

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
2. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964.
3. М. П. Вершинина, К. В. Конт, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., А9, 1608, 1967.
4. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Механика полимеров, 1968, 467.
5. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, 46.
6. А. В. Амелин, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Механика полимеров, 1967, 80.
7. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
8. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Natl. Bur. Standards, A63, 261, 1959.
9. К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывных веществ, изд-во «Наука», 1966, стр. 32.
10. К. К. Андреев, Б. С. Самсонов, Сб. Теория взрывчатых веществ, изд-во «Высшая школа», 1967, стр. 7.
11. Э. Е. Томашевский, А. И. Слудкер. Заводск. лаб., 29, 934, 1963.
12. S. L. Madorsky, Thermal degradation of organic polymer, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964.
13. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 9, 133, 1952.
14. В. А. Закревский, Диссертация, 1969.
15. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, В. А. Закревский, Физика твердого тела, 3, 2841, 1961.
16. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 1699, 1968.
17. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., 8, 834, 1966.
18. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Физика твердого тела, 8, 2364, 1966.

УДК 541.64:678.652

## ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФТАЛИМИДИНОВЫЕ ГРУППЫ

*B. A. Сергеев, V. B. Коршак, V. K. Шитиков*

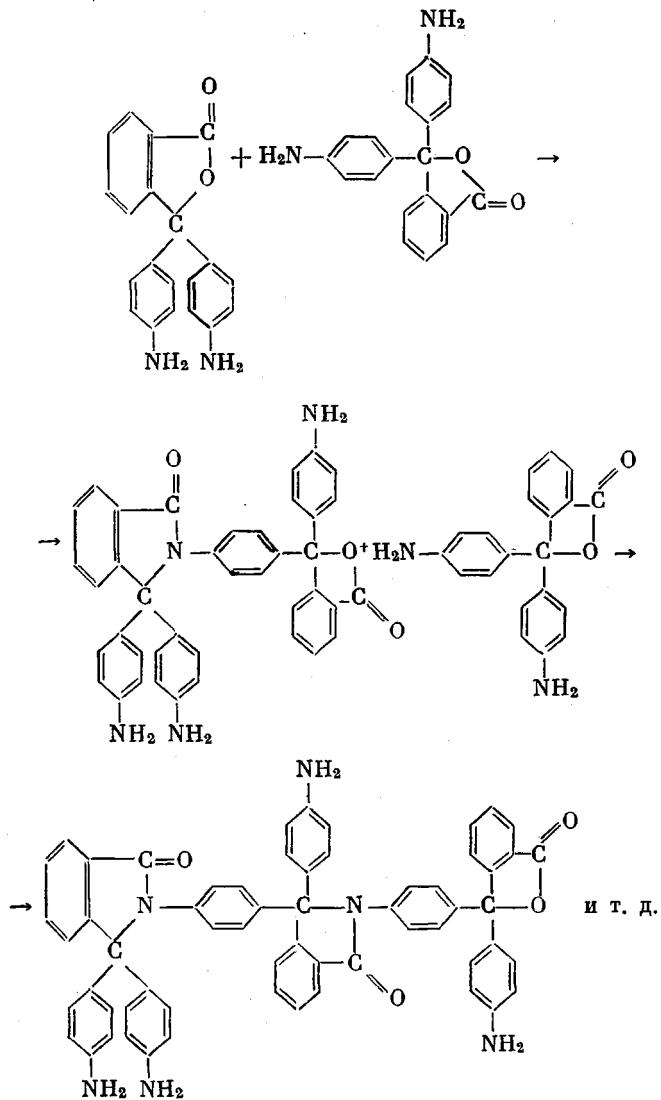
Ранее [1—4] нами были получены термогенеративные полимеры на основе бисфенолов, содержащих лактонные группы и изучены их свойства. Было показано, что такие полимеры являются термостойкими и при пиролизе с высоким выходом образуют карбонизированный остаток.

