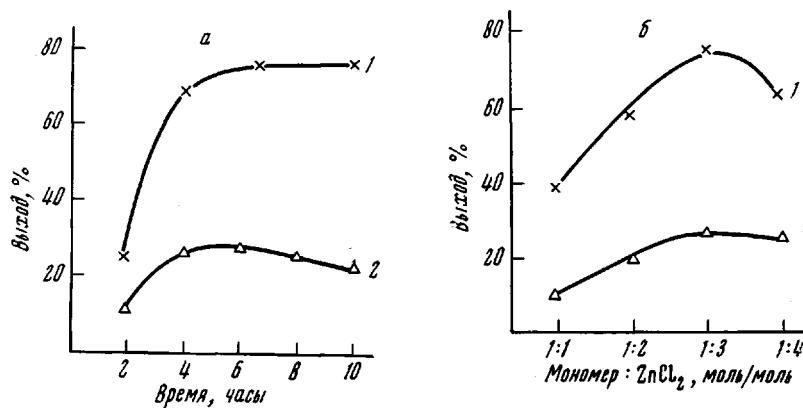


**О ПРЕВРАЩЕНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ  
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА  
В ВЫСКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

**Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, В. И. Левашова**

Значительный интерес представляет синтез полисопряженных ароматических полимеров с первичными аминогруппами, поскольку эти новые виды ароматических аминов могут быть использованы как нелетучие ингибиторы, стабилизаторы термоокислительной деструкции полимеров и для других целей в условиях, когда нецелесообразно применять низкомолекулярные амины.

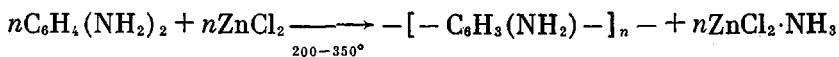


Зависимость выхода полимера из *n*-фенилендиамина:

а — от продолжительности реакции (мольное соотношение мономер : ZnCl<sub>2</sub> = 1 : 3);  
 б — от мольного соотношения мономер : ZnCl<sub>2</sub> продолжительность реакции 6 час.;  
 1 — общий выход полимера; 2 — выход растворимой в ДМФА фракции

В работе [1] описано получение ароматических полимеров с первичными аминогруппами путем химических превращений полисопряженных полимеров.

Данная работа посвящена синтезу полiamинофениленов из ароматических аминов по методу сопряженных реакций [2] из фенилендиаминов. Полимеры получали в автоклаве нагреванием фенилендиаминов в присутствии хлористого цинка



В качестве исходных мономеров использовали *n*-, *m*- и *o*-фенилендиамины, предварительно перекристаллизованные из смеси этилового спирта и бензола. Хлористый цинк перед каждым опытом тщательно обезвоживали прокаливанием. Продукты реакции обрабатывали по методике [3].

Полученные полимеры представляют собой порошки от темно-коричневого до черного цвета в зависимости от мономера и условий опыта. Они плохо растворимы в органических растворителях. Наилучшими растворителями для них являются диметилформамид (ДМФА) и пиридин.

Изучали влияние температуры, продолжительности реакции и соотношения мономера: хлористый цинк на выход и свойства полимеров.

Полимеры синтезировали при 200—350°, продолжительности 1—10 час., мольном соотношении мономер: ZnCl<sub>2</sub> = 1/1(1—4). Выход полимеров составлял от 12 до 85% от теоретич. (в расчете на звено) в зависимости от условий реакции и мономера.

Как видно из табл. 1, с увеличением температуры от 200 до 250° выход полиаминофенилена возрастает с 39,4 до 74,3 %. Дальнейшее повышение температуры до 350° очень мало увеличивает общий выход полиаминофенилена. При этом выход растворимой в ДМФА части полимера уменьшается.

С увеличением продолжительности реакции общий выход полимеров и выход нерастворимой в ДМФА части также возрастает, что видно из рисунка, а.

Как и следовало ожидать, с возрастанием продолжительности опыта и температуры реакции понижается растворимость полиаминофенилена.

На количество образующегося полимера и его растворимость оказывает значительное влияние количество вводимого в реакцию хлористого цинка.

