N84-19476 Tm 77398

mixts. contg excess PhC·CH contain more sol. fractions than II prepd from the equimol mixts The latter II are extensively branched, contain fewer block units, and are more crosslinked than II prepd. from monomer mixts. contg excess PhC·CH II decompose at 500–600°; their softening temp depends on the prepn method (solvent, catalyst concn., temp.) and their mol. wt., II with mol wt. > 1400 soften above 150°

148276a **Effect of synthesis conditions on the yield, molecular weight, and structure of oligoarylenes obtained in the presence of aluminum chloride and cupric chloride.** Astrakhantseva, N. I.; Berlin, A. A.; Brikenshtein, A. A.; Grigorovskaya, V. A. Skachkova, V. K. (Inst. Khim. Fiz., Moscow, USSR). *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1973, 15(1), 54–8 (Russ) The yields of *benzene–naphthalene copolymer* (I) [25748-83-8] prepd. in the presence of $AlCl_3$–$CuCl_2$–H_2O catalytic system are not increased and remain in the 66–73.5% range when the copolymn temp. is increased from 20° to 70°, but the av. mol. wt of I and the amt. of insol. fraction in I increase when the copolymn. temp. is increased. When the mol. ratio of naphthalene to benzene is increased the yields of I are increased, but its mol. wt is decreased. The increase of H_2O concn. from 0.1 to 1.0 mole/mole $AlCl_3$ has no effect on the copolymn. When the initial temp. of the monomer mixt. (before the catalyst addn.) is increased I yields are increased, but the amt. of sol. fractions in I is also increased.

148277b **Synthesis of polyamides from diamines of the fluorene series.** Fedotova, O. Ya.; Korshak, V. V.; Nesterova, E. I. (Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. im. Mendeleeva, Moscow, USSR) *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1973, 15(1), 80–4 (Russ). Arom. polyamides were prepd. by polycondensation of isophthaloyl chloride and 2,7-diaminofluorene, 2,7-diaminofluorenone, or 2,5-diaminofluorenone in $AcNMe_2$ or *N*-methyl-2-pyrrolidinone at 20–30° for 1.5–2 hr. *Isophthaloyl chloride–2,5-diaminofluorenone copolymer* [39609-29-5] was sol. in $AcNMe_2$, *N*-methyl-2-pyrrolidinone, DMF, and hexamethylphosphoramide, whereas *isophthaloyl chloride–2,7-diaminofluorene copolymer* [39609-30-3] and *isophthaloyl chloride–2,7-diaminofluorenone copolymer* [39609-31-9] were not sol in the solvents cited. The aromatic polyamides revealed thixotropic properties in 0.5% solns. in H_2SO_4

148278c **Role of diffusion in the Ziegler polymerization of ethylene.** Crabtree, J. R.; Grimsby, F. N.; Nummelin, A. J.; Sketchley, J. M. (Carrington Plast. Lab., Shell Res. Ltd., Urmston/Manchester, Engl.). *J. Appl. Polym. Sci.* 1973, 17(3), 959–76 (Eng) The mol. wt. of *polyethylene* [9002-88-4] formed early in polymn was ~100 times that in the balance of polymn., which soon became diffusion-controlled due to polymer agglomeration on the catalyst surface, coupled with gradual active site decay A math. model was developed which assumed polymer encapsulation of catalyst particles and the ensuing role of monomer diffusion through the polymer as the rate controlling factors Exptl. results using highly active $TiCl_3$ catalyst in a slurry reactor, ^{14}C ethylene and ^3H, agreed with the model.

148279d **Experiments on the polymerization of acetylenes with electron donating and electron accepting groups.** Rentsch, C.; Slongo, M.; Stadelmann, W.; Neuenschwander, M. (Inst. Org Chem. Univ. Bern, Bern, Switz.). *Chimia* 1973, 27(2), 70–3 (Ger). The polymn. of *4-(dimethylamino)-3-butyn-2-one* [20568-22-3] and *dimethylaminopropynal* [20568-21-2] at 0–25° in THF or CH_2Cl_2 gave low-mol. wt. oligomers (d.p. ≦10), with cationic catalysts such as *titanium tetrachloride* [7550-45-0] being more effective than anionic ones such as *phenyllithium* [591-51-5]. In most cases there was a linear dependence of polymer yield on the amt. of catalyst present. NMR and ir spectra indicated that the triple bond was involved in polymn. and that *4-(dimethylamino)-3-butyn-2-one oligomer* [40365-83-1] and *dimethylaminopropynal oligomer* [40365-84-2] probably have the structure of substituted polyolefins.

