

УДК 678.01:53:678.664

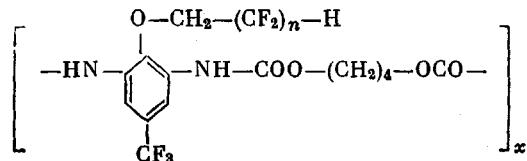
О ВЛИЯНИИ АТОМОВ ФТОРА НА СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

А. В. Язловицкий, Б. Ф. Маличенко

Ранее, при исследовании линейных алифатических фторсодержащих полиуретанов было показано, что более высокими температурами плавления обладают те полиуретаны, у которых атомы фтора введены в дизоцианатное звено [1–3]. У этого же типа полиуретанов наблюдается и повышение термостабильности по сравнению с их нефтормированными аналогами [4]. Наличие атомов фтора в звене диола в значительной степени увеличивает его кислотные свойства и облегчает термораспад уретановой группы, как это имеет место для полиуретанов, синтезированных из дифенолов. На примерах полиуретанов, полученных из тетрафтор-*m*-фенилендиизоцианата [5] или трифторметилфенилендиизоцианата [6], т. е. в тех случаях, когда атомы фтора были введены в дизоцианатное звено, также отмечено заметное повышение термостабильности полимеров по сравнению с их нефтормированными аналогами. Однако замена трифторметильной группы фенилендиизоцианата на больший по объему перфтор-*n*-пропильный радикал приводит к обратному эффекту. В этом случае термостабильность полимера уменьшается и становится сопоставимой с таковой для полиуретанов из нефтормированного 2,4-толуилендиизоцианата [7]. Недавно нами были описаны полиуретаны, синтезированные из фенилендиизоцианатов, фенильные ядра которых содержали различной длины полифторалкоксильные радикалы [8]. При этом было показано, что устойчивость к нагреванию этих полимеров увеличивается с ростом длины полифторалкоксильного радикала. Присутствие в молекуле дизоцианата полифторалкоксильной группы в значительной степени затрудняло гидролитическое расщепление этих полимеров и повышало их морозостойкость [9].

Представляло интерес синтезировать полиуретаны из таких фенилендиизоцианатов, которые содержали бы обе группировки — трифторметильную и полифторалкоксильную группы,— каждая из которых повышает термическую устойчивость полиуретанов.

В качестве объекта для исследования были выбраны α,ω -тригидроперфтор-*n*-алкил-(4-трифторметил-2,6-дизоцианатофениловые)эфиры. Из названных дизоцианатов и бутандиола-1,4 были синтезированы линейные полиуретаны общей формулы



где $n = 2$ (ПУ-1); 4 (ПУ-2); 6 (ПУ-3) и 8 (ПУ-4). Для сравнения физико-химических свойств в аналогичных условиях из бутандиола-1,4 и *n*-амил-(4-трифторметил-2,6-диизоцианатофенилового) эфира был получен полиуретан (ПУ-5).

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Исходные фторсодержащие диизоцианаты были получены по методу, описанному в литературе [10, 11]. Диизоцианаты очищали фракционированием в вакууме, применяя мономеры со следующими показателями: 1,1,3-тригидроперфтор-*n*-пропил(4-трифторметил-2,6-диизоцианатофениловый) эфир, т. кип. 114–115° (1 мм); 1,1,5-тригидроперфтор-*n*-пентил(4-трифторметил-2,6-диизоцианатофениловый)эфир, т. кип. 126–127° (1 мм); 1,1,7-тригидроперфтор-*n*-гептил-

