизации или плавления. Характер термограммы нагревания закристаллизованной из расплава смеси гомополиуретанов (рис. 1, кривая 5') аналогичен таковому для смешанного полиуретана с равным содержанием ОФГМДА (рис. 1, кривая 5): в обоих случаях — две вершины на пике плавления. Таким образом, в данном случае наблюдается явление изоморфизма. При относительно большом содержании (30% и более) ОФГМДА в смешанном полиуретане реализуется тенденция к образованию полиморфных структур за счет конформационной неоднородности звеньев ГМДА и ОФГМДА. Перечисленные особенности рассматриваемых смешанных полиуретанов затрудняют однозначное решение вопроса о существовании в данном ряду блок-сополимеров.

Другой интересной особенностью смешанных полиуретанов является их повышенная термостабильность. При нагревании в вакууме полиуретана на основе ГМДА потеря веса достигает 40—45%. Однако уже небольшие добавки ОФГМДА (10%) приводят к резкому повышению устойчивости этих полиуретанов к действию высоких температур. При нагревании в аналогичных условиях потеря веса последнего составляет всего 1,5% и с дальнейшим увеличением содержания ОФГМДА в полиуретанах практически не меняется. Для всех смешанных полиуретанов потеря веса невелика и колеблется в пределах 1—5,6%.

Известно, что полимеры, полученные методом межфазной поликонденсации, имеют, как правило, более широкое молекулярно-весовое распределение по сравнению с аналогичными полимерами, синтезированными в блоке. Можно было предположить, что и в случае смешанных полиуретанов молекулярно-весовое распределение также будет более широким. Это могло бы привести к существованию в смешанных полиуретанах определенного количества сравнительно низкомолекулярных продуктов с концевыми гидроксильными или аминогруппами. Последние, возможно, могли бы оказывать стабилизирующий эффект на макроцепи полиуретанов при нагревании. Для проверки этого предположения блочным методом из ГМДИ и ОФГМДИ (или их смеси, содержащей 10 мол. % ОФГМДИ) и гександиола-1,6 были получены гомо- и смешанные полиуретаны. Для сравнения термической устойчивости были выбраны образцы этих полиуретанов с близкими значениями величин характеристической вязкости (0,40 и 0,38). Как показали исследования, эти образцы имеют тот же порядок величин потери веса при нагревании их в вакууме в условиях, использованных для образцов, полученных методом межфазной поликонденсации. Полиуретан из ГМДИ теряет 45% своего веса, а смешанный полиуретан, в состав которого входит 10% ОФГМДИ, в этих же условиях теряет всего 5,1% веса. Интересно отметить, что и гомополиуретан на основе ОФГМДИ в этих же условиях теряет 5,25% веса. Следовательно, причина стабилизации макро-

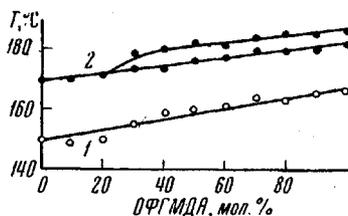


Рис. 2. Зависимость температуры кристаллизации (1) и плавления (2) смешанных полиуретанов от их состава

цепей фторированных полиуретанов заключается не во влиянии концевых групп, а связана, главным образом, с усилением межмолекулярных взаимодействий, вызванных присутствием дифторметиленовых групп. Замена в цепи полиуретана части метиленовых групп полярными дифторметиленовыми группами приводит к образованию дополнительных сил межмолекулярного взаимодействия. Подобное явление было отмечено при определении плотности энергии когезии для ряда каучуков [12]. Последняя значительно возрастала при введении в цепь полимера дифторметиленовых групп. Весьма вероятным является образование в данном случае водородных связей типа  $C-H \dots F-C$ . Образование такого типа водородных связей было установлено при исследовании температур кипения простейших фторсодержащих углеводородов [13]. При этом оказалось, что более высокими температурами кипения, превышающими расчетные величины, обладают те углеводороды, молекулы которых содержат равные количества атомов водорода и фтора. В смешанных полиуретанах, рассматриваемых в настоящей статье, кроме обычных водородных связей  $N-H \dots O=C$ , присущих полиамамидам и полиуретанам, существуют и дополнительные водородные связи типа  $C-F \dots H-C$ , способствующие повышению термической устойчивости макроцепей этих полимеров. Введение в цепь полиуретана 10% звеньев ОФГМДИ или ОФГМДА, каждое из которых содержит по четыре дифторметиленовые группы, уже является достаточным для образования значительного количества дополнительных водородных связей, приводящих к повышению термической устойчивости полиуретанов.

