

ЛИТЕРАТУРА

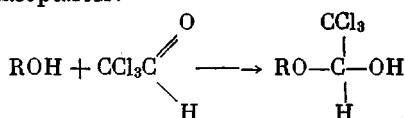
1. Е. Л Гефтер, Фосфорогорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.
2. S. L. Parkes, пат. США 2382812, 1945; Chem. Abstrs, 39, 5121, 1945.
3. G. M. Kosolapoff, пат. США 2389576, 1945; Chem. Abstrs, 40, 1536, 1946.
4. S. B. Dickey, H. W. Coover, пат. США 2559854, 1951; Chem. Abstrs, 45, 8840, 1951.
5. W. B. McCragg, пат. США 2671077, 1954; Chem. Abstrs, 48, 6737, 1954.
6. Л. М. Короткина, В. В. Виноградова, Г. Г. Карелина, Каучук и резина, 1962, № 4, 1.
7. С. В. Рафиков, Н. Д. Казакова, Г. С. Дьячков, Докл. АН СССР, 176, 346, 1967.
8. Сб. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 120.
9. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Ж. общ. химии, 33, 708, 1963.
10. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
11. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
12. G. E. Ham, Copolymerization, N. Y., 1964, p. 713.

УДК 678.664:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ УРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЛОРАЛЕМ СПИРТОВ

B. A. Орлов, O. Г. Тараканов, C. A. Соколов

Одним из способов уменьшения горючести полиуретанов является модификация полиолов хлоралем:



В данной работе исследовали термостабильность уретанов на основе хлоралированных спиртов. В качестве объектов исследования были взяты уретаны, синтезированные из изопропилового и *n*-бутилового спиртов, их хлоралированных аналогов и толуилендиизоцианата (ТДИ) с соотношением изомеров 2,4 и 2,6, равным 65 : 35.

Из рис. 1 и 2 видно, что стабильность уретанов на основе хлоралированных спиртов ниже, чем уретанов из обычных спиртов. Но температура, соответствующая началу разложения, у них практически одинакова. При анализе данных, приведенных на рис. 1, необходимо учитывать, что потеря веса на один акт распада уретановой группы у уретанов из хлоралированных спиртов будет больше, чем у уретанов из обычных спиртов, так как молекулярный вес отщепляющейся группы у первых уретанов примерно в два раза выше, чем у вторых.

Изучение кинетики газовыделения уретанов на основе хлоралированных спиртов (рис. 3, кривые 1, 2) показало, что этот процесс автокаталитический. Кинетика потери веса этих образцов имеет аналогичный характер. Ранее [1] было установлено, что понижение энергии активации распада некоторых полиуретанов обусловлено катализитическим влиянием парамагнитных частиц, образующихся в образцах при деструкции. Изучение кинетики изменения концентрации парамагнитных частиц в остатках модифицированных уретанов показало, что с определенного момента времени концентрация их резко увеличивается (рис. 3, кривые 3, 4), причем начало ускорения процесса газовыделения совпадает с увеличением парамагнитного поглощения деструктированных остатков. Этот результат говорит о том, что образующиеся при деструкции парамагнитные частицы, вероятно, катализируют процесс распада уретановых групп. Была снята кинетика газовыделения уретана на основе полуацетала хло-

раля и изопропилового спирта в отсутствие и с добавкой термолизованного парамагнитного образца. Полученные результаты приведены на рис. 4, из которого видно, что введение деструктированного образца резко увеличивает скорость распада исходного уретана.

Изучение термодеструкции уретанов на основе модифицированных хлоралем спиртов показало, что начало интенсивного распада и резкого

увеличения содержания парамагнитных частиц совпадает с сильным потемнением образцов. Пенополиуретаны на основе хлоралированных полиэфиров (ППУ-Х)