Таблица 1

Свойства фторсодержащих полиуретанов

| Полиуретан | Метод синтеза * | Время реакции, мин. | Выход, % | T. пл. **, °C | [η], д.н./с | M·10 ⁻³ |
|------------|-----------------|---------------------|----------|---------------|-------------|--------------------|
| ПУ-1 | 1 | 90 | 95 | 80–90 | 0,098 | 6,7 |
| | 1 | 180 | 96 | 80–90 | 0,100 | 7,2 |
| | 1 | 270 | 96 | 80–90 | 0,098 | — |
| | 2 | 20 | 93 | 90–110 | 0,233 | 17,8 |
| | 2 | 40 | 95 | 95–115 | 0,282 | 24,0 |
| | 2 | 60 | 91 | 90–110 | 0,240 | 18,6 |
| ПУ-2 | 1 | 30 | 93 | 83–95 | 0,130 | — |
| | 1 | 90 | 96 | 83–95 | 0,133 | 15,0 |
| | 1 | 180 | 92 | 83–95 | 0,112 | 11,2 |
| | 1 | 270 | 95 | 83–95 | 0,105 | 10,7 |
| | 2 | 10 | 95 | 105–115 | 0,315 | 47,0 |
| | 2 | 20 | 95 | 105–120 | 0,350 | 60,0 |
| ПУ-3 | 1 | 30 | 96 | 85–100 | 0,135 | 16,0 |
| | 1 | 90 | 95 | 85–100 | 0,165 | 21,5 |
| | 1 | 180 | 96 | 85–100 | 0,142 | 18,0 |
| | 2 | 10 | 93 | 95–115 | 0,300 | 53,0 |
| | 2 | 20 | 92 | 95–115 | 0,334 | 66,0 |
| | 2 | 40 | 95 | 95–115 | 0,295 | — |
| ПУ-4 | 1 | 90 | 95 | 70–80 | 0,066 | 6,0 |
| | 1 | 180 | 95 | 70–80 | 0,067 | 6,8 |
| | 1 | 270 | 96 | 70–80 | 0,066 | — |
| | 2 | 10 | 93 | 75–90 | 0,120 | 16,5 |
| | 2 | 20 | 94 | 85–100 | 0,170 | 28,0 |
| | 2 | 30 | 91 | 85–105 | 0,200 | 42,5 |
| | 2 | 40 | 95 | 85–100 | 0,190 | — |

* 1 – в растворе; 2 – в блоке.

** В капилляре. Строение всех синтезированных полиуретанов подтверждено данными элементарного анализа на азот и фтор и данными ИК-спектроскопии.

(4-трифторметил-2,6-диизоцианатофениловый)эфир, т. кип. 146–147° (1 мм); 1,1,9-тригидроперфтор-*n*-нонил-(4-трифторметил-2,6-диизоцианатофениловый)эфир, т. кип. 159–161° (1мм); *n*-амил(4-трифторметил-2,6-диизоцианатофениловый)эфир, т. кип. 129–131° (1 мм), что соответствует литературным данным [10, 11]. Бутандиол-1,4 обезвоживали и фракционировали в вакууме; применяли продукт с т. кип. 119–120° (10 мм); содержание воды 0,04%. Тетраметиленсульфон перегоняли в вакууме, т. кип. 455° (18 мм).

Синтез полиуретанов в растворе. В защищенный от доступа влаги реактор с мешалкой и термометром помещали раствор 0,003 моля диизоцианата в 2 мл тетраметиленсульфона и при 140° в один прием прибавляли раствор 0,003 моля бутандиола-1,4 в 2 мл тетраметиленсульфона. Процесс проводили в течение времени, указанного в табл. 1. Полимер осаждали водой и сушили в вакууме до постоянного веса.

Получение полиуретанов в блоке. В защищенную от доступа влаги пробирку с мешалкой помещали 0,003 моля бутандиола-1,4 и в атмосфере очищенного азота при перемешивании и температуре 80—90° начинали прибавлять 0,003 моля дизоцианата в течение 0,5 часа, одновременно повышая температуру до 180°. При этой температуре процесс проводили в течение времени, указанного в табл. 1. Полимеры переосаждали из диметилформамида и сушили в вакууме до постоянного веса.

Характеристическую вязкость полиуретанов определяли при 20° в ацетоне. Устойчивость к нагреванию (нагревание навески полиуретана при 250° в течение 3 час. при 1 мк) и гидролитическую устойчивость (кипячение навески полиуретана с 10-кратным избытком 10%-ной серной кислоты или 10%-ного едкого натра в течение 6 час.) определяли весовым методом. Пленки из синтезированных полиуретанов получали при испарении растворов полимеров в ацетоне и сушили до постоянного веса. Свойства полиуретанов приведены в табл. 1 и 2 и на рисунках.

