

## Выводы

1. Разложение перекиси дикумила в атактическом полибутене-1 (АПБ) и в смеси АПБ — ПЭ (полиэтилен) приводит к деструкции и сшиванию полимеров, соответственно.
2. Количество гель-фракции, образовавшейся в смеси АПБ — ПЭ, уменьшается, а соотношение процессов деструкции и сшивания ( $p/q$ ) растет с увеличением концентрации АПБ в смеси.
3. Сравнительное исследование процессов разложения перекиси дикумила в смесях АПБ — ПЭ и атактический полипропилен — ПЭ показало меньшую способность первой системы к образованию геля и более высокую склонность к деградации (большие величины отношения  $p/q$ ).

Институт полимеров  
Словацкой АН, Братислава

Поступила в редакцию  
1 VII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bartoň, M. Lazár, J. Polymer Sci., C16, 361, 1967.
2. M. Lazár, J. Bartoň, Chem. zvesti, 20, 28, 1966.
3. J. Bartoň, Chem. zvesti, 20, 169, 1966.
4. A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.
5. W. W. Graessley, J. Phys. Chem., 68, 2256, 1964.

УДК 541.64 + 678.675

## СИНТЕЗ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОИМИНОВ

*B. B. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова*

Ранее нами было показано [1], что полипиромеллитимидоамиды, полученные из дигидразидов ароматических и алифатических кислот и пиромеллитового диангидрида, обладают достаточно высокой термостойкостью; потеря в весе полимера не наблюдалась до 350°.

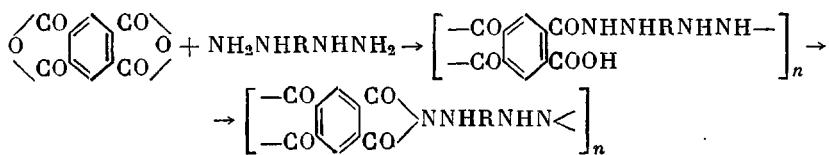
В этом исследовании для синтеза термостойких полимеров были использованы ароматические дигидразины, которые также подвергали конденсации с пиромеллитовым диангидридом (ПМДА).

Исходными мономерами служили *n*-фенилен-, *m*-фенилен и 4,4'-дифенилендигидразины, синтезированные нами из соответствующих диаминов diazotированием и последующим восстановлением.

### Конденсация дигидразинов с ПМДА

Дигидразин	Полигидразидокислоты				Temperatura начала разло- жения поли- пиромеллит- имидоимина, °C	
	получена в диметил- сульфокисиде		получена в гексаметил- фосфорамиде			
	выход, %	$\eta_{ud}$ 0,5%-ного раствора в диметилсуль- фокисиде	выход, %	$\eta_{ud}$ 0,5%-ного раствора в диметилсуль- фокисиде		
<i>n</i> -Фенилен	68	0,17	70	0,28	290	
<i>m</i> -Фенилен	60	0,11	75	0,21	250	
4,4'-Дифенилен	57	0,16	65	0,23	380	

Для получения полимеров был использован двухстадийный метод синтеза:



В первой стадии взаимодействие дигидразинов с ПМДА, взятых в эквимолекулярных соотношениях, осуществляли в растворе в гексаметилфосфорамиде и диметилсульфоксида при 20° в течение 3—5 час. Образовавшуюся полигидразидокислоту осаждали сухим серным эфиrom. Результаты опытов приведены в таблице. Полигидразидокислоты — желтые или коричневые порошки, растворимые в диметилсульфоксиде, гексаметилфосфорамиде, серной кислоте, водном растворе щелочи, остаются без изменения при нагревании до 200—220°; повышение температуры приводит к потере веса полимера.

Вторую стадию реакции — термическую циклодегидратацию — проводили в течение 10—15 час. в вакууме, пропуская сухой азот.

Полимер из *n*-фенилен- и *m*-фенилендигидразинов получен при 200°, а полимер из 4,4'-дифенилендигидразина — при 220°. Полученные полимеры представляют собой коричневые порошки, не растворимые в органических растворителях. Для полипиромеллитимионов были сняты термогравиметрические кривые (см. рисунок). Рассмотрение кривых показывает, что полимеры при нагревании на воздухе не теряют в весе до 250°. Разрушение полимера, полученного из 4,4'-дифенилендигидразина начинается при температуре, близкой 400°.

ИК-спектроскопия показала, что полученные полимеры содержат пятичлененные имидные циклы с полосой поглощения 1790  $\text{cm}^{-1}$  [2].

