

Однако использование 2,6-ди-О-тозилцеллюлозы дало нам возможность провести реакции окисления, конденсации и восстановления в растворах органических растворителей и показать принципиальную возможность получения с применением данных реакций соответствующих производных целлюлозы (кетогидразона и amino-) по третьему углеродному атому глюкопиранозного звена.

### Выводы

1. Действием мягкого окислителя на 2,6-ди-О-тозилцеллюлозу получена 3-кето-2,6-ди-О-тозилцеллюлоза.
2. Восстановлением гидразона 3-кето-2,6-ди-О-тозилцеллюлозы получена 3-амино-3-дезокситозилцеллюлоза.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 IV 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Крылова, С. Н. Рядовская, О. П. Голова, Высокомолек. соед., **A9**, 993, 1967.
2. J. S. Burton, W. G. Overend, N. R. Williams, J. Chem. Soc., 1965, 3433.
3. J. D. Albright et al., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 4214, 1965.
4. K. Bredereck, Tetrahedron Letters, **8**, 695, 1967.
5. R. L. Whistler, Methods in Carbohydrate Chemistry, Acad. Press, New York — London, v. III, 1963, p. 329.
6. K. Hess, N. Ljubitsch, Liebig's Ann. Chem., **507**, 62, 1933.
7. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижев, В. Н. Шибаев, Химия углеводов, изд-во «Химия», 1967, стр. 58.
8. R. S. Tipson, Advances in carbohydrate Chemistry, Acad. Press, New York, 1953.
9. M. Cerný, J. Pačák, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **27**, 94, 1962.

УДК 541.64:678.675

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТРИМЕЛЛИТОВОГО АНГИДРИДА

*С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, С. А. Маишев,  
К. В. Прокофьев, Е. И. Атаназевич*

Синтез полимеров, обладающих повышенной термостабильностью, приобретает все большее значение, так как такие полимеры находят широкое применение в различных областях промышленности. Особое внимание, в связи с этим, привлекают полимеры, содержащие конденсированные циклы в цепи макромолекулы. Так, например, все большее практическое значение приобретают полиимиды, полученные из пиромеллитового диангидрида и различных ароматических диаминов, которые обладают высокой теплостойкостью в сочетании с другими полезными физико-механическими свойствами [1, 2]. Подобных свойств следует ожидать от полимеров, полученных на основе ангидрида тримеллитовой кислоты.

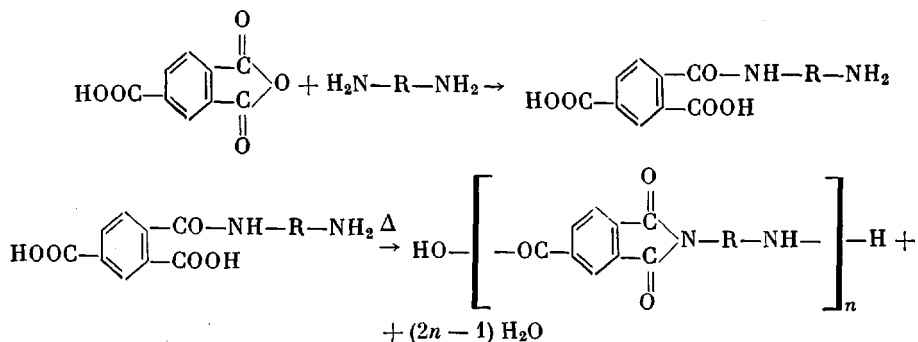
Следует заметить, что до настоящего времени тримеллитовый ангидрид использовали, в основном, для синтеза полиэфиров, которые обладали хорошими изоляционными свойствами и образовывали прочные и гибкие пленки, устойчивые к действию щелочей и воды [3—6]. По синтезу полиамидоимидов в литературе имеются лишь единичные данные [7, 8].

В настоящей работе нами приведены результаты исследований по синтезу ряда полимеров на основе тримеллитового ангидрида и различных диаминов и изучены некоторые свойства полученных полиамидоимидов.

### Результаты и их обсуждение

Реакцию поликонденсации тримеллитового ангидрида (ТМА) с диаминами осуществляли в две стадии.

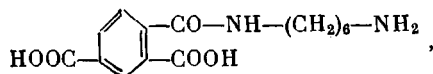
Протекающие при этом реакции можно представить следующей схемой:



В отличие от пиромеллитового диангирида, на первой стадии при взаимодействии ТМА с диаминами не происходит образования высокомолекулярного продукта. Выделенное из раствора соединение представляет собой мономерную аминокислоту. Эти данные подтверждаются потенциометрическим титрованием, элементарным анализом и ИК-спектрами указанных соединений.

