

УДК 541.64:542.952/954

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Х. А. Добина, С. А. Камышева, Г. Е. Новикова,  
И. М. Долгопольский, А. И. Марей, Т. П. Сараева,  
М. И. Синайская*

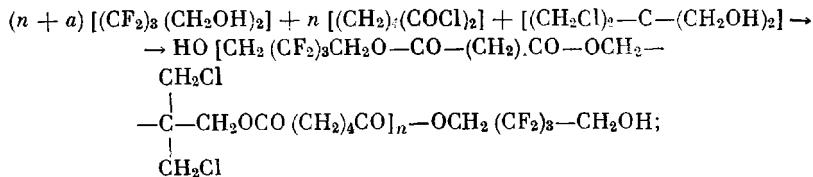
Ранее было сообщено о синтезе различных линейных фторированных полимеров как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных на основе фторированных гликолей и дихлорангидридов дикарбоновых кислот [1].

Обладая рядом ценных свойств — бензо- и маслостойкостью, достаточно низкой температурой стеклования ( $T_c = -60 \text{--} -65^\circ$ ) и удовлетворительными физико-механическими и технологическими свойствами, они имеют и весьма существенный недостаток — способность к кристаллизации. Процесс кристаллизации полимеров, развивающийся в процессе хранения образцов даже при нормальных температурах, вызывает понижение их эластических свойств и существенно ограничивает применение этих полимеров.

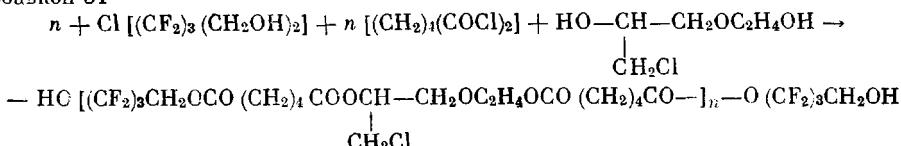
Поэтому проблема подавления кристаллизации фторированных полимеров является весьма актуальной. Известно, что введение определенного числа разветвлений в макромолекулу регулярно построенного кристаллизующегося фторированного полимера существенно затрудняет кристаллизацию [2], а в некоторых случаях, например в сильно разветвленных полиуретанах, кристаллизация исключается полностью.

В связи с этим были синтезированы фторированные сополимеры на основе гексафторпентандиола-1,5, дихлорангидрида адипиновой кислоты и дихлоргидрина пентаэритрита (ДХП) или 1-хлор-3-(2-оксиэтокси)пропанола-2 (ЭГ) и исследовано влияние добавок ЭГ и ДХП на кристаллизуемость полимеров. Синтез сополимеров осуществляли методом поликонденсации гексафторпентандиола-1,5 (ФАГ) с дихлорангидридом адипиновой кислоты (ХАК) при мольном соотношении ФАГ : ХАК = 1,2 : 1,0; третий компонент вводили взамен части ФАГ при сохранении соотношения (ФАГ + третий компонент) : ХАК = 1,2 : 1,0.

В общем виде реакция получения полимеров с добавкой ДХП может быть представлена следующей схемой:



с добавкой ЭГ



**Состав и характеристика фторсодержащих полиэфиров**

Содержание добавок в исходной смеси, %	Вязкость при 25°, пузы	Мол. вес	ОН, %	Найдено, %		$T_c, ^\circ\text{C}$
				Cl	F	

**С добавкой ДХП**

0	70	2111	1,61	Следы	35,7	-70
1	73	1819	1,87	1,15	35,9	-68,5
3	78	1719	1,98	1,59	34,55	-65
5	80	1620	2,10	1,73	33,3	-60
7	89	1620	2,10	2,45	33,5	-61
10	120	1921	1,77	3,20	33,3	-60
20	154	2162	1,57	4,65	29,65	-58
30	105	1890	1,80	7,6	28,15	-57
40	110	2000	1,70	13,3	25,4	-57

**С добавкой ЭГ**

1	—	1700	2,00	Следы	33,45	-69,5
3	—	1676	2,03	0,65	31,39	-68,5
5	—	1710	2,01	0,45	31,62	-66,5
20	—	1890	1,82	6,40	29,45	-62
30	—	1975	1,74	9,75	26,6	-60

Для синтеза полиэфиров использовали круглодонную колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа и отводом для соединения с атмосферой и вакуумом.