Как известно [5, 6], при взаимодействии фталеинов с первичными аминами кислород лактонного цикла легко замещается на азот и при этом происходит образование соответствующего фталимидина.

В этой связи нам казалось интересным изучить термостойкость полимерных соединений, содержащих фталимидиновые группы. Для этого по описанным в литературе методикам [5, 6] нами были синтезированы 3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимидин и 2-фенил-3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимидин, а затем поликонденсацией их в растворе в спирте с формальдегидом были получены соответствующие полимеры. На первой стадии поликонденсации были получены резолы, хорошо растворимые в ацетоне, спирте, диоксане и других органических растворителях. Нагреванием при 180° в течение 1—1,5 час. их переводили в неплавкое и нерастворимое состояние обычными методами химического формования. Аналогично был получен резит на основе анилинфталиена.

В табл. 1 приведены результаты динамических термогравиметрических испытаний полимерных соединений различного строения в среде аргона при повышении температуры до 900° в течение 1 часа. В этой же таблице для сравнения приведены результаты динамических термогравиметрических испытаний *m*-фенилендиаминформальдегидного и анилинформальдегидного полимеров, исследованных ранее [8].

Как видно, выход карбонизированного остатка у анилинфталеинфурмальдегидного полимера составляет 32,6 %. Следует отметить, что в выбранных условиях термообработки исходный анилинфталеин имеет выход карбонизированного остатка несколько выше (35,6 %), по сравнению с полимером на его основе. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что при термообработке анилинфталеина происходит конденсация с образованием фталимидиновых циклов:



В противоположность этому, предварительная обработка анилинфталеина формальдегидом приводит к образованию слабых метилениминных связей, что понижает выход карбонизированного остатка.

Однако карбонизация полимера на основе анилинфталеина и формальдегида все же происходит с более высоким выходом, чем анилинформальдегидного полимера, который имеет выход карбонизированного остатка всего 11,0 % и выход азота 6,6 %. Более высокий выход карбонизированного остатка в случае полимера на основе анилинфталеина (32,6 %), по-видимому, обусловлен образованием дополнительного количества спивок, возникающих за счет разложения лактонного цикла при 330–350° [2].

Как видно из табл. 1, полимеры на основе анилина и *m*-фенилендиамина имеют выходы карбонизированного остатка 11,0 и 45,3 %, углерода 11,7 и

55,5%, а азота 6,6 и 22,0% соответственно. Эти данные дополнительно указывают на то, что степень структурирования оказывает существенное влияние на способность полимеров при их высокотемпературной термообработке к образованию карбонизированных остатков с высоким выходом.

Из этой же таблицы видно, что полимеры на основе 3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимидина и 2-фенил-3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимидина имеют более высокий выход карбонизированного остатка (51,6 и 54,6% соответ-

Таблица 1

**Результаты динамического термогравиметрического анализа полимеров в среде аргона  
(нагревание до 900° в течение 1 часа)**

Полимер	$T_1^*$	$T_{II}^*$	Скорость интенсивного разложения температура, °C % потерь, мин <sup>-1</sup>	Выход, %		
				карбонизированного остатка	углерода [7]	азота [7]
3,3-Бис-( <i>n</i> -оксифенил)фталиминформальдегидный полимер	340	480	250—700 1,2	51,6	77,0	33,8
2-Фенил-3,3-бис-( <i>n</i> -оксифенил)-фталиминформальдегидный полимер	395	495	350—580 2,3	54,6	64,3	25,2
Анилинфталеинфурмальдегидный полимер	395	505	300—900 3,8	32,6	—	20,6
<i>m</i> -Фенилендиаминформальдегидный полимер	320	365	300—400 6,1	45,3	55,5	22,0
Анилинформальдегидный полимер	230	350	300—500 5,4	11,0	11,7	6,6

\*  $T_1$  и  $T_{II}$  —температуры, при которых образец теряет соответственно 10 и 20% веса.