Так, продукт, полученный при взаимодействии ТМА с гексаметилендиамин, имеет характерные для карбоиламидной связи и карбоксильных групп полосы поглощения соответственно в области  $1650$  и  $3400 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1).

При потенциометрическом титровании аминогруппы величина эквивалента нейтрализации составляла  $307,3$ , что соответствует аминокислоте следующего строения



для которой эквивалент нейтрализации равен  $308,3$ . Эквивалент нейтрализации по карбоксильным группам оказался равным  $158,0$  (рассчитано  $154,15$ ).

Найдено, %: С  $58,76$ ;  $58,69$ ; Н  $7,07$ ;  $7,42$ ; N  $8,93$ ;  $8,69$ .  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С  $58,44$ ; Н  $6,69$ ; N  $9,09$

Аналогичные данные получены и для продуктов взаимодействия ТМА с *n*- и *m*-ксилилендиаминами, бензидином, 4,4'-диаминодифениловым эфиром и *n*-фенилендиамином.

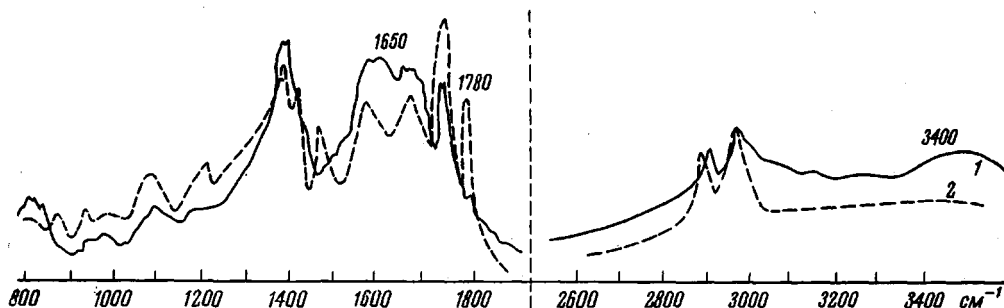


Рис. 1. ИК-спектры поглощения гексаметилентримеллитамидокислоты (1) и полигексаметилентримеллитамидоимида (2)

Образование имидных циклов в процессе поликонденсации описанных выше аминокислот подтверждается появлением в спектрах поглощения полос при 1780—1790  $\text{см}^{-1}$ , характерных для имидного кольца. В то же время на ИК-спектрах наблюдается исчезновение полос поглощения, характерных для карбоксильных групп в области 3400  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1).

Таким образом, эти данные подтверждают представленную выше схему образования полиамидоимидов при взаимодействии ТМА с диаминами.

Условия синтеза и некоторые свойства полученных полимеров приведены в таблице. Вязкость определяли в растворах в диметилформамиде (ДМФА), *m*-крезоле или концентрированной серной кислоте. Температуры размягчения, плавления, разложения определяли из данных ДТА и термогравиметрического анализа (рис. 2 и 3, а, б). Дифференциальный термический анализ и термогравиметрические исследования проводили на пирометре Курнакова в воздушной атмосфере при скорости нагревания 8—9°/мин.

Полимер из ТМА с гексаметилендиамином обладает относительно низкой температурой плавления (186—187°) по сравнению с другими полиамидоимидами (рис. 2). Кривые ДТА для *n*- и *m*-ксилилентримеллитамидоимидов показывают эндотермические пики при 220—230°. Можно предположить, что эти пики отражают процесс размягчения полимеров. Далее, для *n*-ксилилентримеллитамидоимида фиксируется пик при 280°, связанный, по-видимому, с плавлением полимера. Процесс разложения для обоих полиамидоимидов начинается с 340—350° (рис. 2).