148280x **Advances in telomerizations with chloroalkanes** Schildknecht, C. E.; Kent, W. David; Williams, Kenneth (Gettysburg Coll., Gettysburg, Pa.). *Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 1971. 12(2), 117–21 (Eng). Cotelomerizations of *vinyl isobutyl ether* [109-53-5] and *chloroform* [67-66-3] in light or a *styrene* [100-42-5] with chloroalkanes (e.g., *carbon tetrachloride* [56-23-5] or *hexachloroethane* [67-72-1]) with heating or uv radiation at <40° in the presence of Bz_2O_2 gave products with medium mol. wts. (e.g., 20,000) With the ethers products were always high in combined Cl (e.g., 10 times that expected by terminal Cl); under some conditions styrene with haloalkanes gave code cotelomerization. Small addn. of haloalkanes accelerated polymn. rate, possibly by acting as peroxide accelerator and(or) photosensitizer.

148281y **Unsaturated polyesters from propylene oxide.** Levine, Leonard (Alkylene Oxide Deriv. Res., Dow Chem. Co., Freeport, Tex.) *Amer. Chem. Soc., Div. Org. Coatings Plast. Chem., Pap.* 197[illegible] 31(2), 623–33 (Eng). Unsatd. polyesters were prepd. in a shorter reaction time from *propylene oxide* (I) [75-56-9] and from *propylene glycol* (II) [57-55-6], and contained more poly(oxypropylene) groups than the II polyesters. The I polyesters did not isomerize from the maleate to the fumarate as readily as the II polyesters, but were more colored than the glycol polyesters.

148282z **Probability distributions for the radii of gyration of short, branched, random-flight chains.** Gupta, Santosh K.; Forsman, W. C. (Sch Chem. Eng., Univ. Pennsylvania, Philadelphia, Pa.). *Macromolecules* 1973, 6(2), 285–7 (Eng). Dimensionless radii of gyration (ξ_3) of short, branched, random-flight chains, calcd with the equation of Gupta and Forsman (1972), were less for chains with branches near the middle than for chains branched near the end. The probability of chains having ξ_3 between 1.0 and 1.5 increased with branching at the expense of higher values of ξ_3, while the probability of chain having ξ_3 below 1.0 was relatively unchanged.

148283a **Catalyst coatings applied by plasma spraying for the low pressure polymerization of ethylene.** Koska, Timothy J.; Ritter, John E., Jr.; Kirchhoff, Robert H.; Eldridge, John W. (Sch. Eng., Univ. Massachusetts, Amherst, Mass.). *U. S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep* 1972, No. 750718, 89 pp. (Eng). Avail. NTIS. From Govt. Rep. Announce. (U.S.) 1972, 72(24), 99. A polymn. catalyst support which withstood the heating and cooling cycles of *ethylene* [74-85-1] polymn. was prepd. by plasma spraying an *alumina* [1344-28-1] – *silica* [7631-86-9] cracking catalyst onto a metal substrate. The catalyst did not tolerate a thermal shock test and did not cause polymn. at low pressure when impregnated with *chromium oxide* [11118-57-3]. Seven plasma spraying parameters were optimized and coating adherence was greatest at substrate temp. < 600° F.

148284b **Thermal and oxidative thermal degradation of poly(anthraquinonimines).** Mezhikovskii, S. M.; Gurov, A. A.; Myagchilova, N. I.; Liogon'kii, B. I.; Berlin, A. A. (Inst. Khim. Fiz., Moscow, USSR). *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1973, 15(1), 3–9 (Russ). The thermal and oxidative thermal degradation kinetics of 6 poly(anthraquinone imines) were studied at 140–900°. The activation energies and reaction orders were detd. for several of the polymers. The highest heat resistance was obsd. in *anthraquinone-4,4'-diaminodiphenylethane copolymer* [36465-02-8], whereas *anthraquinone-benzidine copolymer* [38622-83-2] had the lowest heat resistance.

