

УДК 678.664:541.64

СМЕШАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА-1,6,
1,1,7-ТРИГИДРОПЕРФТОР-*n*-ГЕНТИЛ-
(2,4-ДИИЗОЦИАНАТОФЕНИЛОВОГО) ЭФИРА И БУТАНДИОЛА-1,4

*Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, Ю. Ю. Керча,
Ю. С. Липатов, Р. Л. Савченко*

Индивидуальные диолы для синтеза полиуретанов применяются редко, так как алифатические диизоцианаты с индивидуальными диолами образуют жесткие, а ароматические — хрупкие продукты, из которых трудно получить пленки с удовлетворительными прочностными характеристиками. Недавно было показано [1], что хорошими пленкообразующими свойствами обладают полиуретаны на основе *a*, *a*, ω -тригидроперфтор-*n*-алкил-(2,4-диизоцианатофениловых) эфиров и бутандиола-1,4. Пленки из этих полиуретанов имели хорошую механическую прочность и прекрасную морозостойкость. Интересно было выяснить возможность использования названных диизоцианатов для модификации физико-химических свойств обычных нефтотирированных полиуретанов. Можно было предположить, что введение в цепь полиуретана диизоцианатной составляющей с длинным полифторалкоксильным радикалом нарушит межцепное взаимодействие и кристаллическую решетку полимера, что в значительной степени уменьшит жесткость материала. Кроме того, обрамление макроцепи полиуретана полифторалкоксильными радикалами сообщит последней повышенную гидрофобность, что затруднит гидролитическое расщепление уретановых групп.

В качестве объекта для исследования нами был выбран лолитетраметиленгликольгексаметиленуретан, в макроцепи которого были введены различные количества 1,1,7-тригидроперфтор-*n*-гентил-(2,4-диизоцианатофенилового) эфира. В этих полиуретанах мольное содержание фторированного диизоцианата изменялось от 0 до 100% через каждые 10%.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. 1,1,7-Тригидроперфтор-*n*-гентил-(2,4-диизоцианатофениловый) эфир получали по известному методу [2], очищали фракционированием в вакууме, применяли продукт с т. пл. 61–62°, что соответствует литературным данным [2]. Гексаметилендиизоцианат-1,6 фракционировали в вакууме, применяли продукт с т. кип. 141–142° (21 мм). Бутандиол-1,4 обезвоживали и перегоняли в вакууме, применяли продукт с т. кип. 119–120° (10 мм); содержание воды 0,04%.

Синтез полиуретанов. В пробирку, снабженную мешалкой, помещали 0,003 моля бутандиола-1,4 и в атмосфере очищенного азота при перемешивании и температуре 80–90° в течение 0,5 часа прибавляли 0,003 моля диизоцианата (или смеси диизоцианатов), одновременно повышая температуру до 180°. При 180° расплав полиуретана перемешивали 20 мин. Полимеры переосаждали из диметилформамида и сушили в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость определяли при 30° в *m*-крезоле. Термоустойчивость (потерю веса при нагревании навески полиуретана при 240–245° в течение 3 час. при 1 мм) и гидролитическую устойчивость (кипячение навески полимера с двадцатикратным количеством 10%-ного водного едкого натра или 10%-ной водной серной кислоты в течение 6 час.) определяли весовым методом. Плотность полимеров определяли пикнометрическим методом при 20° в *n*-декане. Свойства полимеров приведены на графиках и в таблицах. Строение полиуретанов подтверждено данными элементарного анализа на азот и фтор и данными ИК-спектроскопии.

Таблица 1

Свойства смешанных полиуретанов

Свойства	Молекулярное содержание фторсодержащего диизоцианата в смеси диизоцианатов, %												
	0	2	5	10	20	30	40	50	60	70*	80	90	100
T. пл. (в капилляре), °C	174	167—172	165—171	162—170	150—158	135—145	125—135	112—120	75—85	72—80	70—95	70—85	116—130
[η], η_0/η_e	0,8	0,41	0,45	0,49	0,25	0,55	0,27	0,42	0,28	0,26	0,33	0,29	0,57
Потеря веса (%) при воздействии:													
10%-ного NaOH	9	6	4,3	2,5	1,5	0,9	0,4	0,3	0,5	0,2	0,2	0,1	0,2
10%-ной H ₂ SO ₄	3	2,5	1,5	1,3	0,9	0,52	0,56	0,46	0,38	0,39	0,35	0,32	0,1
при нагревании в вакууме	68	69	63	60	—	—	—	—	—	—	—	30	28
σ , кГ/см ²	—	—	—	—	—	—	—	—	259	254	317	154	420
ε , %	—	—	—	—	—	—	—	—	6,9	5,8	5,5	6,2	20

