

ционного интервала растворителя ( $\pm 2-3\%$  от середины перехода) при фиксированной температуре, в которых переход происходит [2], не позволили нам точно попасть в середину перехода ( $\theta=0,5$ ). Исследуемые смеси были лишь близки к критической (рисунок, б): вначале равновесие было смещено влево от середины перехода в сторону клубкообразной формы макромолекул (точка 1); добавление 2-3% ХФ сдвинуло равновесие в сторону спиральной формы вправо с еще большим удалением от середины (точка 2); наконец, охлаждение до  $19^\circ$  вновь индуцировало смещение в сторону клубкообразной формы (точка 3). По-видимому, этой причиной объясняется отсутствие в частотном ходе  $\epsilon'$  заметной ступеньки, соответствующей наблюдаемому максимуму поглощения.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schwarz, J. Phys. Chem., 71, 4021, 1967.
2. G. Schwarz, J. Seelig, Biopolymers, 6, 1263, 1968.
3. G. Schwarz, Ber. Buns. Phys. Chem., 68, 843, 1964.
4. G. Schwarz, J. Molec. Biol., 11, 64, 1965.
5. G. Schwarz, Revs Mod. Phys., 40, 106, 1968.
6. E. Marchal, Biopolymers, 10, 417, 1971.
7. A. Wada, Chem. Phys. Letters, 8, 211, 1971.
8. A. Wada, T. Tanaka, H. Kihara, Biopolymers, 11, 587, 1972.
9. В. И. Фролов, Г. Г. Власов, В. Н. Калихевич, Высокомолек. соед., А15, 162, 1973.

УДК 541.64:547.239

### ПОЛИМОЧЕВИНОКИСЛОТЫ И ПОЛИМОЧЕВИНОЭФИРЫ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАМИНО-3,3'-ДИКАРБОКСИДИФЕНИЛМЕТАНА ИЛИ ЕГО ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА И НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИЗОЦИАНАТОВ

Э. И. Хоффбайэр, М. Ф. Сорокин, В. Г. Колесников

В данной работе изучены условия синтеза форполимерных полимочевинокислот (ПМК) и полимочевиноэфиров (ПМЭ) на основе 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметандикарбоновой кислоты или ее диметилового эфира и ароматических дизоцианатов: 2,4-толуилидендиизоцианата (ТИЦ), 4,4'-дифенилметандизоцианата (ДФМДЦ), 4,4'-дифенилоксидизоцианата (ДФОДЦ), а также влияние на синтез таких факторов как температура, концентрация реагентов, продолжительность реакции и количество вводимого катализатора.

#### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** 4,4'-Диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметан получали из анtranиловой кислоты и формальдегида по методике, описанной для синтеза диметилового эфира 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметана [1]. Продукт дважды перекристаллизовывали в виде хлоргидрата из разбавленной соляной кислоты, осаждали обработкой сухим ацетатом натрия с дальнейшим отделением и сушкой. Для очистки это соединение ацилировали и перекристаллизовывали из смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты (2:1). Ацетилпропионовое кипятили с 15%-ным раствором щелочки и выделяли нейтрализацией разбавленным раствором соляной кислоты. 4,4'-Диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметан имел т. пл.  $218-219^\circ$ .

Найдено, %: С 63,38; Н 4,72; N 9,65.  $C_{15}H_{14}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 62,93; Н 4,93; N 9,69.

Диметиловый эфир 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметана, полученный и очищенный как описано ранее [1], имел т. пл.  $146-147^\circ$ .

ТИЦ перегоняли под вакуумом; найдено NCO-групп 47,9% (вычислено 48,2%).

ДФМДЦ (промышленный продукт) для очистки дважды перекристаллизовывали из гептана, т. пл.  $39,5^\circ$ ; найдено NCO-групп 33,2% (вычислено 33,6%).

ДФОДЦ очищали так же, как и ДФМДЦ; найдено NCO-групп 33,2% (вычислено 33,3%).

N-Метил-2-пирролидон перегоняли в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Синтез ПМК и ПМЭ.** В трехгорлую колбу загружали диаминодикарбоновую кислоту или ее диметиловый эфир и N-метил-2-пирролидон. Колбу с образовавшимся раствором термостатировали, а затем вводили эквимольное, из расчета на диаминодикарбоновую кислоту, количество сухого дизоцианата. Реакцию вели при перемешивании в токе сухого азота, отбирая в процессе синтеза аликвотные пробы. Отобранные пробы разбавляли N-метил-2-пирролидоном до концентрации 0,5% сухого вещества и использовали для нахождения удельной вязкости, которую определяли в вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм при 30°.

