

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Р. М. Лившиц, Успехи химии, 34, 1087, 1965.
2. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, В. А. Додонов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 202, 1966.
3. Л. М. Терман, Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Докл. АН СССР, 136, 1349, 1961.
4. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Докл. АН СССР, 136, 628, 1961.
5. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Ж. общ. химии, 30, 2387, 1960.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 328.

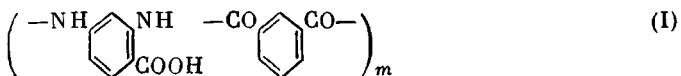
УДК 541.64:678.675:678.01:54

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ С КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ И ИХ ЦИКЛИЗАЦИЯ

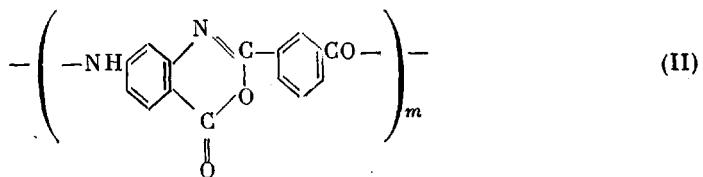
*Г. И. Кудрявцев, В. Н. Одноралова, Т. Б. Богомолова,
М. В. Шаблыгин*

Среди различных путей получения термостойких полимеров большое значение имеет способ, основанный на использовании полимеров с функциональными группами, способными при соответствующей обработке образовывать циклы.

Целью данной работы являлось получение ароматических полиамидов (ПА) с карбоксильными группами, находящимися в орто-положении к амидной связи (I) и изучение возможности их циклизации:

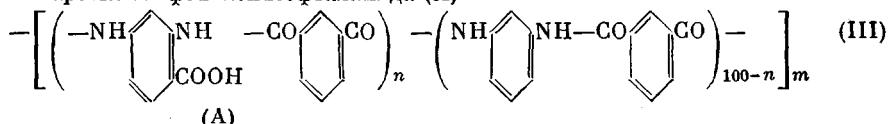


Внутримолекулярная дегидратация такого ПА приводит к образованию бензоксазонового кольца (БОН) [2] и в результате к получению полиамидобензоксазона (ПА-БОН II):



Синтез ПА I осуществляли из дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК) и 2,4-диамино бензойной кислоты (2,4-ДАБ). Реакцию проводили в растворе в диметил-ацетамиде (ДМАА) при 0°, концентрации 2,4-ДАБ 1 моль/л и соотношении ХАИК : 2,4-ДАБ = 1 : 1. Выход 90%, $\eta_{\text{привед}} = 1,4$ (определяли при 20° и $c = 0,5$ г ПА/100 мл, конц. H_2SO_4).

Для получения сополиамидов (СПА III) в качестве второго диамина использовали *m*-фенилевдиамин (МФД). Были получены СПА, содержащие 20, 50, 80 мол. % звеньев *o*-карбокси-*m*-фениленизофтalamida (A)



$n = 20; 50; 80$; $\eta_{\text{привед}} = 1,4-2,68$.

Реакцию осуществляли в тех же условиях, что и для гомополимера.

Одним из доказательств получения СПА является изменение растворимости продуктов сополиконденсации по сравнению с поли-*m*-фениленизофтalamидом и смесью гомополимеров. Образование сополиамидов подтверждается также данными ИК-спектроскопии (рис. 1). Исследования

проводили на приборе UR-10. Объектами исследования являлись пленки. На рис. 1 приведены ИК-спектры гомополимеров и сополимеров при $n = 20, 50, 80$ и 100 и механической смеси гомополимеров, полученных из общего растворителя, при соотношении $1 : 1$.

Обращает на себя внимание факт отклонения от аддитивности спектров сополимеров по отношению к спектрам механических смесей, особен-

