

двойных связей в цикле и в полиеновых участках, в результате чего полоса поглощения двойных связей наблюдалась в области 1625 см^{-1} . Полосы поглощения карбоксильных групп, как это видно из рисунка, характеризуются частотами 1720 и 1780 см^{-1} для всех образцов продуктов взаимодействия дегидратированного ПВС-волокна с малеиновым ангидридом. Сравнение спектров показывает, что контур полосы аддукта после обработки его щелочью претерпевает значительные изменения. Это можно объяснить тем, что в процессе щелочной обработки волокна имел место переход *цис*-изомера в *транс*-форму.

Аналогичная изомерия мономерных циклических дикарбоновых кислот описана в литературе [7]. О количественных соотношениях указанных форм пока говорить трудно, так как, по-видимому, при снятии спектров *1a* и *1b* в продуктах содержатся обе формы. При сопоставлении интенсивности полосы, характерной для карбоксильной группы, у образцов до и после изомеризации было замечено увеличение интенсивности полосы в случае образцов поли-*транс*- Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты.

Выводы

Увеличение ионообменной емкости аддуктов дегидратированного ПВС-волокна и малеинового ангидрида в процессе эксплуатации, а также изучение ИК-спектров этих аддуктов до и после щелочной обработки позволяет предположить, что в процессе различных обработок происходит изомеризация поли-*цис*- Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты в поли-*транс*- Δ^4 -тетрагидрофталевую кислоту.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
8 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960, т. 1.
2. А. И. Меос, Л. А. Вольф, Ю. К. Кириленко, Авт. свид. СССР, 173876; Бюлл. изобретений, 1965, № 16.
3. Ю. К. Кириленко, А. И. Меос, Л. А. Вольф, Ж. прикл. химии, 38, 2091, 1965.
4. А. И. Меос, Л. А. Вольф, Ю. К. Кириленко, В. В. Гирдюк, Авт. свид. СССР, 179877; Бюлл. изобретений, 1966, № 6.
5. Ю. К. Кириленко, Л. А. Вольф, А. И. Меос, В. В. Гирдюк, Ж. прикл. химии, 38, 1638, 1965.
6. Л. А. Мухамедова, М. Х. Байбурова, Р. Р. Шагидуллин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2019.
7. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, т. 1, изд-во «Химия», 1966, стр. 121.

УДК 678.674/675

СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВНЫМИ ГРУППАМИ *

А. И. Корецкая, В. О. Горбачева, Г. И. Кудрявцев,
А. А. Конкин

В предыдущих сообщениях [1, 2] были приведены данные о кинетике и механизме реакции твердофазной сополиконденсации алифатических α, ω -аминокислот $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 6$ и 8) с линейными олигомерами полиэтилентерефталата $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}[\text{CO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_m\text{H}$ ($m = 3-4$).

* 4-е сообщение из серии: «Изучение реакции поликонденсации в твердой фазе».

Цель этой работы — выяснение состава и структуры продуктов, получающихся по указанной реакции на примере твердофазной сополиконденсации ξ -аминоэнантовой кислоты (АЭК) с линейными олигомерами полиэтилентерефталата (ОЭТФ).

Экспериментальная часть *

Для изучения были взяты продукты твердофазного взаимодействия АЭК с ОЭТФ, полученные при нагревании реакционных смесей с мольными соотношениями исходных соединений 70 : 30 и 30 : 70. Реакцию сополиконденсации проводили при 158° в токе очищенного азота в течение 20 час.

Основными методами исследования являлись дифференциально-термический анализ, рентгенографический анализ и метод определения плотности полимеров. Термограммы записывали на пирометре Курнакова ПК-55 с применением медно-константановых термопар. Скорость нагревания полимера составляла 3—4° в минуту. Плотности полимеров определяли методом градиентной трубы [4].

Результаты и их обсуждение

Сополиэфирамиды, полученные в результате сополиконденсации в твердой фазе, представляют собой непрозрачные, белого цвета, плавкие и растворимые спекшиеся порошки. Они растворяются в концентрированной серной кислоте, трикрезоле, феноле, смеси фенола со спиртом, при

нагревании — в бензиловом спирте и диметилформамиде; не растворяются в спирте, бензоле и ацетоне.

Свойства сополиэфирамидов, полученных при взаимодействии АЭК с ОЭТФ в расплаве ** из тех же реакционных смесей, отличаются от свойств твердофазных полиэфирамидов. Они представляют собой полупрозрачные окрашенные твердые вещества, набухающие в водно-спиртовой смеси. Сравнивая температуры плавления сополимеров, полученных в твердой фазе и в расплаве, легко заметить, что последние плавятся при более низких температурах (табл. 1).