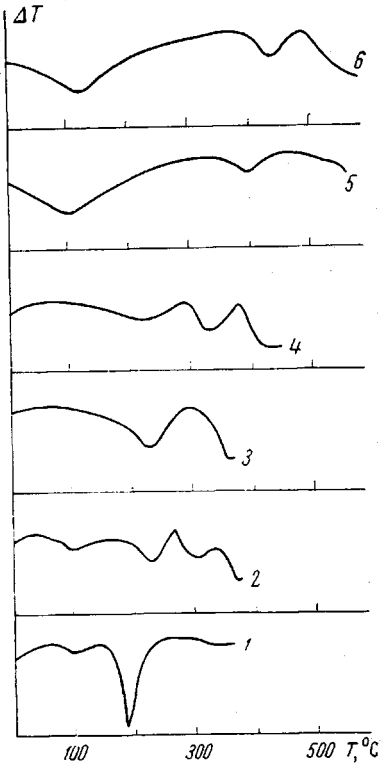


Рис. 2. Кривые ДТА полимеров из ТМА и: 1 — гексаметилендиамина, 2 — *n*-ксилилендиамина, 3 — *m*-ксилилендиамина, 4 — 4,4'-диаминодифенилового эфира, 5 — бензидина, 6 — *n*-фенилендиамина

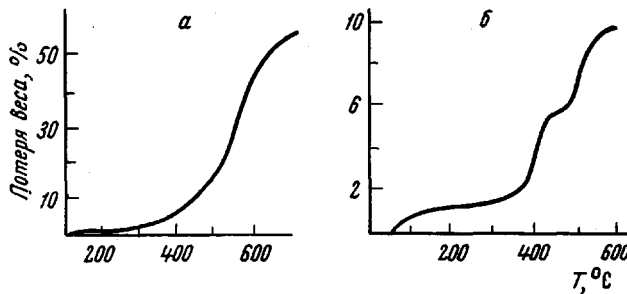


Рис. 3. Потеря веса при нагревании на воздухе: а — образца полибензидинтримеллитамидоимида; б — образца поли-*n*-фенилентримеллитамидоимида

Полимер из ТМА и 4,4'-диаминодифенилового эфира не плавится до 320°; при этой температуре наблюдается размягчение, а затем при 380—390° — начало разложения (рис. 2).

Кривая ДТА (рис. 2) полибензидинтримеллитамидоимида не показывает ярко выраженного пика плавления при нагревании образца до 600°. Одновременно с ДТА проводили термогравиметрический анализ этого полимера. Из построенной кривой (рис. 3, а) видно, что потери в весе начинаются примерно со 100° (около 1%); это, по-видимому, связано с удалением воды из полимера. Начиная с 380—400°, наблюдается интенсивное разложение, и потери в весе достигают 10% при 50°.

Свойства полимеров из ТМА и различных диаминов

Диамин	Выход полимера, %	$\eta_{\text{в}}^{\text{с}}$ 0,5%-ного раствора	Т. пл., °С	Внешний вид
Гексаметилендиамин	89,0	0,082 (в ДМФА)	186—187 (пл.)	Полимер твердый, прозрачный, желтого цвета
<i>n</i> -Ксилилендиамин	95,0	0,17 (в <i>m</i> -крезоле)	224 (разм.) 280 (пл.) 350—360 (разл.)	Полимер порошкообразный, желтого цвета
<i>m</i> -Ксилилендиамин	98,0	0,32 (в <i>m</i> -крезоле)	220 (разм.) 360 (разл.)	Полимер стеклообразный, коричневого цвета
4,4'-Диаминодифениловый эфир	97,2	0,25 (в конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	320 (разм.) 380 (разл.)	Полимер темно-коричневого цвета, хрупкий
Бензидин	95,2	0,36 (в конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	380—400 (разл.)	Полимер порошкообразный, желто-коричневого цвета
<i>n</i> -Фенилендиамин	97,0	—	400—420 (разл.)	Полимер порошкообразный, темно-зеленого цвета

Полимер из ТМА и *n*-фенилендиамина не растворялся в таких растворителях, как концентрированная серная кислота, муравьиная кислота, ДМФА, *m*-крезол. На кривой ДТА (рис. 2) имеются эндотермические пики при 110, 410 и 520°. Первый из них связан с удалением влаги из полимера, а второй и третий — с процессами деструкции, что подтверждается кривой термогравиметрического анализа этого полимера (рис. 3, б). Интенсивные потери веса наблюдаются начиная с 450° и достигают 60% при 600°.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества. ТМА получен дегидратацией тримеллитовой кислоты [9] и очищен перекристаллизацией из *o*-ксилола. Титрованием в растворе в абсолютном спирте 0,1 н. раствором щелочи (навеску щелочи растворяли в абсолютном спирте) определен молекулярный вес, равный 192,0 (вычислено 192,12); т. пл. 162° (по литературным данным т. пл. 162,5—163,5° [10]).

