на границе вторичных низкомолекулярных структур (глобул, флоккул), играя при этом роль своеобразного полярного и подвижного «связующего» наряду с межглобулярным низкомолекулярным веществом и проходными химическими цепями, скрепляющего надмолекулярные образования в одно целое. По мере увеличения концентрации ПГЭ в системе он начинает выделяться в виде частиц отдельной фазы. При достижении оптимальных объемной концентрации и размеров частиц ПГЭ модифицирующая добавка вновь может оказывать усиливающее действие на свойства полимеров по аналогии с каучуками [1].

Таким образом, обнаружена экстремальная зависимость свойств модифицированных эпоксиполимеров от концентрации ПГЭ, показывающая, что макромолекулы линейных полимеров, находящиеся в отверждающейся олигомерной системе, могут существенно влиять на процесс формирования сетчатых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 2. 453 с.
2. *Николаев А. Ф., Тризно М. С., Каракозов В. Г.* В кн.: Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1974, с. 29.
3. *Кольцова Т. Я., Кербер М. Л., Акутин М. С., Неверов А. Н., Объедков М. Л.* Пласт. массы, 1981, № 10, с. 40.
4. *Волосков Г. А., Липская В. А.* Заводск. лаб., 1976, № 10, с. 1264.

Украинский научно-исследовательский институт пластических масс

Поступила в редакцию 17.VI.1981

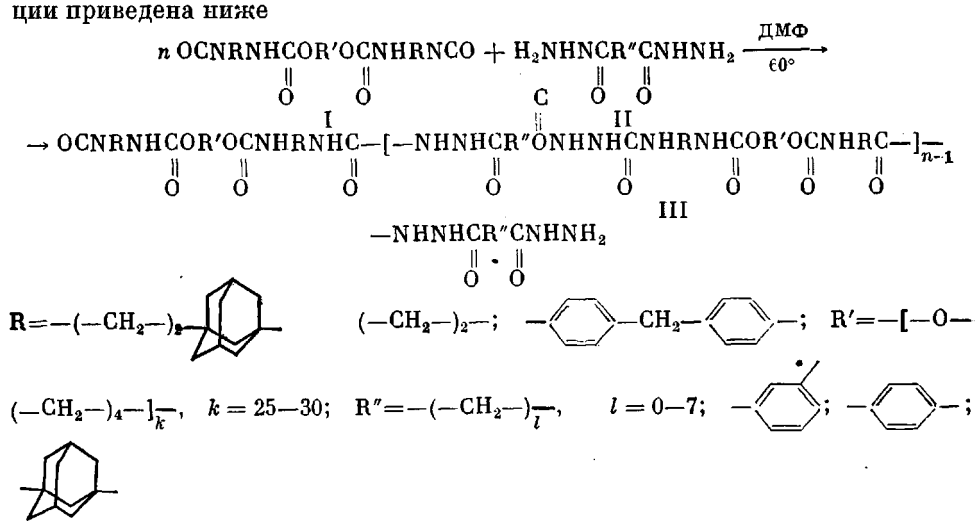
УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОАЦИЛСЕМИКАРБАЗИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Дербишер В. Е., Першин В. В.

В литературе не описаны полиуретаноацилсемикарбазиды (**ПУС**), синтезированные на основе производных адамантана. В то же время полимерные производные адамантана с уретановыми группировками, в частности полиуретаны [1] и полиуретаномочевины [2] (в том числе полученные с использованием гидразина и гидразингидрата [3]), обладают высокой прочностью, термо- и светостойкостью.

Для синтеза ПУС мы использовали форполимерный метод; схема реакции приведена ниже



В качестве форполимера I использовали продукт конденсации политетраметиленгликоля (M~2000) и избытка 1,3-*бис*-(изоцианатоэтил)адамантана; последний синтезировали известным методом [4] (т. кип. 191°/266 Па, n_D^{20} 1,5182). Синтез фор-

полимера осуществляли в атмосфере осушенного аргона при перемешивании в течение 5 ч при 80° в массе при соотношении NCO : OH=2 : 1. Политетраметиленгликоль предварительно сушили в вакууме в течение 3 ч при 100°/133 Па; содержание влаги не выше 0,01%. Форполимер имел изоцианатное число 3,29, $M \sim 2548$.