148285c **Polymerization of dioxolane by triphenylmethyl hexafluoroantimonate.** Plechova, O. A.; Ivanov, V. V.; Prokof'eva, T. I.; Oleinik, E. F.; Enikolopyan, N. S. (Inst. Khim. Fiz., Moscow, USSR). *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1973, 15(1), 14–19 (Russ). The polymn. of *dioxolane* (I) [646-06-0] in CH_2Cl_2 soln. at 25° is approx. 1st order reaction in respect to I and it is 1st order reaction in respect to Ph_3CSbF_6(II) or Ph_3CSbCl_6(III). The polymn. starts after an induction period(τ) the duration of which depends on the amt. of impurities (moisture, Ph_3CCl) in I or CH_2Cl_2. However, when linear acetals [e.g. $MeOCH_2(OCH_2CH_2OCH_2)_3OMe$] are present τ is reduced and the reaction rate (v) is the same as in the absence of acetals. II is a less active catalyst than III, but when III is added to II τ and v are not changed. An explanation of this observation is given.

148286d **Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the kinetics of synthesis of polyester plasticizers.** Gorbunova, V. G.; Urman, Ya. G.; Khramova, T. S.; Kadyrova, L. K.; Barshtein, R. S.; Slonim, I. Ya. (Nauchno-Issled. Inst. Plast. Mass, Moscow, USSR) *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1973, 15(1), 20–6 (Russ). The transesterification of *di-Bu adipate* [105-99-7] with glycols at 140–200° in the presence of $Zn(OAc)_2$-activated carbon mixt. gave the following oligomeric plasticizers *di-Bu adipate-ethylene glycol copolymer* [39609-41-1], *di-Bu adipate-1,4-butanediol copolymer* [39609-42-2], *di-Bu adipate-1,5-pentanediol copolymer* [39609-43-3], *di-Bu adipate-1,6-hexanediol copolymer* [39609-44-4], *di-Bu adipate-diethylene glycol copolymer* [30918-17-3], *di-Bu adipate-triethylene glycol copolymer* [39609-46-6], *di-Bu adipate-propylene glycol copolymer* [39609-47-7], and di-Bu adipate-propylene glycol copolymer, and *di-Bu adipate-1,3-butanediol copolymer* [39609-48-8] of a general formula $BuO[OC(CH_2)_4CO_2RO]_nOBu$(I). The reaction was 2nd order; its activation energy was 24 ± 1 kcal/mole and did not depend on the size of glycol radical R. NMR spectroscopy showed that I obtained during 90 min reaction time contained OBu end groups. I obtained during the initial reaction period contained OH and OBu end groups. An equation was obtained for calcg. the no. av mol. wt. of I.

148287e **Synthesis and properties of polyphenylenes prepared by polycyclotrimerization of diethynylbenzene.** Korshak, V. V.; Sergeev, V. A.; Shitikov, V. K.; Danilov, V. G. (Inst. Elementoorg. Soedin., Moscow, USSR). *Vysokomol. Soedin., Ser. A* 1973, 15(1), 27–34 (Russ). Heating *p-diethynylbenzene* (I) [935-14-8] in org. solvent contg $[(EtO)_3P]_4CoBr$(catalyst) at 50–100° gave ≦97.0% I title conversion. The reaction is 1st order; its rate increases when the concn. of the catalyst is increased; the highest conversion rates are obtained in 1:3 dioxane-EtOH mixt. Poly(*p*-dethynylbenzene) has structure II or III; heating decreases the no. of its C:CH bonds and decreases its soly. The fully crosslinked polymer is insol. in concd. H_2SO_4. The thermal decompn. of the

L-TM 77398
(0201-84)
File Copy

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XV 1973 № 1

УДК 541.64 : 547.415

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ ФЛУОРЕНОВОГО РЯДА

О. Я. Федотова, В. В. Коршак, Е. И. Нестерова

Известно, что ароматические полиамиды, полученные на основе двухъядерных диаминов и ароматических дикарбоновых кислот, отличаются сравнительно высокой стойкостью к термической и термоокислительной деструкции. Однако в связи с тем, что температуры размягчения подобных полимеров лежат близко к температурам разложения или даже выше их, а также в связи с ограниченной растворимостью таких полиамидов в доступных органических растворителях переработка их сильно затруднена.