В колбу загружали исходные мономеры и содержимое колбы при непрерывном перемешивании нагревали от 15 до 90° в течение 3 час. в токе аргона и 2 час. при 90° и остаточном давлении 4–7 мм.

По описанной методике были синтезированы фторированные полиэфиры с содержанием 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30 и 40 мол.-% ДХП и 1, 3, 5, 20 и 30 мол.-% ЭГ.

Состав и характеристика полученных полиэфиров приведены в таблице.

Концевые гидроксильные группы определяли методом ацетилирования уксусным ангидридом в пиридине [3]. Молекулярные веса рассчитывали по содержанию концевых гидроксильных групп.

Параметры кристаллизации зависят от молекулярного веса полимера [4], поэтому с целью сравнения кристаллизуемости различных сополиэфиров проводили исследования образцов с одним и тем же молекулярным весом, равным ~ 2000.

Содержание хлора и фтора определяли методом сжигания.

Из приведенных в таблице данных видно, что введение в цепь полиэфира 40 % ДХП понижает температуру стеклования на 14°, введение 30 % ДХП — на 9,5°, введение же этих добавок в количестве 1–3 % практически не влияет на температуру стеклования полиэфиров \*.

Полученная зависимость температуры стеклования от количества введенной добавки (рис. 1) позволяет считать, что во всех случаях при совместной поликонденсации ФАГ с дихлорангидридом адипиновой кислоты, ДХП и ЭГ получены сополимеры, а не механическая смесь гомополимеров.

Рис. 1. Изменение температур стеклования полиэфиров в зависимости от количества ДХП (1) или ЭГ (2) в исходной смеси

Способность к кристаллизации сополиэфиров определяли дилатометрическим методом с помощью специального криостата полуавтоматического действия [5].

\* Температуру стеклования определяли на приборе Марея с точностью  $\pm 1^\circ$  (ГОСТ 12254-66).

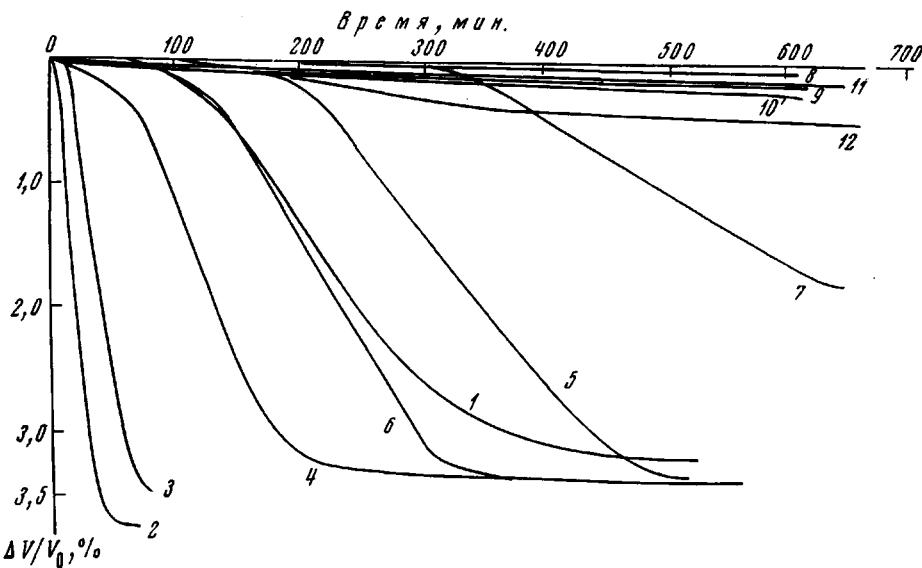


Рис. 2. Дилатометрические кривые изотермической кристаллизации полиэфиров:

1, 2 — полиэфиры без добавок при 4 и  $-12^{\circ}$  соответственно; 3—10 — полиэфиры с добавками 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30 и 40% ДХП соответственно при  $-12^{\circ}$ ; 11 и 12 — полиэфиры с добавкой 30 и 20% ЭГ соответственно при  $-12^{\circ}$

В процессе изотермической кристаллизации получены кривые изменения относительного объема полимера от времени термостатирования, из которых рассчитывали основные параметры процесса: максимальную скорость кристаллизации, полупериод и глубину кристаллизации (общее изменение относительного объема).

Кристаллизацию полиэфиров исследовали при 15, 4 и  $-12^{\circ}$ .

