

(сегмента) цепи. В силу известных квантово-механических требований линейная система сопряженных связей является жесткой (палочкообразной) и, следовательно, в данном случае угол  $\theta$  есть средний угол, образуемый полиеновым сегментом с осью ориентации. Из уравнений (2) и (1) следует, что

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1+R}{3-R} = \frac{D_{\parallel}}{D_{\parallel} + D_{\perp}} \quad (3)$$

На рис. 1 приведены ЭСП в поляризованном свете для пленки ПВС, растяжение которой  $\gamma = l/l_0 = 4$ . Как видно из рис. 2, ориентация полиеновых сегментов в одном и том же образце, т. е., находящихся в тождественных условиях ориентационной вытяжки, растет с увеличением числа сопряженных связей в полиеновых сегментах цепи макромолекулы и может количественно оцениваться по значениям  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  (формула (3)), найденным экспериментально для максимумов полос ЭСП.

Институт текстильной и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
17 I 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Р. Попов, Л. В. Смирнов, Оптика и спектроскопия, 14, 787, 1963.
2. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, К. Р. Попов, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 94, 1967.
3. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, Н. П. Куликова, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 308, 1968.
4. Л. В. Смирнов, Оптика и спектроскопия, 3, 123, 1957.

---

УДК 541.64:547.553.1

#### СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАРИМИДОВ НА ОСНОВЕ 2,8-ДИАМИНОФЕНОКСАТИИНА

Т. И. Жукова, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон,  
М. И. Бессонов, Л. А. Лайус

В последнее время для синтеза термостойких полиаримидов начинают использовать гетероциклические диамины [1, 2]. Особенно широко они применяются для получения термостойких полiamидов. Так, недавно [3] описаны политерафтал- и изофталамиды, содержащие феноксатииновые звенья; на основе этих полимеров получены волокна, которые после 500 час. выдержки при 250° сохраняют 90% начальной прочности. В патентной литературе [4, 5] имеются указания на возможность применения для синтеза полиаримидов диаминов, содержащих феноксатииновый цикл. Поэтому получение полиаримидов, содержащих гетероциклическое звено феноксатиина, представляло несомненный интерес, так как следовало ожидать у таких полиаримидов повышенной термостабильности.

В данной работе описаны новые полиаримиды, полученные на основе 2,8-диаминофеноксатиина и восьми различных диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот. На их основе были получены пленки и изучены их некоторые физико-механические свойства и термическая стабильность.

**Свойства полиаримидов на основе 2,8-диаминофеноксатиина**

Полимер, №	Исходный диангидрид кислоты	$[\eta]$ , ПАК при 20°	$\sigma_p$ , кГ/см <sup>2</sup> (20°)	$\epsilon_p$ , % (20°)	$T_c$ , °C	Температура 5%-ной потери веса, °C	Температура 10%-ной потери веса, °C
I	Пиромеллитовой	1,60	1200	1	—	520	550
II	3,3',4,4'-Дифенилтетракарбоновой	0,70	1040	1	—	490	540
III	3,3',4,4'-Дифенилоксидетракарбоновой	0,60	810	1	390(270)	485	515
IV	3,3',4,4'-Бензофенонетракарбоновой	1,20	1900	5	404(290)	480	500
V	3',3'',4',4''-Тетракарбоксидафенилового эфира гидрохинона	0,80	1400	5	400(220)	475	510
VI	3',3'',4',4''-Тетракарбоксидафенилового эфира реозорцина	0,48	1410	5	368	490	515
VII	3'',3''',4'',4'''-Тетракарбоксидафенилового эфира 4,4'-диоксидифенилоксида	1,40	1380	5	420	450	490
VIII	То же, 4,4'-диоксидифенила	0,75	1500	18	—	530	545

**Экспериментальная часть**

Феноксатиины получали нагреванием дифенилового эфира с серой в присутствии безводного хлористого алюминия. После перекристаллизации из метанола т. пл. 56–57° (лит. данные 57,5–58°) [6].

2,8-Диацетилфеноксатиины получали ацетилированием феноксатиина хлористым ацетилом в присутствии безводного хлористого алюминия в растворе метиленхлорида. После перекристаллизации из диоксана т. пл. 183–185° (лит. данные 184–186°) [7].

2,8-Диацетилфеноксатииндиксам получали нагреванием 2,8-диацетилфеноксатиина с солянокислым гидроксиламином в растворе в этаноле в присутствии пиридина. После обработки горячим этанолом диоксам имел т. пл. 221–222° (лит. данные 220–221°) [7].