Дигидразиды органических дикарбоновых кислот II получали и очищали известными приемами [5]; дигидразид адамантадикарбоновой-1,3 кислоты синтезировали известным способом [6] (т. пл. дигидразидов кислот: щавелевой – 241, малоновой – 156, адипиновой – 179, себациновой – 187, адамантандикарбоновой-1,3–168, изофталевой – 225, терефталевой 300°).

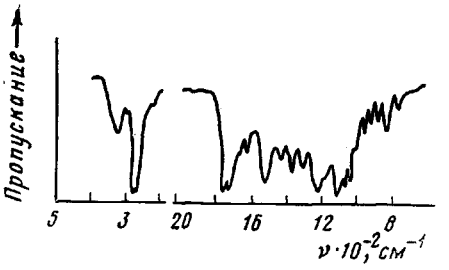
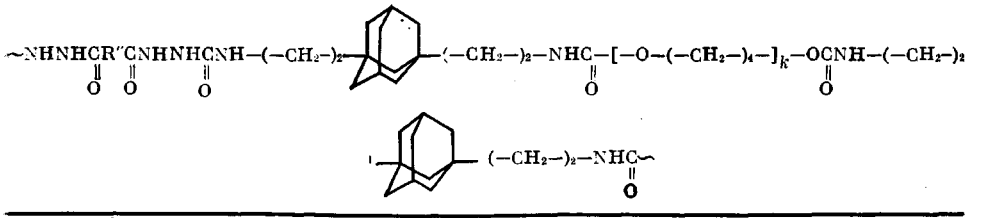
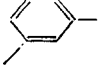
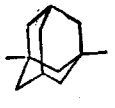


Рис. 1. ИК-спектр пленки ПУС на основе дигидразида щавелевой кислоты (ПУС-1). Характерные полосы поглощения: 950–980 (скелетные колебания адамантанового ядра) [7], 1075–1140 (C–O), 1230–1250 (> N–C–), 1520–1540 (амид II), 1650 (карбонил гидразидного фрагмента) [7], 1700–1720 (амид I) и 3300–3350 см$^{-1}$ (> N–H) [8]

Синтез ПУС вели в токе осушенного аргона при 60° в среде ДМФ (можно также использовать ДМСО, ДМАА) при соотношении $NCO : NH_2 = 1 : 1$. В реактор загружали 0,01 моля (25,68 г) форполимера, 65,4 мл ДМФ, порциями вводили дигидразид в количестве 0,01 моля и перемешивали в течение 4 ч. Для предотвращения самоассоциации уретаносемикарбазидных фрагментов и получения нежелатинизирующихся растворов в случае использования дигидразидов ароматических и адамантандикарбоновой-1,3 кислот в реакционную массу вводили 3–4% солей-электролитов (LiCl, KCl). ПУС выделяли осаждением в воду или этанол при использовании солей-электролитов, при этом пленки толщиной 0,1–0,5 мм отливали из 20%-ных растворов в ДМФ на тефлоновые подложки или стекло, или получали такие же пленки непосредственно из реакционной массы. Растворитель удаляли испарением при 40°, а затем вакуумированием (660–1300 Па) при 70° до постоянной массы. ИК-спектры

