

держивали 12 час. при комнатной температуре, полимер выделяли переосаждением эфиром и высушивали в вакууме нагреванием при 50—60° до постоянного веса.

Синтез полиалкиленгликоль-*S*-(карбоксикалил)-дитиофосфатов. К спиртовому раствору аммониевой соли ПДТК, полученной пропусканием в диоксановый раствор ПДТК сухого амиака [4], по каплям добавляли галоидсодержащее соединение. Реакционную смесь выдерживали 2—3 часа при 70—75°. Выпавший осадок хлористого аммония отфильтровывали, спирт отгоняли в вакууме, продукт очищали переосаждением эфиром из раствора в диоксане и высушивали нагреванием в вакууме до постоянного веса. Характеристика продуктов реакции приведена в табл. 2.

Выводы

1. Реакции полиалкиленгликольдитиофосфорных кислот с альдегидами и меркаптанами приводят к образованию полиалкиленгликоль-*S*-(амеркаптоалкил)алкилдитиофосфатов — полимерных аналогов инсектицида тимета.

2. Изучены полимераналогичные реакции полиалкиленгликольдитиофосфатов аммония с некоторыми замещенными галоидными алкилами и биологическая активность ряда полиалкиленгликольдитиофосфатов с функциональными группами в *S*-алкильном радикале.

Казанский государственный
университет
имени В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
12 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Высокомолек. соед., 6, 741, 1964.
2. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Р. М. Кондратьева, Высокомолек. соед., А9, 1118, 1967.
3. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, М. А. Пудовик, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во «Наука», 1964, стр. 91.
4. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, И. В. Шергина, Высокомолек. соед., А12, 343, 1970.
5. Г. Шрадер, Новые фосфороорганические инсектициды, изд-во «Мир», 1965.
6. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Химия в сельском хозяйстве, 1964, № 10, 30.
7. Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, Г. М. Винокурова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 672.

УДК 541.64:678.67

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АНГИДРИДА ГЕМИМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ

Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Е. В. Гуцалюк

Известно, что полимеры, содержащие гетероциклические звенья в основной цепи, отличаются повышенной термостойкостью. Проводятся также исследования по модификации гетероциклических полимеров путем введения в их макромолекулы групп, повышающих эластичность и не понижающих термостойкость этих полимеров. Так, были получены полiamидоимиды [1—3], полиэфиримиды [4—6], полисилоксанимиды [7] и другие полигетероарилены.

В данной работе описаны синтез и исследование полiamидоимидов, полученных на основе ангидрида гемимеллитовой кислоты и различных диаминов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Ангидрид гемимеллитовой кислоты * (АГК) после перекристаллизации из *o*-ксилола имел т. пл. 195—196°, что совпадало с литературными данными. Эквивалент нейтрализации — 64,00 (вычислено — 64,03).

Используемые диамины — гексаметилендиамин, *m*- и *n*-ксилилендиамины, 1,4-циклогексан-бис-метиламин, *m*- и *n*-фенилендиамины, 4,4'-диаминодифениловый эфир и бензидин — были тщательно очищены известными методами и их константы совпадали с литературными.

Синтез аминоамидокислоты на основе АГК и *n*-фенилендиамина. В колбу, снабженную мешалкой и вводом для инертного газа, помещали 5 г АГК, 50 мл *m*-крезола и прибавляли раствор 2,8 г *n*-фенилендиамина в 30 мл *m*-крезола. После 5 час. перемешивания при комнатной температуре продукт осаждался дистилльным эфиром. Осадок отделяли, многократно промывали эфиром и сушили в вакууме.

Аминоамидокислоты на основе других диаминов получали аналогичным способом.