### Результаты и их обсуждение

Максимальные значения  $\eta_{ud}$  ПМК и ПМЭ в большинстве случаев достигаются через  $\approx 2$  часа от начала реакции (рис. 1), причем ход зависимостей  $\eta_{ud}$  от времени реакции близок для всех дизоцианатов.

Значения максимальных величин удельных вязкостей, а также времени стабилизации приведены в таблице.

Видно, что при 20—80° нарастание вязкости образующихся форполимеров, как в случае диаминодикарбоновой кислоты, так и в случае ее диямила, заканчивается после 2 час. реакции, после чего удельная вязкость растворов остается постоянной. При 100° характер кривых во всех случаях резко меняется: вначале наблюдается резкое увеличение удель-

Максимальные значения удельной вязкости ПМК и ПМЭ  
(Соотношение реагентов эквимольное; концентрация 0,5 моль/л)

Дизоцианат	T, °C	$\eta_{ud}$	Время стабилизации, мин.*	Дизоцианат	T, °C	$\eta_{ud}$	Время стабилизации, мин.*
<i>4,4'-Диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметан</i>							
<i>Диметиловый эфир</i>							
ДФОДЦ	20	0,08	60	ДФОДЦ	20	0,06	65
	40	0,10	45		40	0,07	50
	80	0,15	45		80	0,10	50
	100	0,14	—		100	0,09	—
	80**	0,13	45		80**	0,05	70
ТИЦ	20	0,06	70	ТИЦ	20	0,03	80
	40	0,08	60		40	0,045	70
	80	0,12	60		80	0,07	70
	100	0,11	—		100	0,06	—
	80**	0,10	90		80***	0,03	90
ДФМДЦ	20	0,08	65	ДФМДЦ	20	0,035	70
	40	0,10	50		40	0,05	60
	80	0,14	50		80	0,09	60
	100	0,12	—		100	0,075	—
	80**	0,11	60		80***	0,04	75

\* Время, за которое величина удельной вязкости принимает постоянное значение.

\*\* Концентрация реагентов 0,4 моль/л.

\*\*\* Концентрация 0,3 моль/л.

ной вязкости, в некоторых случаях даже до значений больших, чем при 80°, а затем достаточно быстрый спад ее до очень малых величин. Этот факт, вероятно, можно объяснить возможностью диссоциации мочевинной связи при температурах выше 80°, в результате чего реакция образования полимочевинокислоты приобретает обратимый характер. Скорость взаимодействия дизоцианата с аминогруппой аминодикарбоновой кислоты выше, чем в случае побочной необратимой реакции дизоцианата с растворителем. Однако на стадии обратимой реакции в растворе постоянно присутствуют свободные изоцианатные группы, которые реагируют с растворите-

лем, чем, видимо, и обусловлено падение удельной вязкости до минимального значения. Подтверждением этого предположения может служить изменение удельной вязкости полученных при 80° ПМК или ПМЭ при прогревании их растворов в N-метил-2-пирролидоне при 100° в течение 2 час. (рис. 2).

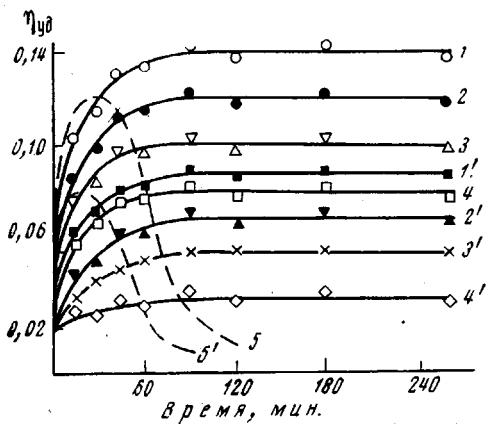


Рис. 1

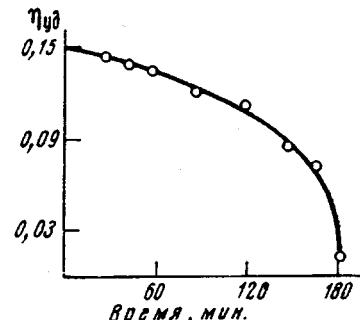


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости удельных вязкостей ПМК (1-4) и ПМЭ (1'-4') на основе ДФМДЦ от продолжительности реакции при 80 (1, 1'); 60 (2, 2'); 40 (3, 3'); 20 (4, 4') и 100° (5, 5')

Рис. 2. Изменение удельной вязкости ПМК при прогревании ее раствора в N-метил-2-пирролидоне при 100° (исходная ПМК с  $\eta_{уд}=0,15$  получена при 80°)

