

Аналогичные явления были отмечены в работе [3] на пленках из триацетата целлюлозы и в работе [4] на волокнах из ацетата целлюлозы. Не исключено, что описываемые явления для гидратцеллюлозных волокон свидетельствуют о возможности перехода аморфной части целлюлозы в жидкокристаллическое состояние. Это обстоятельство могло бы открыть новые возможности для объяснения некоторых специфических особенностей в структуре гидратцеллюлозных волокон.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
9 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
2. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60, 1956.
3. T. G. Majury, H. J. Wellard, International Symposium on Macromolecular Chemistry, IUPAC, Torino, Itali, 1954.
4. Б. А. Фоменко, Л. П. Перепечкин, Б. В. Васильев, Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., A11, 1971, 1969.

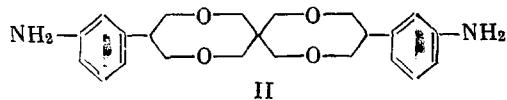
УДК 541.64 : 542.954

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 3,9-бис-(3-аминофенил)-2,4,8,10-ТЕТРАОКСАСПИРО-5, 5-УНДЕКАНА

*М. М. Котон, Т. М. Киселева, Н. П. Кузнецов,
С. Н. Николаева, Ю. Н. Сазанов*

В последнее время внимание исследователей привлекают полимеры, содержащие спироциклические звенья. Получены полиамиды на основе 3,9-бис-(3-аминопропил)-2,4,8,10-тетраоксаспиро-5,5-ундекана и адипиновой кислоты с высокими температурами плавления [1]. Низкомолекулярные полииамиды, содержащие спироциклические звенья, синтезированы конденсацией 2,2-бис-(аминометил)-1,3-диаминопропана с пиромеллитовым диангидридом [2]. При поликонденсации *транс*-1,4-бис-(аминометил)-1,4-диаминоциклогексана с диангидридом 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты получены полимеры, нерастворимые в органических растворителях и устойчивые на воздухе до 400°. Поэтому представляло интерес синтезировать и изучить свойства некоторых полимеров, содержащих спироциклические звенья.

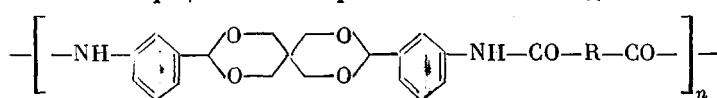
С этой целью, исходя из пентаэритрита [3, 4] и *m*-нитробензальдегида в растворе в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, был синтезирован 3,9-бис-(3-нитрофенил)-2,4,8,10-тетраоксаспиро-5,5-ундекан (I), восстановлением которого получен 3,9-бис-(3-аминофенил)-2,4,8,10-тетраоксаспиро-5,5-ундекан (II)



На основе этого диамина получены полиамиды, полииамиды, полизифириамиды и полимочевины и изучены их некоторые свойства (табл. 1—3). Спироциклические ароматические полиамиды растворимы в ДМФ и из раствора образуют бесцветные, хрупкие пленки. Спироциклические полимочевины также растворимы в ДМФ. Полимочевины на основе дифенил-

Таблица 1

Спироциклические ароматические полиамиды

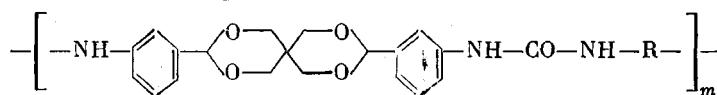


R	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора в ДМФ при 20°, дЛ/г	T_5^*	T_{10}^*
$m\text{-C}_6\text{H}_4$	0,32	190	240
$-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-]$	0,32	200	250

* Здесь и в табл. 2 и 3 T_5 и T_{10} — температуры 5 и 10%-ной потери веса (соответственно) по данным динамического ТГА.

