

Таблица 1

Удельное объемное электрическое сопротивление ненаполненных резин на основе СКД и его фракций

Объект исследования	Молекулярный вес	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см
СКД исходный	252 000	$0,35 \cdot 10^{14}$
1 фракция	357 000	$0,4 \cdot 10^{14}$
2 фракция	268 000	$0,8 \cdot 10^{15}$
СКД низкомолекулярный	5 400	$0,35 \cdot 10^{15}$

Таблица 2

Удельное объемное электрическое сопротивление саженаполненных резин на основе СКД и его функций

Объект исследования	Молекулярный вес	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см
СКД	252 000	$1,5 \cdot 10^{14}$
фракция 1	357 000	$3,1 \cdot 10^7$
фракция 2	268 000	$8,0 \cdot 10^{14}$
СКД низкомолекулярный	5 400	$3,1 \cdot 10^{16}$

фид (0,2 вес. ч.). Время вулканизации — 90 мин. Удельное объемное электрическое сопротивление измеряли при помощи электронного тераометра Еб-3 с применением электродов ГОСТ 6433-65.

При введении в СКД и его фракции сажи ДГ-100 наблюдается зависимость удельного объемного электрического сопротивления вулканизатов от молекулярного веса, что иллюстрируется данными табл. 2.

Как видно из таблицы, чем выше молекулярный вес фракций СКД, тем больше снижение удельного объемного электрического сопротивления саженаполненных резин, изготовленных на основе этой фракции.

Выводы

Установлена зависимость удельного объемного электрического сопротивления резин, наполненных сажей на основе различных фракций СКД, от величины молекулярного веса фракции. Эта зависимость отсутствует для ненаполненного СКД.

Научно-исследовательский институт
резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию
21 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Л. Н. Царский, Н. С. Майзель, Л. З. Шеффиль, В. С. Журавлев, Н. Г. Щирба, Электропроводные полимерные материалы, изд-во «Химия», 1968.

УДК 541.64:678.675

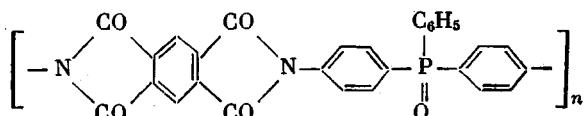
СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИМИДОВ НА ОСНОВЕ бис-(n-АМИНОФЕНИЛ)ФЕНИЛФОСФИНОКСИДА

Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова

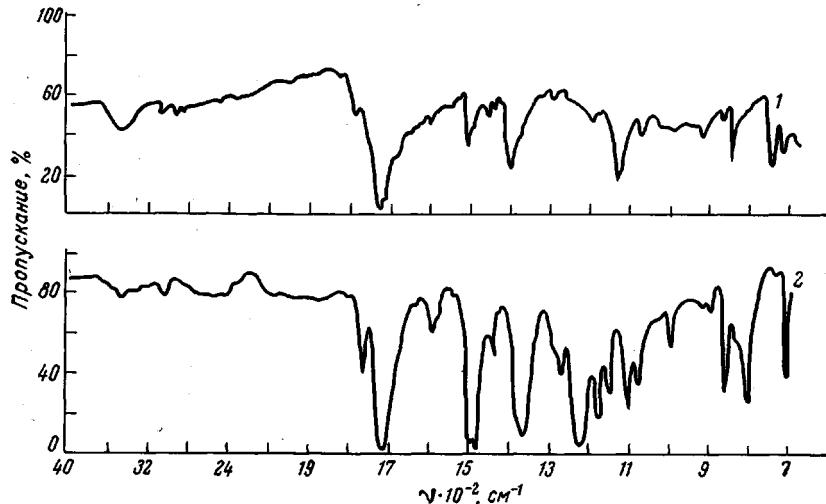
Ранее нами был получен полиаримид, содержащий атомы пятивалентного фосфора в диангидридной компоненте [1].

С целью дальнейшего изучения влияния строения фосфорсодержащих полиимидов на их свойства нами был синтезирован фосфорсодержащий полиаримид (ПИФ-5), содержащий атомы пятивалентного фосфора в диаминной компоненте.

Полиимид ПИФ-5 имел следующее строение



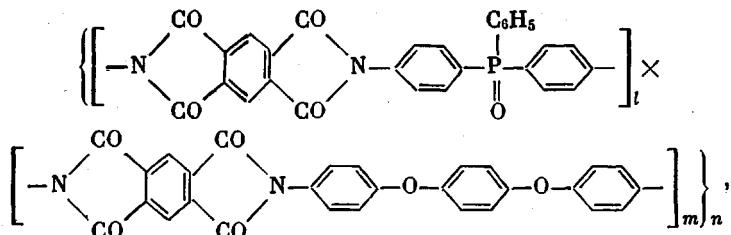
Синтез ПИФ-5 осуществляли двухстадийным методом [2] при взаимодействии бис-(*n*-аминофенил)фенилфосфиноксида с пиромеллитовым диангидридом. На первой стадии реакции образуется полiamидокислота, имеющая $[\eta] = 0,18$ (20° , в диметилформамиде); она образует из раствора прозрачные хрупкие пленки. Превращение полiamидокислоты в полиимид было осуществлено термическим методом. Строение полимеров как на стадии синтеза полiamидокислоты, так и на стадии образования полиимida подтверждено данными ИК-спектров (рисунок, а). В спектрах име-