ственno). Количество углерода, участвующего в образовании твердого карбонизированного остатка в случае полимера на основе 3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимидина составляет 77,0%, а для полимера на основе 2-фенил-3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимидина — всего 64,3%. На основе этого можно предположить, что N-фенильная группа во фталиминовом кольце последнего полимера преимущественно отщепляется и не участвует в образовании твердого карбонизированного остатка.

Таким образом, полимеры на основе азотных аналогов фенолфталеина менее склонны к карбонизации, чем фенолфталеинфурмальдегидные полимеры, и азот в таких полимерах переходит в карбонизированный остаток со значительно меньшим выходом, чем углерод. При этом выход азота наибольший в случае термообработки полимеров, содержащих азот в гетероцикле.

Несмотря на то, что выход карбонизированного остатка при термообработке фенолформальдегидных полимеров на основе азотсодержащих аналогов фенолфталеина ниже, чем у фенолфталеинфурмальдегидных полимеров, такие полимеры могут представлять определенный интерес, так как они образуют карбонизированные остатки с высоким выходом ( $\geq 50\%$ ) и такой остаток содержит азот. Полимеры, содержащие фталиминовые группы, могут быть получены также в процессе отверждения композиций на основе фенолфталеинфурмальдегидных полимеров, описанных ранее [3], и диаминов.

В этой связи нам казалось интересным исследовать способность к карбонизации композиций фенолфталеинсодержащих полимеров с диаминами. Композиции получали смешением полимера резольного типа с диамином при комнатной температуре с последующим их отверждением при 180° в течение 1 часа.

Результаты опытов по карбонизации различных композиций на основе фенолфталеинсодержащего сополимера ФФ-40 [3] и диаминов приведены в табл. 2.

Как видно из этой таблицы, введение в фенолфталеинсодержащий сополимер *o*-, *m*- или *n*-фенилендиамина, а также меламина, позволяет получать композиции, при термообработке которых до 900° в течение 60 мин. образуется карбонизированный остаток с высоким выходом.

Таблица 2

**Результаты динамического термогравиметрического анализа различных композиций на основе фенолфталеинсодержащего сополимера (ФФ-40) и аминов в среде аргона (нагревание до 900° в течение 1 часа)**

Диамин	Содержание диамина в композиции		Выход, %		
	вес. %	мольное соотношение *	карбонизированного остатка	углерода	азота
<i>o</i> -Фенилендиамин	10	0,8	52,8	62,5	71,1
	20	1,8	43,0	47,4	61,5
<i>m</i> -Фенилендиамин	10	0,8	53,7	59,5	72,8
	20	1,8	51,0	53,7	44,1
	40	4,9	42,9	44,9	45,9
<i>n</i> -Фенилендиамин	10	0,8	47,2	51,9	51,8
	20	1,8	46,3	51,3	33,5
Дициандиамид	10	1,0	51,0	65,2	18,3
	20	2,4	47,2	63,6	5,9
	40	6,3	39,0	55,1	0,1
Мочевина	10	1,5	51,8	68,5	Нет
	20	3,3	38,2	47,7	10,1
Гексаметилендиамин	10	0,8	41,3	50,4	27,2
	20	1,7	34,1	40,8	23,2
Меламин	10	0,7	60,5	81,0	16,8

\* Мольное соотношение амин : лактонный цикл.

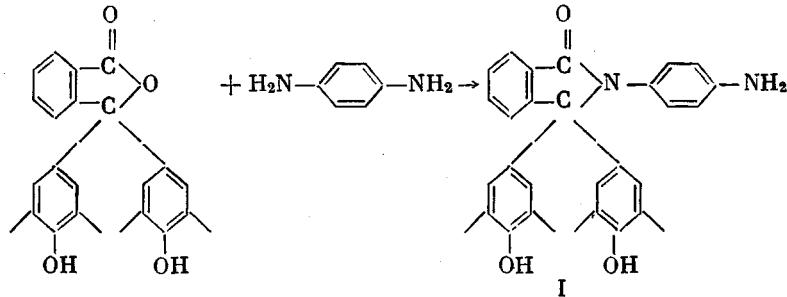
Интересно отметить, что в случае композиции на основе фенолфталеинсодержащего сополимера и *o*-, *m*- или *n*-фенилендиамина азот с довольно высоким выходом (до 72,8%) переходит в карбонизированный остаток и этот выход в некоторых случаях выше выхода углерода. В этой связи процесс карбонизации таких полимеров при высоких температурах более правильно называть как «азотизация», так как при термообработке в большей степени происходит обогащение остатка не углеродом, а азотом.

