

**POLYPHENANTRIDINYLMIDES AND POLYDIAZAPYRENEALKYLS
(ARYLS)**

H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, G. S. Matvelashvili

S u m m a r y

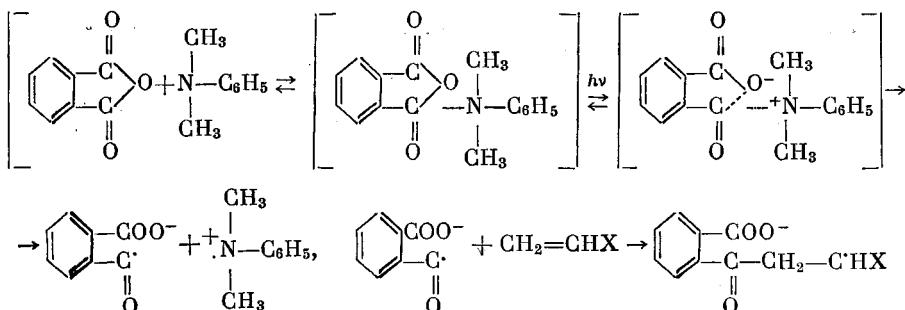
By interaction of 2,2'-diaminodiphenyl with chlorides of dicarboxylic acids it were synthesized polyamides which cyclodehydration resulted in polymers with phenantridine and diazapyprene rings in chains.

УДК 66.095.26

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМ:
АНГИДРИДЫ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ — АРОМАТИЧЕСКИЕ
ТРЕТИЧНЫЕ АМИНЫ**

Глубокоуважаемый редактор!

В работе [1] нами была показана способность ангидридов ароматических кислот к образованию комплексов с переносом заряда КПЗ с ароматическими третичными аминами. Известно, что в такого рода системах возможно образование свободных ион-радикалов при действии света в области полосы переноса заряда [2]. Поскольку можно было ожидать, что анион-радикалы ангидридов способны инициировать полимеризацию винильных мономеров, нами была исследована полимеризация акрилонитрила и метилметакрилата в присутствии систем пиромеллитовый ангидрид (ПДА) — диметилаппилип (ДМА), фталевый ангидрид (ФА) — ДМА и бензойный ангидрид (БА) — ДМА под действием света (лампа ДРИ-250) в области полосы переноса заряда (для систем ПДА — ДМА и ФА — ДМА использовали узкополосный фильтр с $\lambda_{\max} = 436 \text{ мкм}$, а для БА — ДМА — фильтр с $\lambda_{\text{пропускания}} > 380 \text{ мкм}$ (БС-8)). Было найдено, что все исследованные системы (за исключением ПДА — ДМА) инициируют полимеризацию метилметакрилата и акрилонитрила. Анализ состава сополимеров акрилонитрила с метилметакрилатом, полученных при их различном соотношении в исходной смеси, свидетельствует о радикальном механизме полимеризации. Квантовый выход инициирования полимеризации метилметакрилата системой ФА — ДМА равен $\sim 2 \cdot 10^{-4}$. Механизм инициирования полимеризации этими системами может быть представлен следующим образом:



Отсутствие инициирующей способности системы ПДА — ДМА, по-видимому, связано с малой реакционной способностью анион-радикала ПДА вследствие резонансного взаимодействия двух ангидридных групп в молекуле.

Поступило в редакцию
1 II 1966

*И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников,
А. Н. Праведников*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 164, 1293, 1965.
2. D. F. Ilten, M. Calvin, J. Chem. Phys., 42, 3760, 1965.

POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN PRESENCE OF SYSTEM:
ANHYDRIDES OF AROMATIC ACIDS-AROMATIC AMINES

I. E. Kardash, A. Ya. Ardashnikov, A. N. Pravednikov

Summary

It was shown that the systems: anhydrides of aromatic acids (phthalic and benzoic)-dimethylaniline forming charge transfer complexes initiate polymerization of acrylonitrile and methylmethacrylate at lighting in the region of charge transfer band. The polymerization goes on radical mechanism. The initiation is carried out by anion-radicals of anhydrides.

УДК 541.64+678.675

К ПОЛУЧЕНИЮ ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИАМИДОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Уважаемый редактор!

Известно, что низкотемпературная поликонденсация в амидных растворителях дихлорангидридов с ароматическими диаминами приводит к образованию высокомолекулярных полiamидов [1]. Мы исследовали возможность применения этого метода для синтеза фторированных ароматических полiamидов. Оказалось, что полиперфтороглутарамиды, получающиеся при реакции дихлорангидрида перфтороглутаровой кислоты, например, с бензидином или 3,3'-диоксибензидином в диметиллацетамиде в атмосфере сухого аргона при $-10\text{--}0^\circ$, имеют низкую $[\eta_{\text{D}\text{O}}] \sim 0,10\text{--}0,15$ (0,5 г полимера в 100 мл диметилформамида, 25°). Этот факт является, вероятно, следствием значительных скоростей взаимодействия диметилацетамида как с исходным дихлорангидридом перфтороглутаровой кислоты [2], так и с активными концевыми хлорангидридными группами макромолекул, что приводит к обрыву роста полимерной цепи.

Чтобы изменить благоприятным образом соотношение скоростей реакций роста и обрыва полимерных молекул, мы применили менее реакционноспособные дихлорангидриды ароматических кислот (изо- и терефталевой), а в качестве диамина использовали дигидразид перфтороглутаровой кислоты (т. пл. 163–164°), полученный нами обычным методом из дистиллератората и гидразина; вещество описано также в [3]. В этих случаях поликонденсаций в N-метилпирролидоне при 0° эквимолекулярных количеств исходных веществ были получены не описанные ранее высокомолекулярные фторированные полигидразиды — поли-1-изофталил-2-перфтороглутарилгидразид и поли-1-терефталил-2-перфтороглутарилгидразид с относительно высокой вязкостью их растворов в диметилформамиде: $[\eta_{\text{D}\text{O}}] = 0,6\text{--}0,7$. Полигидразиды выделяли в виде белых непрозрачных пленок осаждением водой реакционных растворов, нанесенных на стеклянные пластинки.

Состав и строение полигидразидов подтверждены данными элементарного анализа и ИК-спектрами.

Поступило в редакцию
1 II 1966

A. Я. Якубович, Р. М. Гитина

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Kwolek, P. M. Morgan, W. R. Sorenson, пат. США 3063966, 1962; Chem. Abstrs., 58, 6964, 1964.
2. Р. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
3. М. П. Красуская, Д. П. Дельцова, И. Л. Куняянц, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2037.

TO THE PREPARATION OF FLUORINATED POLYAMIDES BY LOW
TEMPERATURE POLYCONDENSATION IN AMIDE SOLVENTS

A. Ya. Yakubovitch, R. M. Gittina

Summary

Low temperature polycondensation of chloride of perfluorglutaric acid with aromatic diamines (benzidine and 3,3'-dioxybenzidine) in dimethylformamide results in low molecular polyamides. The analogous reaction of perfluorglutaric acid dihydrazide with dichlorides of aromatic acids (iso- and terephthalic) gives molecular fluorinated polyhydrazides.