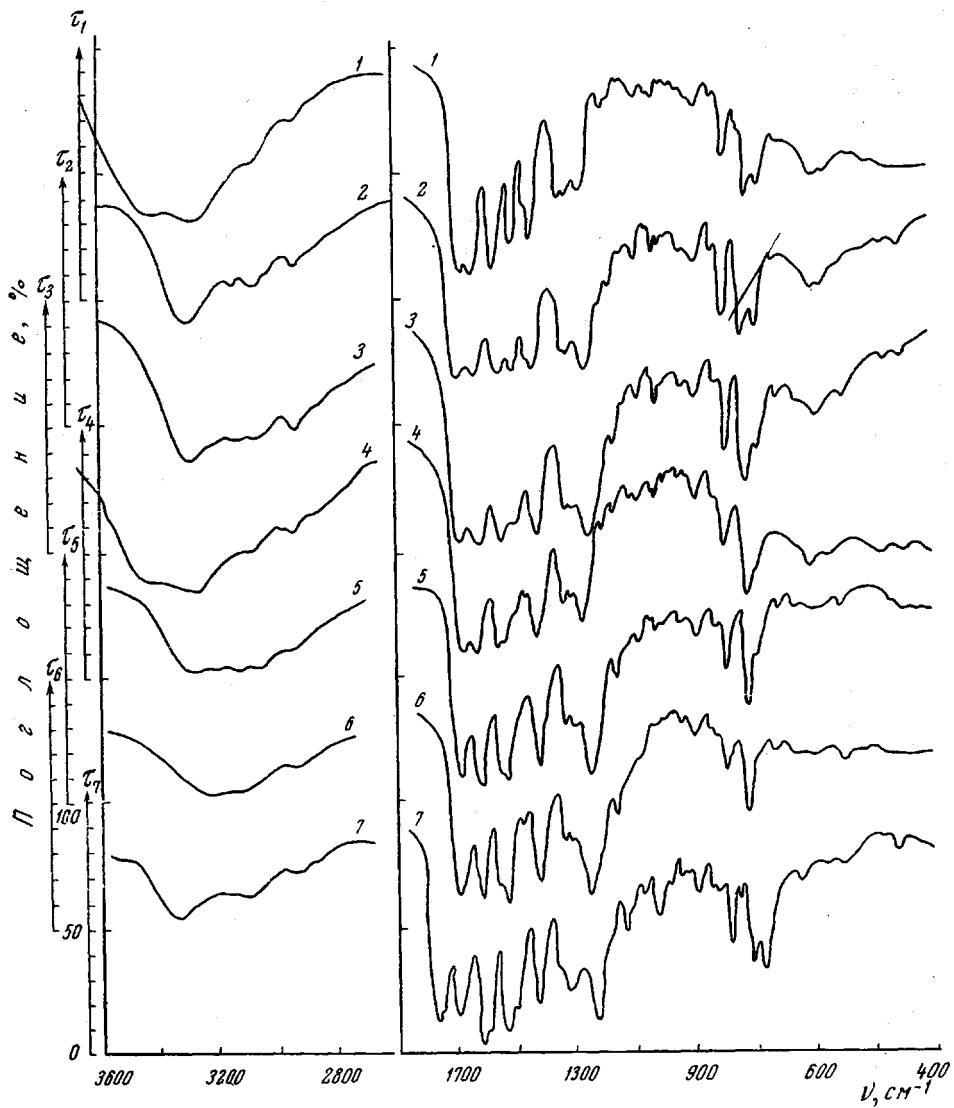


Рис. 1. ИК-спектры пленок гомо- и сополимеров:

1 — полiamид на основе ХАИК и МФД ($n = 0$); 2 — СПА III ($n = 20$); 3 — СПА III ($n = 50$);
4 — механическая смесь гомополимеров $n = 0$ и $n = 100$ при соотношении $1 : 1$; 5 — СПА III
($n = 80$); 6 — ПА I ($n = 100$), 7 — ПА-БОН II

но в области 3 мк для валентных колебаний NH- и OH-групп. Действительно, для спектра гомополимера на основе ХАИК и МФД ($n = 0$) характерно поглощение с максимумами 3300 и 3420 см^{-1} , причем высокочастотная полоса поглощения, вероятно, характеризует колебания NH-групп, свободных от влияния водородной связи. Для спектра гомополимера на основе ХАИК и 2,4-ДАБ ($n = 100$) характерна только одна полоса поглощения с частотой 3200 см^{-1} . Аналогичная картина наблюдается и для продукта с $n = 80$, но для него частота максимальной интенсивности составляет 3280 см^{-1} . Для этих продуктов характерно обра-

зование сильных водородных связей и практически полная их реализация. Об этом свидетельствуют отсутствие поглощения с частотами выше 3400 см^{-1} и наличие низкочастотного поглощения в области 3300 — 3200 см^{-1} . Для сополимеров с эквимолекулярным содержанием звеньев ($n = 50$ и $n = 20$) частота максимального поглощения находится у 3300 см^{-1} . В спектре механических смесей с соответствующим содержанием звеньев, как и следовало ожидать, наряду с частотой 3290 см^{-1} имеется поглощение с частотой 3420 см^{-1} .

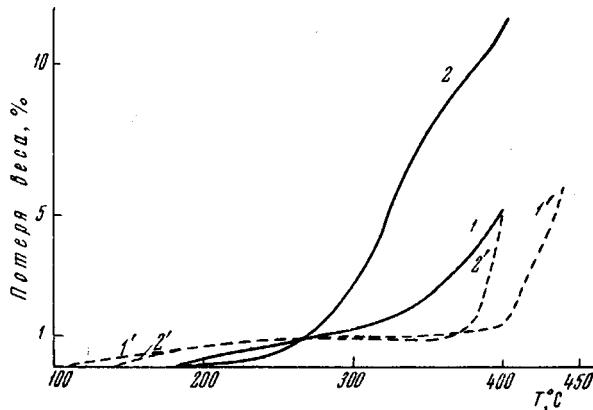
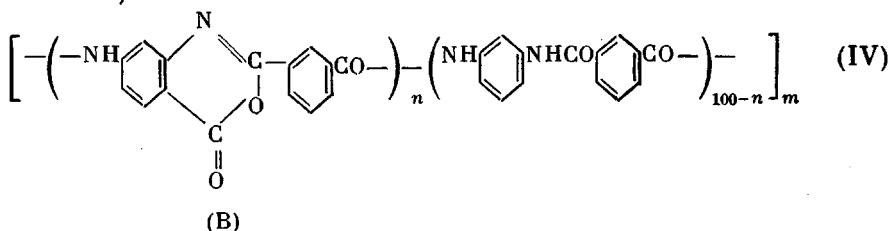


