

В газообразных продуктах деструкции обнаруживается фтористый водород. Например, при нагревании полиамида V фтористый водород появляется при 370–380° (он был идентифицирован реакцией с цирконализариновым лаком). Источником фтористого водорода может быть реакция между концевыми аминогруппами и фторированными фенильными ядрами. Следует отметить, что гексафторбензол и его производные склонны к реакциям нуклеофильного замещения. Например, при действии на гексафторбензол амиаком при 100–150° [4] образуются центафторанилин, тетрафтор-*m*-фенилендиамин, а также продукты более глубокого замещения. При высоких температурах HF не связывается ароматическими аминами и принимает участие в химической деструкции макроцепей полиамидов.

Полиамиды образуют пленки из амидных растворителей. Пленки облашают удовлетворительной механической прочностью и высокой морозостойкостью. Они не становятся хрупкими при многократных изгибаниях в среде жидкого азота ( $-196^{\circ}$ ).

Таким образом, введение атомов кислорода в молекулы диаминов не снижает термической и гидролитической устойчивости фторсодержащих полиамидов, описанных ранее [1], но позволяет получать из них нехрупкие пленки с высокой морозоустойчивостью.

Институт физико-органической  
химии и углемеханики АН УССР

Поступила в редакцию  
6 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., A14, 2079, 1972.
2. Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Л. А. Редько, Высокомолек. соед., B17, 640, 1975.
3. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, О. Н. Цыпина, Высокомолек. соед., B17, 640, 1976.
4. G. M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1960, 1768.

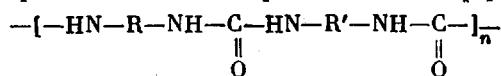
УДК 541.64:547.553

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИКАРБАМИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

Котон М. М., Глухов Н. А., Миронова Е. А.,  
Щербакова Л. М., Сазанов Ю. Н., Лайус Л. А.

Поликарбамиды до настоящего времени изучены недостаточно несмотря на то, что они находят применение для различных целей. Вместе с тем исследования по изучению влияния химического строения поликарбамидов на их свойства представляют научный и практический интерес. Для этой цели нами были выбраны поликарбамиды на основе производных 4,4'-диаминодифенилметана в связи с тем, что поликарбамиды, полученные на основе бис-(*n*-аминофенил)метана, были растворимы только в концентрированной серной кислоте, что затрудняло их исследование [1]. Методом поликонденсации нами синтезирован ряд поликарбамидов из дизоцианатов и диаминов ряда (*n*-аминофенил)метана, строение которых представлено в таблице. Для сравнения были также получены поликарбамиды на основе 4,4'-диаминодифенилоксида. Были найдены оптимальные условия синтеза в амидных растворителях (рисунок); реакцию проводили при температуре 100° в течение 5 час. в атмосфере аргона. Увеличение температуры выше 100° и концентрации мономеров выше 30% нецелесообразно, так как при этом появляется возможность образования разветвленных и

**Некоторые свойства поликарбамидов общей формулы**



R в диамине	R' в дизицианате	$[\eta]^*$ (ПМФ, 20°), дЛ/г	$T_{\text{размягч.}}$ , °C	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$	Температура (°C) при	
						5%-ной потере в весе	10%-ной потере в весе
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	0,52	179	760	30	320	340
		0,52	232	990	12	260	330
		0,42	239	1100	11	240	290
		0,54	239	1200	70	240	300
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	0,50	179	870	11	300	320
		0,39	235	885	9	280	330
		0,27	Пленка хрупкая		260	300	
		0,41	239	930	6	240	270
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	0,22	149	560	4	230	270
		0,25	Пленка хрупкая		340	350	
		0,21	То же		230	270	
		0,40	221	1060	23	220	260
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	0,67	159	780	14	300	360
		0,33	—	660	5	300	340
		0,54	189	900	47	230	280
		0,47	176	970	60	280	310
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	0,61	Пленка хрупкая		250	270	
		0,25	Пленка хрупкая		260	280	
		0,35	Пленка хрупкая		240	260	
		0,43	Пленка хрупкая		210	230	
		0,48**	144	900	70	220	250
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	1,1**	117	750	140	210	260
		0,45**	151	590	11	210	260

\* По данным динамического ТГА. \*\* В серной кислоте.