Поэтому определенный интерес представляет получение ароматических полиамидов на основе диаминов флуоренового ряда, обладающих повышенной растворимостью в растворителях амидного типа и высокими термическими характеристиками [1]. Синтез таких полимеров в растворе, с одной стороны, позволил бы решить проблему их переработки, а с другой,— наличие активных групп в цикле диамина обусловливало бы возможность структурирования полимера в процессе переработки его в изделие.

В данной работе были изучены условия синтеза полиамидов на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и следующих диаминов флуоренового ряда: 2,7-диаминофлуорена (2,7-ДАФ). 2,7-диаминофлуоренона (2,7-ДАФО) и 2,5-диаминофлуоренона (2,5-ДАФО).

Обсуждение результатов

Синтез полимеров проводили в апротонных растворителях: диметилацетамиде (ДМАА) и N-метил-2-пирролидоне (N-МП). Учитывая возможность взаимодействия дихлорангидрида изофталевой кислоты с растворителем амидного типа, ограничивающем образование высокомолекулярного продукта [2], дихлорангидрид добавляли в твердом виде к раствору диамина. Исходные компоненты для синтеза полиамидов брали в эквимольном соотношении.

Как видно из рис, 1, *а*, оптимальной концентрацией для синтеза полимеров является концентрация 0,2 *моль/л*. Увеличение ее, так же как и понижение, приводит к значительному уменьшению удельной вязкости раствора полимера.

Существенное влияние на молекулярный вес образующихся полимеров оказывает температура проведения реакции (рис. 1, *б — г*); зависимость удельной вязкости раствора полиамида от температуры имеет довольно необычный вид: на кривых ясно прослеживаются два максимума — один в области отрицательных, а другой в области положительных температур.

Учитывая многочисленные данные ряда авторов о протекании реакции ацилирования ароматических аминов в апротонных растворителях, этому явлению можно дать следующее предположительное объяснение. При низких температурах с большой скоростью происходит реакция ацилирования ароматического амина. Как по-

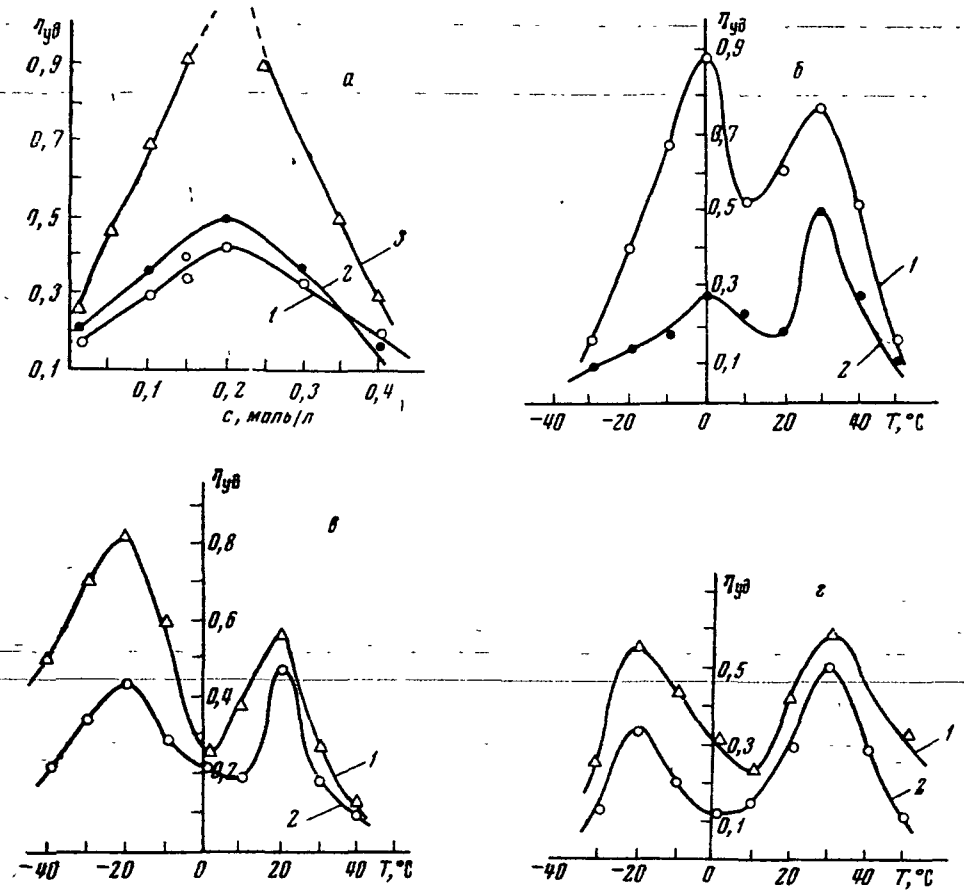
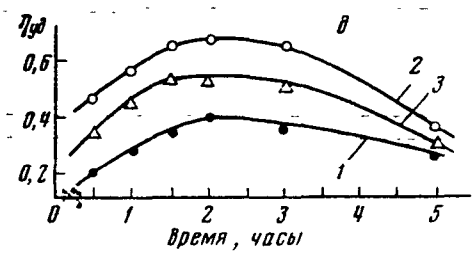