Для всех аминоамидокислот были определены температуры плавления, проведен элементарный анализ и сняты ИК-спектры на спектрофотометре UR-10. Данные элементарного анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1
Элементарный анализ аминоамидокислот на основе АГК и различных диаминов

Диамин	Вычислено, %			Найдено, %		
	C	H	N	C	H	N
Гексаметилендиамин	58,50	6,50	9,09	59,06	6,91	9,18
<i>m</i> -Ксилилендиамин	62,80	4,79	8,38	62,50	4,70	8,31
<i>n</i> -Ксилилендиамин	62,80	4,79	8,38	62,87	4,80	8,50
1,4-Циклогексан-бис-метиламин	61,00	6,07	8,37	60,24	—	8,75
<i>m</i> -Фенилендиамин	60,00	4,00	9,33	59,06	4,21	9,22
<i>n</i> -Фенилендиамин	60,00	4,00	9,33	60,06	4,53	9,61
4,4'-Диаминодифениловый эфир	64,30	4,08	7,15	64,82	4,35	7,03
Бензидин	67,00	4,26	7,45	67,01	4,76	7,17

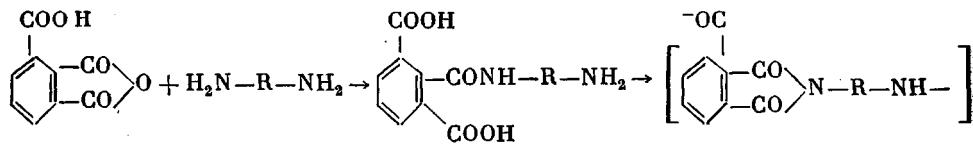
Методика получения полимеров. В расплаве. Навеску аминоамидокислоты 0,5—1 г помещали в пробирку, через которую пропускали инертный газ. Пробирку погружали в солевую баню и нагревали при 200—250° в течение 6 час., после чего выдерживали еще 2 часа при остаточном давлении 1—2 мм.

В растворе. В колбу, снабженную обратным холодильником и вводом для инертного газа, помещали навеску аминоамидокислоты и *m*-крезола (в весовом соотношении 1 : 1). Реакционную смесь нагревали при 205—210° в течение 10 час. Затем отгоняли растворитель и продукт реакции выдерживали 2 часа в вакууме при 250—260° и остаточном давлении 1—2 мм.

Для всех полученных полимеров был определен выход, температуры плавления или разложения, сняты ИК-спектры и проведен элементарный анализ.

Результаты и их обсуждение

При взаимодействии АГК с ароматическими, жирноароматическими и алифатическими диаминами при комнатной температуре в растворе (*m*-крезол, диметилформамид и др.) сначала образуются мономерные аминоамидокислоты, при поликонденсации которых получаются полиамидоимиды



* Ангидрид гемимеллитовой кислоты был любезно предоставлен Е. И. Атаназевич и К. В. Прокофьевым, за что авторы выражают им искреннюю благодарность.

Таблица 2
Температуры плавления и выход аминоамидокислот

Диамин	Т. пл., °С	Выход, %
Гексаметилендиамин	149—151	95
<i>m</i> -Ксилилендиамин	122—125	92
<i>n</i> -Ксилилендиамин	205—208	93
1,4-Циклогексан-бис-метиламин	175—177	85
<i>m</i> -Фенилендиамин	108—110	81
<i>n</i> -Фенилендиамин	144—146	82
4,4'-Дiamинодифениловый эфир	128—130	92
Бензидин	392—396	94

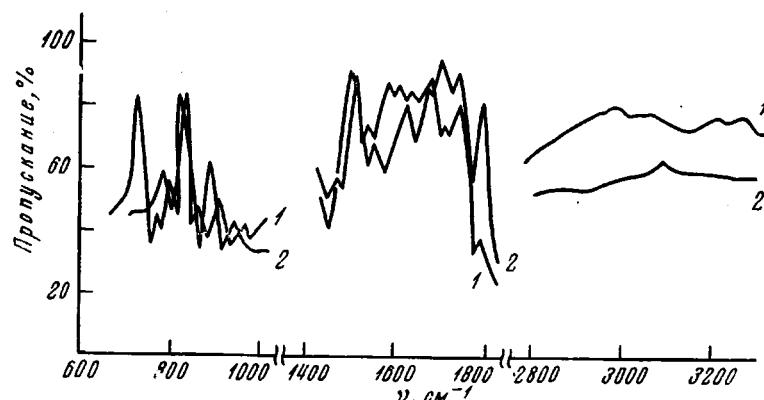
Таблица 3
Свойства полiamидоимидов

Диамин	Условия проведения реакции	Выход, %	$[\eta]$ в H_2SO_4 dl/g	Т. пл., °С
Гексаметилендиамин	В расплаве	96	1,45	180—190
<i>m</i> -Ксилилендиамин	»	95	0,63	210—215
<i>n</i> -Ксилилендиамин	»	93	0,45	225—230
1,4-Циклогексан-бис-метиламин	»	94	0,59	210—215
<i>m</i> -Фенилендиамин	В растворе	97	0,25	330—355*
<i>n</i> -Фенилендиамин	»	98	0,30	400—420*
4,4'-Дiamинодифениловый эфир	»	95	0,35	375—380*
Бензидин	»	98	0,27	450—460*

* Температура разложения.

