

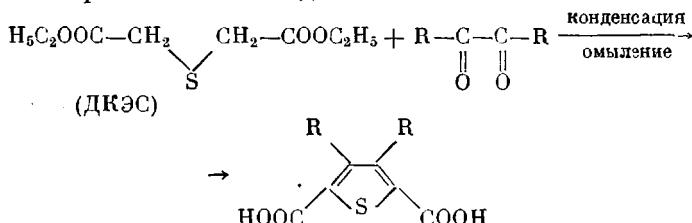
**СИНТЕЗ ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ
НА ОСНОВЕ ТИОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

M. B. Мухина

Ранее было показано [1], что на основе тиодиуксусной (тиодиглико-левой) кислоты могут быть получены серусодержащие полiamиды, обладающие невысокой термостабильностью: при 280° они теряли в весе свыше 10%. Чтобы повысить устойчивость полiamидов к нагреванию казалось целесообразным включить атом серы тиодиуксусной кислоты в гетероцикл (тиофен) и получить тиофенсодержащие полимеры.

Из литературных данных [2—4] известно, что введение тиофенового кольца в полiamидную цепь приводит к заметному повышению термостойкости. Так, полiamиды на основе тиофен-2,5-дикарбоновой и тиофен-2,5-дипропионовой кислот по температуре плавления превосходят, соответственно, полiamиды из фурандикарбоновой и пирролидиндипропионовой кислот.

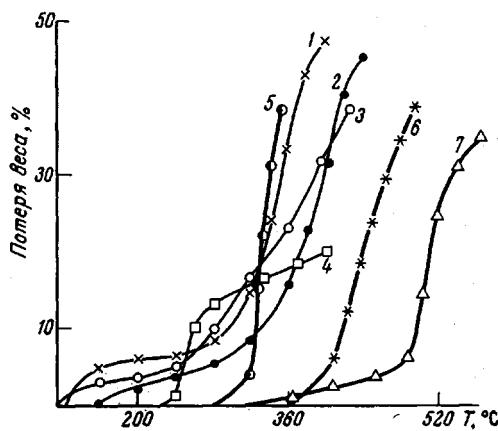
Предпосылкой для синтеза тиофеновых соединений на основе тиодиуксусной кислоты были имеющиеся в литературе указания [5—7] на возможность проведения реакций по $-\text{CH}_2-$ -группам ди-(карбэтооксиметил)сульфида (ДКЭС) с бис-карбонильными соединениями:



где $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

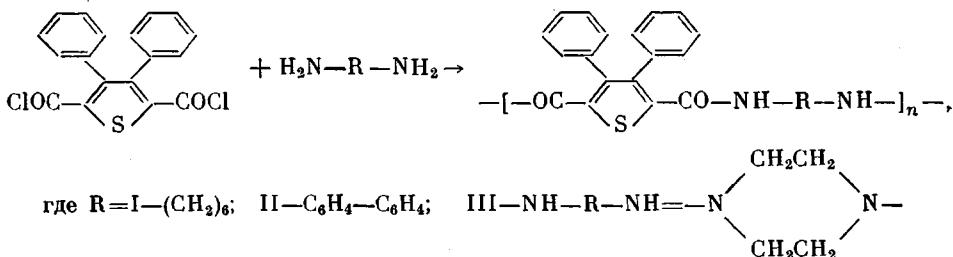
В данном сообщении описан синтез 3,4-бифенилтиофен-2,5-дикарбоновой кислоты конденсацией эфира тиодиуксусной кислоты с бензилом и получение еще неизвестных полiamидов на ее основе. Как известно, тиофен имитирует бензол, а полифенилены относятся к числу наиболее термостойких полимеров, поэтому и синтез бифенилтиофенсодержащих полимеров мог бы представлять интерес.

