

Таким образом, наибольшей сорбционной емкостью для изученных белков при практически полной их десорбции обладают сорбенты, полученные сополимеризацией МАК и ГТА в «плохом» растворителе – 5%-ной уксусной кислоте при содержании ГТА 12–18 вес.%. На этих сорбентах разработаны эффективные методы выделения белков, в том числе ферментов, из культуральных жидкостей.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Кузнецова, К. М. Рожецкая, Б. В. Москвичев, Л. К. Шатаева, А. А. Селезнева, И. М. Огороднова, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., А18, 355, 1976.
2. Ю. С. Надежин, Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., А17, 448, 1975.
3. Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, К. М. Рожецкая, Х. Г. Мармор, Ю. С. Надежин, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., Б17, 770, 1975.
4. В. С. Юрченко, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1977.
5. E. F. Cassasa, J. Polymer Sci., B5, 773, 1967.
6. M. Kunitz, J. Gen. Physiol., 30, 291, 1940.
7. O. H. Lowry, J. Biol. Chem., 193, 265, 1967.

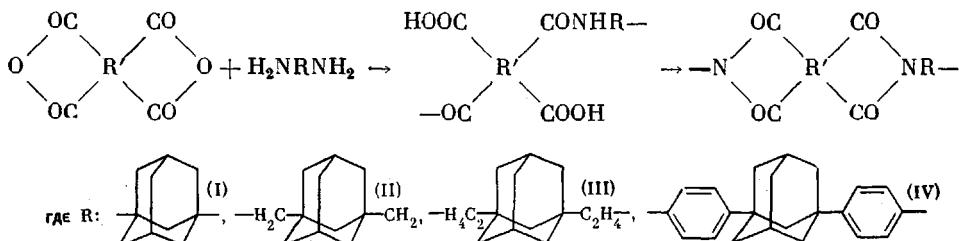
УДК 541.64:542.954

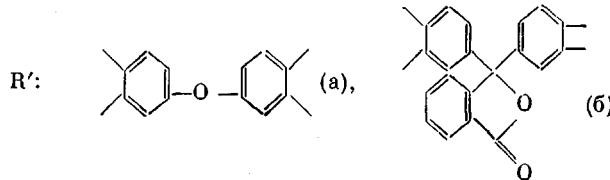
#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ

**Коршак В. В., Новиков С. С., Виноградова С. В.,  
Хардин А. П., Выгодский Я. С., Новаков И. А.,  
Орлинсон Б. С., Радченко С. С.**

Ранее [1] были синтезированы полиамидокислоты (ПАК) и полиимиды (ПИ) на основе диаминов с адамантановыми группами и диангидридов пиromеллитовой и 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты. Подобно большинству других полиимидов эти полимеры оказались нерастворимыми в органических растворителях, что препятствовало углубленному исследованию их физико-химических свойств и ограничивало возможные области их практического использования.

С целью придания адамантансодержащим полиимидам растворимости, которая открывала бы возможность выявления специфического влияния адамантановой группы на свойства полиимидов, в настоящей работе для поликонденсации с адамантансодержащими диаминами (1,3-диаминоадамантан, 1,3-бис-(аминометил)адамантан, 1,3-бис-(аминоэтил)адамантан, 1,3-бис(4'-аминофенил)адамантан) были использованы диангидриды 3,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)фталида и 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенил-оксида





Синтез ПИ осуществляли одностадийной высокотемпературной поликлизацией в нитробензоле при температуре 210° [2, 3]. Концентрация исходных компонентов 0,2–0,4 моль/л, время синтеза 9 час. Свойства ПИ, полученных этим методом, приведены в табл. 1, из которой видно, что методом одностадийной высокотемпературной поликлизации в растворе получаются растворимые адамантансодержащие ПИ с достаточно высокой приведенной вязкостью. Для сопоставления нами были синтезированы ПАК на основе вышеуказанных исходных соединений методом низкотемпературной поликонденсации в N-метил-2-пирролидоне при концентрации исходных компонентов 15 вес. %. Величины  $\eta_{\text{пр}}$  полученных растворов ПАК также приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства адамантансодержащих полиимидов