Некоторые свойства полиуретаноацилсемикарбазидов



Обозначение полимера	R″	[η], дл/г	Физико-механические характеристики					
			σ_p, МПа	σ^*_p, МПа	ε_p, %	T°размягч	T°разл	водопоглощение, %
ПУС-1	–	0,56	53,0	49,1	600	170–175	290–295	2,8
ПУС-2	$-CH_2-$	0,63	56,6	48,0	710	160–165	285–290	2,9
ПУС-3	$-(CH_2-)_4-$	0,86	55,3	48,5	700	150–155	260–265	2,6
ПУС-4	$-(CH_2-)_7-$	1,01	50,0	49,0	810	150–155	255–260	2,8
ПУС-5		0,92	70,3	65,0	510	175–180	295–300	3,9
ПУС-6		0,83	74,6	69,3	500	175–180	300–305	1,8
ПУС-7		0,98	78,2	76,1	605	170–175	305–310	1,2
ПУС-8 **	–	1,10	50,0	25,5	625	170–175	260–265	–

* После 100 ч облучения УФ-светом. ** ПУС на основе *м*-фенилендиизоцианата и гидразида *n,n′*-дифенилметандикарбоновой кислоты.

полимеров, один из которых приведен на рис. 1, подтверждают наличие основных функциональных фрагментов ПУС.

Прочностные показатели ПУС снимали на разрывной машине РМИ-60 в стандартных условиях при скорости нагружения 40 мм/мин. Характеристическую вязкость [η] ПУС измеряли на вискозиметре Уббелоде в ДМФ при 25±0,1°. Водопоглощение определяли весовым методом: образцы пленок выдерживали 24 ч при относительной влажности 100% в нормальных условиях. Светостойкость образцов к УФ-облучению изучали с помощью ртутно-кварцевого облучателя ОКН-11.

Синтезированные ПУС представляют собой прозрачные эластомеры, растворимые в N-метилпирролидоне и других амидных растворителях, серной кислоте, ДМСО, муравьиной кислоте. Температуры стеклования ПУС несколько понижаются с ростом метиленовой цепочки (рис. 2), температуры текучести при этом также снижаются (таблица). Наиболее высокая температура текучести у полимеров с фенильными радикалами (ПУС-5, ПУС-6).

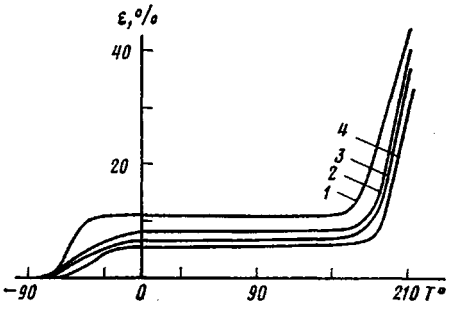


Рис. 2

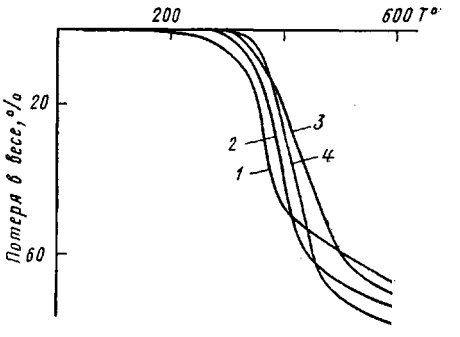


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые: *1* – ПУС-3, *2* – ПУС-2, *3* – ПУС-7, *4* – ПУС-6. Снимали в условиях одноосного сжатия при постоянной нагрузке 3,9 МПа, точность отсчета деформации 0,01 мм, скорость подъема температуры 100 град/ч

Рис. 3. Кривые ТГА: *1* – ПУС-3, *2* – ПУС-2, *3* – ПУС-7, *4* – ПУС-6. Нагревание на воздухе со скоростью 10 град/мин

Термостойкость ПУС определяется устойчивостью уретаносемикарбазидных фрагментов и, как видно из данных ТГА-анализа, представленных на рис. 3, разложение полимеров на воздухе начинается в интервале температур 300—400°, при этом большей термостойкостью обладают ПУС-5, ПУС-6 (таблица), синтезированные на основе дигидразидов терефталевой и изофталевой кислот, и ПУС-7 — на основе дигидразида адамантандикарбоновой-1,3 кислоты.

