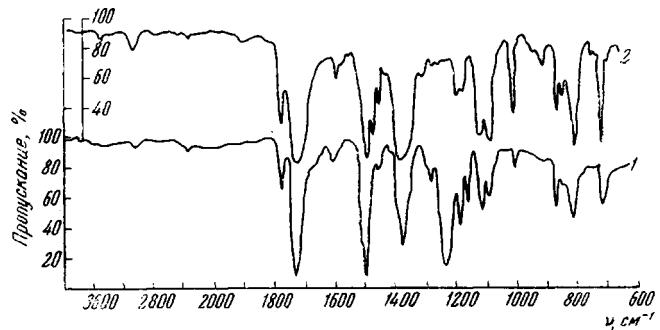


# СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИАРИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ АТОМЫ КИСЛОРОДА И СЕРЫ

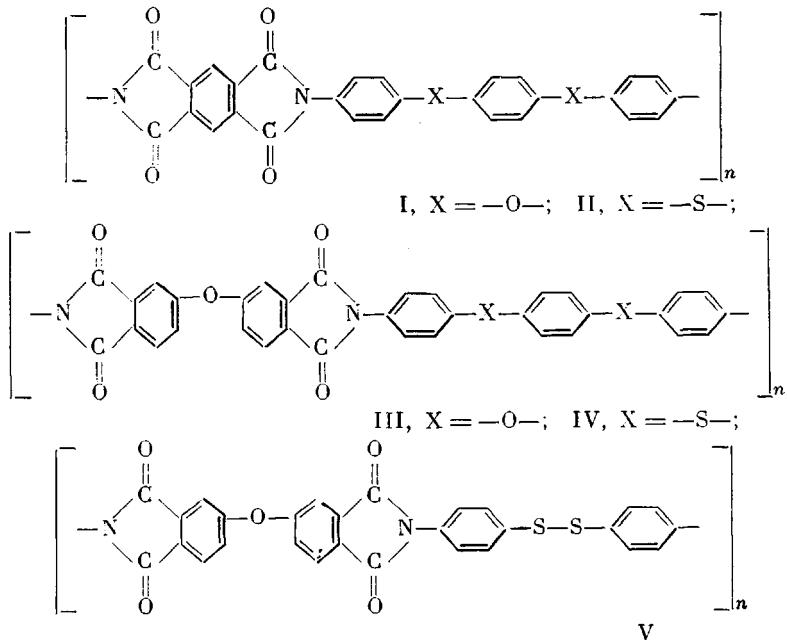
*Н. А. Адрова, М. М. Котон, А. М. Дубнова*

В продолжение исследований по синтезу и изучению структуры полиаримидов на их свойства [1–3] казалось интересным ввести в полимерную цепь полиаримидов звенья, содержащие ароматические кольца, чередующиеся с атомами кислорода и серы, с целью придания полимерам повышенной эластичности.



ИК-спектры полиимидов, полученных поликонденсацией дипангирида пиromеллитовой кислоты с бис-(4-аминофениловым эфиром) гидрохинона (1) и бис-(4-аминофениловым эфиром) дитиогидрохинона (2)

Полиаримиды получали на основе пиromеллитового диангидрида и диангидрида 3,4,3',4'-дифенилокситетракарбоновой кислоты и следующих ароматических диаминов: бис-(4-аминофенилового эфира) гидрохинона (АФЭГ), бис-(4-аминофенилового эфира) дитиогидрохинона (АФЭТ) и 4,4'-диаминодифенилдисульфида (ДДС). Полученные полиаримиды имели следующее строение:



Полимеры получали двухстадийным методом, описанным ранее [1]. Полиамиокислоты растворимы в диметилформамиде и имели характеристические вязкости  $[\eta] = 0,7\text{--}0,8$ . Циклизацию осуществляли термическим методом [1].

Структура полученных полиаримидов подтверждалась данными ИК-спектров (см. рисунок), которые содержат все полосы поглощения, характерные для полиаримидов. Полученные полиаримиды образуют прозрачные прочные пленки. Различие в структуре полученных полиаримидов существенно оказывается на их механических свойствах. Полиаримиды, полученные на основе АФЭГ [4, 5], образуют пленки, обладающие высокой прочностью и эластичностью. Замена атомов кислорода в аминной компоненте полиаримида на атомы серы приводит к значительному понижению как прочности полимеров, так и эластичности, что ранее наблюдалось уже в ряду полимеров класса полиаримидов [3]. Полиаримиды, полученные на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты и всех использованных диаминов, имеют следующие температуры размягчения: III  $\sim 260^\circ$ , IV  $\sim 250^\circ$ , V  $\sim 225^\circ$ ; полипиромеллитимиды I и II — не размягчаются.

### Экспериментальная часть

*bis-(4-Н и т р о ф е н и л о в ы й э ф и р) г и д р о х и н о н а.* 30 г гидрохинона, 30,4 г едкого кали, 85,5 г *n*-нитрохлорбензола и 2 г иодистого калия растворяют в 150 мл диметилформамида, постепенно нагревают до  $137^\circ$  и продолжают нагревание при этой температуре в течение 5 час. Выпавший после охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывают, хорошо промывают ацетоном и высушивают. После перекристаллизации из уксусной кислоты *bis-(4-нитрофениловый эфир) гидрохинона* имеет т. пл.  $240\text{--}242^\circ$ , выход 60 г (54% от теоретич.).

Найдено, %: С 61,68; 61,82; Н 3,62; 3,83; N 7,82; 7,89.  
 $C_{18}H_{12}N_2O_6$ . Вычислено, %: С 61,36; Н 3,41; N 7,95.