Обозначение полимида	Исходные вещества		Свойства полиимидов					термостойкость **
	диангидрид кислоты	диамин	η <sub>пр</sub> 0,5%-ного раствора ПАК в N-метил-2-пирролидоне при 25°, дж/г (двухстадийный метод)	η <sub>пр</sub> 0,5%-ного раствора в смеси тетрахлората- н, при 25°, дж/г (одно- стадийный метод)	T, °C *	струк- тура	температура начала умень- шения массы, °C	
I6	3,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)фталида	1,3-диаминоадамантан	0,15	0,26	290	Аморф- ная	430	540
II6	То же	1,3-бис-(аминометил)адамантан	0,15	0,83	260	»	425	585
III6	»	1,3-бис-(аминоэтил)адамантан	0,17	0,34	215	»	415	535
IV6	»	1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантан	0,90	0,89	350	»	430	615
V6	»	1,6-гексаметилендиамин	0,45	0,86 ***	205	»	400	—
Ia	3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида	1,3-диаминоадамантан	0,15	0,10 ****	230	Кристал- лическая	360	435
IIa	То же	1,3-бис-(аминометил)адамантан	0,30	0,87	215	Аморф- ная	450	510
IIIa	»	1,3-бис-(аминоэтил)адамантан	0,24	0,44	165	»	410	450
IVa	»	1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантан	0,85	0,78	305	»	440	525
Va	»	1,6-гексаметилендиамин	0,38	2,28	210	Кристал- лическая	400	—

\* За температуру размягчения принимали точку пересечения касательной к термомеханической кривой в области текучести полимера (нагрузка 100 г, диаметр пуансона 4 мм).

\*\* ТГА на воздухе, скорость подъема температуры 4,5 град/мин.

\*\*\* В H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\*\*\*\* В трикрезоле.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что методом двухстадийной поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот и 1,6-гексаметилендиамина или адамантансодержащих диаминов за исключением 1,3-*bis*-(4'-аминофенил)адамантана, по реакционной способности не отличающегося от обычных ароматических диаминов, не удается синтезировать ПАК и ПИ высокой молекулярной массы, что обусловлено, по-видимому, значительной активностью адамантансодержащих диаминов и их склонностью к солеобразованию [4].

Химическое строение синтезированных ПИ подтверждается данными ИК-спектроскопии: наличием полос поглощения в области  $750\text{ cm}^{-1}$ , характерных для пятичленного имидного цикла, а также  $1710$  и  $1780\text{ cm}^{-1}$ , отвечающих колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  имида.

Полученные адамантансодержащие ПИ, за исключением кристаллического полимера на основе диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидафенилоксида и 1,3-диаминоадамантана, растворимы в ряде органических растворителей (*симм*-тетрахлорэтан, хлороформ, трикрезол, нитробензол) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Синтезированные ПИ характеризуются более высокой тепло- и термостойкостью, чем ПИ на основе гексаметилендиамина и диангидридов 3,3-*bis*-(3',4'-дикарбоксифенил)фталида или 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилоксида (табл. 1). Адамантансодержащие ПИ на основе диаминов с более короткой алифатической цепью обладают более высокой теплостойкостью. Карбовая фталидная группа придает полииimidам повышенную теплостойкость по сравнению с полииimidами, содержащими мостиковые простые эфирные группы.

Нами была изучена гидролитическая устойчивость адамантансодержащих полииimidов как в гетерогенных условиях, так и в растворе. Гидролиз полииimidов в растворе проводили в замкнутой системе при нагревании в течение 6 час. при температуре  $120$ – $220^\circ$  с использованием в качестве растворителя нитробензола, содержание воды в котором составляло 1 моль//осново-моль. Гидролитическую устойчивость оценивали по относительному изменению вязкости растворов полииimidов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что в ряду выбранных нами полимеров наименьшей гидролитической устойчивостью в растворе характеризуются полииimidы на основе 3,3-*bis*-(3',4'-дикарбоксифенил)фталида и адамантансодержащих диаминов. Это, вероятно, обусловлено электроноакцепторной природой фталидной группы, что способствует росту электрофильтности карбонильного атома углерода имидного цикла, влекущему за собой повышение скорости гидролиза в нейтральной и основной средах по общепринятым механизмам [5].

