

## Выводы

1. Рассмотрены доводы в пользу «ударного» механизма процесса привитой полимеризации акрилонитрила на капроновом волокне. Показана их несостоятельность.

2. Экспериментальные данные не подтверждают, а опровергают ударный механизм и следующие из него объяснения кинетических закономерностей процесса привитой полимеризации акрилонитрила на капроновом волокне.

3. Дано объяснение особенностей кинетики процесса привитой полимеризации, исходя из сорбционного механизма.

Поступила в редакцию  
18 III 1967

## ЛИТЕРАТУРА

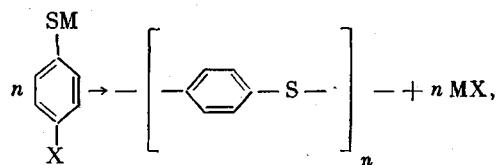
1. А. А. Качан, Высокомолек. соед., 8, 2144, 1966; К. А. Корнев, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Л. С. Полак, Е. Ф. Мертвиченко, С. С. Демченко, Укр. химич. ж., 30, 1318, 1964; Н. П. Гнып, А. А. Качан, К. А. Корнев, Л. Л. Червяцова, Доповіді АН УРСР, 2, 224, 1964.
2. А. А. Качан, А. Я. Темкин, Высокомолек. соед., Б9, 70, 1967.
3. К. Бемфорд, У. Варб, А. Дженикс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. Изд-во иностр. лит., 1961.
4. А. Шаріго, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, N—Y, L, 1962, ch. 12.
5. А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Докл. АН СССР, 166, 901, 1966.
6. А. И. Куриленко, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 185.
7. А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Высокомолек. соед., 8, 573, 1966.
8. А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А9, 2362, 1967.
9. А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. А. Тимниковский, Высокомолек. соед., 8, 2024, 1966.
10. А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 7, 1935, 1965.

УДК 541.64:678.6

## СИНТЕЗ ПОЛИ-(1,3-ДИМЕТИЛ)ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

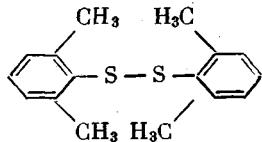
*И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Л. В. Федотова*

В опубликованных работах [1, 2] было показано, что высокомолекулярные полимеры, содержащие в основной цепи бензольные кольца, разделенные серой, можно получить по способу Макаллама конденсацией полигалоидарomaticих соединений с серой в присутствии карбоната натрия. Но полученные полимеры сильно разветвлены, поэтому было предпринято исследование по получению линейного полифениленсульфида [3] конденсацией солей *n*-галоидтиофенолов:



где М — литий, натрий или калий; X — хлор, фтор, бром или йод. Попытки авторов [4] синтезировать полимеры, имеющие заместители в бензольном кольце, привели к получению не полифениленсульфида, а дисульфи-

дов строения:



Представляет интерес синтез полисульфидов, содержащих заместители в бензольном кольце, конденсацией ксиола с серой в присутствии катализатора — безводного хлористого алюминия. Авторы [5] указывают, что в результате конденсации ксиола с серой в присутствии  $\text{AlCl}_3$  образуется маслообразная жидкость, применяющаяся как лечебное средство, но сведения о строении полученных продуктов и закономерностях процесса отсутствуют. В этом сообщении излагаются некоторые данные о строении поли-(1,3-диметил)фениленсульфида (ПДФС).

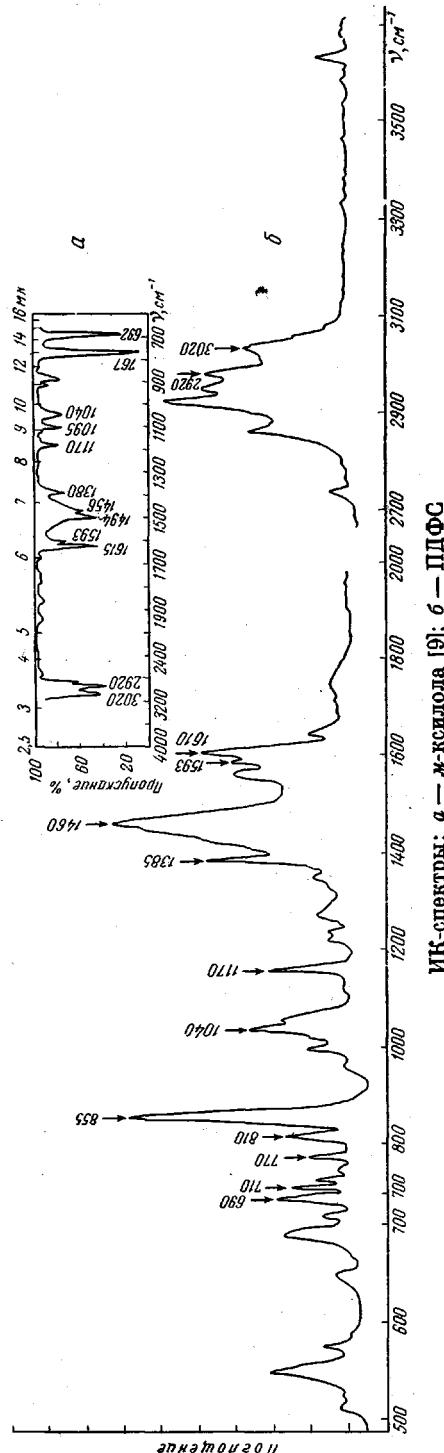
Для работы использовали *o*-, *m*- и *p*-ксиолы, которые сушили хлористым кальцием, перегоняли над металлическим натрием и хранили над натрием.

