

## Выводы

1. С помощью метода электронного зонда доказано существование в расплаве полиэтилена кристаллических образований, имеющих флюктуационный характер.

2. Получено уравнение, описывающее зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы, принадлежащей молекулам зонда, находящимся внутри кристаллических образований, от времени и определен порядок времени жизни эффективного среднего зародыша.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
24 X 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Baker, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., B3, 339, 1965.
2. P. J. Flory, A. D. McIntire, J. Polymer Sci., 18, 592, 1955.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, К. Т. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
4. J. Rabesia, A. Kavacs, J. Appl. Phys., 32, 2314, 1961.
5. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
6. Ю. И. Мелентьев, А. А. Тагер, А. А. Семухина, Пласт. массы, 1966, № 5, 39.
7. М. А. Натов, Е. Хр. Джаларова, Высокомолек. соед., 8, 1841, 1966.
8. Г. В. Винокуров, Ю. Г. Яновский, Л. М. Чернова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 2072, 1966.
9. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 170, 1368, 1966.
10. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., A9, 449, 1967.
11. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров, Ж. прикл. спектроскопии, 1, 363, 1964.
12. G. R. Eggo, E. G. Mojsu, J. Polymer Sci., C16, 2031, 1967.
13. Е. Г. Мойся, Е. В. Моздор, И. А. Арьев, Ю. П. Егоров, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 60.
14. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
15. C. J. Aloisio, S. Matsuoka, B. Maxwell, J. Polymer Sci., 4, A-2, 113, 1966.
16. R. L. Cormia, F. P. Price, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 37, 1933, 1962.

УДК 678.(675+86)

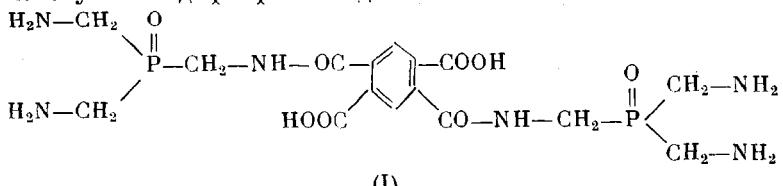
## ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИИМИДЫ ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ

*Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Ю. А. Михайлин*

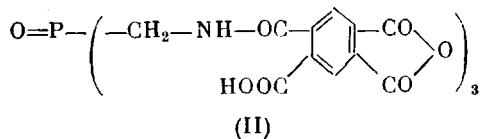
Работоспособность под нагрузкой изделий из линейных полииimidов в зависимости от температуры стеклования лежит в пределе 250—400° [1, 2]. Синтез полииimidов пространственной структуры повышает температурный предел работоспособности изделий, сближая его с температурой деструкции [3, 4].

Нами исследован трехстадийный синтез фосфорсодержащих полииimidов, заключающийся в получении фосфорсодержащих амидокислот на основе триаминометиленфосфиноксида (ТАМФО) [5] с ангидридными, аминными и кислотными концевыми группами, дегидратацией их в имидоангидриды, амины и кислоты с последующим отверждением в фосфорсодержащие полииimidы, полииimidамиды и полииimidэфиры трехмерной структуры.

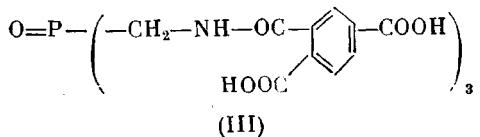
Из ТАМФО и диангидрида пиromеллитовой кислоты (ДАПК) мы синтезировали бис-ди-(аминометилен)фосфиноксидметиленпиromеллит-амидокислоту — амидофосфиноксидамины



и фосфиноксид-три-(метиленпиromеллитамидокислый ангидрид) — фосфиноксидамиidotriангидрид



Из ТАМФО и ангидрида тримеллитовой кислоты (ТМА) синтезирован три-(метиленпиromеллитамидокислата)фосфиноксид — фосфиноксидамиотрикислота



Предпосылкой возможности получения растворимых (например, в диметилформамиде (ДМФА)) на промежуточной стадии полимеров является пониженная реакционная способность производных ТАМФО — амидокислот, содержащих фосфиноксидную группу.