Обсуждение результатов

В предыдущем сообщении [8] при синтезе полиуретанов на основе α,ω -тригидроперфтор- n -алкил-(2,4-диизоцианатофениловых) эфиров (2,4-ПФДЦ) было показано, что полиуретаны с максимальной величиной молекулярного веса образуются при проведении реакции в блоке. Использование метода межфазной поликонденсации с применением соответствующих диаминов и бис-(хлорформиатов) диолов не привело к получению высокомолекулярных продуктов из-за очень малой растворимости фторсодержащих циаминов. При проведении реакции между диолом и диизоцианатом в среде тетраметиленсульфона были получены полиуретаны с молекулярными весами, меньшими, чем в случае полимеров, полученных в блоке. С другой стороны, при исследовании методов синтеза полиуретанов, фенильные ядра которых содержат трифторметильную группу, лучшим оказался метод получения полиуретанов в растворе тетраметиленсульфона [6]. В настоящей работе использованы

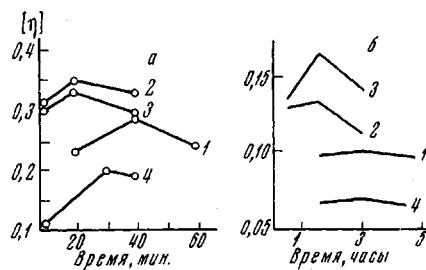


Рис. 1. Зависимость величины $[\eta]$ от времени реакции для полиуретанов, синтезированных в блоке при 180° (а) и в растворе тетраметиленсульфона при 140° (б):
1 — ПУ-1, 2 — ПУ-2, 3 — ПУ-3 и 4 — ПУ-4

диизоцианаты (2,6-ПФДЦ), содержащие одновременно трифторметильную группу и полифтораллоксильный радикал. Поэтому были исследованы оба метода синтеза полиуретанов — в блоке и растворе тетраметиленсульфона. Зависимость величины характеристической вязкости от времени нагревания при проведении реакции в блоке и в растворе показаны на рис. 1. При проведении реакции между диолом и диизоцианатом в растворе максимальный молекулярный вес полиуретанов достигается в течение 1,5 часа, после чего он уменьшается. Исключение составляет ПУ-1, содержащий самый короткий полифтораллоксильный радикал. Для достижения максимальной величины молекулярного веса раствор необходимо нагревать в течение 3 час. Намного быстрее протекает реакция между диизоцианатом и диолом в отсутствие растворителя. Максимальная величина вязкости наблюдается через 20—30 мин. нагревания смеси мономеров при 180°. И в этом случае высокомолекулярный полимер ПУ-1 образуется с несколько меньшей скоростью, чем все остальные полиуретаны. Интересно отметить, что такую же зависимость мы наблюдали при изучении методов синтеза полиуретанов на основе 2,4-ПФДЦ [8]. Можно предположить, что пространственная конфигурация полифтораллоксильных радикалов зависит от числа дифторметиленовых звеньев, и в силу этого сравнительно небольшой радикал с двумя дифторметиленовыми группами в большей степени экранирует изоцианатные группы, затрудняя взаимодействие последних с диолом.

Замена метильной группы толуилендиизоцианата на трифторметильную приводит к незначительному снижению температуры плавления полиуретанов [6]. В ряду полимеров на основе 2,6-ПФДЦ уменьшение температур плавления по сравнению с этими величинами для полимеров из 2,4-ПФДЦ более заметно. Можно было предположить, что полифторалкоксильный радикал, находящийся у 2,6-ПФДЦ в орто-положении к обеим уретановым группам, будет создавать одновременно для каждой из этих групп пространственные препятствия, затрудняющие реализацию дополнительных межмолекулярных взаимодействий с участием этих групп.

