

Выходы

1. Определены константы сополимеризации трех не исследованных ранее систем.
2. Показано, что сополимеры *n*-фенил- α,β,β -трифтормистирила и *n*-фенил- α,β -дифтор- β -хлорстирила со стиролом обладают повышенной теплостойкостью.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
8 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Альфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953.
2. А. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, Сб. Карбоцепные полимеры, Изд. АН СССР, 1963, стр. 45.
3. А. Р. Гантмакер, Ю. Л. Спирин, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1526, 1959.

УДК 678.65

ПОЛИМОЧЕВИНЫ ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ

О. Я. Федотова, М. И. Штильман, Г. С. Колесников

При взаимодействии диаминов и мочевины образуются полимочевины. Эта реакция изучена главным образом на примере ряда полиметилендиаминов, причем в некоторых случаях эти исследования закончились промышленным внедрением [1, 2].

Данная работа посвящена синтезу полимочевин ароматического ряда; исходными веществами были диамины различного строения, мочевина и тиомочевина. Реакцию проводили при 260° в токе азота и заканчивали при пониженном давлении. Полученные полимочевины были освобождены от непрореагировавших реагентов и исследованы. Строение полученных полимеров было подтверждено элементарным и спектральным анализами. Необходимо отметить, что при определении элементарного состава были получены несколько завышенные содержания азота и водорода, что можно объяснить влиянием концевых групп при сравнительно невысоком молекулярном весе.

Полученные полимочевины (табл. 1) представляют собой порошки от белого до темно-серого цвета, растворимые в муравьиной и серной кислотах; исключение составляют полимеры из 4,4'-диаминодифенилсульфоксида и 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилсульфона, нерастворимые ни в каких растворителях. Полимеры из вторичных диаминов и мочевины полностью алкилированы и растворяются в обычных органических растворителях.

Температура плавления ароматических ненасыщенных полимочевин в капилляре достаточно высока и в некоторых случаях лежит в области 400°. В первую очередь это касается полифенилен- и полидифениленмочевин. Замещение в ароматическом ядре и появление в цепи метиленовых групп понижает температуру плавления на 40—60°. Высокую температуру плавления имеет также полинафтиленмочевина. Замена в полидифенилметанмочевине метиленовой группы на сульфоксидную или сульфоновую значительно понижает температуру плавления, очевидно, в результа-

Таблица 1
Полимочевины, полученные из ароматических
диаминов и мочевины

№ пп	Диамин	Выход, %	Т. пл., °С	η_{ud} 0,5%-ного раствора в HCOOH
1	4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	79,1	356	0,16
2	4,4'-Диаминодифенил	82,3	410	0,32
3	<i>n</i> -Фенилендиамин	91,7	400	0,092
4	1,5-Нафтилендиамин	79,2	360	0,072
5	2,4-Толуидендиамин	68,8	260	0,066
6	N,N'-Дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	71,8	70	0,045
7	N,N'-Дибутил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	78,3	78	0,043
8	NN'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	62,9	86	0,053
9	4,4'-Диаминодифенилсульфоксид	73,5	288	Нерасторим
10	3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенилсульфон	78,0	--	То же
11	4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенил	81,9	362	0,14
12	4,4'-Диаминодифенилметан	90,0	344	0,204
13	4,4'-Диаминодифенилсульфон	12,8	190	0,041

Таблица 2
Полимочевины, полученные из ароматических
диаминов и тиомочевины

№ пп	Диамин	Выход, %	Т. пл., °С	η_{ud} 0,5%-ного раствора в HCOOH
1	4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	60,2	-180	0,091
2	4,4'-Диаминофенил	83,8	335	0,153
3	<i>n</i> -Фенилендиамин	58,8	235	0,106
4	1,5-Нафтилендиамин	71,0	200	0,068
5	2,4-Толуидендиамин	65,5	180	0,085
6	N, N'-Дипропил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	80,8	Вязкий	0,058
7	N, N'-Дибутил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	88,2	То же	0,04
8	NN'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	78,8	--	0,064
9	4,4'-Диаминодифенилсульфоксид	18,1	160	0,078
10	3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенилсульфон	82,5	--	--
11	4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенил	59,9	165	0,130
12	4,4'-Диаминодифенилметан	63,8	190—195	0,205
13	4,4'-Диамино-3,3'-диметоксидифенил	63,0	140	0,183