Обсуждение результатов

Все полиуретаны и смешанные полиуретаны, перечисленные в табл. 1, были синтезированы в стандартных условиях. Для определения этих условий была получена серия полиуретанов на основе 1,1,7-тригидроперфтор-*n*-гептил-(2,4-диизоцианатофенилового) эфира при различных температурах, скоростях прибавления диизоцианата и различном времени завершения реакции. Условия, при которых указанный полиуретан образуется с максимальной величиной характеристической вязкости, были выбраны как стандартные. В таблице приведены данные по температурам плавления, величине характеристической вязкости, термической и гидролитической стойкости полиуретанов, а также механические характеристики, полученные при исследовании пленок.

Величина характеристической вязкости полиуретана, полученного из 1,1,7-тригидроперфтор-*n*-гептил-(2,4-диизоцианатофенилового) эфира, измеренная в ацетоне при 20°, равна 0,575. Молекулярный вес этого полиуретана вычислен по измеренным коэффициентам поступательной диффузии и характеристической вязкости с помощью уравнения

$$A_0 = \frac{D \cdot \eta_0}{T} (M \cdot [\eta])^{1/3},$$

где A_0 — константа, равная $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$, D — коэффициент поступательной диффузии, η_0 — вязкость растворителя в паузах, T — температура, °К, M — молекулярный вес, $[\eta]$ — характеристическая вязкость. Несмотря на сравнительно малую величину характеристической вязкости, молекулярный вес этого полиуретана оказался равным 275 000. Ранее на примерах полиуретанов на основе трифторметилфенилендиизоцианатов и бутандиола-1,4 было показано [3], что при одинаковой величине характеристической вязкости фторсодержащие полиуретаны имеют значительно больший молекулярный вес, чем их нефторированные аналоги. Сме-

шанные полиуретаны, приведенные в табл. 1, обладают сравнительно невысокими величинами характеристической вязкости, однако их молекулярные веса вполне достаточны для получения из них пленок. Введение в цепь полиуретана асимметричных звеньев фторсодержащего дизоцианата в значительной степени нарушает регулярность упаковки макрочепей последнего и способствует повышению растворимости полимера в органических растворителях. Интересно отметить, что смешанные полиуретаны, в состав которых входит 50% и более фторсодержащего дизоцианата, хорошо растворяются даже в ацетоне. Гибкость пленок зависит от мольного содержания фторированного дизоцианата. Полиуретаны, содержащие 50% и более фторированного дизоцианата, способны образовывать гибкие пленки, тогда как полимеры, в состав которых входит более 50% нефтоторированного гексаметилендиизоцианата-1,6, образуют очень хрупкие пленки. Для смешанных полиуретанов величины σ и ε примерно одинаковы ($254\text{--}317 \text{ кГ/см}^2$ и $5,5\text{--}6,9\%$ соответственно), что несколько ниже, чем для полиуретанов, полученных на основе чистого 1,1,7-тригидроперфтор-*n*-гептил-(2,4-дизоцианатофенилового) эфира.

Температура плавления смешанных полиуретанов понижается с увеличением содержания в смеси дизоцианатов фторсодержащего мономера. В предыдущей работе [4] при изучении ИК-спектров полиуретанов, синтезированных из фенилендиизоцианатов, у которых полифтораллоксильный радикал находился в орто-положении к одной или обеим уретановым группам, было отмечено влияние стерических факторов, обусловленных наличием названных радикалов, на участие уретановых групп в образовании водородных связей. Чем большее количество дифторалленовых групп находится в полифтораллоксильном радикале, тем большее влияние оказывают стерические факторы, что в конечном итоге приводит к уменьшению количества уретановых групп, связанных водородными связями. В рассматриваемых смешанных полиуретанах присутствие фторсодержащего звена нарушает упорядоченность и звеньев полиуретана, построенных из гексаметилендиизоцианата и бутандиола, что приводит к дополнительному уменьшению температур плавления этих полимеров. Ниже этот вопрос будет рассмотрен более подробно.

