

Выводы

1. Деструкция ТАЦ при действии УФ-света обусловлена фотолизом и фотоокислением, протекающим по радикальному цепному механизму.

2. Деструкционные процессы сопровождаются разрывами в ацетильных группах и в пиранозном цикле по C₁—C₂ связям и окислением у C₆ до кислоты.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Montonna, C. C. Winding, Industr. and Engng Chem., 35, 782, 1943.
2. T. S. Lawton, H. K. Nason, Industr. and Engng Chem., 36, 1128, 1944.
3. E. Heuser, G. N. Chamberlin, J. Amer. Chem. Soc., 68, 79, 1946.
4. О. П. Козьмина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2226.
5. A. Beelik, J. K. Hamilton, Das Papier, 13, 77, 1959.
6. С. К. Кудрина, Высокомолек. соед., 8, 1828, 1966.
7. R. U. Lemieux, C. B. Purves, Canad. J. Res., 25, 485, 1947.

УДК 678.743

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМОЧЕВИНЫ

Б. Ф. Маличенко, И. М. Сопина

В настоящее время возрос интерес к фторсодержащим гетероцепочечным полимерам, полученным поликонденсацией бифункциональных соединений. Более полно изучены фторсодержащие полиэфиры [1], которые нашли применение для промышленного производства масло- и морозостойких каучуков. Однако, их гидролитическая стойкость мала, особенно у полиэфиров, полученных на основе перфтордикарбоновых кислот. В меньшей степени изучены фторсодержащие полиамиды [2]. Из-за низкой основности фторированных диаминов, малой гидролитической устойчивости дихлорангидридов перфтордикарбоновых кислот и низкой термостабильности фторированных полиамидов, получить последние с высоким молекулярным весом методами равновесной или межфазной поликонденсации не удалось. В отличие от капролактама его фторированный аналог не полимеризуется [3].

Весьма высокой устойчивостью к действию сильных окислителей и высоких температур обладают фторированные полиамидины [4], полученные на основе диамидинов перфтордикарбоновых кислот или из смеси последних сmonoамидинами перфтордикарбоновых кислот. Опубликовано несколько патентов [5] по получению полиуретанов на основе фторированных диолов и нефтотрированных полизоцианатов. Сообщается, что эти полиуретаны обладают хорошей термоустойчивостью.

Ранее [6] были синтезированы фторсодержащие полиуретаны, у которых атомы фтора находились как в диольном, так и в диизоцианатном звеньях. Последний тип полиуретанов обладает повышенной температурой плавления, большей гидролитической стойкостью и повышенной термостабильностью по сравнению с нефтотрированными полиуретанами аналогичного строения. Следовало ожидать, что фторсодержащие полимочевины также будут иметь повышенную химическую и термическую устойчивость, обусловленную влиянием электроноакцепторного фторированного радикала на мочевинную группу. В настоящей работе описан синтез не известных до настоящего времени фторсодержащих полимочевин и исследованы их некоторые свойства.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Диизоцианаты и 1,6-гексаметилендиамин фракционировали в вакууме в токе азота непосредственно перед синтезом полимочевин. 1,6-Гексаметилендиизоцианат, т. кип. 140—142°/21 мм; дифенилметан-4,4'-диизоцианат,

т. кип. 196—198°/5 мм; 2,4-толуилендиизоцианат, т. кип. 120°/10 мм; 1,6-гексаметилендиамин, т. кип. 100°/20 мм, 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгексаметилендиамин-1,6 получали известным способом [7]; т. кип 65°/5 мм.

Синтез полимочевин. К раствору 0,01 моля диамина в 15 мл воды при интенсивном перемешивании в один прием прибавляют раствор 0,01 моля диизоцианата в 20 мл безводного бензола. Перемешивают при комнатной температуре в течение 1 часа. Полимочевину отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме при 50—60° до постоянного веса. Температуру плавления полимочевин определяют в капилляре, вязкость — в о-крезоле при 30°. Результаты приведены в табл. 1. Для

Таблица 1

Свойства полимочевин, полученных на основе фторированного и нефторированного гексаметилендиамина

Полимочевина, №	Диизоцианат	Диамин	Выход, %	Т. пл., °С (запечан- ном ка- пилляре)	$\eta_{d,4/2}$	Содержа- ние NCO, %
1	Гексаметилендиизоцианат	Гексаметилендиамин	93	290	0,2	3
2	То же	Фторированный гексаметилендиамин	75	270	0,1	—
3	Дифенилметан-4,4'-диизоцианат	Гексаметилендиамин	19	290	0,01	8
4	То же	Фторированный гексаметилендиамин	67	275	0,03	5,8
5	2,4-Толуилендиизоцианат	Гексаметилендиамин	26	260	0,03	1,8
6	То же	Фторированный гексаметилендиамин	87	270	0,08	0,6

определения потери в весе при нагревании образцы сухих полимочевин нагревают в вакууме (1 мм) при 250° в течение 3,5 час. Результаты приведены в табл. 2.