В табл. 2 приведены выход и температуры плавления аминоамидокислот, полученных на основе АГК и различных диаминов.

ИК-спектр аминоамидокислоты на основе АГК и бензидина (рисунок) содержит характерные полосы поглощения, соответствующие колебаниям



ИК-спектр аминоамидокислоты (1) и полiamидоимида (2) на основе АГК и бензидина

NH-связей ($1650—1550$ и 3280 см^{-1}). В области $3100—2800 \text{ см}^{-1}$ имеется широкая полоса, приписываемая карбоксильным группам. Аналогичные характерные полосы поглощения были найдены в спектрах всех синтезированных аминоамидокислот.

Поликонденсацией аминоамидокислот были получены полiamидоимиды. Условия проведения поликонденсации и основные характеристики полученных при этом полимеров приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, полимеры, полученные из алифатических и жирноароматических диаминов, являются сравнительно высокомолекулярными. Более низкий молекулярный вес полиамидоимидов на основе ароматических диаминов можно объяснить тем, что при проведении поликонденсации в растворе в *m*-крезоле образующийся полимер выпадал в осадок, что препятствовало дальнейшему протеканию процесса.

Следует также отметить, что полимеры на основе алифатических и жирноароматических диаминов имеют определенные температуры плавления, в то время как полиамидоимиды на основе ароматических диаминов плавятся с разложением.

В ИК-спектре полиамидоимидов на основе АГК и бензидина (рисунок) наблюдается появление в области 1780 и 725 см^{-1} полос поглощения, характерных для колебаний С=О-связей в имидном цикле. Наряду с этим видно уменьшение интенсивности полос поглощения в области 3100-2800 см^{-1} , что свидетельствует об исчезновении карбоксильных групп в ходе реакции поликонденсации, сопровождающейся одновременно процессами имидизации.

Данные элементарного анализа также подтверждают высказанные предположения о структуре полиамидоимидов. Так, полимер на основе АГК и *m*-фенилендиамина содержит 10,60% азота (вычислено 10,83% N).

Выводы

Взаимодействием ангидрида гемимеллитовой кислоты с различными диаминами получены мономерные аминоамидокислоты, поликонденсацией которых синтезированы полиамидоимиды и исследованы их некоторые свойства.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
15 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Week, 1965, № 15, 37.
2. Англ. пат. 1032649; Chem. Abstr., 65, 13904, 1966.
3. S. N i s h i z a k i, A. F u k a m i, J. Chem. Soc., 1968, 1565.
4. D. F. L o n c r i g n i, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
5. Пат. США 3355427; РЖХим, 8C349, 1969.
6. Пат. США 3377321; РЖХим, 13C373, 1969.
7. Пат. США 3325540; Chem. Abstrs., 67, 64913, 1967.

УДК 541.64:678.762:546.214

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ПОЛИБУТАДИЕНОМ И С 3-транс-1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНОМ

Г. А. Ниазашвили, С. Д. Разумовский, И. А. Тумэрэкий

Механизм реакции озона с двойными связями изучали главным образом на низкомолекулярных олефинах. Озонирование же полимеров проводили в основном с целью установления строения макромолекул [1] и механизм реакции принимали по аналогии с низкомолекулярными соединениями, однако получающиеся полимерные озониды изучены недостаточно. В ИК-спектрах озонидов олефинов имеются полосы поглощения при 1062 и 1110 см^{-1} , которые относятся к связям С—О озонида [2]. Кроме того, отмечено наличие полос 830 и 1110 см^{-1} у *цик*-изомера метило-леата и 1320 см^{-1} у *транс*-изомера [3]. В спектрах озонида бутена-2 при-