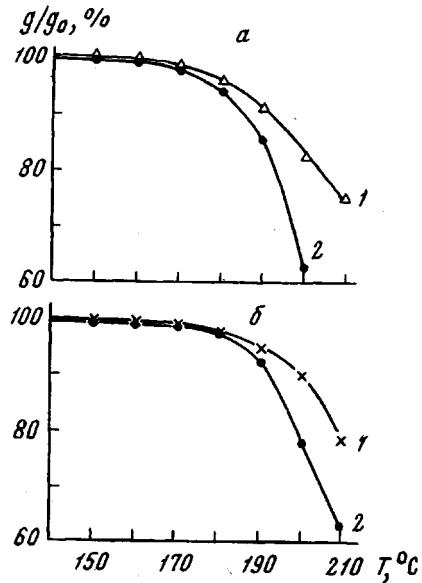


Рис. 1

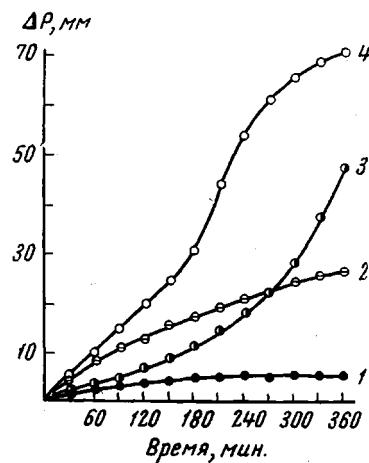


Рис. 2

Рис. 1. Изменение веса уретанов после выдержки образцов в течение часа при каждой температуре (гелий; $P = 600$ мм рт. ст.):

а — уретан на основе ТДИ и изопропилового спирта (1) и полуацетала хлорала и изопропилового спирта (2); б — уретан на основе ТДИ и н-бутилового спирта (1) и полуацетала хлорала и н-бутилового спирта (2)

Рис. 2. Газовыделение образцов уретанов на основе ТДИ и н-бутилового спирта (1), изопропилового спирта (2), полуацетала хлорала и изопропилового спирта (3) и полуацетала хлорала и н-бутилового спирта (4) в процессе часовой выдержки при каждой температуре (гелий, $P = 600$ мм рт. ст.)

при прогреве в инертной среде или на воздухе также темнеют значительно сильнее, чем пенополиуретаны из обычных полиэфиров (ППУ-О), причем потемнение ППУ-Х в средних слоях более сильное, чем на поверхности. Из рис. 5 видно, что величины коэффициента отражения света образцов ППУ-Х значительно меньше, чем у ППУ-О. Кроме того, в закрытом объеме образцы ППУ-Х темнеют сильнее, чем в открытом, что, видимо, происходит в результате взаимодействия полимера с продуктами деструкции. Подтверждением этого предположения могут служить данные, приведенные на рис. 6, из которого видно, что улучшение контакта образцов ППУ-Х с продуктами его деструкции приводит к увеличению концентрации парамагнитных частиц в остатках полимера. Для ППУ-О такой зависимости не наблюдается, так как изменение концентрации парамагнитных частиц в идентичных условиях мало отличается от кривой 4 (рис. 6).

Анализ продуктов деструкции хлорсодержащих уретанов показал, что газовая фаза состоит из CO_2 и небольшого количества CO и водорода. При разложении эквимолярных навесок (0,007 г-экв) уретанов найдено 120, 140, 60 и 100 мг CO_2 для уретанов из изопропанола, хлоралированного изопропанола, н-бутанола и хлоралированного н-бутанола, соответственно.

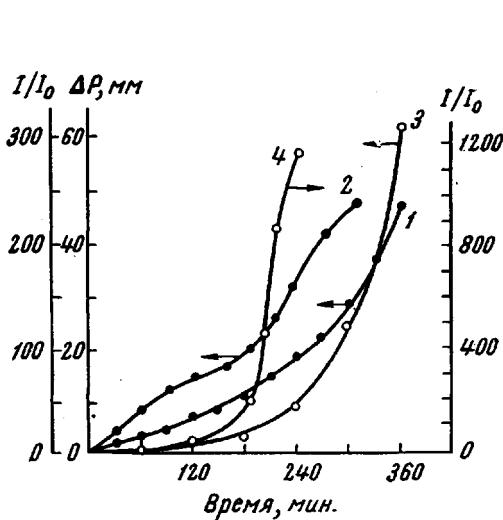


Рис. 3

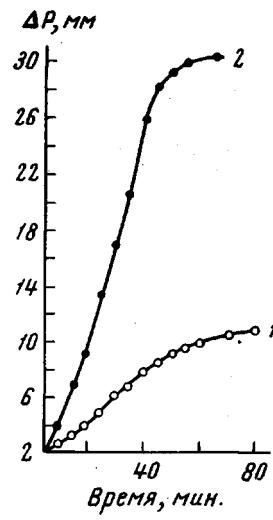


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика газовыделения (I) уретанов на основе ТДИ и хлоралированных *n*-бутилового (1) и изопропилового спиртов (2) и изменение содержания парамагнитных частиц в остатках (I/I_0) (3 и 4), соответственно, при 190°