сшитых полимеров за счет реакции диизоцианатов со вторичными аминогруппами [2].

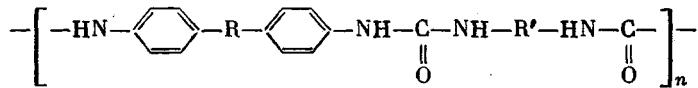
Все поликарбамиды оказались растворимыми в амидных растворителях: ДМФ, DMAA, N-метилпирролидоне; растворимость их повышалась при проведении реакции в DMAA в присутствии 3% LiCl.

Поликарбамиды, полученные на основе дифенилоксид-4,4'-дизоцианата, имели более высокие значения  $[\eta]$  по сравнению с поликарбамидами на основе дифенилметана-4,4'-дизоцианата.

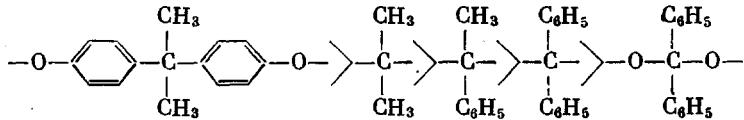
Поликарбамиды склонны к образованию межмолекулярных водородных связей, что сообщает полимерам довольно высокую жесткость, благодаря чему в ряде случаев получены хрупкие или жесткие пленки с низкими значениями относительного удлинения при разрыве (2,5–11%). Однако введение шарнирных атомов кислорода в основную цепь поликарбамидов позволяет получать прочные гибкие пленки с высокими значениями относительного удлинения при разрыве (60–140%). Химическое строение исходных мономеров оказывает влияние также на температуры размягчения получаемых поликарбамидов. Наиболее низкими температурами разложения обладают полимеры, содержащие шарнирные атомы кислорода и гексаметиленовые группы.

Термическую стабильность синтезированных поликарбамидов оценивали по данным термогравиметрического анализа. Для поликарбамидов, полученных на основе диаминов производных *n*-аминофенилметана, 5%-ная потеря в весе наблюдалась в интервале температур 275–295°, а 10%-ная — при 260–300°.

В зависимости от природы R в поликарбамидах общей формулы



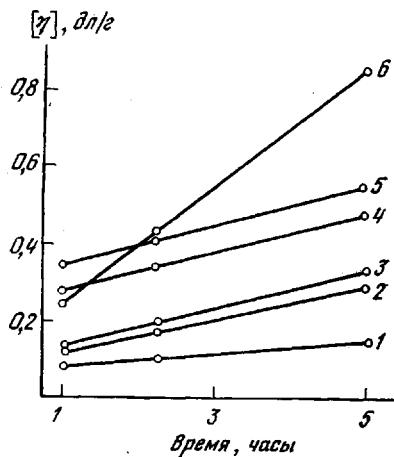
они образуют следующий ряд по термической стабильности:



Поликарбамиды на основе диаминодифенилметана и диаминодифенилоксида обладали значительно меньшей термостойкостью: 5- и 10%-ные потери в весе наблюдаются у них при температурах 200–210°.

**Исходные вещества.** Бис-(*n*-аминофенил)диметилметан, бис-(*n*-аминофенил)метилфенилметан, бис-(*n*-аминофенил)дифенилметан получены по методике [3], бис-(*n*-аминофенилоксид)диметилметан по методике [4], а бис-(*n*-аминофеноксидафенилметан) — по [5]. Дифенилоксид-4,4'-дизоцианат синтезирован по методике [6]. ДМФ и DMAA сушили и перегоняли на ректификационной колонке в вакууме.