То обстоятельство, что твердофазные сополимеры не растворяются и не набухают в водном спирте и их свойства зависят не только от соотношения амидаобразующего и эфирного компонентов в реакционной смеси, но и от коэффициента полимеризации ОЭТФ [1], позволяет предположить, что твердофазная сополиконденсация приводит к образованию не истинных сополимеров со статистическим распределением звеньев, а блоксополимеров. Сделанное нами предположение подтверждается данными дифференциального-термического анализа. На термограммах сополиэфирамидов, полученных сополиконденсацией АЭК с ОЭТФ в твердой фазе, имеются два эндотермических пика и один экзотермический (рис. 1). Кристаллические нагревания — охлаждения механических смесей соответствующих гомополимеров также имеют два эндотермических пика и два пика кристаллизации (рис. 2). При сопоставлении температурных интервалов плавления и кристаллизации на термограммах твердофазных сополиэфирамидов и механических смесей гомополимеров видно, что они различны. В то время как на термограммах механических смесей гомополимеров эндотерми-

* Экспериментальная часть выполнена при участии В. В. Тихомировой и Е. В. Чурикова.

** Условия реакции: 260°, в токе очищенного азота, с перемешиванием 6 час.

ческие пики соответствуют температурным областям плавления полизантоамида и полиэтилентерефталата [4, 5], на термограммах твердофазных сополимеров отсутствуют пики с температурами, характерными для полиэтилентерефталата. Хотя термограммы твердофазных сополиэфироамидов не совпадают с термограммами механических смесей гомополимеров, тем не менее наличие двух эндотермических пиков указывает на существ-

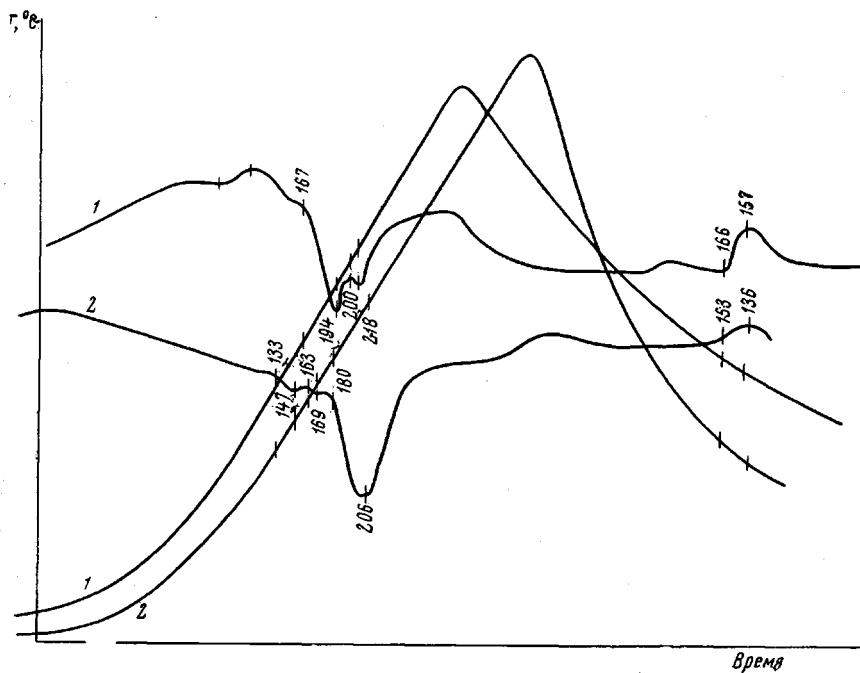


Рис. 1. Термограммы продуктов твердофазной сополиконденсации АЭК с ОЭТФ (мольное соотношение): 1 — 70 : 30; 2 — 30 : 70

вование двухфазной системы. Появление второго эндотермического пика на термограммах сополиэфироамидов, полученных при сополиконденсации АЭК с ОЭТФ в твердой фазе, по-видимому, объясняется присутствием полиамидных блоков, длина которых достаточно велика, чтобы проявлялась их индивидуальность. Температурные области эндотермических пиков 180—206° (мольное соотношение 30 : 70) и 200—218° (мольное соотношение 70 : 30) соответствуют плавлению этих полиамидных блоков, причем в сополиэфироамиде с большим содержанием амидных связей температурная область плавления полиамидных блоков выражена более четко.

При дифференциальном термическом анализе сополиэфироамида, полученного сополиконденсацией АЭК с ОЭТФ в расплаве, обнаружены лишь один эндотермический и один экзотермический пик, что свидетельствует об образовании истинного сополимера (рис. 3).

Доказательством того, что АЭК с ОЭТФ, взаимодействуя в твердой фазе, образуют блок-сополимеры, являются также величины плотностей сополимеров (табл. 2).

