

диангидрид *n*-фенилен-бис-тримеллитата (т. пл. 547 К) (из уксусного ангидрида).

**Синтез полимеров.** Синтез ПА и полиамидоимида проводили в растворе МП в токе инертного газа при 258 К. Полимеры высаждали в воду, промывали этанолом, сушили в вакууме при 373 К. Из растворов полимеров в МП готовили пленки на стеклянной подложке. Пленки прогревали при ступенчатом подъеме температуры от 323 до 423 К в токе инертного газа.

На первой стадии синтеза полизэфиримида получали полизэфиримидокислоту в растворе ДМФА в токе инертного газа при 288 К. Пленки готовили из раствора полизэфиримидокислоты на стеклянной подложке. Циклизацию осуществляли нагреванием пленки в токе инертного газа при ступенчатом подъеме температуры от 403 до 553 К.

Физико-механические свойства полимеров определяли на приборе УМИВ [4]. Изучение термической стабильности полимеров проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости подъема температуры 15 град/мин.

Авторы благодарят сотрудников Новосибирского института органической химии СО АН СССР за предоставление для работы дибензо-(24)-краун-8.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова М. С., Киселева Т. М., Котон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 743.
2. Pedersen C. J. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 26, p. 7017.
3. Котон М. М., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Романова М. С., Николаева С. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 428.
4. Рудаков А. П., Семенов Н. А. Механика полимеров, 1965, № 3, с. 155.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20.VIII.1985

УДК 541.64 : 542(938+943) : 547.244

## ТЕРМООКИСЛЕНИЕ И ГИДРОЛИЗ РЕЗИТА НА ОСНОВЕ 1,2-бис-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-*o*-КАРБОРАНА

Родионов Ю. М., Данилов С. И.

Считают [1], что повышенная термоокислительная устойчивость карборановых полимеров (**КБП**) обусловлена сшивкой карборановых ядер плотной сеткой связей В–В, В–С и В–О [1]. Вместе с тем есть основания связывать эффект сохранения веса КБП с деструкцией карборанов до  $B_2O_3$  и образованием защитной пленки [2].

Для выяснения роли  $B_2O_3$  проводили термоокисление резита на основе 1,2-бис-(4-гидроксифенил)-*o*-карборана с промежуточным гидролизом для удаления водорастворимых продуктов.

По методике [3] получали резол из указанного дифенола (*M*-420, метилольных групп 9%, т. размягч. 90–100°), который отверждали на воздухе по 2 ч при 160–180 и 230–250° до резита (**ГКР**) с содержанием бора 28,6%. Резит дробили до степени перетира 50 мкм по «клину». Термоокисление проводили нагреванием в тонком слое на воздухе 2 ч при  $350 \pm 10^\circ$  с последующим охлаждением, гидролизом (вода : этанол = 20 : 1 (по объему), 18–25°, 5 ч), центрифугированием и декантацией. В водной вытяжке определяли содержание  $H_3BO_3$  (титрованием  $NaOH$  с маннитом), остаток высушивали и повторяли термоокисление и гидролиз. Результаты приведены в таблице. ГКР-1 и ГКР-5 – образцы ГКР после одной и пяти стадий термоокисления и гидролиза соответственно.

При гидролизе термоокисленных ГКР в течение 1–2 ч выделялся  $H_2$  (определен хроматографически), по-видимому, из-за гидролитического разложения бороганических продуктов деструкции *o*-карборановых ядер. Выделение  $H_2$  при гидролизе термоокисленного КБП в работе [4] связывали с амидоборанами, образующимися при переходе карборанов в дикарбаундекабораты под действием амидных групп. Генерацией дикарбаундекаборатов объясняли и образование  $H_3BO_3$ .

Однако после первой стадии в водной вытяжке содержалось 21,2% бора (в виде  $H_3BO_3$ ) от его содержания в исходном ГКР, а за 5 стадий в водную вытяжку ушло 70% бора, при этом в ИК-спектрах ГКР-1 и ГКР-5 сохранялись полосы поглощения *o*-карборановых групп H—B при  $2600\text{ cm}^{-1}$ . Следовательно, вовлеченные в термоокисление *o*-карбораны дают продукты, которые менее устойчивы и претерпевают дальнейшую предпочтительную деструкцию. Это согласуется с выделением  $H_2$  из ди-карбаундекабората уже при  $80^\circ$  [5] с образованием CO и  $CO_2$  на первых стадиях окисления *o*-карборана при  $330^\circ$  [6] с легким окислением карбонолов [7].

#### Термоокисление ГКР с промежуточным гидролизом

Стадия, №	Вес образца, % от исходного		Содержание бора в водной вытяжке, % от содержания в исходном резите	Относительные потери веса A, % *
	после термо- окисления	после гидролиза		
1	105,2	88,2	21,2	11,8
2	90,6	72,3	19,6	18
3	72,1	55,5	13,6	23,2
4	53,7	47	9,1	16,3
5	43,5	36,7	6,7	21,9

\* Для n-стадии  $A = \frac{P_{n-1} - P_n}{P_{n-1}} \cdot 100$ , где  $P_{n-1}$  и  $P_n$  — вес резита (в % от исходного) после гидролиза на стадиях  $n$  и  $(n-1)$ ; при  $n=1$   $P_{n-1}=100\%$ .

Выход ГКР-5 составил 36,7%, тогда как при термоокислении в сопоставимых условиях (воздух,  $350^\circ$ , 10 ч) резита из резола-300 с той же степенью перетира получено 53% остатка. Содержание бора в ГКР-5 составляет 12,5%. Таким образом, термоокисление *o*-карборановых звеньев с образованием водорастворимых продуктов протекает активнее, чем термоокисление фенольно-метиленового скелета с выделением летучих соединений углерода.