На гидролитическую устойчивость смешанных полиуретанов присутствие фторированного дизоцианата оказывает заметное влияние. Как правило, нефтоторированные полиуретаны более устойчивы в кислой среде, чем в щелочной. Политетраметиленгликольгексаметиленуретан теряет в весе в кислой среде 3%, а в щелочной — 9%. Введение в состав полиуретанов 10% фторированных звеньев в 2–3 раза увеличивает их устойчивость к гидролизу. Улучшение гидролитической стабильности заметно уже для полиуретанов, содержащих всего 2% фторированного мономера. При дальнейшем увеличении количества фторсодержащего дизоцианата потеря веса полиуретанами в кислой или щелочной средах составляет доли процента. Индуктивное влияние полифтораллоксильного радикала на уретановые группы мало, так как он отделен от фенильного ядра метиленовой группой и атомом кислорода, плохо передающими такие влияния [5], и не может оказывать заметного эффекта на распределение электронных плотностей на атомах азота и углерода уретановых групп, что в конечном итоге повлияло бы на устойчивость последних в кислой (действие иона гидроксония) и щелочной (действие гидроксильного иона) средах. Вероятно, влияние полифтораллоксильного радикала в этих смешанных полиуретанах заключается в повышении гидрофобности полимерных цепей, что приводит к повышению гидролитической устойчивости этих полимеров. Подобное улучшение гидролитической устойчивости было обнаружено ранее [6] при исследовании полиуретанов, синтезированных из нефтоторированных дизоцианатов и дигликолевого эфира тетрафторгидрохинона. И в этих полимерах фторированное фенильное ядро и уретановые группы разделены в достаточной степени, чтобы

полностью исключить индуктивное влияние фторированного радикала на уретановые группы. Однако гидролитическая устойчивость этих полимеров значительно превосходит таковую для их нефторированных аналогов.

Введение в цепь полиуретана полифторалкоксильных радикалов уменьшает до некоторой степени потерю веса при нагревании этих полимеров в вакууме. Потеря веса, определенная в одинаковых условиях для политетраметиленгликольгексаметиленуретана и полимера на основе 1,1,7-тригидроперфтор-*n*-гептил-(2,4-диизоцианофенилового) эфира, составляет 68 и 28% соответственно. Для смешанных полиуретанов потеря веса зависит от содержания фторированного диизоцианата (рис. 1).

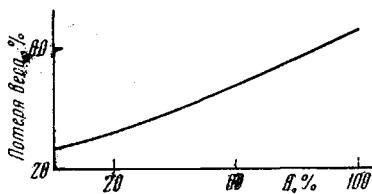


Рис. 1. Зависимость потери веса смешанных полиуретанов от состава при нагревании в вакууме. А — содержание гексаметилендиизоцианата-1,6

вированного политетраметиленгликольгексаметиленуретана, полиуретан из фторированного диизоцианата не способен кристаллизоваться. Таким образом, смешанные полиуретаны содержат 2 вида звеньев — способных и неспособных кристаллизоваться. Из термограмм, приведенных на рис. 2, видно, что с увеличением содержания фторированного диизоцианата в смешанном полиуретане интенсивность тепловых эффектов процессов плавления и кристаллизации уменьшается. Для смешанных полиуретанов, содержащих 50% и более фторированного диизоцианата, тепловые эффекты практически отсутствуют. По площадям пиков кристаллизации термограмм охлаждения были определены теплоты кристаллизации (табл. 2), а по ним — степени кристалличности смешанных полиуретанов.

Степень кристалличности определяли по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta H_0}{\Delta H_k} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где α — степень кристалличности в %, ΔH_0 — найденная экспериментально теплота плавления (кристаллизации), ΔH_k — теплота плавления кристаллической фазы полимера (полимера со 100% кристалличностью).