Как видно из табл. 2, значения плотностей сополиэфироамидов на основе АЭК и ОЭТФ, полученных сополиконденсацией в твердой фазе, значительно отличаются от аддитивных и, в то же время, отличаются от плотностей гомополимеров.

Рентгенограммы сополиэфироамидов (рис. 4) указывают на то, что они представляют собой кристаллические вещества. Как и следовало ожидать, они менее кристалличны, чем соответствующие гомополимеры. При рассмотрении рентгенограмм видно, что кристаллическая структура сополиэфироамида зависит от состава исходной реакционной смеси. Структура

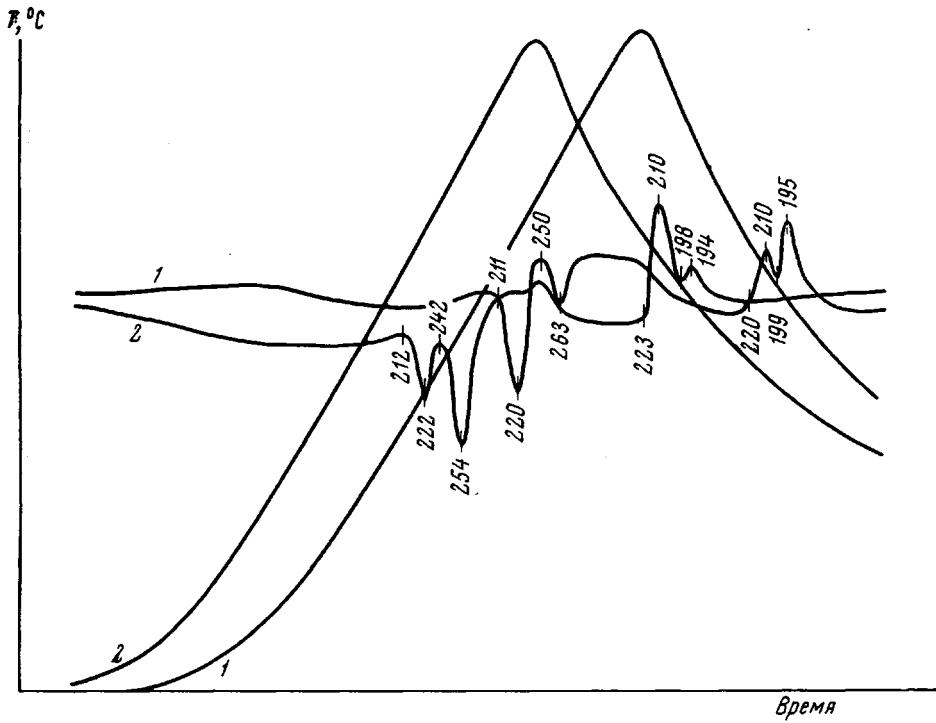


Рис. 2. Термограммы механических смесей полиэнантоамида и полизилентерефталата (мольное соотношение): 1 — 70 : 30; 2 — 30 : 70

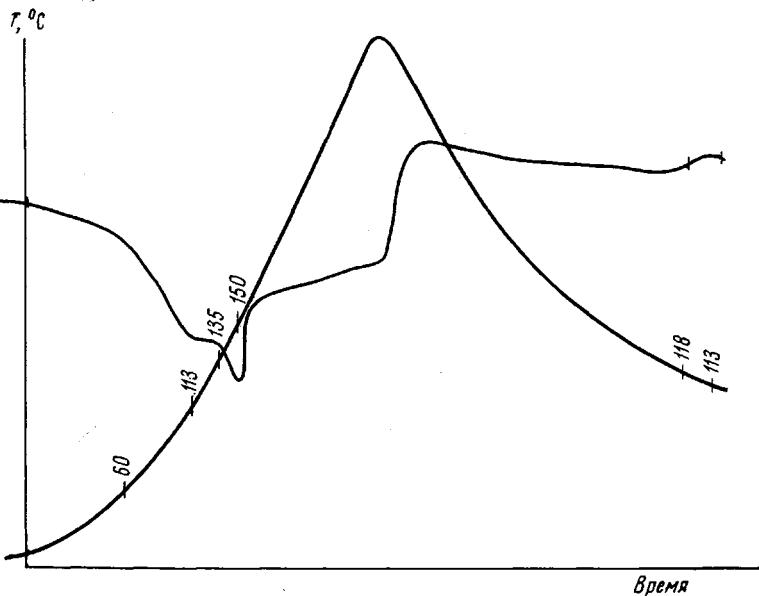


Рис. 3. Термограмма сополимера АЭК с ОЭТФ (мольное соотношение 70 : 30), полученного в расплаве

сополиэфироамида с содержанием 70 мол. % аминокислоты ближе к структуре полиамида (рис. 4, *a* и *д*). С уменьшением содержания амидообразующего компонента до 30 мол. % возрастает, по-видимому, содержание кристаллических полиэфирных участков в цепи полиэфироамида, что влечет за собой появление на рентгенограмме дифракционных колец, близких к полиэфиру. Для сравнения и для большей убедительности в том, что при

К статье А. И. Корецкой и др.