С другой стороны, выше было показано (табл. 1), что при термообработке *m*-фенилендиаминформальдегидного полимера выход азота не превышает 22%. Такое различие, по-видимому, можно объяснить, исходя из особенностей, связанных с наличием лактонного цикла, который при взаимодействии с аминогруппой может превращаться во фталимидиновый цикл [5].

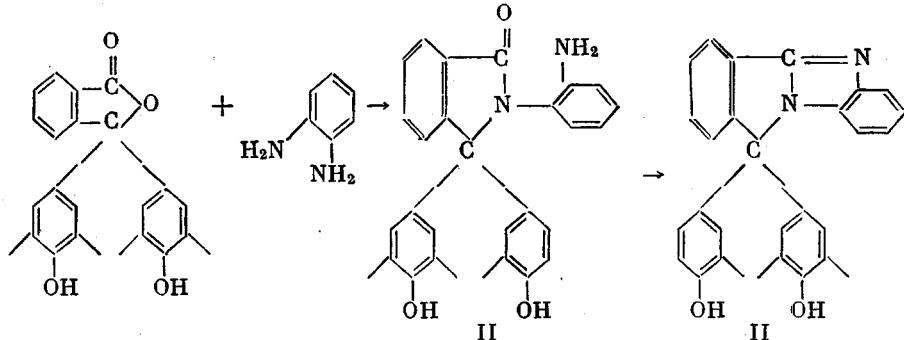
При отверждении композиций из фенолфталеинсодержащего сополимера (ФФ-40) и диаминов образование спицых продуктов происходит не только за счет реакций, обусловленных превращениями метилольных и метиленэфирных групп резола, но и за счет реакций аминогрупп с лактонным циклом. Такие реакции, как известно, легко происходят в случае применения анилина [6] и склонность анилинфталеина к образованию карбонизированного остатка также обусловлена, по-видимому, этими реакциями.

Как видно из табл. 2, при применении *o*- и *m*-фенилендиамина были получены композиции с большей склонностью к карбонизации, чем при использовании *n*-фенилендиамина, и выход азота при этом равен 71,1 и 72,8%, а углерода 62,5 и 59,5% соответственно.

Эти различия в поведении композиций с *o*- и *m*-фенилендиамином и с *n*-фенилендиамином при термообработке, по-видимому, связаны с образованием различных продуктов уплотнения. При реакции сополимера ФФ-40, содержащего фенолфталеин, с *n*-фенилендиамином происходит образование соответствующего фталимида



В случае конденсации фенолфталеинсодержащего сополимера с *o*-фенилендиамином продукт реакции может образовываться по следующей схеме:



Образование продукта II, по-видимому, и обуславливает высокое содержание азота в остатке после термообработки таких композиций.

Выход карбонизированного остатка при термообработке композиций обычного фенолформальдегидного полимера, не содержащего лактонного цикла, резко понижается при введении диамина. Так, у композиций на основе фенолформальдегидного полимера, содержащих 10 и 20% *o*-фенилендиамина, выход карбонизированного остатка составляет 44,5 и 33,8%, а выход азота — 23,8 и 39,0% соответственно. Это служит дополнительным подтверждением высказанного ранее предположения об участии карбонильной группы лактонного цикла фенолфталеинсодержащего сополимера в образовании продуктов I и II.

### Выводы

- Синтезированы полимеры на основе 3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимида, 2-фенил-3,3-бис-(*n*-оксифенил)фталимида и анилинфталеина и изучена их склонность к карбонизации.