С этой целью, исходя из хлорангидрида 3,4-бифенилтиофен-2,5-дикарбоновой кислоты (ХАБТДК) и алифатического, ароматического и гетероциклического диаминов (гексаметилендиамина, бензидина и пiperазина), на поверхности раздела фаз четыреххлористый углерод — вода при комнатной температуре были получены бифенилтиофенсодержащие



Относительная термостабильность полiamидов, полученных на основе тиодиуксусной кислоты (1—4): 1 — полипиперазинилтио-бис-ацетамид; 2 — полигексаметилентио-бис-ацетамид; 3 — полим-фенилентио-бис-ацетамид; 4 — полидифенилтио-бис-ацетамид) и 3,4-бифенилтиофен-2,5-дикарбоновой кислоты (5—7) (диамин: 5 — гексаметилендиамин (I), 6 — пiperазин (II), 7 — бензидин (III))

полиамиды:



Исходный ХАБТДК получали нагреванием 3,4-бифенилтиофен-2,5-ди-карбоновой кислоты с тионилхлоридом с добавлением нескольких капель пиридина.

Синтезированные бифенилтиофенсодержащие полиамиды — бесцветные порошки с приведенной вязкостью 0,19—0,49. Они растворяются при слабом нагревании в диметилсульфоксида, диметилформамиде и концентрированной серной кислоте. По термостабильности (рисунок) бифенилтиофенсодержащие полиамиды значительно превосходят другие серусодержащие полиамиды (для сравнения термограммы для серусодержащих полиамидов взяты из [1]). Так, бифенилтиофенсодержащий полиамид II не теряет в весе при нагревании до 340, а при 440° потеря в весе составляет ~5% (рисунок, кривая 7). Полиамид I начинает размягчаться при более низкой температуре (280°) (кривая 5), но даже он превосходит наиболее термостойкий полидифенилтио-бис-ацетамид (кривая 4), полученный из хлорангидрида тиодиуксусной кислоты. Температура плавления бифенилтиофенсодержащих полиамидов также выше, чем температура плавления полиамидов на основе тиофендикарбоновых кислот [2—4].

Экспериментальная часть

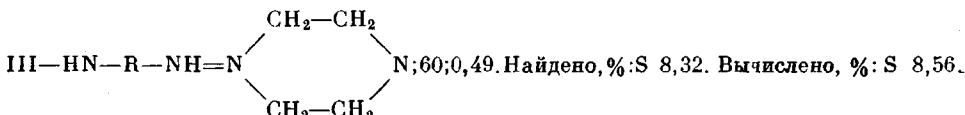
Ди-(карбоксиметил)сульфида (ДКЭС) получали этерификацией тиодиуксусной кислоты этиловым спиртом по [8], либо действием сульфида натрия на этилмонохлорацетат [9], т. кип. 120—125° / 5 мм, т. кип. по литературным данным [9] 138° / 15 мм.

3,4-Бифенилтиофен-2,5-дикарбоновая кислота (БТДК). К раствору 25 г ДКЭС и 25 г бензила в 100 мл метилового спирта приливают свежеприготовленный раствор метилата натрия (10 г натрия в 100 мл метанола) и оставляют стоять при комнатной температуре 5 суток. Затем реакционную смесь выливают в воду, упаривают до маленького объема и подкисляют концентрированной соляной кислотой до выпадения бесцветного осадка. Выход 17 г (45% от теоретич.); т. пл. 330—335° с разл. (из 50%-ного этанола), т. пл. по литературным данным [5] выше 300°.

Хлорангидрид 3,4-бифенилтиофен-2,5-дикарбоновой кислоты (ХАБТДК). 10 г БТДК нагревают в 300 мл свежеперегнанного тионилхлорида с добавлением нескольких капель пиридина до прекращения выделения хлористого водорода. Избыток тионилхлорида отгоняют, остаток при охлаждении затвердевает в желтоватый продукт с т. пл. 85—87°; выход 10 г (87% от теоретич.), хорошо растворим в эфире, четыреххлористом углероде. Хлорангидрид быстро гидролизуется, поэтому для его характеристики был получен диамид с анилином в виде бесцветных игл, т. пл. 235—236°.