Таблица 2

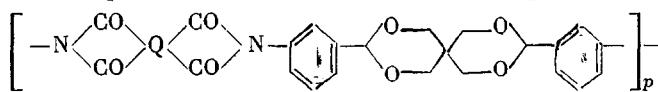
Спироциклические полимочевины



R	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора в ДМФ при 20°, дЛ/г	σ (20°), $\kappa\text{Г/см}^2$	ϵ_p (20°), %	$E \cdot 10^{-3}$, $\kappa\text{Г/см}^2$	T_5	T_{10}
$-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-]$	0,6	1000	4	50	210	260
$(-\text{CH}_2-)_6$	0,3		Пленка хрупкая		170	220

Таблица 3

Спироциклические полиимиды и полизифириимида



Q	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора полiamидокислоты в ДМФ при 20°, дЛ/г	σ (20°), $\kappa\text{Г/см}^2$	ϵ_p (20°), %	$E \cdot 10^{-3}$, $\kappa\text{Г/см}^2$	T_5	T_{10}
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	0,6	500	2	28	380	410
$-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-]$	1,37	646	5	17,3	260	340
$-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-]$	0,82	734	14	20,2	230	320
$-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-]$	0,6	1000	4	28	240	300

метандиизоцианата были более высокомолекулярными по сравнению с полимочевинами на основе гексаметилендиизоцианата и образуют прочные, бесцветные пленки. Спироциклические полиамидокислоты и полиэфирамидокислоты образуют растворимые в ДМФ эластичные, окрашенные, прочные пленки, которые после термической имидизации остаются растворимыми. Наиболее высокомолекулярные полииимида получены на основе спироциклического диамина и диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты. Все спироциклические полииимида образуют прочные пленки, эластичность которых закономерно возрастает с увеличением числа шарнирных атомов кислорода в диангидриде ароматических тетракарбоновых кислот. Пленки спироциклических полиефиримидов являются очень прочными и жесткими. По термической стабильности все синтезированные полимеры на основе диамина II можно расположить в ряд: полииимида > полиефиримиды > полиамида, полимочевины. Наиболее термостойким оказался спироциклический полипиромеллитимид.

Введение спироциклического звена в основную цепь полимеров различных классов (полииимида, полиефиримиды, полиамида, полимочевины) приводит к заметному повышению их растворимости в полярных растворителях (ДМФ, N-метилпирролидон), а также увеличению жесткости получаемых на их основе пленок:

Синтез I проводили двумя способами: а) из пентаэритрита и бензальдегида через стадию образования дibenзальпентаэритрита [4], из которого взаимодействием с *m*-нитробензальдегидом получали соединение I; б) из пентаэритрита и *m*-нитробензальдегида [3] получали соединение I с выходом 60%. I — бесцветные кристаллы с т. пл. 183—185°.

Найдено, %: N 7,05; 7,06. $C_{19}H_{18}O_8N_2$. Вычислено, %: N 6,94.

Синтез II. Восстановление I проводили в растворе в ДМФ, содержащего гидразингидрат, в присутствии никеля при 60—70° в течение 2 час. Очистку диамина осуществляли растворением в ДМФ и выаживанием в большой объем воды. Диамин II представляет бесцветные кристаллы с т. пл. 215—216°, выход 91,89%.

Найдено, %: C 66,60; 66,71; H 6,57; 6,63; N 8,12; 8,06. $C_{19}H_{22}O_4N_2$. Вычислено, %: C 66,66; H 6,43; N 8,12.

Синтез полiamидов на основе диамина II проводили с дихлорангидридами изофталевой и дифенилоксидикарбоновой кислот в растворе в N-метилпирролидоне. Некоторые свойства полiamидов даны в табл. 3. Полимочевины на основе спироциклического диамина II получали с дифенилметан- и гексаметилендиизоцианатами в растворе в ДМФ при комнатной температуре [5].

Синтез полииимида и полиефиримидов проводили двухстадийным методом [6] в растворе в N-метилпирролидоне в токе инертного газа при 15—20°. Имидизацию пленок полiamидокислот и полиефирамидокислот осуществляли нагреванием в вакууме в течение 1 часа при 130° и затем последовательно при 150, 200 и 250°. Исследование термической стабильности синтезированных полимеров проводили термогравиметрическим методом на дериватографе со скоростью нагревания 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Hoppe, Makromolek. Chem., 124, 274, 1969.
2. J. H. Hodgkin, Heller, J. Macromolec. Sci., A3, 1067, 1969; J. Polymer Sci., B6, 153, 1968.
3. Е. В. Оробченко, Н. А. Панченко, Ж. органич. химии, 5, 304, 1969.
4. E. Bogachov, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2268, 1950.
5. Т. М. Киселева, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Ю. Н. Сазанов, С. Н. Николаева, Высокомолек. соед., B15, 514, 1973.
6. А. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.