### Экспериментальная часть

*n*-Фенилендигидразин синтезирован диазотированием *n*-фенилендиамина с последующим восстановлением соли диазония хлористым оловом [3]; выход 73% от теорет., т. пл. 120° (с разложением).

*m*-Фенилендигидразин получали диазотированием *m*-фенилендиамина и восстановлением соли диазония хлористым оловом [4]; выход 69% от теоретич., т. пл. 123° (с разложением).

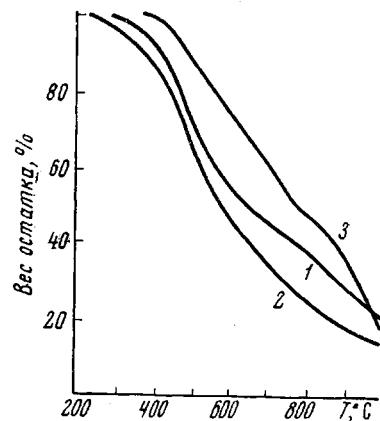
4,4'-Дифенилендигидразин синтезировали диазотированием бензидина и восстановлением хлористым оловом [5]; выход 65% от теорет., т. пл. 193—198° (в запаянном капилляре).

ПМДА очищали двукратной возгонкой через селикагель при 240—250° в вакууме, т. пл. 286°; по литературным данным т. пл. 286—287° [8].

Гексаметилфосфорамид синтезировали взаимодействием хлорокиси фосфора с диметиламином [7]; выход 85% от теоретич., т. кип. 81°/3  $\text{мм}$ ,  $n_{D}^{25}$  1,4570.

Синтез полимера. 10  $\text{мл}$  растворителя продували сухим азотом, вносили 0,0025 моля дигидразина и после его растворения добавляли порциями 0,0025 моля ПМДА. Полученный раствор полимера осаждали сухим серным эфиrom.

Циклодегидратацию полигидразидокислот проводили в токе сухого азота в вакууме (1—2  $\text{мм}$ ) при 200—220° в течение 12—15 час.



Термогравиметрические кривые полимеров из: 1 — *n*-фенилендигидразина; 2 — *m*-фенилендигидразина; 3 — 4,4'-дифенилендигидразина

## Выводы

1. Синтезированы полипиromеллитимиоимины из пиromеллитового диангидрида и ароматических дигидразинов (*n*-фенилен-, *m*-фенилен- и 4,4'-дифенилендигидразинов).

2. Показано, что полученные полимеры содержат пятичленные имидные кольца.

3. Установлено, что полимеры термически устойчивы и начинают разлагаться при температурах  $\sim 250\text{--}380^\circ$ .

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 VIII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова, Химия гетероциклич. соед., 1967, 897.
2. I. Am borski, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. and Development, 2, 189, 1963. development, 2, 189, 1963.
3. H. A. Y. Schoutissen, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4545, 1933.
4. H. A. Y. Schoutissen, Recueil trav. chim., 52, 869, 1933.
5. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова, Конференция по химии  $\beta$ -дикарбонильных соединений, Рига, март, 1966, тезисы докладов, стр. 96.
6. W. Uttermark, W. Schicke, Schmelzpunkttabellen organischen Verbindungen, Akademie, Verlag, Berlin, 1963.
7. B. D. Owen, M. Pianka, J. Appl. Chem., 5, 525, 1955.

УДК 678.744:678.01:53

## УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРОЛЕИНА С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

*М. М. Кухарчик, Н. К. Барамбойм*

Характерной особенностью полиакролеина (ПАКр) служит его высокая реакционная способность, что отражено в большинстве работ [1—5], посвященных исследованию его растворов. Физико-химические свойства разбавленных растворов ПАКр, особенно в присутствии других полимеров, по существу почти не изучены, что оправдывает интерес к исследованию растворов смесей ПАКр с различными водорастворимыми полимерами.

Водные растворы смесей поливинилового спирта (ПВС) и ПАКр в общем случае должны представлять собой систему, состоящую из двух неионогенных полимеров в общем растворителе. Так как ПАКр непосредственно в воде не растворяется, часто используют его растворы в сернистой кислоте. Предполагается [1, 6], что образующиеся при этом растворимые продукты, помимо функциональных групп полиальдегида, содержат также ионогенные группы  $\text{SO}_3\text{H}$  и неионогенные (в данных условиях) группы  $\text{OH}$ , возникающие в результате взаимодействия ПАКр с сернистой кислотой. Поэтому система, представляющая собой смесь полученного таким образом ПАКр с ПВС, по существу будет близка к системе неионогенный полимер — полиэлектролит — растворитель.