При сшивке через карборановые ядра относительные потери веса после каждой стадии должны понижаться, тогда как наблюдается их повышение. После гидролиза термоокисленного ГКР под действием  $D_2O$  в ИК-спектре высущенного продукта не наблюдали полос поглощения связей D—O. Это исключает сшивание *o*-карборановых ядер связями B—O—B.

Полученные результаты согласуются с предположением Грина [2] об окислении карборанов до  $B_2O_3$ , который образует защитную пленку. Прирост веса за счет  $B_2O_3$  компенсирует или перекрывает потери веса из-за выделения летучих продуктов. Так, ГКР без промежуточного гидролиза за 10 ч при  $350^\circ$  на воздухе дает 108% остатка.

Из-за высокой степени дисперсности и присутствия  $O_2$  роль карборановых звеньев в ГКР сводится к генерированию  $B_2O_3$ , но в общем случае такой подход является упрощенным. Деструкция сложных карборановых молекул протекает, по-видимому, через промежуточные соединения с активными связями H—B (выделение при гидролизе  $H_2$ ), которые под защитной пленкой  $B_2O_3$  взаимодействуют с резитом и продуктами его деструкции, что понижает выход и компонентный состав летучих продуктов, повышает сшивание. Этот механизм термостабилизации, отличающий КПБ, успешно используется в карборановых kleевых композициях [8] и может найти дальнейшее применение в полимерных материалах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бекасова Н. И. Успехи химии, 1984, т. 43, № 1, с. 107.
2. Green J., Mayes N. J. Macromolec. Sci. A, 1967, v. 1, p. 135.
3. Коломоец Г. А., Голубенкова Л. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Станко В. И., Коршак В. В. Пласт. массы, 1974, № 2, с. 19.

4. Коршак В. В., Грибова П. Н., Балыкова Т. Н., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1557.
5. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 23, № 11, с. 2424.
6. Коломоец Г. А., Комарова Л. И., Блюменфельд А. Б., Голубенкова Л. И., Коварская Б. М., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1386.
7. Станко В. И., Братцева В. А., Овсянников Н. Н., Климова Т. П. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, № 11, с. 2482.
8. Кардашев Д. А., Петрова А. Н. Полимерные клей. М.: Химия, 1983, с. 45.

Государственный научно-исследовательский  
институт химии и технологии элементоорга-  
нических соединений

Поступила в редакцию  
20.VIII.1985

УДК 541.64 : 542.954

## СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ АСПАРАГИНОВОЙ И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТ

Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М.,  
Омиадзе Т. Н., Заалишвили М. М.

Непептидные гетероцепные полимеры (ГЦП) на основе природных аминокислот привлекают внимание как «активные» (т. е. способные асимилироваться в организме) биосовместимые материалы медицинского назначения [1–6]. Ранее были получены различные непептидные ГЦП на основе природных диаминокарбоновых кислот — полиамиды [1], полиамидокислоты [2], полиуретаны [3]; синтезированы также полимочевины на основе указанных аминокислот [4, 5]. Взаимодействием бисазлактонов с диаминами были получены ПА, содержащие ферментативно расщепляемые связи в основных цепях макромолекул [6].

В настоящем сообщении описан синтез ПА на основе аминодикарбоновых кислот — аспарагиновой (АК) и глутаминовой (ГК). Указанные аминокислоты могут производиться в крупных промышленных масштабах [7] и представляют практический интерес в качестве исходных мономеров для синтеза активных биосовместимых ГЦП.

О синтезе непептидных ГЦП на основе АК и ГК в литературе имеются лишь ограниченные сведения. Термической сополиконденсацией АК с  $\alpha$ -оксикислотами были получены биодеградируемые полиэфиры [8]. Описаны также низкомолекулярные полиэфиры на основе диолов и ГК [9] или ее эфиров [10]. Сополиконденсацией ГК с  $\varepsilon$ -капролактом синтезированы олигомеры, перспективные для получения сополиамидоэфиров [11].

Были описаны ПА, синтезированные взаимодействием N-фталил-ГК с дизоцианатами [12], имеющие невысокие вязкостные характеристики, что, возможно, связано с неоднозначным протеканием реакции карбоксильных групп с изоцианатами [13]. Взаимодействием ГК с дизоцианатами были получены полиамидомочевины и полигидантоны на их основе [14]. ПА на основе ГК синтезировали также межфазной поликонденсацией дихлорангидрида N-тозил-ГК с диаминами [15]. Синтезированные таким образом ПА имели невысокие вязкостные характеристики, что можно связать с конкурентной реакцией гидролиза дихлорангидридных групп. К обрыву цепей могут привести также реакции лактамизации и имидизации. Отметим, что дихлорангидридный метод вообще неприменим к N-ацилприводным АК и ГК, поскольку соответствующие дихлорангидриды легко превращаются в гидрохлориды азлактонов [16], трудно поддающиеся очистке [17]. Таким образом, дизоцианатный и дихлорангидридные методы синтеза непептидных ПА применительно к производным АК и ГК имеют существенные ограничения и приводят к синтезу низкомолекулярных ПА, не представляющих интереса с практической точки зрения. Более перспективными мономерами для синтеза ПА на основе аминодикарбоновых кислот нам представлялись соответствующие активированные диэфиры (АЭ), которые хорошо зарекомендовали себя в качестве поликонденсационных мономеров для синтеза высокомолекулярных ПА [18–22], в том числе и на основе склонной к побочной реакции имидизации янтарной кислоты [21].