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости полиамидов от концентрации реагирующих веществ (*а*), начальной температуры (*б — г*) и продолжительности реакции (*д*); *а* — начальная температура реакции 0°, продолжительность 2,5 часа; *1* — 2,5-ДАФО, *2* — 2,7-ДАФО, *3* — 2,7-ДАФ; пунктир — полимер не растворился; *б* — полимер на основе 2,7-ДАФ, *в* — 2,7-ДАФО, *г* — 2,5-ДАФО (*1* — растворитель ДММА, *2* — N-МП). Концентрация реагирующих веществ 0,15 *моль/л*, продолжительность реакции 2,5 часа; *д* — при оптимальных положительных температурах (см. *б — г*) и концентрации реагирующих веществ 0,15 *моль/л*: *1* — 2,5-ДАФО, *2* — 2,7-ДАФО, *3* — 2,7-ДАФ



лагают авторы [3, 4], эта реакция идет через образование электроно-донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ) по схеме

$$\text{ДА} + \text{ХА} \rightleftharpoons \underset{a}{\text{ДА}\ldots\text{ХА}} \rightleftharpoons \underset{b}{\text{ДА}^{+}\ldots\ldots\text{ХА}^{-}} \rightleftharpoons \text{ДА}^{+\cdot} + \text{ХА}^{-\cdot} \qquad (1)$$

В то же время в системе диамин — дихлорангидрид — амидный растворитель возможно образование другого КПЗ по схеме

$$\text{Р} + \text{ХА} \rightleftharpoons \underset{c}{\text{Р}\ldots\text{ХА}} \rightleftharpoons \underset{d}{\text{Р}^{+}\ldots\text{ХА}^{-}} \rightleftharpoons \text{Р}^{+\cdot} + \text{ХА}^{-\cdot} \qquad (2)$$

Авторы [3] отмечают, что образование комплекса хлорангидрида с электроно-донорным реагентом, имеющим нуклеофильность меньшую, чем у ароматического амина, должно происходить в условиях более жестких, чем образование комплекса хлорангидрид — ароматический амин. Таким образом, наличие двух максимумов на

рис. 1, *б—г* можно объяснить следующим образом. Уже при очень низких температурах происходит реакция ацилирования диамина с образованием полиамида, тогда как донорно-акцепторного взаимодействия дихлорангидрида с растворителем в этих условиях еще нет. С повышением температуры увеличивается вероятность образования комплекса *c*, в котором доля переноса заряда очень незначительна За счет того, что дихлорангидрид в таких условиях будет участвовать не только в реакции ацилирования амина, но и в конкурирующей с ней реакции образования неактивного комплекса *c*, молекулярный вес полимера резко уменьшается. При дальнейшем повышении температуры происходит более полный перенос заряда в комплексе *c*, что приводит к образованию биполярного аддукта *d*. В то же время известно, что подобные аддукты ведут себя как сильные ацилирующие агенты [5] и, следовательно, способны вступать в реакцию ацилирования амина. Этим можно объяснить второй максимум на рис. 1, *б—г* в области положительных температур. Последующее повышение температуры, по-видимому, вызывает возрастание роли побочных реакций, конкурирующих с реакцией ацилирования амина, поскольку при этом резко понижается и молекулярный вес и выход полимера