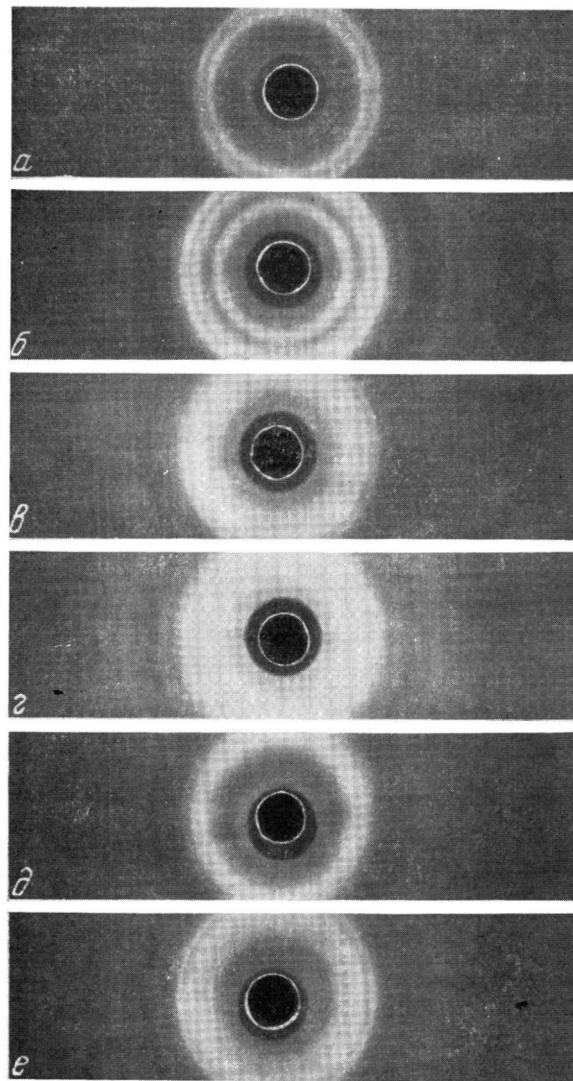


Рис. 4. Рентгенограммы полиэнантоамида (*a*), полиэтилентерефталата (*b*), их механических смесей (*в* — 70 : 30, *г* — 30 : 70) и твердофазных сополиэфироамидов (*д* — 70 : 30, *е* — 30 : 70)

твердофазной сополиконденсации АЭК с ОЭТФ образуются сополиэфирамиды были сняты рентгенограммы механических смесей полиэнантоамида и полиэфирамиды. Как можно заметить (рис. 4, в и г), они отличаются от рентгенограмм сополиэфирамидов.

Таблица 2
Плотность полимеров

Полимер	Плотности, г/см ³		Отклонение от аддитивной, %
	эксперимен- тальная	аддитивная	
Полиэнантоамид, твердофазный	1,11	—	—
Полиэтилентерефталат, твердофазный	1,428	—	—
Сополиэфирамиды, твердофазные: мольное соотношение АЭК : ОЭТФ			
70 : 30	1,22	1,205	+1,2
30 : 70	1,319	1,332	-1,04

Из приведенного экспериментального материала по дифференциальнотермическому анализу и значений плотностей, а также из результатов рентгенографического анализа продуктов взаимодействия АЭК с ОЭТФ в твердой фазе следует, что продуктами данной реакции являются блок-сополимеры, состоящие из полиамидных блоков большой длины, соединенных сравнительно меньшими полиэфирными и полиэфирамидными звеньями.

Авторы выражают благодарность Д. Я. Цванкину за проведение рентгенографического анализа.

Выводы

- Изучены состав и структура продуктов твердофазной сополиконденсации ξ -аминоэнантовой кислоты с линейными олигомерами полиэтилентерефталата.
- Установлено, что при твердофазном взаимодействии аминокислоты с линейными олигомерами полиэтилентерефталата получаются блок-сополиэфирамиды, структура которых зависит от исходного соотношения амилообразующего и эфирного компонентов в реакционной смеси.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
9 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- А. И. Корецкая, Г. И. Кудрявцев, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 7, 908, 1965.
- А. И. Корецкая, Г. И. Кудрявцев, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., А9, 1157, 1967.
- Н. В. Михайлов, Н. Н. Завьялова, В. О. Горбачева, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.
- В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 7, 28, 1965.
- Н. В. Михайлов, Т. И. Шейн, В. О. Горбачева, В. Н. Топчибашева, Высокомолек. соед., 1, 185, 1959.