В качестве отвердителей амидокислот мы использовали ДАПК, ароматические диамины, диметилфталат trimetilofosfinoksid (ТМФО).

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества и реагенты.** ТАМФО синтезировали из trimetilofosfinokside [6] по методике [5]. Использовали ДАПК с т. пл. 285—286°, диамины марки ч. и ч.д.а.; ДМФА с содержанием воды 0,3%, ацетон — 0,05%.

**Методы анализа.** Фосфор определяли калориметрически [7], азот по Кельдалю [8], кислотные и аминные числа потенциометрическим титрованием 0,1 н. спиртовым раствором KOH и HClO<sub>4</sub> на потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным и каломельным электродами.

**Синтез амидокислот I, II, III и смол проводили** в среде азота или на воздухе без доступа влаги. 15 г ТАМФО и 11,95 г ДАПК (2:1); 6,67 г ТАМФО и 31,85 г ДАПК (1:3), 21 г ТАМФО и 88,4 г ТМА (1:3) растворяли в 100 мл ДМФА и перемешивали 2—6 час. при 40—50°.

Амидокислоты переосаждали трижды ацетоном, центрифугировали и сушили при 10 мм и 25°; выход 92—95% от теории. Структурные характеристики амидокислот приведены в табл. 1.

Использованные в качестве отвердителей соединения растворяются в растворах амидокислот, заметно не изменяя их вязкости (вязкость 40%-ных растворов в ДМФА—1500—1700 спуз, 50%-ных — 1800—2300 спуз).

2 г I растворяли в 3,8 мл ДМФА и добавляли 0,443 г ДАПК; 2 г II или III растворяли в 4,4 мл ДМФА и добавляли соответственно 0,758 г или 0,842 г 4,4-диамино-дифенилового эфира (или другого диамина); 2 г III растворяли в смеси 4,4 мл ДМФА и 0,815 г ТМФО. После введения отвердителей растворы сохраняют стабильность. Они представляют собой фосфорсодержащие термоактивные системы, которые при нагревании отверждаются в полимеры сетчатого строения.

Удаление растворителя проводили при 80° до содержания сухого остатка 88—90%. Отвержение амидофосфиноксидамина I диангидридом пиromеллитовой кислоты и фосфиноксидамиотриангидрида II ароматическими диаминами проходит с образованием имидных связей и выделением воды при 120° в течение 1 часа и при 230—250° за 1 час. Часть образцов была дополнительно подвергнута термообработке последовательно по 2 часа при 160, 180, 200, 240°, затем нагреванию до 300° и выдержке при этой температуре 0,5 часа. Фосфиноксидамиотрикислота III отверждается ароматическими диаминами с выделением воды и образованием стабильных связей Ar—NH—CO—Ar; процесс осуществляют при 120° в течение 1 часа и при 220—240° 2 часа с дополнительной термообработкой по приведенному выше режиму. Фосфорсодержащие полиимиды, полиимидамиды и полиимидэфиры трехмерной структуры обладают хорошей адгезией к стеклу, керамике и металлам. Устойчивость полимеров к термоокислительной деструкции характеризует табл. 2.