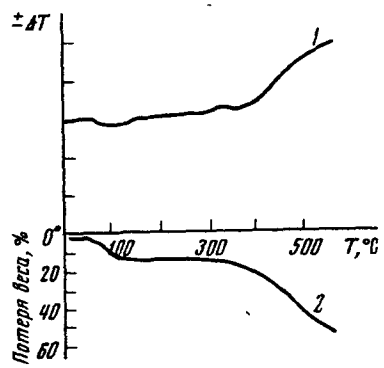


Рис. 2. Кривые ДТА (*1*) и ТГА (*2*) полиамида на основе 2,7-ДАФ при скорости нагревания на воздухе 6 *град/мин*

Диссоциация комплексов ДА$^+$....ХА$^-$ и Р$^+$....ХА$^-$, приводящая к образованию ацилирующих анион-радикалов ХА$^{-\bullet}$ и катион-радикалов Р$^{+\bullet}$ и ДА$^{+\bullet}$, будет иметь место в большей или меньшей степени в зависимости от полярности растворителя. Так как полярность ДМАА ($\varepsilon = 37{,}8$) больше, чем у N-МП ($\varepsilon = 32{,}9$), то можно предположить, что диссоциация комплексов происходит в большей степени в первом растворителе. Авторам [3] удалось зафиксировать присутствие катион-радикала амина наряду с КПЗ (изофталоилхлорид-N,N,N′,N′-тетраметилфенилендиамин) в среде ДМАА, что указывает на диссоциацию комплекса в этих условиях. Однако, поскольку ДМАА, являясь апротонным растворителем, может предоставить только электроны для стабилизации радикал-катионов, то способствовать стабилизации радикал-аниона ХА$^{-\bullet}$ он не может. Поэтому образующийся анион-радикал будет обладать очень высокой энергией и будет стремиться стабилизироваться за счет единственно возможной реакции ацилирования амина. По-видимому, именно этими соображениями можно объяснить тот факт, что значения удельных вязкостей полимеров на основе одного и того же диамина (рис. 1, *б—г*) больше в среде ДМАА, чем в среде N-МП.

Найденная нами зависимость удельной вязкости от продолжительности реакции (рис. 1, *д*) показывает, что время, необходимое для получения полимера с максимальным молекулярным весом при оптимальной положительной температуре, составляет 1,5—2 часа в зависимости от природы диамина, что свидетельствует об относительно небольших скоростях протекания реакции в этих условиях. Уменьшение удельной вязкости полиамида при дальнейшем увеличении времени синтеза, по-видимому, связано с протеканием обменных деструктивных реакций между полиамидом и амидным растворителем. Таким образом, проведенные исследования позволили выяснить, что оптимальными условиями для синтеза полиамидов на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и 2,7-ДАФ, 2,7-ДАФО и 2,5-ДАФО являются концентрация исходных реагентов 0,2 *моль/л*, температура 30, 20 и 30° и продолжительность реакции соответственно 1,5, 2 и 2 часа.