Рис. 4. Кинетика газовыделения уретана из ТДИ и полуацеталия хлорала и изопропанола при 210° (гелий, $P = 600$ мм рт. ст.):

1 — исходный уретан; 2 — с добавкой 20% термолизованного образца

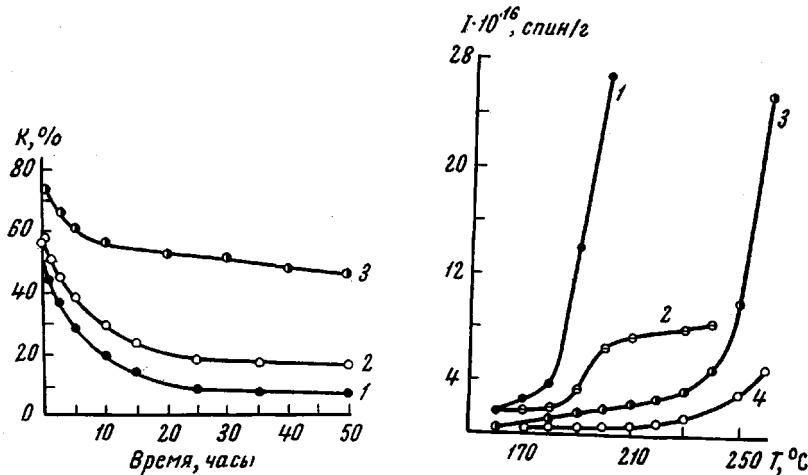


Рис. 5

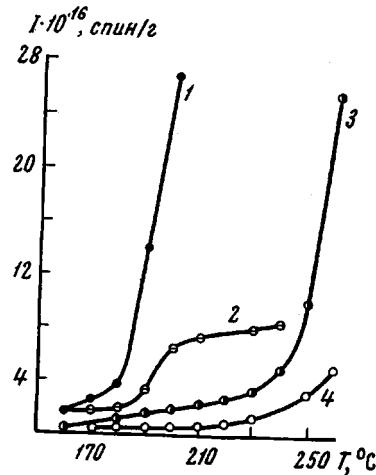


Рис. 6

Рис. 5. Изменение коэффициента отражения света (K) ППУ в зависимости от продолжительности прогрева образцов при 160° на воздухе:

1 — ППУ-Х в закрытом боксе, 2 — ППУ-Х открытый; 3 — ППУ-О открытый

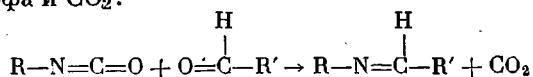
Рис. 6. Изменение концентрации парамагнитных частиц в ППУ в процессе часового прогрева образцов при каждой температуре в различных условиях:

1 — ППУ-Х в запаянных ампулах, 2 — ППУ-Х в токе гелия, 3 — ППУ-Х в вакууме, 4 — ППУ-О в вакууме

Основными компонентами жидких продуктов деструкции были спирты и хлораль для хлорсодержащих уретанов и спирты для уретанов на основе обычных спиртов.

Хлораль и спирт, по-видимому, образуются в результате распада полуацетала [2], образующегося при диссоциации уретановой группы на исходные компоненты.

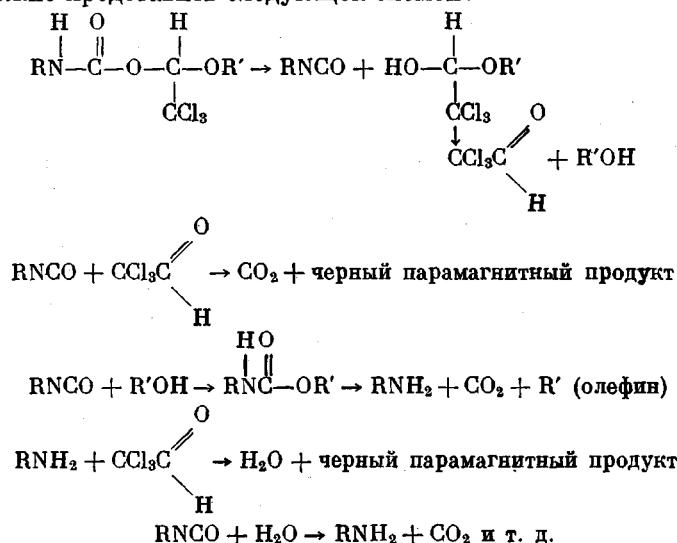
Большое количество CO_2 , выделяющегося при деструкции уретанов из хлорированных спиртов, по сравнению с его количеством, образующимся при деструкции обычных уретанов, связано, вероятно, с взаимодействием продуктов деструкции между собой. Известно [3], что альдегиды, не содержащие $-\text{CH}_2-$ -групп, могут реагировать с изоцианатами, образуя основания Шиффа и CO_2 :