Рис. 2. Зависимость термической стойкости от температуры:

1 — ПА I; 2 — СПА III при $n = 80$; 1' — ПА-БОН II; 2' — СПА-БОН IV при $n = 80$

При действии химических реагентов и температуры взаимодействие трех функциональных групп (NH , CO и COOH) в звене А СПА III влечет за собой образование СПА с циклическими звеньями В в цепи (СПА-БОН IV).



Дегидратацию проводили совместным применением химического и термического методов. После выдерживания ПА или СПА в смеси уксусного ангидрида и пиридина ($1 : 1$) в течение 100 — 120 час. промывки и сушки его подвергали ступенчатому нагреванию в вакууме при остаточном давлении 3 мм и 200 — 350° . О возникновении бензоксазоновых циклов в цепи ПА I и СПА III судили по изменению растворимости и ИК-спектрам. ПА I и СПА III образуют концентрированные растворы в ДМАА и ДМФ (нерасторимы в 40% -ном NaOH , растворимы в конц. H_2SO_4). Циклизированные продукты, содержащие не менее 50 мол. % БОН, растворимы только в конц. H_2SO_4 . В ИК-спектре продукта (рис. 1), подвергнутого химической и термической обработке, появляется новая полоса поглощения с частотой 1765 см^{-1} , характеризующая валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$ в образовавшемся кольце [3]. Уменьшающаяся по интенсивности полоса поглощения с частотой 1680 см^{-1} (колебание в амидной группировке) смещается к 1690 см^{-1} , что говорит об ослаблении межмолекулярного взаимодействия амидной группировки. Действительно, в области $3 \mu\text{к}$ для циклизованного полимера наблюдается полоса поглощения 3350 см^{-1} , что связано с колебаниями NH -групп, возмущенных ос-

лабленными водородными связями. Характерно появление ряда новых полос поглощения с частотами 690, 760, 1015, 1070, 1125 и 1325 см^{-1} , характеризующими колебания молекулярных группировок в цикле.

Исследования термической стойкости всех полученных полимеров проводили методом термогравитометрического анализа (ТГА) при нагревании образцов на воздухе со скоростью 2—3 град/мин.

Данные ТГА (рис. 2) показывают, что термостойкость циклизованных продуктов повышается с увеличением содержания циклов; температуры их разложения приблизительно на 100° выше соответствующих исходных гомо- и сополиамидов. Наибольшей термостабильностью обладает ПА-БОН (II), температура разложения которого составляет 400°.

Выводы

1. Конденсацией 2,4-диаминобензойной кислоты, *m*-фенилендиамина и хлорангидрида изофталевой кислоты получены полиамиды и сополиамиды с карбоксильными группами в бензольном ядре.
2. Показано, что циклизация таких полиамидов и сополиамидов приводит к образованию полиамид и сополиамид бензоксазонов.
3. Установлено, что температуры разложения циклизованных продуктов на ~ 100° выше соответствующих гомо- и сополиамидов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
13 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Кудрявцев, В. Н. Одноралова, Т. Б. Богомолова, В. Н. Моногарова, А. М. Щетинин, Р. Д. Лада, Авт. свид. 216 259, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 14.
2. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, т. 6, 468—469, 1960.
3. N. Joda, M. Kurihara, K. Jueda, Sh. Tohyama, R. Nakanishi, J. Polymer Sci., B4, 551, 1966.

УДК 678.01.53

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАСТВОР — РАСТВОРИТЕЛЬ В ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ КЮВЕТЕ.

E. B. Секурова

Одним из методов измерения коэффициентов термодиффузии D_t полимеров в растворах является метод движущейся границы [1—4]. Термодиффузионная бесконвекционная кювета заполняется слоем раствора высоты h_1 и слоем растворителя высоты h_2 , так что полная высота кюветы $a = h_1 + h_2$.

Границе между раствором и растворителем соответствует максимум градиента концентрации $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$, координата которого относительно холодной стенки — ξ_1 измеряется оптически. ($v = n / n_0$, где n_0 — начальная концентрация раствора, n — концентрация раствора к моменту времени t , $\xi_1 = x / a$, x — вертикальная координата, отсчитываемая от холодной стенки кюветы.)