Таблица 3
Потери веса образцов полигидрокарбамида,
полученного в присутствии стабилизатора

Стабилизатор	Коли- чество стаби- лизато- ра, %	Потери веса, %				
		температура, °С				
		100	150	200	250	300
—	—	0	1,4	2,8	4,3	5,7
Анилин	1	0	0,5	1,4	2,6	4,2
Октиламин	1	0	0,5	1,4	3,7	7,1
<i>n</i> -Толуидин	1	0	0,5	1,4	2,7	4,2
То же	3	0	0	0	1,1	2,8

те повышения подвижности цепи. В отличие от полимочевин, полученных из вторичных диаминов и длизоцианатов, полимочевины из этих же диаминов и мочевины не содержат незамещенных амидных групп, что полностью исключает возможность образования межмолекулярных водородных связей. Температуры плавления таких полимеров не превышают 90°, а температуры размягчения (рис. 1) лежат еще ниже. Увеличение длины заместителя от C_2H_5 до C_8H_{17} понижает и температуру плавления, и температуру размягчения, однако, дальнейшее увеличение радикала мало сказывается на свойствах полимера. Очевидно, это объясняется тем, что длинноцепные заместители, деформируясь, располагаются вдоль основных цепей, не увеличивая межцепного расстояния. Температура полного плавления в капилляре у бутилзамещенного полимера даже выше, что определяется стерическими препятствиями течению.

В ряде случаев (полифенилен- и полидифениленмочевины) на термомеханических кривых температура размягчения смешена в область, превышающую темпе-

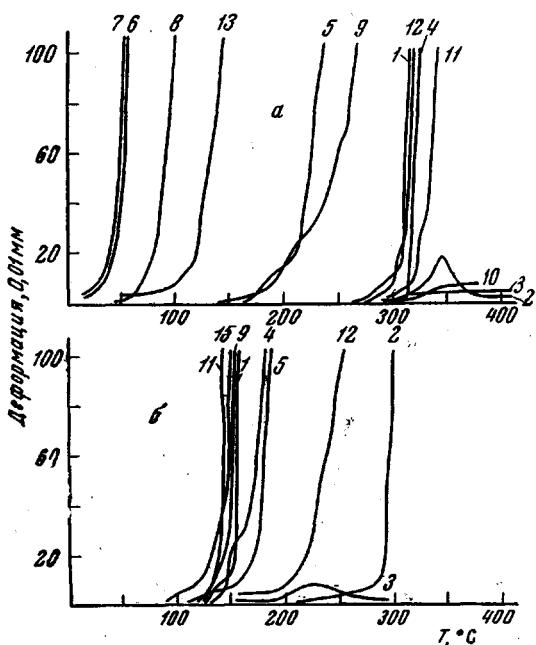


Рис. 1. Термомеханические кривые полимочевин (а) и политиомочевин (б)

Обозначения см. в табл. 1 и 2

ратуру плавления, определенную в капилляре. Это можно объяснить процессами структурирования под действием кислорода воздуха, протекающими при повышении температуры.

Несколько иными свойствами обладают полимеры, полученные из тех же диаминов и тиомочевины (табл. 2).

