

щенный лавсан, модифицированный трикрезилфосфатом¹. Введение в эпоксидную смолу небольшого количества огнезащищенного лавсана (содержание Р до 1%) также оказывает больший эффект на понижение горючести по сравнению с композицией, содержащей трикрезилфосфат в полимерной матрице. Однако при дальнейшем увеличении количества модифицированного волокна в композиции (до 70% от общего веса) потери при горении на воздухе повышаются из-за высокого каплеобразования, обусловленного плавлением лавсана, и увеличение количества фосфора в композиции не приводит к понижению ее горючести.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что из двух способов введения антиприпена (в состав связующего или в состав армирующего волокна) для композиционных материалов на основе химических волокон наиболее эффективен второй. Использование этого способа не представляет затруднений, так как методы модификации химических волокон в настоящее время достаточно разработаны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Тюганова М. А., Роговин З. А. Пласт. массы, 1978, № 5, с. 23.
2. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин А. А., Когерман А. Р., Хейнсоо Э. Ю., Круль М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1071.
3. Липатов Ю. С., Артеменко С. Е., Ивченко Н. К., Лебедев Е. В., Андреева В. В., Овчинникова Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 584.

Саратовский
политехнический институт

Поступила в редакцию
3.II.1982

¹ Волокно для исследований получено из ВНИИСВ (Калинин).

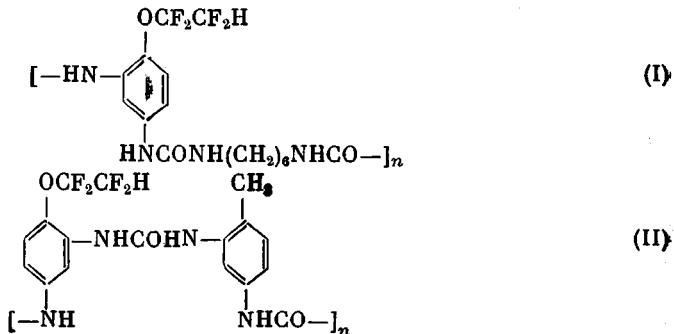
УДК 541.64 : 542.954

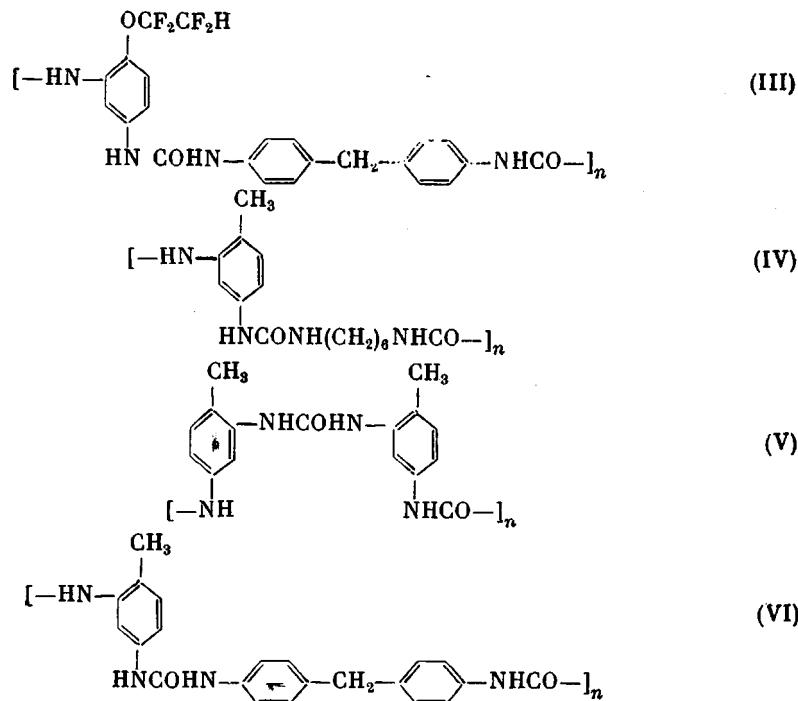
АРОМАТИЧЕСКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМОЧЕВИНЫ

Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В., Цыпина О.Н.

Фторсодержащие ароматические полимочевины не изучены, поэтому не ясно, каким образом будут изменяться свойства этих полимеров при введении в их макроцепи атомов фтора. При исследовании алифатических полимочевин [1] было установлено, что введение атомов фтора в молекулу алифатического диамина повышает термическую устойчивость полимочевин по сравнению с нефторированными аналогами.

Представляло интерес синтезировать и изучить некоторые физико-химические свойства полимочевин на основе ароматических диаминов, содержащих фторированные аллоксильные заместители —OCF₂CF₂H. Ниже представлены элементарные звенья изученных полимеров.





Для сравнения свойств в аналогичных условиях были получены нефторированные полимочевины на основе 2,4-толуилендиамина и гексаметилен-, 2,4-толуilen- и 4,4'-дифенилметандизоцианатов (IV—VI).