2,8-Диаминофеноксатииндиксам получали нагреванием 2,8-диаминофеноксатииндиксам в бензоловом пятихлористым фосфором. После нейтрализации раствором аммиака и перекристаллизации из разбавленного метанола 2,8-диаминофеноксатиин имел т. пл. 173–176° (лит. данные 171–173°) [7].

Найдено, %: С 62,75; Н 4,48; N 12,07; S 13,82.  $C_{12}H_{10}ON_2S$ . Вычислено, %: С 62,61; Н 4,35; N 12,17; S 13,91.

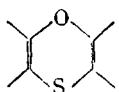
Полиаримиды на основе 2,8-диаминофеноксатиина и ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот получали обычным двухстадийным способом. На первой стадии синтеза в растворе в ДМФА получали соответствующие полiamинокислоты (ПАК), для которых определяли значения  $[\eta]$  в ДМФА при 20° (таблица).

Из растворов ПАК получали гибкие эластичные пленки, которые превращали в полиаримиды постепенным нагреванием до 300°. Термомеханические и деформационно-прочностные характеристики пленок определяли на приборе УМИВ на образцах-полосках размером  $\sim 20 \times 2 \times 0,05$  мм. ТГА проводили на дериватографе.

**Результаты и их обсуждение**

В большинстве случаев ПАК имели типичные для полимеров с высоким молекулярным весом значения  $[\eta]$ . Полиаримидные пленки имели высокие прочности при растяжении  $\sigma_p$ , но небольшие по сравнению с полиаримидами, содержащими простые эфирные связи в ароматическом диамине, удлинения при разрыве  $\epsilon_p$ . Из таблицы видно, что эластичность пленок возрастает при увеличении числа оксифенильных групп в диангидриде. Все указанные полиаримиды не имеют одинарных «шарнирных» эфирных связей в цепи (полимеры I, II, IV), либо имеют

их только в диангидридной компоненте (полимеры III–VIII). Тем не менее последние имеют четко выраженные температуры стеклования  $T_c$  и способны к переходу в высокоэластическое состояние. Это означает,

что группировка  обладает гибкостью, допускающей необходимые для этого перехода изменения конформации цепей. Очевидно, это связано с неплоской конформацией шестичленного оксисульфидного цикла феноксатина за счет значительных различий в длинах связей C–O и C–S. Вместе с тем подвижность этой группировки существенно ниже подвижности одинарной связи —O—. Это следует из резких различий в значениях  $T_c$  у полиаримидов производных феноксатина и соответствующих полимеров с фениленоксидной группой в диамине (цифры в скобках в таблице). С этим же, вероятно, связана и большая гибкость плёнок последних.

Изучение термической стабильности синтезированных полиаримидов методом ТГА показало, что они все достаточно устойчивы, и в атмосфере воздуха при 450–500° потеря веса составляют 5–10%.

Интересно отметить, что одним из наиболее термостойких и механически прочных полиаримидов оказался полимер VIII, сочетающий в диангидридной компоненте жесткие и гибкие фрагменты.

Высокие температуры размягчения и разложения синтезированных полиаримидов позволяют рассчитывать на возможность их практического использования.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 I 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Мозгова, В. В. Коршак, С. Г. Левицкая, Пласт. массы, 1968, № 10, 14.
2. Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Т. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A14, 2034, 1972.
3. H. E. Künzel, F. Bentz, G. D. Wolf, G. Blankenstein, G. Nischk, Makromolek. Chem., 138, 223, 1970.
4. Франц. пат., 2024386, 1970.
5. Пат. США, 3502625, 1970.
6. Синтезы органических препаратов, т. 2, под ред. Б. А. Казанского, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 529.
7. J. F. Nobis, A. J. Blardinelli, D. J. Blaney, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3384, 1953.

УДК 541.64:547.422

#### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ФЕРРОЦИАНИДОМ

Г. Ф. Ничуговский

Известно, что железистосинеродистая кислота (ЖСК) образует с рядом органических соединений – оснований Льюиса – малорастворимые комплексы присоединения строго постоянного стехиометрического состава [1]. Можно предполагать, что аналогичные комплексы ЖСК могут образовываться и с высокомолекулярными основаниями Льюиса.

В качестве объекта для изучения взаимодействия между ЖСК и полимером был выбран полиэтиленгликоль (ПЭГ). При добавлении к подкисленному раствору ферроцианида калия водного раствора ПЭГ образуется белый хлопьевидный осадок, который после отделения и промывки показывает отрицательную реакцию на ион калия. Последнее обстоятельство подтверждает, что осадок является продуктом взаимо-