Таблица 2

Устойчивость к гидролизу и прочностные характеристики полиуретанов

| Полиуретан | Потеря веса (%) при воздействии | | Прочностные характеристики пленок | | | |
|------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|------|-----------------------|------|
| | 10%-ного NaOH | 10%-ной H ₂ SO ₄ | при 20° | | при -60° | |
| | | | σ, кГ/см ² | ε, % | σ, кГ/см ² | ε, % |
| ПУ-1 | 0,9 | 0,7 | — | — | — | — |
| ПУ-2 | 0,1 | 0,5 | 640 | 44,4 | 980 | 12,5 |
| ПУ-3 | 0,4 | 0,5 | 470 | 40,2 | 522 | 12,5 |
| ПУ-4 | 0,1 | 0,1 | 228 | 70 | 530 | 23,1 |

Действительно, уменьшение количества водородных связей за счет экрализации уретановых групп полифторалкоксильным радикалом должно привести к уменьшению температур плавления этих полимеров. Для подтверждения этого предположения были исследованы ИК-спектры полиуретанов из 2,4-ПФДЦ и 2,6-ПФДЦ. ИК-спектры этих полимеров в области валентных колебаний N—H-связи приведены на рис. 2. Для веществ в твердом состоянии NH-группы обычно образуют межмолекулярные водородные связи с группами CO. По мере увеличения количества дифторметиленовых групп в полифторалкоксильном радикале на ИК-спектрах модельных диметилуретанов из 2,4- или 2,6-ПФДЦ [11] наблюдается закономерное увеличение интенсивности «свободных» групп N—H. У полиуретанов из этих диизоцианатов наблюдается такая же закономерность. Для полиуретанов на основе 2,4-ПФДЦ полоса поглощения «водородно-связанных» N—H-групп имеет максимум при 3350—3340 см⁻¹, а свободные N—H-группы имеют максимум ~3450 см⁻¹. В ИК-спектрах полиуретанов из 2,6-ПФДЦ наблюдается дальнейшее уменьшение количества NH-групп, связанных водородной связью. Однако положение максимумов при этом сохраняется (~3340 см⁻¹ для водородносвязанных NH-групп и ~3445 см⁻¹ для свободных). Интересно отметить, что в ИК-спектрах (в работе не приведены) полиуретанов на основе толуилендиизоцианата, трифторметилфенилендиизоцианата или перфтор-n-пропилфенилендиизоцианата NH-группы, не связанных водородными связями, не обнаружено.

На рис. 3 приведены кривые, характеризующие зависимость плотности полиуретанов (определенной пикнometрическим методом в n-декане при 20°) от величины полифторалкоксильного радикала. Для сравнения приведены плотности полиуретанов с нефтотированым n-пентильным радикалом. Введение атомов фтора резко повышает плотность полимеров. В случае полиуретанов на основе 2,4-ПФДЦ эта зависимость носит линейный характер (по крайней мере в интервале от двух до весьма дифторметиленовых групп в полифторалкоксильном радикале). Для полимеров, синтезированных из 2,6-ПФДЦ, линейная зависимость этих величин нарушается, начиная с ПУ-3.

Устойчивость к гидролизу у всех синтезированных фторсодержащих полиуретанов как в кислой, так и в щелочной средах, очень высока. Потеря веса полимерами после 6 час. кипчения с водными растворами кислот или щелочей составляет доли процента. Вероятно, что полифторалкоксильные радикалы, располагаясь вдоль макромолекулы полимера, придают последней повышенную гидрофобность, что и препятствует течению процессов гидролиза.

На рис. 4 показана зависимость величины потери веса полиуретанов от длины полифторалкоксильного радикала при нагревании их в вакууме. Как

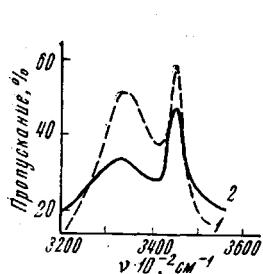


Рис. 2

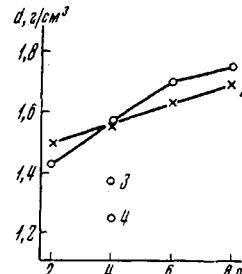


Рис. 3

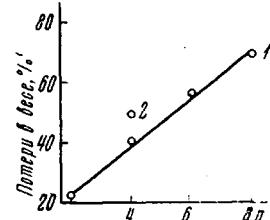


Рис. 4

Рис. 2. ИК-спектры полиуретанов в области валентных колебаний NH-групп:

1 — полиуретан из 2,4-ПФДЦ и 2 — полиуретан из 2,6-ПФДЦ.