Сопоставление экспериментальных данных, представленных в табл. 2, с  $\rho K_a$  исходных диаминов (табл. 3) показывает, что с увеличением основности диамина гидролитическая стойкость соответствующих полииimidов уменьшается.

Необходимо отметить, что наиболее ярко роль адамантиленовой группы проявляется при гетерогенном гидролизе полииimidов. Как было установлено (табл. 2), в таких условиях большей устойчивостью характеризуются полииimidы адамантансодержащих диаминов, меньшей – полииimidы ароматических диаминов. Повышенная гидролитическая устойчивость адамантансодержащих полииimidов, по-видимому, может быть связана с затрудненной диффузией реагента (в данном случае воды) к реакционному центру из-за значительных стерических затруднений, создаваемых объемистыми адамантиленовыми группами и меньшей их полярностью по сравнению с фениленовыми, т. е. более сильно выраженнымими гидрофобными свойствами. Учитывая подверженность имидного цикла гидролитическому распаду, лимитирующему термостойкость полииimidов, следует отметить, что адамантиленовые фрагменты в полииimidной цепи могут играть роль своеобразных

Таблица 2

Изменение  $\eta_{\text{пр}}$  при гидролизе полиимидов в течение 6 час. при различных температурах

Полимер *	Изменение отношения $\eta_{\text{пр}}/\eta_{\text{пр. исх}}$ при температуре гидролиза, °C							
	120	140	180	200	220	150	170	180
	в нитробензоле ***				в воде ****			
IIa	1,00	0,90	0,84	0,82	0,68	1,00	1,00	—
IIIa	1,00	1,00	0,98	0,93	0,83	1,00	1,00	—
IVa	1,00	1,00	0,90	0,88	0,82	0,92	0,90	—
Полиимид на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбокси-дифенилоксида и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена **	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,89	0,77	—
I6	1,00	1,00	1,00	1,00	0,94	1,00	1,00	1,00
II6	0,84	0,78	0,62	0,53	0,44	0,98	0,88	0,76
III6	1,00	1,00	0,94	0,88	0,74	1,00	1,00	1,00
IV6	1,00	1,00	0,90	0,83	0,76	0,72	0,66	0,54
Полиимид на основе диангидрида 3,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)фталида и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,78	0,72	0,65
То же на основе 4,4'-диамино-дифенилоксида **	1,00	1,00	0,93	0,88	0,84	0,80	0,75	0,68

\* Обозначения полимеров соответствуют указанным в табл. 1.

\*\* Для сравнения.

\*\*\* Содержание воды в системе 1 моль/основное-моль.

\*\*\*\* 1 вес. ч. полимера на 100 вес. ч. воды.

Таблица 3

Значения  $pK_a$  диаминов различной природы \*

Диамин	$pK_a$ (25°)			
	в нитрометане		в воде	
	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
1,3-диаминоадамантан	16,70	14,32	10,20	8,50
1,3-бис-(аминометил)адамантан	16,67	15,57	10,60	9,40
1,3-бис-(аминоэтил)адамантан	17,75	16,36	10,80	10,20
1,3-бис-(4'-аминофенил)адамантан	10,28	9,70	5,00	4,55
9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорен **	9,13	8,35	4,12	3,53
4,4'-диаминоdifенилоксид **	9,97	8,64	4,75	3,74
1,6-гексаметилендиамин	17,88	16,55	10,93	9,83

\* Авторы выражают благодарность Б. А. Королеву за определение  $pK_a$  адамантансодержащих диаминов.