Таблица 1

## Амидокислоты из триаминометиленфосфиноксида, диангидрида пиromеллитовой кислоты и ангидрида тримеллитовой кислоты

Амидо-кислота	Исходные компоненты амидокислоты	Мольное соотношение	Характеристики амидокислот									
			P, %		N, %		кислотное число, мг KOH/g		аминное число		молекулярный вес	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
I	Триаминометиленфосфиноксид Диангидрид пиромеллитовой кислоты	2 : 1	12,61	12,0 13,0	17,06	16,85 17,0	227,5	220 212	818	790 760	492	490 500
II	Триаминометиленфосфиноксид Диангидрид пиромеллитовой кислоты	1 : 3	3,92	3,60 3,80	5,32	5,40 5,50	561	540 550	—	—	791	780,0 770,0
III	Триаминометиленфосфиноксид Ангидрид триметиллитовой кислоты	1 : 3	4,34	4,10 4,20	5,89	5,70 5,60	471	450 442	—	—	713,4	700 690

Таблица 2

## Продукты отверждения фосфорсодержащих амидокислот

Амидокислота	Отвердитель	Мольное соотношение амидокислоты : отвердитель	Строение полимера трехмерной структуры	Время гелеобразования 40%-ного раствора в ДМФА, часы		Содержание, %		Потери веса при нагревании образцов на воздухе 20 час. при 410°, %	
				20°	120°	N	P	без термообработки	после термообработки
I	ДАПК	1 : 2	Полиимид	240	0,15	7,90	4,05	70,5	55,0
II	4,4'-Диаминодифениловый эфир <i>m</i> -Фенилендиамин 4,4'-Диаминобензофенон 4,4'-Диаминодифенилсульфид 4,4'-Диаминодифенилсульфон	2 : 3 2 : 3 2 : 3 2 : 3 2 : 3	» » » » »	720 360 720 720 720	0,75 1,0 0,75 0,75 0,75	7,20 9,00 7,90 7,95 8,25	2,50 3,15 2,50 2,20 2,30	72,6 71,0 66,3 61,4 62,6	52,0 45,0 38,0 47,0 42,5
III	4,4'-Диаминодифениловый эфир <i>m</i> -Фенилендиамин 4,4'-Диаминодифенилсульфон	2 : 3 2 : 3 2 : 3	Полиимидамид » »	1500 1500 1500	1,15 1,15 1,15	3,20 9,50 3,00	3,00 3,50 2,80	80,0 78,0 79,0	40,0 65,0 63,0
III	TMFO	2 : 3	Полиимидэфир	2000	1,5	4,10	3,00	74,5	60,0

## Выводы

1. Из триаминометиленфосфиноксида, диангидрида пиромеллитовой кислоты и ангидрида тримеллитовой кислоты синтезированы фосфорсодержащие амидокислоты с аминными, ангидридными и кислотными концевыми функциональными группами: бис-ди-(аминометилен)фосфиноксидметилен-пиromеллитамидокислота, фосфиноксид-три-(метиленпиromеллитамидокислый ангидрид), три-(метиленпиromеллитамидокислота)фосфиноксид.

2. Предложены способы отверждения фосфорсодержащих амидокислот в полииимидах, полииimidамидах и полииimidэфирах трехмерной структуры

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ >\text{N}-\text{C}-\text{P}< \end{array}$

с термо- и гидролитически устойчивой связью с фосфиноксидной группой в каждом звене, сообщающей полимерам высокую адгезию к минеральным наполнителям и металлам.

3. Установлено, что по термостабильности в воздушной среде при 410° фосфорсодержащие полимеры трехмерной структуры располагаются в следующей последовательности: полииимида, полииimidэфира, полииimidамины.

Московский авиационный  
технологический институт

Поступила в редакцию  
15 XI 1967

## ЛИТЕРАТУРА

- J. Freeman, L. Frost, G. Bowes, E. Traupog, SPE Trans., 5, 75, 1965.
- E. L. Strauss, SPE Journal, 22, 49, 1966.
- А. Г. Болдырев, Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, Докл. АН СССР, 163, 1143, 1965.
- B. Vollmert, Kunststoffe, 56, 680, 1966.
- Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Ю. А. Михайлин, Ж. общ. химии, 37, 1055, 1967.
- Е. Й. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, Докл. АН СССР, 139, 1359, 1961.
- H. Roth, Mikrochemie, 31, 292, 1944.
- Б. Бобранский, Количественный анализ органических соединений, Госхимиздат, 1961.