ИК-спектры полиимida ПИФ-5 (1) и сopolиимida с соотношением диаминов 1 : 1 (2)

ются все полосы поглощения, характерные для ароматических полиимидов, а также имеются полосы поглощения, указывающие на присутствие в полимере атомов пятивалентного фосфора: полоса поглощения 1445 cm^{-1} , характерная для связи $\text{P}-\text{арил}$, и полоса 1257 cm^{-1} , характерная для связи $\text{P}=0$.

Изучение термической устойчивости полиимida ПИФ-5 методом термogravimetriи на воздухе показало, что полимер устойчив до 350° . С целью получения фосфорсодержащих полимеров с большим молекулярным весом нами синтезирован ряд фосфорсодержащих сopolиимидов следующего строения



где $l = 1-5$, $m = 9-5$.

Сopolиимиды получали двухстадийным методом [2] — взаимодействием пиромеллитового диангидрида со смесью бис-(*n*-аминофенил)фенилфосфиноксида и бис-(*n*-аминофениловым эфиrom)гидрохинона, взятых в различных соотношениях.

Полученные на первой стадии реакции сополiamидокислоты растворимы в диметилформамиде, их характеристические вязкости приведены ниже.

Мольное соотношение <i>bis</i> -(<i>n</i> -аминофениловый эфир)-гидрохинона: <i>bis</i> -(<i>n</i> -аминофенил)фенилфосфиноксид	9 : 1	8 : 2	7 : 3	5 : 5
[η]	1,15	1,00	0,59	0,32

Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания в смеси *bis*-(*n*-аминофенил)фенилфосфиноксида наблюдается падение характеристической вязкости сополиамидокислот. Все сополиамидокислоты из растворов образуют прозрачные эластичные пленки. Методом термической имидизации не удалось получить эластичных пленок сополиимидов, поэтому имидизацию проводили химическим методом с последующей термической обработкой.

Строение синтезированных сополиимидов подтверждено данными ИК-спектров, в которых имеются все полосы поглощения, характерные для фосфорсодержащих полиимидов (рисунок, 2). Все фосфорсодержащие сополиимиды образуют прозрачные пленки, эластичность которых уменьшается с увеличением содержания фосфорсодержащего диамина в сополиимиде. Изучение термической стабильности фосфорсодержащих сополиимидов методом термогравиметрии показало, что начало разложения их на воздухе наблюдается при температуре около 400°.

Экспериментальная часть

Bis-(*n*-аминофенил)фенилфосфиноксид получали конденсацией солянокислого анилина и дихлорфенилфосфиноксида при нагревании. Смесь 7 г солянокислого анилина и 5,18 г дихлорфенилфосфиноксида нагревали в ампуле в течение 36—40 час. в токе аргона сначала 2—4 часа при 140°, а затем при 190° в течение 38 час. до прекращения выделения хлористого водорода.

Полученный солянокислый *bis*-(*n*-аминофенил)фенилфосфиноксид обрабатывали 5%-ным раствором двууглекислого натрия, затем многократно промывали водой. После трехкратной перекристаллизации из этилового спирта *bis*-(*n*-аминофенил)фенилфосфиноксид представлял собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 220—221°. Выход 35%.

Найдено, %: C 69,95; 70,07; H 5,90; 5,84; N 9,36; 9,40; P 10,13; 9,66. C₁₈H₁₇ON₂P.
Вычислено, %: C 70,13; H 5,48; N 9,08; P 10,65.

Синтез полиаримидов проводили двухстадийным методом [2]. В случае смешанных полиаримидов вторую стадию — дегидроциклизацию проводили химическим методом [3], обрабатывая образец при комнатной температуре смесью уксусного ангидрида, пиридина и бензола, взятых в объемных отношениях 1 : 1 : 15, с последующей термообработкой в вакууме при 300—350° в течение 45 мин.

Характеристические вязкости полученных на первой стадии полиамидокислот определяли в диметилформамиде при 20°.

Выводы

1. Реакцией поликонденсации пиromеллитового диангидрида с *bis*-(*n*-аминофенил)фенилфосфиноксидом получен фосфорсодержащий полиимид; при использовании *bis*-(*n*-аминофенил)фенилфосфиноксида в смеси с другими диаминами получен ряд фосфорсодержащих сополиимидов.

2. Все синтезированные полимеры при нагревании на воздухе устойчивы до 350—400°.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова, Докл. АН СССР, 177, 579, 1967.
2. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
3. A. L. Endrey, Пат. США 3179630; РЖХим, 7C292П, 1967.