Найдено, %: C 75,57; H 4,77; S 6,90.
 $C_{30}H_{22}O_2N_2S$ Вычислено, %: C 75,93; H 4,67; S 6,75

Синтез полиамидов осуществляли межфазной поликонденсацией аналогично получению серусодержащих полiamидов [1]. Ниже приведены соответственно: R, выход (%), приведенная вязкость (в конц. H_2SO_4), результаты анализа:
I — $(CH_2)_6$ — 60; 0,21. Найдено, %: S 7,72. Вычислено, %: S 7,48.
II — $C_6H_4 - C_6H_4$; 55; 0,19. Найдено, %: S 6,47. Вычислено, %: S 6,79.



Вязкость определяли в вискозиметре Оствальда при $25 \pm 0,05^\circ$. Исследование термостабильности проводили термогравиметрически.

В заключение выражаю искреннюю благодарность И. Я. Постовскому, по инициативе которого была начата данная работа.

Выводы

Показано, что бифенилтиофенсодержащие полиамиды, полученные межфазной поликонденсацией хлорангидрида 3,4-бифенилтиофен-2,5-ди-карбоновой кислоты и диаминов (гексаметилендиамин,ベンзидин, пиперазин) по термостабильности превосходят серусодержащие полиамиды, полученные аналогичным образом, исходя из тиодиуксусной кислоты, а также полиамиды на основе тиофендикарбоновых кислот.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
16 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Мухина, И. Я. Постовский. Высокомолек. соед., 8, 1926, 1966.
2. В. П. Саржевская, К. А. Корнев, С. Е. Смирнова-Замкова, Укр. химич. ж., 30, 499, 1964; 29, 1076, 1963.
3. Y. Iwakura, K. Hayashi, Makromolek. Chem., 36, 78, 1960; РЖХим, 11C64, 1963.
4. Y. Iwakura, K. Hayashi, T. Imai, Chem. High Polymer., 16, 662, 1959; РЖХим, 55746, 1960.
5. O. Hinsberg, Ber., 43, 902, 1910.
6. O. Hinsberg, Ber., 45, 2413, 1912.
7. R. Seka, Ber., 58, 1783, 1925.
8. М. В. Мухина, Е. Ю. Цеханович, И. Я. Постовский, Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология, 9, 589, 1966.
9. C. G. Overberger, H. J. Mallon, R. Fine, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4958, 1950.

УДК 678.742:678.01:53

О КИНЕТИКЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСПЛАВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

И. А. Арьев, Ю. П. Егоров

Температурные исследования дифракции рентгеновских лучей на линейном полиэтилене (ПЭ) [1], изучение надмолекулярных структур [2, 3] позволяют предполагать, что в расплавах кристаллизующихся полимеров отсутствуют устойчивые кристаллические образования. В то же время некоторые авторы объясняют результаты своих исследований наличием в расплавах полимеров длительно существующих надмолекулярных образований (пачек) [4—8], а авторы [9—10] электронографическим методом определили межмолекулярные расстояния для таких образований в расплаве ПЭ.

Мы воспользовались для изучения расплава ПЭ методом электронного зонда, уже применявшимся ранее для исследования фазовых превращений в ПЭ [11—13]. В качестве зонда нами был выбран антрацен, внедренный в ПЭ в молекулярно-дисперсном состоянии. Электронные спектры антрацена в случае, когда он растворен в аморфных и кристаллических областях ПЭ, известны [13]. Можно было ожидать, что если в расплаве ПЭ имеются образования кристаллического типа, то в спектре антрацена будут присутствовать «кристаллические» полосы. Достаточными условиями для появления таких полос, по-видимому, являются следующие: 1) размеры хотя бы части кристаллических образований должны быть такими, чтобы в них могли поместиться молекулы зонда; 2) должны реализоваться условия для помещения молекулы зонда внутрь таких образований; 3) $\tau^* \ll \tau_k$, где τ^* — время жизни молекулы зонда в возбужденном состоянии, а τ_k — время жизни кристаллического образования.