Интересно отметить, что, как правило, полиамиды, синтезированные по обычной методике и высушенные до постоянного веса при 80° в вакууме $3 \cdot 10^{-2}$ *мм*, получались с выходом, на 5—12% превышающий теоретически возможный. В работе [6] отмечалось образование прочных аддуктов нуклеофильного растворителя с концевыми ангидридными группами. Комплексы эти разрушались лишь при достаточно высоких температурах в узком диапазоне (120—150°), и разрушение их сопровождалось появлением характерного эндотермического эффекта на кривых ДТА. Естественно поэтому было бы предположить, что и в данном случае завышение зна-

чений выхода полимера связано с образованием прочных комплексов растворителя с концевыми хлорангидридными группами. Но если считать, что 5—10% растворителя химически связано с полимером, то в этом случае мы бы имели дело с олигомерами, степень конденсации которых не превышала бы 3—5. Однако высокие значения удельных вязкостей растворов полимеров позволяют считать, что мы имеем дело с достаточно высокомолекулярным веществом. Исходя из этих соображений, можно предположить, что растворитель связан с полимером не химически, а адсорбционно. Действительно, на кривых ДТА (рис. 2) потери в весе в интервале температур 80—140° сопровождаются появлением очень слабого, размытого эндотермического эффекта, что подтверждает предположение об адсорбционной природе связи растворителя с полимером. При дальнейшем подъеме температуры потери в весе не наблюдаются вплоть до начала деструкции.

Характерная особенность синтезированных полиамидов — проявление тиксотропных свойств 0,5%-ными растворами полимеров в H_2SO_4. При длительном стоянии (1—2 суток) эти растворы почти полностью теряют текучесть, превращаясь в малоподвижные гелеобразные системы. При интенсивном встряхивании или небольшом нагревании (30—40°) система обратимо разжижается, причем удельная вязкость растворов полимеров близка к исходной вязкости. При дальнейшем стоянии растворы вновь утрачивают свою текучесть. Тиксотропия растворов полиамидов на основе диаминов флуоренового ряда, имеющая релаксационный характер, по-видимому, обусловлена разрушением и восстановлением внутри- и межмолекулярных связей, образующихся благодаря наличию в цепи макромолекулы активных кетонных и метиленовых групп, способных участвовать в образовании водородных связей с амидными группами.

Синтезированные полиамиды после высаждения их из реакционных растворов водой представляли собой порошкообразные вещества: на основе 2,7-ДАФ — серого, а на основе 2,5-ДАФО и 2,7-ДАФО — красного цвета. После высаждения из раствора полимеры на основе 2,5-ДАФО были растворимы в ДМАА, ДМФА, N-МП, ДМСО и гексаметилфосфорамиде, а также частично растворялись в ацетоне. Полимеры на основе 2,7-ДАФ и 2,7-ДАФО были нерастворимы в указанных растворителях. Из реакционных растворов методом полива на стекло были получены достаточно прочные пленки. Как показал термогравиметрический анализ, проведенный на дериватографе в атмосфере воздуха (скорость подъема температуры 6 *град/мин*), полиамиды на основе 2,5-ДАФО при 400° теряют 5% своего веса, а полиамиды на основе 2,7-ДАФ и 2,7-ДАФО соответственно 13 и 15%.

Экспериментальная часть

Дихлорангидрид изофталевой кислоты синтезирован по методике [7]. После вакуумперегонки дихлорангидрид имел т. пл. 41—42°

2,7-Динитрофлуорен, 2,5-динитрофлуоренон, 2,7-динитрофлуоренон были синтезированы по методике [10] и имели соответственно т пл 315, 241 и 290°.

Найдено, %: С 61,4; Н 3,3; N 11,0. $C_{13}H_8N_2O_4$. Вычислено, %: С 61; Н 3,1; N 10,9

Найдено, %: для изомера 2,5: С 57,4; Н 2,4; N 10,1; для изомера 2,7; С 57,7; Н 2,0; N 10,6. $C_{13}H_6N_2O_5$. Вычислено, %: С 57,7; Н 2,2; N 10,3.

2,7-Диаминофлуорен был получен восстановлением соответствующего динитросоединения; 10 *г* (~ 0,04 моля) 2,7-динитрофлуорена небольшими порциями добавляли к кипящей смеси 23 *г* (~ 0,4 моля) железных опилок, 55 *мл* воды и 3 *мл* 40%-ной CH_3COOH. Реакцию вели в фарфоровом стакане при перемешивании Реакционную смесь кипятили в течение 4 час., добавляя воду по мере ее выкипания. Затем реакционную смесь разбавляли 2-кратным объемом воды, нагревали до кипения и осаждали железо небольшим количеством соды. Горячий раствор быстро отфильтровывали и медленно охлаждали. Из раствора выпадали кристаллы диамина в виде бесцветных пластинок с т пл. 165°. Для более полного извлечения диамина осадок, оставшийся на воронке Бюхнера, помещали в прибор Сокслета и подвергали экстракции ацетоном Затем к ацетоновой вытяжке добавляли небольшое количество воды, после чего полностью отгоняли ацетон. Выпавшие из раствора кристаллы имели т. пл. 165°. По литературным данным, т. пл. 165° [8]. Суммарный выход диамина составляет 80% от теоретич