Найдено, %: С 55,81; 56,21; Н 2,41; 2,48.  
C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 56,24; Н 2,08

Остальные исходные вещества очищали по известным методикам, их константы хорошо согласуются с описанными в литературе.

Полигексаметилентримеллитамидоимид. 2 г ТМА и 1,208 г гексаметилендиамина растворяли каждый в 20 мл ДМФА. При сливании растворов образовывался осадок, который отфильтровывали и высушивали до постоянного веса. Процесс поликонденсации образовавшейся аминокислоты осуществляли в растворе в *m*-крезоле, поскольку при проведении процесса в расплаве при 210—220° наблюдалось сильное осмоление продукта. Реакцию проводили при 200—210° в течение 7 час., затем в вакууме 1,5 часа при 225—230°. Выход полимера 89%, приведенная вязкость — 0,082 (0,5%-ный раствор в ДМФА).

Поли-*n*-ксилентримеллитамидоимид. 2 г ТМА и 1,45 г *n*-ксилендиамина растворяли каждый в метиловом спирте. Образовавшийся при смешении растворов осадок отфильтровывали и высушивали до постоянного веса. Навеску

аминоамидокислоты нагревали в вакууме при 210—221° в течение 4 час. Выход полимера 95%, приведенная вязкость 0,17 (0,5%-ный раствор в *m*-крезоле).

Поли-*m*-ксилилен тримеллитамидоимид получали аналогичным образом. Выход полимера 98%, приведенная вязкость 0,32 (0,5%-ный раствор в *m*-крезоле).

Полибензидин тримеллитамидоимид. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капилляром для ввода и вывода инертного газа, помещали 0,9300 г ТМА в 10 мл ДМФА. Смесь перемешивали при комнатной температуре (20°) в течение одного часа, после чего растворитель отгоняли досуха, оставшийся продукт нагревали в вакууме при 290—300° в среде аргона в течение 4 час.

Выход полимера 95,2%, приведенная вязкость 0,36 (0,5%-ный раствор в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Полимеры из ТМА и других диаминов (*n*-фенилендиамина, 4,4'-диаминодифенилового эфира) получали по аналогичной методике.

## Выводы

1. Реакцией тримеллитового ангидрида с гексаметилендиамином, *n*- и *m*-ксилилендиаминами, бензидином, 4,4'-диаминодифениловым эфиром и *n*-фенилендиамином получены и идентифицированы соответствующие аминоамидокислоты.

2. Поликонденсацией указанных выше амидокислот получены политримеллитамидоимиды, обладающие высокой термостойкостью.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
15 I 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 261.
2. L. E. Amborski, *Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Develop*, 2, 189, 1963.
3. Пат. США 2860113, 1958; *Chem. Abstrs*, 53, 3735, 1959.
4. Пат. США 2939857, 1960; *Chem. Abstrs*, 55, 2442, 1961.
5. Пат. США 3053783, 1962; *Chem. Abstrs*, 57, 10345, 1963.
6. Англ. пат. 935720, 1963; *Chem. Abstrs*, 57, 14167, 1963.
7. D. F. Loncrini, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 440, 1966.
8. D. F. Loncrini, *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 1531, 1966.
9. Н. Я. Качурин, К. В. Прокофьев, В. Л. Казанский, А. Г. Трупанова, *Нефтехимия*, 5, 880, 1965.

УДК 66.095.26:678.55.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКСИ ЭТИЛЕНА, ИНИЦИИРОВАННАЯ НАТРИЙ-НАФТАЛИНОМ

*А. А. Соловьянов, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис*

Метод «живых» полимеров — одно из перспективных направлений в кинетике полимеризационных процессов ионного типа. Кинетические и препаративные преимущества, связанные со стабильностью активных центров и отсутствием актов ограничения роста цепи, неоспоримы. Большинство работ по анионной полимеризации этого типа выполнены на винильных мономерах [1]; другие классы мономеров в такого рода процессах изучены относительно слабо [2, 3].

В настоящей работе исследована полимеризация окиси этилена, инициированная натрий-нафталином в тетрагидрофуране (ТГФ), при исходных концентрациях инициатора  $[I]_0 \sim 2,6 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, мономера  $[M]_0 \sim 7 - 16$  моль/л и температуре 99°.

### Экспериментальная часть

Все компоненты системы были тщательно очищены. ТГФ обрабатывали щелочью, металлическим натрием, затем перегоняли на колонке и хранили в вакууме над натрий-нафталином. Окись этилена (99,9%) сушили гидридом кальция, перегоняли