Исходные мономеры очищали возгонкой или перегонкой в вакууме и применяли продукты со следующими константами: 1-β-гидротетрафторэтокси-2,4-фенилендиамин — т. пл. 332–333 К; 4,4'-дифенилметандизоцианат — т. пл. 311–313 К; 2,4-толуилендиамин — т. пл. 372 К; гексаметилендиизоцианат и 2,4-толуилендиизоцианат с т. кип. 413 К/2,66 кПа и 393 К/1,33 кПа соответственно.

Синтез полимочевин осуществлен реакцией диамина с дизоцианатом при соотношении 1:2 с последующей обработкой водяным паром. Таким образом были получены образцы полимеров с характеристической вязкостью до 0,6 дL/g. Строение полимочевин подтверждено данными элементного анализа на фтор и азот и ИК-спектроскопией. Термический анализ выполнен на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при скорости нагревания 6 град/мин. Гидролиз полимочевин проводили путем нагревания при 373 К навесок полимеров в избытке 10%-ных водных растворов серной кислоты или NaOH. О степени гидролиза судили по потере в весе и изменению значения характеристической вязкости. Потерю в весе определяли весовым методом; точность взвешивания $\pm 0,0001$ г. В статье приведены средние данные трех параллельных измерений. Значение характеристической вязкости определяли в концентрированной серной кислоте при 293 К. Характеристические вязкости полимочевин I—VI приведены ниже.

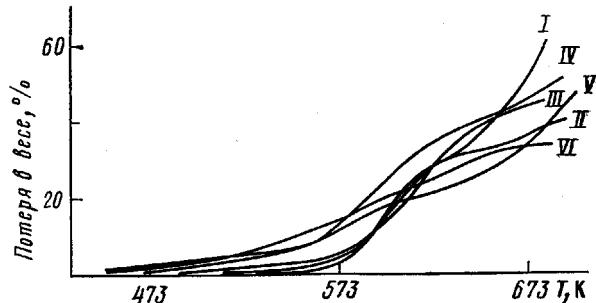
Полимочевина	I	II	III	IV	V	VI
$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,60	0,65	0,55	0,55	0,60	0,68

Выход полимочевин I—VI после очистки составлял 88–95%. Фторсодержащие полимочевины растворяются при нагревании в таких амидных растворителях, как N-метилпирролидон, DMAA, ДМФ, гексаметилфосфортриамид, а также в концентрированной серной кислоте. Полимеры I—III представляют собой термопластичные продукты с температурами размягчения 463–533 К. Они могут перерабатываться в пленки прессованием из расплава или формированием из растворов. Неориентированные образцы пленок обладают прочностью на разрыв $\sigma_p=80$ МПа при относительном удлинении $\epsilon_p=10\%$.

На рисунке представлены зависимости потери в весе полимочевин I—VI от температуры при нагревании на воздухе. Необходимо отметить, что фторсодержащие полимочевины начинают разрушаться при более высоких температурах, чем нефторированные. Температуры начала уменьшения массы для полимочевин I—III находятся в интервале 523–553 К.

Температуры начала термической деструкции нефторированных образцов IV–VI намного ниже и составляют 463–485 К. При температуре 573 К потери в весе полимочевин I–III равны соответственно 3,6; 2,56; 5,1%. Нефторированные полимеры IV–VI при этой температуре разрушаются в большей степени. Потери в весе полимочевин IV–VI при 573 К составляют 12,7; 8,1; 14,3% соответственно. Термическая деструкция всех полимочевин протекает по сложному многоступенчатому механизму, о чем свидетельствует характер зависимостей потери в весе от температуры.

Синтезированные полимеры I–VI довольно устойчивы к действию гидролизующих агентов. В кислой среде потеря в весе фторсодержащих поли-



Зависимость потери в весе полимочевин I–VI от температуры при нагревании на воздухе

мочевин I, II и III составляет 1,5; 5,5; 7,7%. Это несколько меньше, чем у нефторированных аналогов IV, V и VI, которые в аналогичных условиях кислотного гидролиза теряют 4,5; 6,5 и 8,0% веса соответственно.

В щелочной среде потеря в весе полимочевин I–III составляет 2–6%. Примерно такая же потеря в весе происходит при гидролизе нефторированных аналогов. Значения характеристической вязкости полимочевин I–VI после гидролиза в кислой и щелочной средах практически не изменяются.

Таким образом, применение 1-β-гидротетрафторэтокси-2,4-фенилендиамина при синтезе полимочевин повышает растворимость полимеров и их термическую устойчивость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маличенко Б. Ф., Сопина И. М. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 6, с. 468.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
3.II.1982

УДК 541.64 : 547.39

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С АКРИЛАМИДОМ И С МЕТАКАРИЛАМИДОМ ДО ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Абрамова Н. А.

Известно, что у значительной части бинарных систем мономеров относительные активности r_1 и r_2 при сополимеризации меняются в зависимости от свойств среды [1]. Поскольку при сополимеризации таких мономеров до глубоких степеней превращения свойства среды не остаются постоянными, то значения r_1 и r_2 также изменяются в ходе процесса [2–5]. Данный эффект наблюдается не только в условиях гетерофазной, но и в условиях гомофазной сополимеризации [2, 3]. Представляет интерес вы-