

ного веса ПАК, возможно, связан с образованием молекулярных комплексов карбоксильных групп с амидными из-за увеличения гибкости цепи с уменьшением их длины. Это согласуется с аналогичными представлениями о других реакциях [7].

Экспериментальная часть

Исходные вещества имели следующие температуры плавления: пиromеллитовый диангидрид 286°, диангидрид дифенилсульфон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты 284°; диангидрид бензофенон-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты 226°; 4,4'-диаминодифенилметан 87—91°, 4,4'-диаминодифениловый эфир 186—189°, *m*-фенилендиамин 65°, *n*-фенилендиамин 140—146°. Диамины применяли с влажностью 0,1—0,4%. Диметилформамид применяли с влажностью 0,35%. Удельную вязкость определяли в капиллярном вискозиметре с диаметром капилляра 0,54 мм. В этих же вискозиметрах проводили кинетическое изучение реакции гидролиза полiamидокислот.

Авторы выражают благодарность Г. А. Руженцевой и Л. Н. Белоусовой за участие в проведении эксперимента.

Выводы

1. Установлено, что вода в процессе сополимеризации диангидридов с диаминами в небольших количествах способствует увеличению удельной вязкости полiamидокислот.
2. Вода в процессе синтеза полiamидокислот вызывает лишь частичный гидролиз ангидридных групп и цепей полiamидокислот.
3. Показано, что гидролитическая стабильность высокомолекулярных полiamидокислот зависит от их удельной вязкости и концентрации амидных групп в цепи.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
5 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Закошников, К. Н. Власова, Г. М. Зубарева, Н. М. Краснова, Г. А. Руженцева, Пласт. массы, 1966, № 1, 14.
2. С. А. Закошников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Пласт. массы, 1966, № 4, 9.
3. С. А. Закошников, Г. А. Руженцева, Высокомолек. соед., 8, 1231, 1966.
4. L. W. Frost, I. Kesse, J. Polymer Sci., 8, 1039, 1961.
5. С. А. Закошников, В. С. Рожков, Г. А. Руженцева, Г. М. Зубарева, Авт. свид. СССР 173930; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 80.
6. Л. М. Литвиненко, Диссертация, 1961, стр. 253.
7. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Успехи химии, 35, 191, 1966.

УДК 678.01:54+678.744

СИНТЕЗ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТОВ ПОЛИ- β -ОКСИВИНИЛ-Н-АЛКИЛКАРБАМАТОВ*

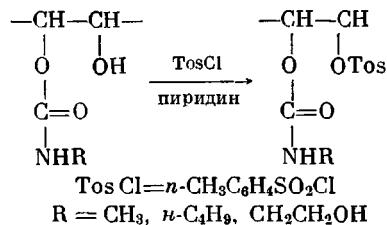
B. B. Лущик, B. D. Немировский, C. C. Скорогодов

Ранее нами было показано, что гидроксильные группы поли- β -оксивинил-Н-алкилкарбаматов (ПОК) вступают в реакцию с хлорангидридами и ангидридами алифатических кислот с образованием ацильных производных [1].

* 5-е сообщение из серии «1,2-замещенные карбоцепные полимеры».

Одной из наиболее разработанных реакций в цепях полигидроксильных полимеров является получение их тозиловых эфиров при действии *n*-толуолсульфохлорида. Эта реакция была осуществлена с целлюлозой [2] и поливиниловым спиртом (ПВС) [3]. Полученные производные отличаются высокой реакционноспособностью. Так, Рейнольдс и Кенyon [4] установили, что тозиловые эфиры ПВС легко аминолизуются первичными и вторичными аминами, однако этот процесс осложняется побочными реакциями.

Цель этой работы — разработка синтеза тозиловых эфиров ПОК и изучение их дальнейших превращений. Содержание в мономерном звене ПОК в соседнем положении карбаматной и гидроксильной (превращающейся далее в О-тозильную) групп, могло служить причиной вторичных реакций,



например, внутримолекулярной циклизации с участием обеих групп. С целью выяснения этого вопроса нами предварительно была проведена реакция тозилирования модельных β -оксиэтил-*N*-алкилкарбаматов и найдено, что циклизация с образованием *N*-алкилоксазолидонов-2 в условиях синтеза не идет, а вызывается действием оснований.