Серу использовали молотую марки «чистая»; хлористый алюминий — марки «очищенный».

Синтез ПДФС осуществляли по следующей схеме. В трехгорлую колбу, снабженную холодильником, мешалкой и термометром, загружали при комнатной температуре ксиол, серу и катализатор, затем реакционную смесь подогревали до 80—90°. При этом уже при 60° выделялся сероводород, который отводили из зоны реакции водоструйным насосом. После прекращения выделения сероводорода реакционную смесь выливали в воду и промывали органический слой до нейтральной реакции промывных вод для удаления продуктов разложения катализатора. Отделяли остатки непрореагировавшей серы, которая выпадала из ксиолинового раствора.

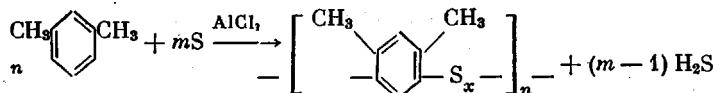
Полученный раствор полимера подвергали разгонке с паром. Выделенный продукт сушили в вакууме при 80—90°. В полимере, который представляет собой вязкую жидкость красного цвета, определяли свободную [6] и связанную [7] серу. ИК-спектр снимали на UR-40.

Было установлено, что при конденсации *o*- и *p*-ксиолов с серой в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в условиях реакции при различном соотношении ксиол : сера : катализатор полимер не образуется. Только в случае взаимодействия *m*-ксиола с серой в присутствии  $\text{AlCl}_3$  образуется полимер, вязкость которого изменяется в зависимости от соотношения *m*-ксиол : сера : катализатор.



ИК-спектры: *a* — *m*-ксиола [9]; *b* — ПДФС

Реакция поликонденсации может быть изображена следующей схемой:



Известно [8], что по реакционной активности ксиолы располагаются в ряд: *мета*-, *ортого*-, *пара*- . Высшая активность *м*-ксиола в положении 4 объясняется совместным влиянием сильного направляющего действия заместителя *пара*-группы и умеренного *ортого*-группы. Обе метильные группы оказывают умеренное активизирующее влияние на положение 2, но оно хорошо заблокировано. Таким образом, с точки зрения направляющего действия заместителей бензольного кольца в *м*-ксиоле вполне оправдано образование полимера указанного строения. Для подтверждения высказанного положения о замещении бензольного кольца ПДФС был снят ИК-спектр полимера.

Сравнивая ИК-спектры полимера и *м*-ксиола [9], можно отметить, что в ПДФС сохраняются в основном все полосы поглощения, принадлежащие *м*-ксиолу (см. рисунок). Полосы поглощения  $1468 \text{ см}^{-1}$  принадлежат симметричному деформационному колебанию метильной группы,  $1160$  и  $1040 \text{ см}^{-1}$  — плоскому деформационному колебанию СН бензольного кольца. Группа полос  $810$ — $750$  и  $710$ — $690 \text{ см}^{-1}$  принадлежит неплоским деформационным колебаниям СН 1,3-замещенного бензольного кольца. Наличие этих полос в полимере показывает, что изомеризация *м*-ксиола в данной реакции не наблюдается. В спектре ПДФС имеется очень сильная полоса поглощения при  $855 \text{ см}^{-1}$ , которая по [9] принадлежит 1,2,4,5-замещенному бензольному кольцу. Слабые полосы в области обертонаов и составных частот при  $2000$ — $1600 \text{ см}^{-1}$  не позволяют использовать эту часть спектра для подтверждения типа замещения бензольного кольца.

Количество связанной серы зависит от содержания ее в реакционной смеси (табл. 1) и от количества катализатора (табл. 2).