Рис. 3. Зависимость плотности полиуретанов от числа дифторометиленовых групп в полифторалкоксильном радикале:

1 — полиуретаны из 2,6-ПФДЦ, 2 — полиуретаны из 2,4-ПФДЦ, 3 — нефторированный аналог полипропиленанала из 2,4-ПФДЦ и 4 — ПУ-5

Рис. 4. Зависимость величины потери веса от числа дифторометиленовых групп в полифторалкоксильном радикале для полиуретанов из 2,6-ПФДЦ (1) и ПУ-5 (2) при нагревании их в вакууме

видно из рис. 4, эта зависимость носит линейный характер, причем с увеличением числа дифторометиленовых групп в полифторалкоксильном радикале потеря веса этих полиуретанов возрастает. При исследовании потери веса при нагревании для полиуретанов, полученных на основе 2,4-ПФДЦ [8], было установлено, что термическая устойчивость этих полимеров увеличивалась с ростом числа дифторометиленовых групп полифторалкоксильного радикала и значительно превосходила термоустойчивость их нефторированного аналога. Термоустойчивость полиуретанов из 2,6-ПФДЦ зависит от длины полифторалкоксильного радикала таким образом, что для ПУ-1 и ПУ-2 она выше, а для ПУ-3 и ПУ-4 ниже таковой для их нефторированного аналога ПУ-5 и сопоставима с термоустойчивостью полиуретанов, синтезированных на основе 2,6-толуилендициозианата [7]. И у полиуретанов из 2,6-ПФДЦ, и у полиуретанов из 2,6-ТДИ обе уретановые группы находятся в *ортого*-положении к другому заместителю (полифторалкоксильному радикалу или метильной группе), создающему значительные пространственные затруднения, что облегчает термораспад уретановых групп. Таким образом, на термоустойчивость рассматриваемых полиуретанов заметное влияние оказывают стерические факторы. Чем больший радикал находится в *ортого*-положениях к уретановым группам, тем большую роль играют стерические препятствия. Они проявляются и в ИК-спектрах (рис. 2) и сказываются на термоустойчивости этих полимеров. В полиуретанах ПУ-1 и ПУ-2, содержащих в полифторалкоксильном радикале две и четыре дифторометиленовые группы соответственно, преобладающее влияние на термоустойчивость уретановых групп оказывает упрочняющее их влияние полифторалкоксильных и трифторметильных радикалов. В полиуретанах ПУ-3 и ПУ-4 решающая роль уже принадлежит стерическим факторам.

Присутствие атомов фтора и пониженное количество водородных связей в цепи полиуретанов способствуют повышению растворимости последних в органических растворителях. Это позволило получить пленки из растворов полиуретанов в ацетоне. И на свойства пленок существенное влияние оказывает величина полифторалкоксильного радикала. Полиуретан ПУ-1 с наименьшим полифторалкоксильным радикалом образует очень хрупкие пленки. Для полиуретанов ПУ-2 — ПУ-4 прочность пленок на

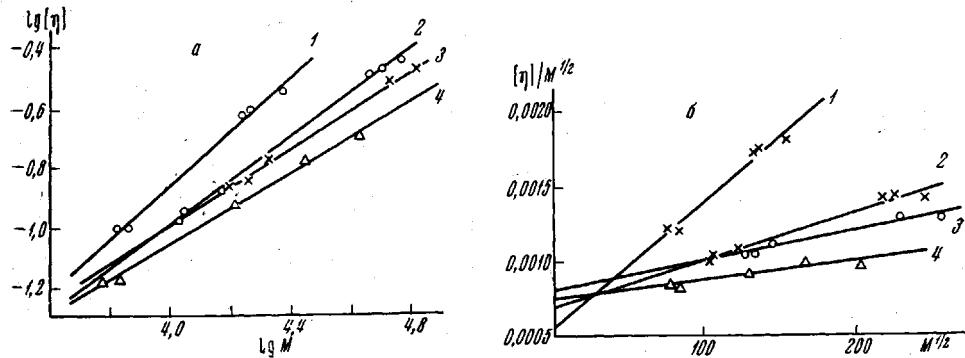


Рис. 5. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ (а) и $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (б) для ПУ-1 (1), ПУ-2 (2), ПУ-3 (3) и ПУ-4 (4).