Взаимодействие ПОК с *n*-толуолсульфохлоридом мы проводили в суходом пиридине при 0°. Как и следовало ожидать, вторичные спиртовые группы ПОК реагируют значительно труднее, чем гидроксили исследован-

Синтез и свойства ТЭПОК

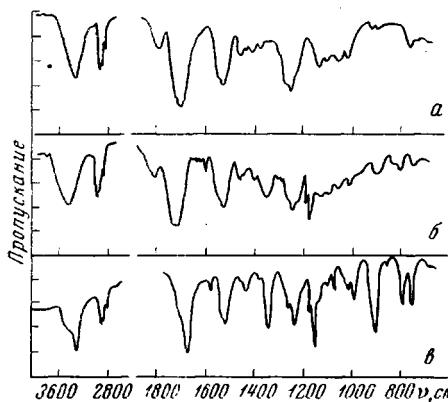
N-Алкил	Время реакции, сутки	S, %	Замещение, мол. %	Растворимость	ИК-спектр, cm^{-1}					
					NH, OH	N-алкил	C=O (амид I)	Фенил	амид II	SO ₂
CH_3	10	8,15; 8,08	50,4	ДМФ, ацетон, пиридин	3420	2920				1350
	7	7,48; 7,30	43,6	ДМФ, пиридин		2900	1715	1590	1520	1185 1170
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	6	6,17; 6,36	41,8	Ацетон, ДМФ,	3400	2960				1350
	2	5,78; 5,93	39,0	пиридин		2920	1710	1595	1525	1190
	1	4,90; 4,85	30,4			2860				1175
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^*$	5	10,70; 10,52	50,0	ДМФ, пиридин	3420	2900				1350
						2840	1730	1595	1520	1190
										1165

* или $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTos}$.

ных модельных соединений. Если реакция с β -оксиэтил-*N*-алкилкарбаматами проходит с высоким выходом за несколько часов, то в ПОК через 5—6 суток в реакцию вступает не более 50% гидроксильных групп.

Полученные тозиловые эфиры ПОК (ТЭПОК) представляют собой порошки; свойства ТЭПОК зависят от заместителя при азоте и от степени замещения (см. таблицу). Так, *N*-*n*-бутил-ТЭПОК любой степени замещения растворимы в диметилформамиде (ДМФ) и при степенях замещения выше 25% — в ацетоне; из их растворов можно формовать прозрачные

пленки. N-Метил-ТЭПОК, в отличие от исходного полимера, не растворимы в воде, но растворимы в ДМФ, а при степенях замещения около 50 мол. % — в ацетоне. При тозилировании N- β -оксиэтил-ПОК степень замещения достигает 50 мол. %. Видимо, в реакцию, главным образом, вступают первичные гидроксильные группы. Как и в случае ацилирования ПОК [1], при переходе от ПОК и ТЭПОК происходит заметное уменьшение $[\eta]$ в ДМФ, которое мы не связываем с деструкцией. Строение полученных ТЭПОК подтверждается сравнением их ИК-спектров со спектрами модельных тозилатов и исходных ПОК (рисунок, а, б и в).



ИК-спектры поли- β -оксивинил-N-бутилкарбамата (а), *n*-толуолсульфоната поли- β -оксивинил-N-бутилкарбамата (б) и *n*-толуолсульфоната β -оксиэтил-N-бутилкарбамата (в).

Полимерным тозилатам, имеющим значительно более сильное поглощение в ИК-спектре в области 1800 cm^{-1} . Эта полоса характерна для карбонильной группы в этиленкарбонатном кольце [5] и ее появление свидетельствует о протекании процесса рециклизации под влиянием следов кислых агентов (HCl , TosOH). Такое явление было отмечено нами ранее при синтезе ацильных производных ПОК [1].