\*\* Согласно данным работы [6].

стабилизаторов, защищающих такие полимеры от вредного воздействия химических сред.

**Исходные соединения.** Синтез и очистку диаминов ряда адамантана осуществляли по описанному методу [7].

Диангидриды 3,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)фталида и 3,4,3',4'-тетракарбокси-дифенилоксида очищали перекристаллизацией из анизола с последующей сублимацией в вакууме, температуры плавления диангидридов равны 260,5–261,5 и 228–229° соответственно, что согласуется с литературными данными [4].

**Синтез полиимидов.** В конденсационную пробирку с устройством для ввода инертного газа загружали 1,940 г (0,01 моля) 1,3-бис-(аминометил)адамантана, 3,100 г (0,01 моля) диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксифенилоксида и 50 мл нитро-

бензола. Постепенно поднимали температуру до 210° и выдерживали при этой температуре в течение 9 час. Полимер выделяли осаждением из реакционной смеси в ацетон. Выход близок к количественному;  $\eta_{\text{пп}}=0,87 \text{ д.л./г}$  (0,5 г в 100 мл симм-тетрахлорэтана, 25°).

Волгоградский политехнический институт  
Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Повиков, А. П. Хардин, И. А. Новаков, С. С. Радченко, Высокомолек. соед., *Б16*, 155, 1974.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 215493, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 13, 80.
4. С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Я. С. Выгодский, Г. В. Жданова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., *А13*, 1146, 1971.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Н. И. Лушкина, Высокомолек. соед., *А14*, 1924, 1972.
6. Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Реакцион. способн. органич. соед., *8*, 684, 1971.
7. С. С. Повиков, А. П. Хардин, И. А. Новаков, С. С. Радченко, Высокомолек. соед., *А18*, 1146, 1976.

УДК 541.64:547.569.2

### О ПОЛУЧЕНИИ ОЛИГОАРИЛЕНСУЛЬФИДОВ ИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Лепилин В. Я.

Ранее было показано, что нагревание дифенилсульфида в присутствии каталитических количеств хлористого алюминия приводит к разрыву сульфидной связи и образованию олигоариленсульфидов (ОАС) циклоцепного строения [1, 2]. В настоящее время сведения о реакциях образования полимеров за счет разрыва связей фенил — сера весьма ограничены. В литературе рассмотрена кроме вышеуказанной лишь реакция высокотемпературной (300—395°) олигомеризации ароматических сульфидов в кислородсодержащей среде [3, 4]. Однако изучение процессов образования полимеров за счет разрывов связей фенил — сера представляет научный и практический интерес в связи с термическими превращениями полиариленсульфидов при формировании изделий на их основе [5]. С этой целью в качестве исходных соединений для реакции с хлористым алюминием были взяты тиантрен, феноксатин и дибензтиофеин. Эти соединения наряду с дифенилсульфидом являются продуктами термической деструкции полифениленсульфида [6], и их фрагменты входят в состав отверженного полифениленсульфида. Термические превращения дифенилсульфида были рассмотрены ранее.

Дибензтиофин использовали реактивный, квалификации ч. Феноксатин получали взаимодействием дифенилового эфира с элементарной серой в присутствии хлористого алюминия по методике [7]; т. пл. 57° (лит. данные — т. пл. 56—57° [7]). Тиантрен получали конденсацией бензола с однохлористой серой в присутствии хлористого алюминия по методике [8]; т. пл. 60,5° (лит. данные — т. п. 61° [8]). Спектры ЯМР-<sup>13</sup>C снимали в растворе гексаметилфосфортриамида на приборе «Bruker HX-90» с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве внешнего эталона в режиме шумового подавления ядер <sup>1</sup>H.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в таблетках с КВг. Масс-спектры измеряли на масс-спектрометре AE-1 MS-30 при ионизирующем излучении 50 эВ с прямым вводом вещества. Термомеханические кривые снимали на таблетках диаметром 4 мм и постоянно приложенной нагрузке 100 Г.