разрыв уменьшается с ростом длины полифторалкоксильного радикала. Такая же зависимость была установлена при исследовании полиуретанов, полученных из 2,4-ПФДЦ [8].

Пленки полиуретанов ПУ-2 — ПУ-4 обладают хорошей морозостойкостью. Пленки становятся хрупкими при -60 — -80° , тогда как пленки из полиуретанов на основе 2,4-ПФДЦ становятся хрупкими при гораздо более низких температурах ($\sim -110^\circ$). По-видимому, уменьшение морозостойкости связано с присутствием трифторметильной группы, способной увеличивать межцепное взаимодействие, что, в конечном итоге, приводит к повышению потенциального барьера вращения в цепях полиуретанов этого типа. Ниже будет приведено косвенное доказательство этого предположения.

Молекулярные веса фторсодержащих полиуретанов определяли по измеренным коэффициентам поступательной диффузии и характеристической вязкости с помощью уравнения

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

где A_0 — константа, равная $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$, D — коэффициент поступательной диффузии, η_0 — вязкость растворителя в пузырях, T — температура, $^{\circ}\text{К}$, M — молекулярный вес, $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

Измерения D и $[\eta]$ для фторированных полиуретанов выполнены в ацетоне при 20° .

На рис. 5 приведены зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для исследованных образцов полиуретанов. Из прямых зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M$ были рассчитаны коэффициенты уравнения типа Марка — Куна — Хаувинка, связывающего зависимость $[\eta]$ от M . Полученные уравнения имеют вид

$$[\eta] = 0,37 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.89} \quad (\text{для ПУ-1}) \quad (2);$$

$$[\eta] = 1,22 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.73} \quad (\text{для ПУ-2}) \quad (3)$$

$$[\eta] = 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.65} \quad (\text{для ПУ-3}) \quad (4); \quad [\eta] = 3,50 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.6} \quad (\text{для ПУ-4}) \quad (5)$$

Интересно было выяснить, какое влияние на равновесную гибкость полимерных цепей этих полиуретанов будет оказывать увеличение количества дифторметиленовых групп в полифторалкоксильном заместителе.

Обычно гибкость полимерных цепей характеризуется величиной $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, где $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — статистические размеры невозмущенных цепей в идеальном растворителе. Величина $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ может быть найдена с помощью известного уравнения Флори

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M}, \quad (6)$$

если измерения $[\eta]$ выполнены в θ -растворителе. Как видно из уравнений (2) — (5), ацетон является хорошим растворителем для данных полиуретанов ($\alpha > 0,5$). В таких случаях для определения $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ используют графический метод, предложенный Штокмайером и Фиксманом [12], которые показали, что уравнение Флори (6) легко преобразуется в уравнение

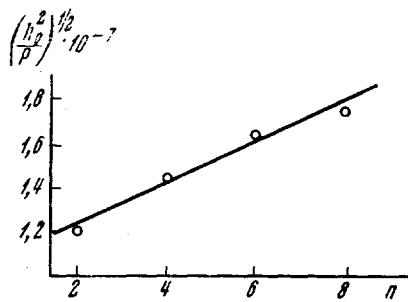
$$[\eta] = \Phi \cdot (\bar{h}_0^2/M)^{3/2} \cdot \sqrt{M} + 0,51 \Phi BM. \quad (7)$$

$$B = \bar{v}^2 \cdot (1 - 2\chi_1) / V_1 N_A,$$

где \bar{v} — парциальный удельный объем полимера в растворе, V_1 — молярный объем растворителя, χ_1 — термодинамический параметр взаимодействия полимер — растворитель. Соотношение (7) позволяет определить $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ и B по начальной ординате и наклону графиков зависимости $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ (рис. 5, б).