Экспериментальная часть

ИК-спектры измерены на спектрометре DS-301 (Япония) с призмой из NaCl ; для жидкостей в слое толщиной 1–2 μm , для твердых веществ — в таблетках с KBr .

Пиридин сушили KOH и затем перегоняли над CaH_2 .

Тозилирование ис. ПОК 0,3 г ПОК растворяли в 3 мл сухого пиридина и при охлаждении льдом добавляли раствор 1,2 г *n*-толуолсульфоклорида в 2,5 мл пиридина. Реакцию вели при 0° . Реакционную смесь разбавляли вдвое ацетоном и полимер осаждали выливанием раствора в ледянную воду. Высущенный полимер растворяли в ацетоне или ДМФ и осаждали эфиром, а затем еще два раза переосаждали из ацетона или диметилформамида выливанием раствора в ледянную воду. Полимер сушили в вакууме.

Выводы

Предложена методика синтеза неописанных ранее *n*-толуолсульфонатов поли- β -оксивинил-N-алкилкарбаматов взаимодействием полимерных оксикарбаматов с *n*-толуолсульфоклоридом.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Немировский, С. С. Скороходов, К. К. Калниш, Высокомолек. соед., А9, 15, 1967.
2. Т. Т. Timell, Studies on Cellulose Reactions, Stockholm, 1950, XIII, p. 117.
3. С. Н. Данилов, А. А. Лопатенок, Ж. общ. химии, 28, 3189, 1958; D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1584, 1950; M. Lagache, Ann. Chim., 1, 5, 1956.
4. D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1591, 1950.
5. J. Hales, I. Jones, J. Kunatson, J. Chem. Soc., 1957, 618.

УДК 541.64:678.675

РОЛЬ МАССООБМЕНА МЕЖДУ КАПЛЯМИ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, А. И. Лебедев

Ранее [1] указывалось, что эмульсионная поликонденсация, при которой реакция образования полимера протекает полностью в объеме одной из фаз двухфазной эмульсионной системы, является весьма своеобразным способом проведения процессов поликонденсации. С одной стороны, двухфазность системы, применение неорганических акцепторов HCl при эмульсионном полиамидировании, внешний вид продукта после синтеза и т. д. делают этот способ поликонденсации внешне весьма похожим на способ

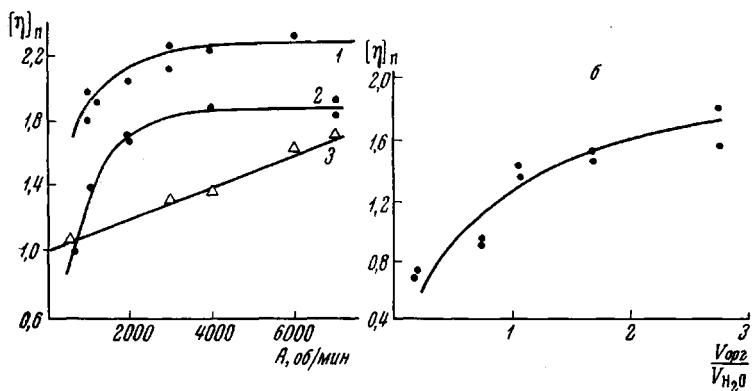


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса (вязкости) поли-*m*-фениленизофталамида:

а — от интенсивности перемешивания (скорости вращения мешалки) (A) в реакторах различного объема при эмульсионном синтезе в системе тетрагидрофуран — вода — сода. Объем реактора (а): 1 — 0,15, 2 — 0,30, 3 — 2,0;
б — от соотношения объемов органической и водной фаз при синтезе в эмульсионной системе тетрагидрофуран — вода — сода

межфазной поликонденсации. С другой стороны, некоторые закономерности (например, «классическая» зависимость молекулярного веса полимера от соотношения реагентов, и т. д.) сближают этот способ поликонденсации с поликонденсацией в гомогенном растворе.

С целью установления особенностей механизма эмульсионной поликонденсации, обусловливающих специфику этого способа, нами было изучено влияние интенсивности перемешивания и других факторов на мо-