Таблица 1

**Влияние температуры реакции на выход полиаминофенилена из *n*-фенилендиамина (6 час., мольное соотношение диамин : ZnCl<sub>2</sub> = 1 : 3)**

T, °C	Выход полиаминофенилена, %		T, °C	Выход полиаминофенилена, %	
	общий	растворимого в ДМФА		общий	растворимого в ДМФА
200	39,4	16,3	300	75,8	24,3
250	74,3	26,9	350	76,8	22,5

Таблица 2

**Характеристика полимеров (250°, 6 час., соотношение мономер : ZnCl<sub>2</sub> = 1 : 3)**

Мономер	Найдено, % *			Азот, мг на 0,1 г полимера **		Т. разм- мягч., °C	Приведен- ная вяз- кость рас- твора в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Число не- спарен- ных элек- тронов $n \cdot 10^{-18}$ , спин/г
	C	H	N	найде- но	вычисле- но			
<i>n</i> -Фенилендиамин	78,93	4,92	14,34	24,3	24,5	>500	0,22	4,8
<i>m</i> -Фенилендиамин	78,80	4,55	14,15	24,1	24,6	>500	0,19	2,1
<i>o</i> -Фенилендиамин	78,97	4,78	13,47	23,8	24,6	>500	0,185	2,5

\* Вычислено для элементарного звена, %: C 79,13; H 5,49 и N 15,38.

\*\* Азот определяли диазотированием с последующим разложением диазосоединений при нагревании.

Оптимальное мольное соотношение мономер: ZnCl<sub>2</sub> = 1 : 3. Отклонение от этого соотношения уменьшает выход полимера (рисунок, б). Это объясняется, вероятно, тем, что при малых количествах хлористого цинка его недостаточно для эффективного отщепления и связывания амиака, а при больших — слишком велико разбавление мономера и растущих полимерных цепей в реакционной массе, что значительно затрудняет протекание реакции. На это может указывать и тот факт, что с увеличением количества вводимого ZnCl<sub>2</sub> повышается растворимость полимеров.

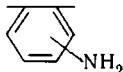
Синтез полиаминофениленов из *o*- и *m*-фенилендиаминов проводили в условиях, оптимальных для *n*-фенилендиамина: температура 250°, продолжительность 6 час., мольное соотношение диамин: ZnCl<sub>2</sub> = 1 : 3. Выход полимера из *o*-фенилендиамина составил 58,1 % (33,4 % растворимой в ДМФА части); из *m*-фенилендиамина — 82,6 % (41,5 %).

Строение звена полимеров устанавливали по данным элементарного состава и ИК-спектроскопии. Данные некоторых анализов приведены в табл. 2.

Для установления строения элементарного звена полимеров принципиально важное значение имеет характер аминогрупп. Наличие первичной аминогруппы в бензольном ядре полимера доказано методом Ван-Слайка [4]. Образование рассчитанного количества азота после diazotирования и разложения диазосоединений указывает на положение аминогруппы в боковой цепи, а наличие неспаренных спинов — на ароматическую цепь сопряжения.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают структуру полученных полимеров. Ароматическая природа исследуемых полимеров подтверждается наличием полос поглощения при  $1500$ — $1460\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения в области  $3400$ — $3200\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связи групп  $\text{NH}_2$  [5].

На основании вышеизложенного можно представить, что синтезированные нами полиаминофенилены построены из чередующихся звеньев типа



Кривая ТГА полиаминофенилена из *m*-фенилендиамина показывает, что при  $350^\circ$  потеря веса этого полимера не превышает 10%.

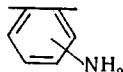
Полиаминофенилены были испытаны как ингибиторы термической полимеризации стирола. Введение 1 вес. % полиаминофенилена предотвращает полимеризацию стирола при  $120^\circ$  в течение 8 час.

### Выводы

1. Разработан новый метод синтеза полиаминофениленов из ароматических диаминов в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ .

2. Изучено влияние условий на выход и некоторые характеристики полиаминофениленов. Установлено, что с увеличением продолжительности реакции и с повышением температуры синтеза выход полимеров увеличивается. Оптимальное соотношение диамин:  $\text{ZnCl} = 1:3$ .

3. Согласно данным элементарного анализа, химических превращений (диязотирование) и ИК-спектроскопии установлено, что элементарное звено полиаминофениленов может быть представлено формулой



4. Полиаминофенилены термостабильны до  $350^\circ$  и ингибируют термическую полимеризацию стирола.

Московский институт нефтехимической  
и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию  
27 X 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- Я. М. Пашкин, О. Ю. Омаров, Л. П. Голубовская, Т. Л. Засименко, Высокомолек. соед., A11, 1881, 1969.
- Сб. Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями, ЦНИИТЭНефтехим., 1966.
- Я. М. Пашкин, Л. П. Голубовская, О. Ю. Омаров, В. Р. Мкртчян, Высокомолек. соед., B11, 376, 1969.
- Van-Slyke, Ber., 43, 3170, 1910.
- К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.