Таблица 1  
Условия и результаты опытов при постоянном количестве катализатора  
(Количество ксиола 122 мл., катализатор — 40 г)

Количество серы в смеси, г	4,8	9,6	14,4	19,2	24,0	28,8	33,6
Количество связанной серы, %	4,2	5,8	7,29	7,90	8,50	8,86	9,0

Таблица 2  
Условия и результаты опытов при постоянном отношении  
*м*-ксиол : сера  
(Количество *м*-ксиола 122 мл., серы — 19,2 г)

Количество $\text{AlCl}_3$	6,67	13,35	26,7	40,0	53,4	66,7	80,0
Количество связанной серы, %	4,9	5,8	6,6	7,9	10,0	11,0	11,1

В зависимости от количества связанной серы изменяется и вязкость полимера. Полимер, содержащий связанной серы больше 8%, представляет собой твердый продукт коричневого цвета с температурой плавления  $40^\circ$  и молекулярным весом около 1000.

#### Выводы

Показано, что поли-(1,3-диметил)фениленсульфид образуется только из *м*-ксиола. С помощью ИК-спектроскопии определено строение полученного полимера. Количество связанной серы в полимере зависит от соотношения *м*-ксиол : сера : катализатор.

Воронежский филиал научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию 18 III 1967

## ЛИТЕРАТУРА

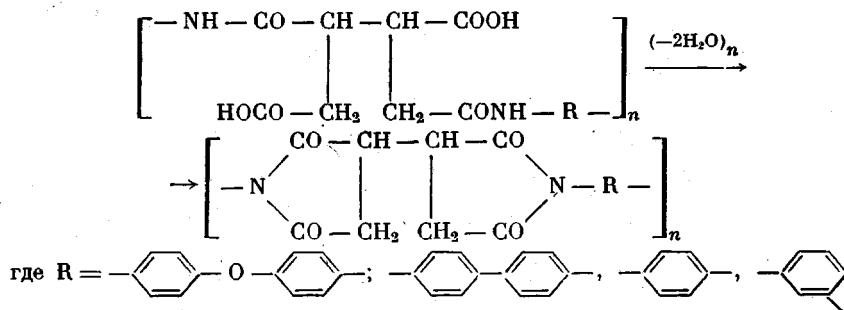
1. A. D. Macallum, J. Polymer Sci., 43, 167, 1960.
2. A. D. Macallum, Пат. США, 2 513 188, 1950.
3. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, H. A. Smith, J. Polymer Sci., 58, 351, 1962.
4. S. Tsunawaki, C. C. Price, J. Polymer Sci., A2, 1511, 1964.
5. H. Wegland, H. Nahl, R. Bergendes, Герм. патент., 365 169, 1922.
6. М. А. Щербачев, Химические методы анализа резины, Госхимиздат, 1957.
7. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, 1949.
8. Л. Физер, М. Физер. Органическая химия, Изд-во иностр. лит., 1949.
9. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.

УДК 541:64:678.675

### ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 1,2,3,4-мезо-БУТАНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ \*

*E. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, В. В. Кудрявцев,  
М. М. Котон*

В последние годы для создания термостабильных материалов все большее значение приобретает класс полиаримидов, т. е. полиимидов ароматических тетракарбоновых кислот, многие представители которого благодаря комплексу ценных свойств уже нашли успешное применение в технике. В этой связи представляет безусловный интерес расширить изучение полиаримидов, полученных на основе диангидридов алифатических кислот и ароматических диаминов. Двумя из авторов был осуществлен синтез [1] полиаримидов на основе диангидрида 1,2,3,4-мезо-бутанитетракарбоновой кислоты и ароматических диаминов. В настоящей работе нами продолжалось изучение при помощи ИК-спектроскопии [2, 3] реакции имидизации, которая осуществлялась термической обработкой полученной полиамидокислоты:



ИК-спектры поглощения полиамидокислот были получены на спектрофотометре DS-301 Ниппон-Бунко с призмами из NaCl в области 4000—660  $\text{cm}^{-1}$ . Исследуемые полимеры были приготовлены в виде таблеток с КВг. Спектры снимались после термообработки в токе аргона при температурах от комнатной до 350° с выдерживанием по 30 мин. через каждые 50°, начиная с 100°. В процессе термообработки полимеров спектры поглощения претерпевают сильные изменения. На рис. 1, а—г представлены спектры поглощения исследованных полиамидокислот на разных стадиях термообработки.

Во всех спектрах поглощения полиамидокислот, независимо от структуры исходного диамина, при комнатной температуре имеются полосы по-

\* 3-е сообщение из серии «Исследование реакции имидизации при помощи ИК-спектроскопии».