*bis-(4-А м и н о ф е н и л о в ы й э ф и р) г и д р о х и н о н а.* К смеси 36,5 г *bis-(4-нитрофенилового эфира) гидрохинона*, 125 мл спирта и 80 г олова при комнатной температуре прикалывали 135 мл соляной кислоты. Реакционную смесь кипятили 15–18 час. Выпавший осадок растворяли при нагревании в большом объеме воды и осаждали олово сероводородом. После осаждения олова и упаривания раствора солянокислую соль *bis-(4-аминофенилового эфира) гидрохинона* очищали перекристаллизацией из воды. Выход соли — 30 г (70% от теоретич.). Основание *bis-(4-аминофенилового эфира) гидрохинона* выделяли обработкой солянокислой соли аммиаком и перекристаллизовывали из смеси этилового и метилового спирта (3:1). Температура плавления полученного *bis-(4-аминофенилового эфира) гидрохинона*  $171\text{--}172^\circ$  (по литературным данным т. пл.  $165\text{--}166^\circ$  [6]).

Найдено, %: С 73,45; 73,47; Н 5,60; 6,61; N 9,75; 9,95.  
 $C_{18}H_{16}N_2O_2$ . Вычислено, %: С 73,97; Н 5,48; N 9,59.

*bis-(4-Н и т р о ф е н и л о в ы й э ф и р) д и т и о г и д р о х и н о н а* синтезировали методом, аналогичным методу получения *bis-(4-нитрофенилового эфира) гидрохинона*. Исходный дитиогидрохинон синтезирован по методу, описанному в [7]. *bis-(4-Н и т р о ф е н и л о в ы й э ф и р) д и тиогидрохинона* после перекристаллизации из уксусной кислоты имел т. пл.  $222^\circ$  (по литературным данным т. пл.  $222^\circ$  [6]).

*bis-(4-А м и н о ф е н и л о в ы й э ф и р) д и тиогидрохинона* получали восстановлением *bis-(4-нитрофенилового эфира) дитиогидрохинона* методом, аналогичным восстановлению *bis-(4-нитрофенилового эфира) гидрохинона*. После перекристаллизации из этилового спирта полученный *bis-(4-аминофениловый эфир) дитиогидрохинона* имел т. пл.  $163\text{--}164^\circ$  (по литературным данным т. пл.  $160\text{--}161^\circ$  [6]).

Найдено, %: С 66,58; 66,78; Н 5,00; 5,14; N 8,76; 8,76; S 19,68; 19,73.  
 $C_{18}H_{16}N_2S_2$ . Вычислено, %: С 66,65; Н 4,94; N 8,64; S 19,75.

*Ди-(n-аминофенил) дисульфид* получали по методу, описанному в [8]. Температура плавления после перекристаллизации из разбавленного спирта  $75\text{--}76^\circ$  (по литературным данным т. пл.  $75\text{--}76^\circ$  [8]).

Найдено, %: С 58,24; 58,04; Н 5,36; 5,22; N 11,89; 11,64.  
 $C_{12}H_{12}N_2S_2$ . Вычислено, %: С 58,06; Н 4,84; N 11,29.

Полимеры получали двухстадийным методом поликонденсации [1]. Характеристические вязкости полученных на первой стадии полиамидокислот определяли в 1%-ном растворе в диметилформамиде при 20°.

### Выводы

Синтезирован ряд полиаримидов различного строения, содержащих в основной цепи группировки с оксидными и сульфидными звеньями.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
2. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. П. Иванова, Высокомолек. соед., Б9, 22, 1967.
3. А. П. Рудаков, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 172, 899, 1967.
4. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Авт. свид. 192 400; Бюлл. изобретений, 1967, № 5.
5. М. М. Котон, Н. А. Адрова, А. М. Дубнова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Авт. свид. 188 005; Бюлл. изобретений, 1966, № 21.
6. A. Argoria, R. Passerini, Chem. Abstrs., 54, 353, 1960.
7. R. Leuchart, J. prakt. Chem., 41, 179, 1890.
8. Синтезы органических препаратов, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 150.

УДК 678.742:678.01:53

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*З. И. Ашурлы, В. Г. Бабаян, М. А. Багиров,  
Е. Я. Волченков*

Среди многих форм электрических разрядов, используемых в газовой электрохимии, особое место занимает разряд в газовой полости, ограниченной диэлектрическими барьерами (например, разряд в озонаторе).

Как известно, разряд в озонаторе при атмосферном давлении представляет собой совокупность микроскопических искровых разрядов, пронизывающих разрядный промежуток [1]. Структура и энергетические параметры такого разряда благоприятствуют протеканию реакций полимеризации углеводородов [1—2].

Нами осуществлялась полимеризация пропилена в стеклянном реакторе типа озонатора Сименса. В результате действия электрического разряда при напряжении промышленной частоты на пропилен образовывались твердые, жидкие и газообразные продукты. Получаемые в процессе реакции на стенках реактора полимерные пленки микронной толщины, стойкие к активным химическим реагентам и высокой температуре, представляют, несомненно, практический интерес.

В качестве исходного мономера использовали чистый пропилен (99,9%). Подробное описание установки и методика работы приводится в [3]. Структуру полученных продуктов исследовали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ИКС-14 по двухлучевой схеме в области 4000—600  $\text{см}^{-1}$  на призмах NaCl и LiF. Для получения спектров жидких продуктов полимеризации пропилена (ЖП) использовали кювету с зазором одной и той же толщины — 0,008 мм. Образцы твердых продуктов полимеризации (ТП) готовили в виде мозаики в вазелиновом масле, использованном для уменьшения светорассеяния.