- Показано, что полимеры, содержащие фталимидиновые группировки и композиции, на основе фенолфталеинсодержащего сополимера и различных диаминов образуют карбонизированные остатки с высокими выходами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Ф. Бурлуцкий, И. Х. Белякова, С. Г. Желтакова, Авт. свид. 172489, 1962; Бюлл. изобретений 1965, № 13, 70.
2. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., А9, 1952, 1967.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, А. А. Северов, И. Х. Назмутдинова, С. Г. Желтакова, В. Ф. Бурлуцкий, Б. А. Киселев, В. В. Яременко, Высокомолек. соед., А10, 1085, 1968.
4. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., А10, 2304, 1968.
5. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
6. R. Albert, Chem. Ber., 26, 3077, 1893; B. Oddo, F. Tognacchini, Gazz. chim. Ital., 52, 361, 1923.
7. Ю. Е. Дороженка, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, З. Чапка, Высокомолек. соед., 8, 1787, 1966.
8. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, Пласт. массы, 1966, № 3, 57.

УДК 678.664

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ БЛОК-ПОЛИУРЕТАНОВ

*Н. В. Панова, Б. Е. Мюллер, Н. П. Анухтина,  
Э. Ф. Губанов, М. Ш. Язгаров, Б. Я. Тейтельбаум*

В связи с возрастающим практическим применением полиуретанов все большее значение приобретают вопросы исследования зависимости свойств этих материалов от условий их синтеза. Работы в этом направлении связаны не только с получением чисто практических результатов, но и создают предпосылки для установления теоретических принципов подхода к проблеме синтеза полиуретанов с заданными свойствами.

В настоящей работе изучено влияние способа синтеза (одно- и двухстадийного) на свойства термоэластопластичных блок-полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров, охарактеризованных ранее [1].

В качестве сложноэфирной составляющей был взят полиэтиленсебацинатдиол (ПЭСД) с  $\bar{M}_n = 2580$ . Вторым исходным компонентом, реагирующем с ПЭС при двухстадийном способе синтеза, являлся предварительно получаемый продукт взаимодействия политетрагидроурануретана с концевыми NCO-группами (ПТГФУ)\* с бутандиолом-1,4 (БД); реакцию проводили с таким расчетом, чтобы часть изоцианатных групп оставалась несвязанной. Этот компонент при двухстадийном синтезе обозначен ПТГФУ-БД. В случае одностадийного способа получения блок-полиуретанов ПТГФУ и БД вводили одновременно с ПЭС в сферу реакции каждый в отдельности, при сохранении тех же количественных соотношений между всеми компонентами, что и при двухстадийном процессе. Исследование проводили на двух парах образцов блок-сополимеров (образцы а и б), различающихся молекулярным весом использованного для их синтеза исходного ПТГФУ ( $\bar{M}_n$  1020 и 1370 соответственно) и, следовательно, концентрацией уретановых групп на единицу длины цепи.

Поскольку рассматриваемые полиуретаны являются кристаллизующимися соединениями, для изучения их свойств был применен комплекс специальных физических и механических методов. Термомеханические кривые (ТМК) снимали на автоматической регистрирующей установке [2] с постоянной ( $6,4 \text{ кГ/см}^2$ ) нагрузкой. Паряду с определением температур переходов указанным выше методом применялся также метод определения температур плавления на нагревательном столике микроскопа МИП-8. Для испытаний использовали образцы, закристаллизованные в условиях длительного хранения при комнатной температуре, а также аморфизованные прогреванием выше температуры плавления и закаленные затем быстрым охлаждением ниже температуры стеклования. Кристаллизация в последнем случае могла происходить лишь в процессе записи термомеханической кривой.

На рис. 1 приведены типичные термомеханические кривые кристаллического и аморфизованного образцов блок-сополимера. На термомехани-

\* ПТГФУ — продукт реакции политетрагидроурандиолов с толуилен-2,4-диизоцианатом.