Как видно из табл. 2, замена мочевинной группы в полимере тиомочевинной группой заметно уменьшает межмолекулярное взаимодействие, что, очевидно, определяется слабо выраженной склонностью этой группы к образованию водородной связи. При этом сохраняются все основные закономерности, касающиеся зависимости свойств полимеров от наличия заместителей при атоме азота и в ароматических ядрах, наличия углеводородных или элементоорганических мостиков между последними. Незамещенные политиомочевины — темно-серые или темно-коричневые порошки, замещенные полимеры — вязкие темно-коричневые массы.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые полимочевин и политиомочевин. Как видно, большинство полимеров переходит в вязкотекучее состояние, минуя ясно выраженную область высокого эластичности. Как правило, они размягчаются в довольно узком интервале температур. Температуры размягчения полимочевин превышают температуры размягчения политиомочевин, полученных из тех же диаминов.

Большая часть синтезированных образцов полимочевин имеет кристаллическую структуру (рис. 2). Исключение составляет полидифенилсульфоксидкарбамид. С другой стороны, его интервал размягчения во много раз больше, чем у других полимеров.

Нагревание полимочевин и политиомочевин выше их температуры синтеза приводит к достаточно интенсивной дополнительной конденсации.

С целью уменьшения интенсивности этого процесса была предпринята попытка стабилизации полученных полимеров. Для этого в ряде опытов получение политолуиленкарбамида проводили в присутствии стабилизатора

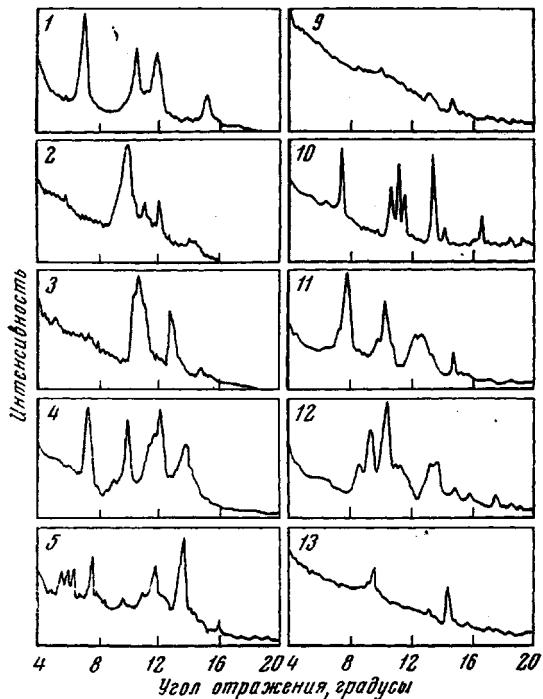


Рис. 2. Рентгенограммы полимочевин
Обозначения см. в табл. 1

ров аминного типа — октиламина, анилина, *n*-толуидина. Полученные продукты исследовались термогравиметрическим методом. Результаты приведены в табл. 3.

Экспериментальная часть*

Исходные диамины, мочевина и тиомочевина брались готовыми; их температуры плавления соответствовали литературным данным.

Полимочевины и политиомочевины были получены конденсацией эквимолярных количеств диамина и мочевины или тиомочевины при 260° в течение 5 час. в токе инертного газа и 2 часа в вакууме.

Удельные вязкости полимеров были определены в вискозиметре Пинкевича, температура плавления — в запаянных капиллярах. Спектры поглощения в ИК-области снимали на спектрофотометре UR-10 с твердых растворов полимеров в КВг, рентгеновские спектры — на рентгеновском аппарате для структурного анализа с ионизационной регистрацией (УРС-150 И). Термомеханические кривые были сняты на приборе Журкова при нагрузке 250 г на пuhanсон диаметром 10 мм при периодически прилагаемом нагружении.

Выводы

Синтезирован и описан ряд ароматических поли- и политиомочевин, полученных поликонденсацией ароматических диаминов и мочевины и тиомочевины.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
16 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Волков, Химич. волокна, 1964, № 5, 26.
2. R. G. Beaman, F. B. Gammie, J. Polymer Sci., 21, 223, 1956.

* В проведении экспериментальной работы принимала участие З. С. Федотова.