Действительно, при нагревании ТДИ и хлорала при 100° выделяется CO_2 и образуется темно-коричневый твердый продукт, имеющий высокую концентрацию парамагнитных частиц ($3,1 \cdot 10^{17}$ частиц/г). ИК-спектр последнего имел полосу поглощения $1660-1680 \text{ cm}^{-1}$, т. е. в области, характерной для поглощения $\text{C}=\text{N}$ -связей [4].

Окрашенный парамагнитный продукт образуется также при взаимодействии *m*-толуилендиамина и хлорала даже при комнатной температуре. При повышенных температурах этот продукт превращается в черное парамагнитное соединение, ИК-спектр которого похож на ИК-спектр остатка после деструкции уретанов на основе хлоралированных спиртов.

Таким образом, окрашенные парамагнитные соединения при деструкции модифицированных хлоралем уретанов могут образовываться вследствие взаимодействия хлорала с изоцианатами и аминами, и процесс их распада можно представить следующей схемой:



Выводы

- Показано, что до 180° уретаны на основе хлоралированных спиртов не отличаются по стабильности от уретанов на основе обычных спиртов.
- Резкое падение стабильности уретанов на основе модифицированных хлоралем спиртов при 180° обусловлено интенсивным накоплением в продуктах их деструкции парамагнитных центров, инициирующих процесс термодеструкции.

- Предложена схема образования парамагнитных продуктов при деструкции хлоралированных уретанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. К. Беляков, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Кинетика и катализ, 8, 687, 1967.
 2. A. Lieben, Ber., 3, 909, 1870.
 3. E. Niwa, A. Aoki, H. Tanaka, K. Munakata, M. Namiki, Chem. Ber., 99, 3932, 1966.
 4. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 427.
-

УДК 541.64:678.675

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ДИАНГИДРИДОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

B. B. Кудрявцев, M. M. Котон, V. M. Светличный

Синтез полиимидов, являющихся в настоящее время одними из наиболее перспективных полимеров для получения термостабильных материалов, осуществляется главным образом по двухстадийной схеме, включающей в себя взаимодействие диангидрида с ароматическим диамином и последующую реакцию внутримолекулярной циклизации полиамидокислоты, образующейся на первой стадии. Физико-механические свойства полиимидов, получаемых по этой схеме, во многом определяются строением и величиной молекулярного веса полиамидокислот, которые, в свою очередь, зависят от условий синтеза, реакционной способности и химической структуры исходных реагентов. В настоящее время имеются исследования [1] по подбору оптимальных условий проведения реакции амидирования и влияния на ее ход различных химических агентов. Однако вопросы, касающиеся механизма образования полиамидокислот и относительной реакционной способности различных диангидридов и диаминов, изучены совершенно недостаточно. Наиболее интересной в этом отношении является работа

Значения характеристических вязкостей
полиамидокислот, полученных в опти-
мальных условиях
(ДМФА, 20°)

диамина	Полимер на основе			
	диангидрида			
	МВТКК	РВТКК	ЦПТКК	ЭТКК
ПФДА	0,53	0,29	0,14	0,23
МФДА	0,28	0,17	0,08	0,11
ДАДФ	0,80	0,41	0,15	0,33
ДАДФЭ	0,83	0,33	0,17	0,32

[2], в которой установлен, исходя из измерений относительной вязкости растворов полимеров, ряд активности ароматических диаминов. Данные об относительной активности диангидридов в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы заключается в установлении относительной реакционной способности ароматических диаминов и диангидридов алифатических тетракарбоновых кислот в реакции их взаимодействия. В качестве объектов исследования были выбраны *n*- и *m*-фенилендиамин (ПФДА и МФДА), 4,4'-диаминодифенил (ДАДФ), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ), 4,4'-диаминооктафторидифенил (ДАОФДФ), а также диангидриды мезо- и рацемической 1,2,3,4-бутантетракарбоновой (МВТКК и РВТКК), 1,1,2,2-этантетракарбоновой (ЭТКК) и *cis*-1,2,3,4-цикlopентантетракарбоновой кислот, причем диангидриды БТКК применены для целей синтеза полиимидов нами впервые [3, 4].