Найдено, %: C 79,3; H 6,4; N 14,5. $C_{13}H_{12}N_2$. Вычислено, %: C 79,6; H 6,4; N 14,3.

2,7-Диаминофлуоренон получали восстановлением 2,7-динитрофлуоренона по методике, описанной выше. Полученный диамин представлял собой иглы фиолетового цвета с т. пл. 285—286°. По литературным данным, т. пл. 284—286° [9]. $C_{13}H_{10}N_2O$. Вычислено, %: C 74,3, H 4,7; N 13,3. Найдено, %: C 74,7; H 4,7; N 13,5. Выход 82% от теоретич.

2,5-Диаминофлуоренон получали восстановлением 2,5-динитрофлуоренона по аналогичной методике. Полученный диамин представлял собой иглы красно-коричневого цвета с т. пл. 200°. По литературным данным, т. пл. 200° [10]. Выход 62% от теоретич. Найдено, %: C 74,5; H 4,9; N 13,5.

Диметилацетамид был высушен P_2O_5 и перегнан. Для работы отбирали фракцию с т. кип. 166—167°.

N-Метил-2-пирролидон перегоняли над гидридом кальция. Для работы отбирали фракцию с т. кип. 92—93°/4 *мм*.

Синтез полиамидов проводили в трехгорлой колбе в атмосфере аргона. К термостатированному при заданной температуре раствору диамина в ДМАА или N-МП при перемешивании небольшими порциями добавляли равномольное количество твердого дихлорангидрида изофталевой кислоты. После введения дихлорангидрида перемешивание продолжали при заданной температуре в течение 0,5 часа, после чего термостатирование прекращали и продолжали перемешивание при комнатной температуре еще 2 часа.

Полимер высаждали водой, отфильтровывали и промывали последовательно водой (для удаления следов хлора) и этанолом. Обработанный таким образом полимер высушивали до постоянного веса в вакууме при 80°. Удельную вязкость 0,5%-ного раствора в серной кислоте определяли при 25°.

Выводы

Показана возможность и изучены основные закономерности синтеза достаточно высокомолекулярных полиамидов на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и диаминов флуоренового ряда: 2,5-диаминофлуоренона, 2,7-диаминофлуорена и 2,7-диаминофлуоренона.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 14 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3467623, 1969; РЖХим., 1970, 19с290п.
2. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Т. А. Дубова, Высокомолек. соед., A9, 1369, 1967.
3. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.
4. С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, Докл. АН СССР, 148, 1323, 1963.
5. H. Adkins, Q. E. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2242, 1949.
6. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбауэр, Высокомолек. соед., A10, 1511, 1968.
7. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A11, 1856, 1969.
8. G. T. Morgen, R. W. Thomason, J. Chem. Soc., 1926, 2691.
9. A. Barker, C. C. Barker, J. Chem. Soc., 1954, 870.
10. Ch. Courtot, J. Moreaus, Compt. rend., 217, 453, 1943.

SYNTHESIS OF POLYAMIDES ON THE BASIS OF DIAMINES OF THE FLUORENE SERIES

O. Ya. Fedotova, V. V. Korshak, E. I. Nesterova

Summary

Some regularities of the synthesis of polyamides on the basis of isophthalic acid dichlorides and the following diamines of the fluorene series: 2,7-diaminofluorene, 2,7-diaminofluorenone and 2,5-diaminofluorenone have been studied. Dimethylacetamide and N-methyl-2-pyrrolidone have been used as solvents. It is shown that strong films can be obtained from reaction solutions of polymers. The thermal-oxidative stability and thermomechanical properties of polymers have been investigated.