Рис. 6. Зависимость степени заторможенности внутреннего вращения звеньев макроцепи полиуретанов на основе 2,6-ПФДЦ от числа дифторметиленовых групп в полифторалкоксильном радикале

Для сравнения гибкостей полимерных цепей этих полиуретанов удобнее сравнивать не величины $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, а $(\bar{h}_0^2/P)^{1/2}$, где P — степень полимеризации, так как вес мономерного звена каждой серии полиуретанов отличается на 100 единиц. Если принять $\Phi = 2,87 \cdot 10^{21}$, то величины $(\bar{h}_0^2/P)^{1/2}$ будут равны $1,21 \cdot 10^{-7}$; $1,44 \cdot 10^{-7}$; $1,65 \cdot 10^{-7}$ и $1,74 \cdot 10^{-7}$ для ПУ-1, ПУ-2, ПУ-3 и ПУ-4 соответственно. Эти данные свидетельствуют об увеличении жесткости полимерных цепей с ростом числа дифторметиленовых групп в полифторалкоксильном заместителе. Макроцепи полиуретанов из 2,6-ПФДЦ обладают большей жесткостью, чем макроцепи полиуретанов, синтезированных из 2,4-ПФДЦ. Эти полиуретаны отличаются между собой только наличием трифторметильной группы в 2,6-ПФДЦ. Именно эта трифторметильная группа повышает жесткость цепей полиуретанов из 2,6-ПФДЦ. Аналогичное явление отмечалось ранее при исследовании и соопаслении этих величин для полиуретанов, полученных из фторированного и нефторированного толуилендиизоцианата [6]. Возможно, что между этим явлением и морозостойкостью полиуретанов существует определенная связь. Полиуретаны на основе 2,6-ПФДЦ имеют на 10—20% более жесткие макроцепи и в то же время их морозостойкость на 15—30% меньше, чем эти же показатели для полиуретанов из 2,4-ПФДЦ.



Выводы

- Проведено сравнительное исследование физико-химических свойств полиуретанов, синтезированных из α,ω -тригидроперфтор- n -алкил-(4-трифторметил-2,6-диизоцианатофениловых) и α,ω -тригидроперфтор- n -алкил-(2,4-диизоцианатофениловых) эфиров и бутандиола-1,4.

2. Обнаружено наличие в использованных полимерах значительных пространственных препятствий, вызванных стерической близостью уретановых групп и полифторалкоксильного радикала, и исследовано их влияние на термоустойчивость уретановых групп. Наличие фторированного заместителя приводит к повышению гидролитической устойчивости полиуретанов, повышению их плотности, растворимости и способности к пленкообразованию. Введение в полиуретаны этого типа фторированных радикалов, связанных с фенильным ядром не через атом кислорода, а непосредственно, ухудшает морозостойкость и уменьшает температуры плавления полиуретанов.

3. Для синтезированных полиуретанов установлены соотношения, связывающие зависимость характеристической вязкости и молекулярного веса, и показано, что фторированные радикалы увеличивают жесткость макроцепей полиуретанов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А9, 2482, 1967.
2. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., А11, 377, 1969.
3. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., А11, 1513, 1969.
4. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Высокомолек. соед., Б10, 395, 1968.
5. Б. Ф. Маличенко, В. В. Пенчук, Высокомолек. соед., Б11, 37, 1969.
6. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., Б11, 67, 1969.
7. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, А. С. Шевляков, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А9, 2630, 1967.
8. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., А12, 1700, 1970.
9. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, Высокомолек. соед., Б11, 246, 1969.
10. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, Ж. общ. химии, 39, 299, 2323, 1969.
11. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, В. Ф. Куллик, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», стр. 56.
12. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.

THE INFLUENCE OF FLUORINE ON THE PROPERTIES OF LINEAR POLYURETHANES

A. V. Yazlovitsky, B. F. Malichenko

Summary

The physical and chemical properties of linear polyurethanes prepared from 1,4-butanediol and α,α,ω -trihydroperfluoro- n -alkyl-(4-trifluoromethyl-2,6-diisocyanatophenyl) and α,α,ω -trihydroperfluoro- n -alkyl-(2,4-diisocyanatophenyl) ethers were compared. It was shown that a lot of space hinderence is present in these polyurethanes and their influence on the thermostability of urethane groups was studied. Fluorine substitutes raise the resistance of polyurethanes to hydrolysis, increase their density, solubility, and ability to form films. The substitution of fluorine radicals directly into the phenyl ring of the polyurethanes lowers their resistance to frost and lowers their melting temperature. Dependencies of the characteristic viscosity on the molecular weight of fluorine containing polyurethanes were studied, and it was shown that fluorinated radicals increase the rigidity of polyurethane chains.