Физико-механические характеристики синтезированных полимеров, приведенные в таблице, показывают, что ПУС обладают достаточной прочностью (для сравнения приведены характеристики одного из описанных в литературе [9] полимеров, синтезированного на основе ароматических производных — ПУС-8), высокой эластичностью, светостойкостью, некоторой гидрофильностью (по показателю водопоглощения). Увеличение светостойкости полимеров по сравнению с известными образцами [9] можно объяснить наличием адамантиленовых радикалов, обладающих свойством повышать светостойкость полимеров [1]. Синтезированные ПУС обладают хорошей адгезией к текстильным волокнам (к капрону ~36, к хлопку ~41, к вискозе ~38 кН/м), легко окрашиваются дисперсными и активными красителями. Вышесказанное открывает определенные перспективы для дальнейшего исследования ПУС на основе производных адамантана и их практического использования.

Авторы благодарят С. С. Радченко за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гуреев Н. Г.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Волгоград: Волгоградский политехн. ин-т, 1974. 20 с.
2. *Хардин А. П., Гуреев Н. Г., Радченко С. С., Першин В. В.* А.с. 647313 (СССР).– Опубл. в Б.И., 1979, № 6, с. 85.
3. *Новожилова О. С., Наумов В. С., Хлысталова Т. К., Невский Л. В., Хардин А. П., Гуреев Н. Г.* А.с. № 507594 (СССР).– Опубл. в Б.И., 1976, № 11, с. 77.
4. *Хардин А. П., Першин В. В.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, № 1, с. 95.
5. *Дербишер В. Е.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1972. 136 с.
6. *Дербишер В. Е., Хардин А. П.* А.с. № 405872 (СССР).– Опубл. в Б.И., 1973, № 45, с. 93.
7. *Дербишер В. Е., Хардин А. П.* Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 3, с. 163.
8. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Под ред. Олейника Э. Ф. М.: Химия, 1976, с. 346.
9. *Греков А. П., Сухорукова С. А.* Полимеры на основе гидразина. Киев: Наукова думка, 1976, с. 83.

Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию 25.VI.1981

УДК 541.64:543.51

ОЦЕНКА СВЕТОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Тоиров А., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Кабилов З. А., Мушнов Т. М.

Изучение комбинированного воздействия на полимеры тепла, различного рода излучений и механических нагрузок необходимо для прогнозирования их физико-механических свойств в условиях длительной эксплуатации. Обычно оценка светостойкости полимерных материалов связана с проведением длительных испытаний [1, 2]. В то же время термическую стабильность определяли в условиях длительного нагревания [3]. Представляется возможным с достаточной достоверностью оценивать светостойкость и термическую стабильность полимеров при нагревании, например, в динамическом режиме со скоростью в несколько градусов в минуту при одновременном облучении образца интенсивным светом, близким по спектральному составу к солнечному.

Для непрерывного контроля за ходом изменений, происходящих в полимере при комбинированном воздействии на него тепла видимого и УФ-излучения, был применен масс-спектрометрический метод [4]. Образцы в виде тонких пленок (~10–30 мкм) помещали в деструкционную камеру, выполненную из кварцевого стекла типа «Корекс Д», которая позволяет проводить одновременное нагревание внешней печью в широком диапазоне температур и облучение в пределах спектра, пропускаемого кварцем. По началу выхода основных газообразных продуктов разложения, регистрируемых масс-спектрометром, определяли температуру начала термо-

Таблица 1

Полиимиды

Диангидрид	Диамин	Обозначение
Пиромеллитовой кислоты 3,3′,4,4′-тетракарбоксидифенилоксид	4,4′-диаминодифениловый эфир	I
	То же	II
	3,3′-сульфонил-*бис*-(4-фениленоксид) диамин	III
	4,4′-сульфонил-*бис*-(4-фениленоксид) диамин	IV
30% Пиромеллитовой кислоты + 70% 3,3′,4,4′-тетракарбоксидифенилоксида	4,4′-диаминодифениловый эфир	V