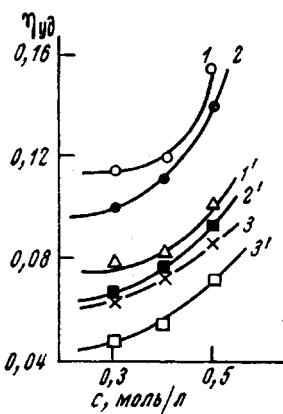


Рис. 3

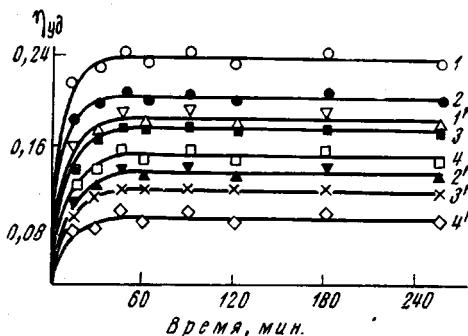


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость максимальных значений  $\eta_{уд}$  ПМК (1-3) и ПМЭ (1'-3') от концентрации исходных компонентов  $c$ . Полимеры на основе ДФОДЦ (1, 1'); ДФМДЦ (2, 2') и ТИЦ (3, 3')

Рис. 4. Зависимость максимальных значений  $\eta_{уд}$  ПМК (1-4) и ПМЭ (1'-4') на основе ДФМДЦ при  $[Et_3N]=2,5$  (1, 1'); 2 (2, 2'); 1,5 (3, 3') и 0,5 моль/л (4, 4'); концентрация реагентов 0,5 моль/л; соотношение эквимольное, 80°

Сравнение максимальных значений удельных вязкостей, получаемых при различных температурах, показывает, что наибольшее значение степени поликонденсации достигается при 80°.

Следует отметить, что температурные зависимости  $\eta_{уд}$  имеют неодинаковый характер для 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидафенилметана и его эфира, что, вероятно, связано с различной зависимостью подвижности водоро-

да в этих двух видах соединений, которую можно объяснить разным типом внутримолекулярной водородной связи.

Как и следовало ожидать для равновесной реакции, максимальные степени полимеризации получены при наибольших концентрациях реагентов (рис. 3), несмотря на то, что абсолютная вязкость растворов образующихся форполимеров в случае больших концентраций исходных реагентов весьма высока.

Из рис. 4 видно, что введение катализатора  $\text{Et}_3\text{N}$  во всех случаях значительно ускоряет реакцию, фактически уже за 0,5 часа вязкость растворов форполимеров достигает максимального значения. Сравнение данных по некатализируемой и катализируемой реакциям показывает также некоторое увеличение степени полимеризации в случае использования триэтиламина. Такое увеличение особенно заметно при соотношении диаминодикарбоновой кислоты : триэтиламин 1:2—2,5 (рис. 1 и 4).

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

Поступила в редакцию  
3 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. И. Хофбауэр, Т. А. Леонова, Ж. прикл. химии, 44, 699, 1971.

УДК 541.64:542.943

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИСУЛЬФОНА, НЕ СОДЕРЖАЩЕГО АЛИФАТИЧЕСКИХ ГРУПП

С. С. Дащевская, Ю. А. Шляпников, М. С. Акутин

Ранее [1, 2] нами были исследованы закономерности высокотемпературного окисления полисульфона, полученного при поликонденсации 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном и содержащего алифатические фрагменты, которые, по-видимому, подвергаются окислению в первую очередь (полисульфон I).

В данной работе было изучено окисление полисульфона II, не содержащего алифатических фрагментов, для выяснения особенностей кинетики и механизма окисления чисто ароматических полисульфонов.

#### Экспериментальная часть

Объектом исследования служил продукт поликонденсации 4,4'-диоксидифенилсульфона с 4,4'-дихлордифенилсульфоном с характеристической вязкостью  $\eta=0,22$  (раствор в метиленхлориде при 25°). Методика исследования кинетики окисления описана в [2].

Образцы окисляли при 330—450° и давлениях кислорода 15—150 тор.

Газообразные продукты деструкции идентифицировали на масс-спектрометре МИ-1305 при 20° и напряжении ионизирующего тока 70 е. Образцы полисульфона для масс-спектрометрического анализа окисляли в запаянных ампулах.

Потери в весе определяли взвешиванием реакционного сосуда на аналитических весах до и после 2 час. окисления.

#### Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, кривые поглощения кислорода полисульфоном II в ходе его окисления имеют S-образную форму и характеризуются значительными периодами автоускорения при высоких температурах. Следовательно, автокатализ может быть обусловлен каким-то долгоживущим вторичным соединением. Таким образом, изменение химической структуры полисульфона не оказало влияния на характер реакции окисления.