При расчетах было использовано значение $\Delta H_k = 30 \text{ кал/г}$, приведенное для политетраметиленгликольгексаметиленуретана в работе [9]. Характер зависимости степени кристалличности от состава смешанных полиуретанов представлен на рис. 3, откуда видно, что эта зависимость

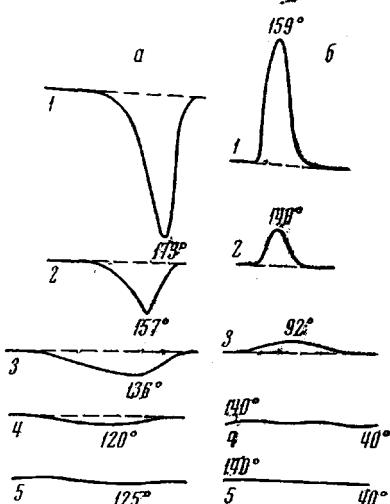


Рис. 2. Дифференциальные криевые термограммы нагревания (а) и охлаждения (б) смешанных полиуретанов с различным содержанием гексаметилендиизоцианата-1,6: 1 — 100, 2 — 80, 3 — 60, 4 — 40, 5 — 0%

не является линейной. Резкое уменьшение кристалличности (в 3 раза) наблюдается для смешанного полиуретана, в состав которого входит 20% фторсодержащего диизоцианата. При введении в смешанный полиуретан 50% фторированного диизоцианата кристаллическая фаза исчезает полностью. Как видно из рис. 2 и табл. 2, понижение тепловых эффектов кристаллизации и плавления, связанных с уменьшением кристалличности, сопровождается симбатным изменением температур протекания этих процессов (рис. 4).

На рис. 5 приведена зависимость плотности смешанных полиуретанов от их состава. С увеличением количества фторсодержащего диизоцианата плотность смешанных полиуретанов возрастает (от 1,19 до 1,64 г/см³).

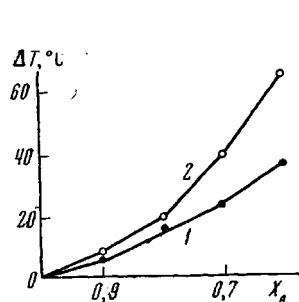


Рис. 3

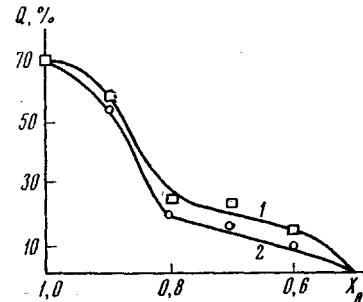


Рис. 4

Рис. 3. Влияние содержания кристаллизующихся звеньев X_A на понижение температуры плавления (1) и кристаллизации (2) смешанных полиуретанов

Рис. 4. Влияние содержания кристаллизующихся звеньев X_A на степень кристалличности смешанных полиуретанов в пересчете на смешанный полимер (1) и в пересчете на долю кристаллизующегося полимера (2)

Однако это изменение плотности носит линейный характер только для полиуретанов, в состав которых входит 50% и более фторированного диизоцианата. В области этих составов полимеры аморфны (рис. 4). Отсутствие кристаллической фазы в данной области способствует сохранению линейной зависимости состав — плотность. В начальной области составов при количествах фторированного диизоцианата менее 50% имеют место два конкурирующих процесса, предопределяющих величину плотности

Таблица 2
Температурные и тепловые характеристики плавления и кристаллизации смешанных полиуретанов

X_A	T _{пл} , °C		ΔH_m , кал/моль	T _{кр} , °C экспериментальная	T _{пл} — T _{кр}	$Q_{кр}^*$, кал/г	$Q_{кр}^{**}$, кал/г
	эксперимен- тальная	рассчи- танная					
1,0	173	—	7000 ***	159	14	—	21
0,9	168	167	8300	152	16	15,8	17,5
0,8	157	161	5500	140	17	5,8	7,2
0,7	150	154	5900	118	32	5,0	7,1
0,6	136	145	5000	92	46	2,5	4,1

* В пересчете на 1 г смешанного полиуретана.

** В пересчете на 1 г кристаллизующихся звеньев полимера.

*** По данным работы [9].

смешанных полиуретанов. С одной стороны, небольшие количества фторированного диизоцианата способствуют повышению плотности полимера благодаря внесению атомов фтора, а с другой стороны, нарушая кристаллическую фазу полигидроксаметиленуретана, содействуют уменьшению плотности полимера.

Для сополимеров со статистическим распределением кристаллизующихся и некристаллизующихся звеньев может быть применено уравнение Флори [10].