Усиление межмолекулярных взаимодействий, вызванных перечисленными выше факторами, в некоторой степени повышает также и устойчивость смешанных полиуретанов к гидролизу. Нефторированные полиуретаны вне зависимости от метода их получения теряют при гидролизе в кислой среде 13—15% своего веса, тогда как у смешанных полиуретанов эта величина значительно меньше и колеблется от 2 до 6%. Фторсодержащие полиуретаны несколько более устойчивы в кислой среде, чем в щелочной. Весьма вероятно, что в этом случае гидролиз в кислой среде определяется легкостью присоединения иона гидроксония к неподеленной электронной паре атомов азота, как это наблюдается в случае гидролиза полиамидов в кислой среде [14]. Благодаря индуктивному влиянию электронно-акцепторного фторированного радикала электронная плотность на атоме азота уретановой группы уменьшается, что и затрудняет процесс присоединения к последнему иона гидроксония, а следовательно, замедляет гидролитическое расщепление уретановой группы.

### Выводы

Найдено, что замена в цепи линейных алифатических полиуретанов части метиленовых групп дифторметиленовыми приводит к значительному повышению термической и гидролитической устойчивости этих полимеров. Методом дифференциально-термического анализа исследован процесс плавления и кристаллизации смешанных полиуретанов и установлено наличие в этом ряду явления изоморфизма.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
3 XI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, *Высокомолек. соед.*, **Б10**, 395, 1968.
2. Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Г. И. Мотрюк, Е. В. Шелудько, Б. Ф. Маличенко, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 981, 1970.
3. Пат. США 2545246; 1950; *Chem. Abstrs.*, **44**, 9475, 1950.
4. T. Hoshio, I. Ichikizaki, *Chem. High Polymers Japan*, **2**, 328, 1945.
5. B. Ke, W. Sisko, *J. Polymer Sci.*, **50**, 87, 1961.

6. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, *Высокомолек. соед.*, А9, 2482, 1967.
7. Ю. Ю. Керча, Л. И. Рябокони, Б. Ф. Маличенко, *Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов*, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 198.
8. В. Ке, *J. Polymer Sci.*, 61, 47, 1962.
9. G. Bier, *Angew. Chemie*, 73, 186, 1961.
10. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. В. Лаптий, Н. А. Липатников, Т. М. Гриценко, *Сб. Синтез и физико-химия полимеров*, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 5.
11. G. Natta, *Makromolek. Chem.*, 35, 94, 1960.
12. F. J. Buck, R. L. Livingstone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 2817, 1948.
13. М. Гудлицкий, *Химия органических соединений фтора*, Госхимиздат, 1961, стр. 257.
14. В. А. Мягков, А. Б. Пакшвер, *Коллоидн. ж.*, 14, 172, 1952.

---

**POLYURETHANES CONTAINING SUBSTITUTED DIFLUROMETHYLENE  
GROUPS IN THE CHAIN**

*B. F. Malichenko, E. V. Sheludko, Yu. Yu. Kercha,  
R. L. Savchenko*

Summary

The substitution of part of the methylene groups of linear aliphatic polyurethanes leads to a significant increase in the thermostability and hydrostability of these polymers. The melting and crystallization of substituted polyurethanes was studied by differential-thermal analysis. Isomorphism was proved in the case of these polymers.