При  $15^{\circ}$  в течение нескольких часов не наблюдалось развития кристаллизации данных полимеров.

При более низкой температуре ( $4^{\circ}$ ) за 520 мин. закристаллизовывался только чистый полиэфир без добавок (рис. 2, кривая 1). В сополимерных образцах за это время кристаллизации не наблюдалось. Отсюда можно сделать вывод, что добавка уже 1% ЭГ или ДХП в большой степени понижает способность полиэфиров к кристаллизации.

Для того чтобы с достаточной точностью сравнить способность к кристаллизации всех исследованных образцов, были сняты кинетические кривые изотермической кристаллизации при температуре  $-12^{\circ}$  (рис. 2).

Из полученных результатов следует, что добавка ДХП или ЭГ понижает скорость кристаллизации полиэфиров, и тем в большей мере, чем выше содержание добавки. Существенно что содержание добавки влияет главным образом на кинетику, а не на глубину кристаллизации исследованных образцов.

На рис. 3 показана зависимость скорости кристаллизации сополимеров от количества введенного в полимерную цепь ДХП. Видно, что добавление уже 1% ДХП почти в 2 раза уменьшает скорость кристаллизации полиэфира. Введение 20% ДХП практически устраняет кристаллизуемость образцов в условиях опыта.

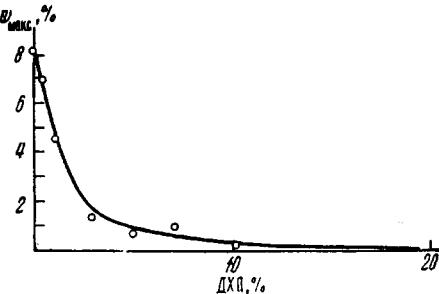


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости кристаллизации  $w_{\max}$  полиэфиров при  $-12^{\circ}$  от содержания ДХП

Сравнение кристаллизации сополиэфиров, содержащих равные количества ДХП и ЭГ, показало, что введение ДХП является более эффективным для подавления кристаллизации. Это объясняется тем, что молекула ДХП является стерически более емкой и менее жесткой, чем молекула ЭГ.

Таким образом, получение фторированных сополиэфиров дает возможность устраниить кристаллизацию, характерную для фторированных гомополиэфиров.

### Выводы

1. Синтезированы фторированные низкомолекулярные сополиэфиры на основе гексафторпентандиола-1,5 и дихлорангидрида adipиновой кислоты. В качестве третьего компонента, нарушающего регулярную структуру полиэфира, использованы дихлоргидрин пентаэритрита (ДХП) и 1-хлор-3-(2-оксиэтокси)пропанол-2 (ЭГ).

2. Установлено, что введение 20—30% ДХП или ЭГ в значительной мере уменьшает развитие процесса кристаллизации сополиэфиров в температурной области от  $-12^{\circ}$  и выше.

3. Показано, что добавление ДХП более эффективно подавляет кристаллизацию, чем ЭГ.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
16 II 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Долгопольский, Х. А. Добина, В. С. Фихтенгольц, С. А. Камышева, М. И. Синайская, Л. Г. Балашова, Р. В. Золотарева, Высокомолек. соед., А9, 1536, 1967.
2. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 638, 1964.
3. Н. А. Исакова, А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова, Р. А. Могилевская, З. К. Ремиз. Анализ продуктов производства синтетического спирта и синтетических каучуков, Госхимиздат, 1957, стр. 150.
4. Г. Е. Новикова, Диссертация, 1965.
5. А. И. Марей, Н. П. Кузнецова, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.

### THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FLUORINATED POLYESTERS

*Kh. A. Dobina, S. A. Kamyshova, G. E. Novikova,  
I. M. Dolgopolsky, A. I. Maret, T. P. Sarayeva, M. I. Sinayskaya*

#### Summary

Fluorinated copolyethers were synthesized from hexafluorpentandiol-1,5 (FAG) and adipic dichloranhydride (CAK) with the addition of various quantities of dichlorohydrin pentaerythrite (DCP) and 1-chloro-3-(2-oxyethoxy)propanol-2 (EG). Crystallization of the obtained copolyethers was studied by dilatometry at 15,4 and  $-12^{\circ}$  C. It was shown that the addition of 20—30% EG and DCP greatly slows down the crystallization of copolyesters in the temperature range from  $-12^{\circ}$  C and higher. The addition of DCP into the chain slows down crystallization to a greater extent than the addition of EG.