Структура полимочевин подтверждена данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии.

Результаты и их обсуждение

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что свойства полимочевин, полученных на основе фторированного или нефторированного гексаметилендиамина довольно близки, причем температуры плавления фторсодержащих полимочевин несколько ниже температур плавления их нефторированных аналогов. В случае алифатических полимочевин больший выход

Таблица 2

Термостабильность полимочевин

Полимочевина, № *	Потеря веса, %	Внешний вид после нагревания
1	9,7	Белый
2	1,5	Белый
3	2	Желтый
4	10	Коричневый
5	22	Желтый
6	14	Белый

* Нумерация полимочевин по табл. 1.

и более высокая характеристическая вязкость наблюдаются у нефторированных полимочевин (табл. 1). Для полимочевин, синтезированных из ароматических диизоцианатов, наблюдается обратная картина. Полученные полимочевины были анализированы на содержание изоцианатных групп. Оказалось, что содержание групп NCO в полимочевинах на основе фторированного гексаметилендиамина намного ниже, чем в полимочевинах, полученных из нефторированного гексаметилендиамина. По-видимому, протонодонорная активность аминогрупп у фторированного диамина

благодаря индуктивному влиянию электроноакцепторного фторированного радикала выше, чем у нефторированного диамина. Величина характеристической вязкости полимочевин практически не изменяется при проведении реакции в растворе в высокополярных растворителях, например, в тетраметиленсульфоне.

В табл. 2 приведены величины потери в весе полученных полимочевин при нагревании их в вакууме. Как и следовало ожидать, термостабильность фторсодержащих полимочевин выше, чем нефторированного аналога в ряду алифатических полимочевин. Для полимочевин, содержащих в цепи ароматические ядра, четкой закономерности не наблюдается. Очевидно, в данном случае на процесс деструкции полимочевин оказывают влияние по крайней мере два фактора: наличие электроноакцепторного фторированного радикала, упрочняющего связь N—C, и стерическое влияние ароматических ядер, ослабляющее эту же связь.

Выводы

Синтезированы первые представители фторсодержащих алифатических и ароматических полимочевин. Показано, что термостабильность фторсодержащих алифатических полимочевин превышает термостабильность их нефторированных аналогов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
9 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Schweiger, P. Robitschek, J. Polymer Sci., 24, 33, 1957; E. V. Goosinlock, C. J. Verbanic, G. C. Schweiger, J. Appl. Polymer Sci., 1, 361, 1959; И. Я. Поздубный, Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, Сб. Гетеропенные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1963, стр. 3; Пат. США 3016360, 1957; Chem. Abstrs, 56, 7480, 1962; Пат. США 3016361, 1957; Chem. Abstrs, 56, 7480, 1962; W. R. Griffin, Rubber World, 136, 687, 1957; W. Postelnik, Rubber World, 136, 543, 1957; Англ. пат., 798824, 1958; Chem. Abstrs, 53, 2885, 1959.
2. Пат. США 2570180, 1951; Chem. Abstrs, 46, 5081, 1952; E. Fear, J. Thrower, J. Veitsch, J. Appl. Chem., 5, 589, 1955; R. Marks, G. Schweiger, J. Polymer Sci., 43, 229, 1960; Р. С. Муромова, Т. В. Демидова, Г. Б. Овакимян, Высокомолек. соед., 6, 1145, 1964.
3. W. Rauscher, U. Tuckege, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3599, 1954.
4. H. C. Broun, Rubber World, 139, 407, 1959; H. C. Broun, Industr. and Engng Chem., 50, 1602, 1958; Авт. свид. СССР 145748, 1962; Бюлл. изобретений, 1961, № 6, 51.
5. Англ. пат. 797795, 1958; Chem. Abstrs, 53, 1830, 1959; Пат. США 2842524, 1958; Chem. Abstrs, 52, 17797, 1958.
6. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., A9, 2482, 1967.
7. Пат. США 2 515 246, 1950; Chem. Abstrs, 44, 9475, 1950.