Синтез поликарбамидов проводили взаимодействием диаминов с дизоцианатами в эквимольных соотношениях в среде амидных и амидно-солевых растворителей в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании. Температура реакции 100°,



Влияние температуры, времени синтеза и концентрации мономеров на характеристическую вязкость поликарбамидов на основе бис-(4-аминофенил)метилфенилметана и гексаметилендиизоцианата. Концентрация мономеров: 1, 2, 4, 5 – 20, 3, 6 – 30%; температура: 1, 3 – 40, 2, 6 – 60, 4 – 80, 5 – 100°

продолжительность 5 час. Полимеры высаживали водой или ацетоном, промывали и сушили при 40–60° в вакууме 40 час.

Исследования проводили на пленках поликарбамидов толщиной 15–20 мкм, полученных напесением раствора полимера на стеклянную подложку и высыпыванием на воздухе.

Полученные поликарбамиды были охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектрами.

Динамический ТГА проводили в атмосфере воздуха на дериватографе при постоянной скорости нагревания 4,5 град./мин.

Термомеханические и деформационно-прочностные характеристики пленок снижали на приборе УМИВ-2. Температуры размягчения определяли при скорости подъема температуры 5 град./мин и начальной нагрузке 20 кГ/см<sup>2</sup>.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, И. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 222, 1963.
2. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, М. П. Пригожина, А. И. Соломатина, Высокомолек. соед., Б15, 629, 1973.
3. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., Б17, 330, 1975.
4. Л. К. Попов, М. Б. Ушакова, А. П. Плещкова, В. В. Кушкин, Г. М. Толмачева. В сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 12, стр. 40.
5. Н. А. Глухов, М. М. Котон, О. С. Леденева, Г. И. Носова, Л. М. Щербакова, Г. Н. Федорова, Высокомолек. соед., А19, 231, 1977.
6. Von W. Sietken, Liebigs Ann. Chem., 562, 75, 1949.

УДК 541.64:547.39

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Бабаханов Г. А., Джалилов А. Т., Аскаров М. А.,  
Набиев М.

Исследования в области синтеза и изучения полимеров и сополимеров, содержащих реакционноспособные группы, представляют несомненный интерес, так как химическим превращением реакционноспособных полимеров могут быть получены ценные полимерные материалы [1, 2]. Полимеризация и сополимеризация винилбензилхлорида, являющегося реакционноспособным мономером, позволяет получать полимеры, содержащие регулярно расположенные хлорметильные группы.

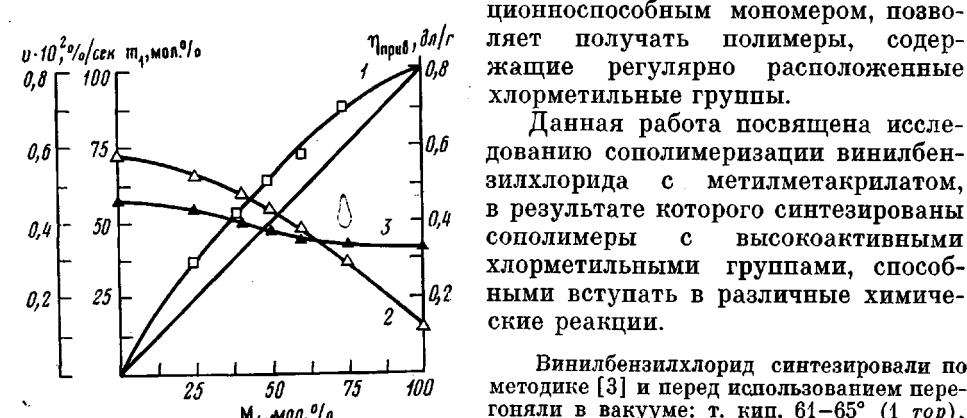


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (1), приведенной вязкости (2) и скорости сополимеризации ВВХ ( $M_1$ ) с ММА (3) от состава исходной смеси

стализованной перекиси бензоила в количестве 1% от массы смеси мономеров. Полученный сополимер растворяли в бензole и осаждали гексаном; сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Состав сополимера опре-