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}'} = \frac{R}{\Delta H_m} \ln X_A, \quad (2)$$

где $T_{\text{пл}}'$ — температура плавления кристаллизующегося полимера, $^{\circ}\text{К}$, $T_{\text{пл}}$ — температура плавления сополимера, $^{\circ}\text{К}$, ΔH_m — энтальпия плавления на мономерное (повторяющееся) звено, X_A — мольная доля кристаллизующихся звеньев. В табл. 2 приведены экспериментально определенные температуры плавления и рассчитанные по уравнению (2). При расчетах использовано приведенное в литературе [9] значение $\Delta H_m =$

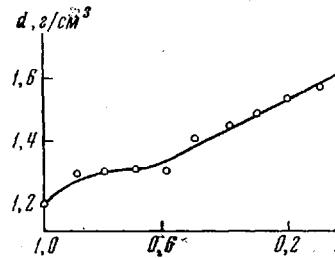


Рис. 5. Влияние содержания кристаллизующихся звеньев X_A на плотность смешанных полиуретанов

= 7000 кал/моль. В таблице приведены также значения ΔH_m , вычисленные по экспериментально найденным температурам плавления смешанных полиуретанов. При сопоставлении экспериментально полученных значений температур плавления смешанных полиуретанов с рассчитанными видно, что только для полимера с $X_A = 0,9$ эти величины совпадают, тогда как для полимеров других составов экспериментально найденные значения температур плавления ниже вычисленных. Особенно большое расхождение наблюдается для полиуретана с $X_A = 0,6$. Такое аномальное явление следует объяснить присутствием больших боковых полифторалкоксильных радикалов, играющих роль пластификатора и усиливающих общую нерегулярность макроцепи полиуретана.

Выводы

Синтезированы смешанные полиуретаны из гексаметилендиизоцианата-1,6 и 1,1,7-тригидроперфтор-*n*-гептил-(2,4-диизоцианатофенилового) эфира и бутандиола-1,4 и исследовано влияние состава этих полимеров на изменение некоторых физико-химических свойств. Показано, что введение в цепь полиуретана мономера с длинным полифторалкоксильным радикалом приводит к значительному улучшению свойств полимера. Присутствие этого радикала увеличивает растворимость полиуретанов, повышает способность к пленкообразованию, увеличивает их термическую и гидролитическую устойчивость и плотность. Методом дифференциально-термического анализа исследованы температуры плавления и кристаллизации смешанных полиуретанов и показано, что полимеры, в состав которых входит более 50% фторсодержащего мономера, не способны к кристаллизации.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
26 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, Высокомолек. соед., Б11, 246, 1969.
- Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, Ж. общей химии, 39, 299, 1969.
- Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., Б11, 67, 1969.
- А. В. Язловицкий, Б. Ф. Маличенко, Высокомолек. соед., А13, № 3, 1971.

5. П. П. Шорыгин, Б. В. Лопатин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 4374.
 6. Б. Ф. Маличенко, Н. А. Комарова, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., Б11, 566, 1969.
 7. Б. Ки, в кн. Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 286.
 8. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Укр. химич. ж., 34, 158, 1968.
 9. C. S. Marvel, J. H. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1674, 1950.
 10. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
-

**MIXED POLYURETHANES MADE FROM
HEXAMETHYLENEDIISOCYANATE-1,6,1,1,7-TRIHYDROPERFLUORO-n-
HEPTYL- (2,4-DIISOCYANATOPHENYL)ETHER AND BUTANEDIOL-1,4**

**B. F. Malichenko, A. V. Yazlovitsky, Yu. Yu. Kercha,
Yu. S. Lipatov. R. L. Sevchenko**

Summary

Mixed linear polyurethanes from hexamethylenediisocyanate-1,6,1,1,7-trihydroperfluoro-n-heptyl-(2,4-diisocyanatophenyl) ether and butanediol-1,4 were made and the influence of the composition of these polymers on their physical and mechanical properties was studied. The introduction of polyfluoralkoxyl radicals into the chain of a polyurethane results in the raising of their thermostability and hydrostability, raises their solubility and density and also results in the making of better films from the polyurethane. By DTA the ability to crystallize of the mixed polyurethanes was studied and it was suggested that there is an almost randomly alternating comonomer composition in the chain.
