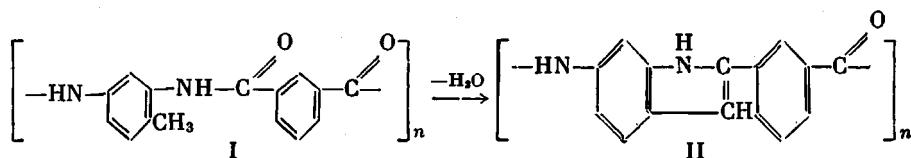


ПОЛИАМИДИНДОЛ

**Г. И. Кудрявцев, В. Н. Одноралова, Н. Назимова,
М. В. Шаблыгин**

Алкил- или арилиндолы получают нагреванием соответствующих ацилтолуидидов в присутствии алкоголятов щелочных металлов при 360—380° [1]. Аналогичная реакция замыкания индолевого цикла проведена нами на полиамиде (ПА), содержащем метильную группу в *ортоположении* к амидной связи



Синтез ПА I осуществляли из дихлорангидрида изофтальевой кислоты (ХАИК) и 2,4-диаминотолуола (2,4-ДАТ).

Реакцию проводили при 0—3° в растворе в диметилацетамиде (ДМАА) и при 10° в растворе в N-метил-2-пирролидоне (МП); концентрация 2,4-ДАТ — 0,9—1,0 моль/л, соотношение ХАИК : 2,4-ДАТ = 1 : 1. По окончании реакции полимер осаждали водой и сушили при 100° в вакууме. Выход 93%, $\eta_{1\text{D}} = 0,53$ ($c = 0,5$ г/100 мл H_2SO_4). Из диметилацетамидного раствора ПА I методом полива с последующим испарением ДМАА при 60° были получены пленки, которые сушили над P_2O_5 в вакууме (3 мм) при 100° в течение 20 час. Циклодегидратацию пленок проводили в вакууме (2 мм) при 340° в присутствии водоотнимающих средств — уксусного ангидрида, смеси уксусного ангидрида и пиридина, этилата натрия, изобутилата натрия в присутствии уксусного ангидрида.

Циклодегидратация в присутствии этилата натрия. Пленку пропитывали раствором этилата натрия, сушили в вакууме, после чего прогревали при 340° в вакууме (2 мм).

Циклодегидратация в присутствии уксусного ангидрида, смеси уксусного ангидрида и пиридина, изобутилата натрия и уксусного ангидрида. Пленку нагревали в одном из перечисленных агентов, промывали, сушили и нагревали в вакууме (2 мм) при 340°.

О протекании реакции и глубине превращения судили по данным ИК-спектроскопии (рис. 1, таблица). Как видно из рис. 1, в спектре пленки, подвергнутой циклодегидратации, наблюдается уменьшение полос в областях 1410 и 2920 см^{-1} , соответствующих деформационным и валентным колебаниям C—H-связи метильной группы. Симметрично изменению этих полос уменьшается полоса 1665 см^{-1} , характерная для C=O-группы

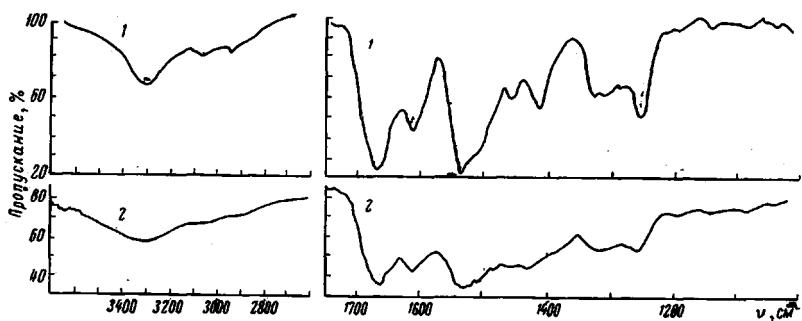


Рис. 1. ИК-спектры пленок ПА I (1) и ПА-индол II (2)

**Изменение относительных значений оптических плотностей $K = D_{\nu}/D_{1610}$
для ряда частот в ИК-спектре ПА-пленок в зависимости от условий
проведения реакции циклодегидратации**

Образец, №	Условия предварительной обработки		K			Степень циклизации, %
	химический агент	время пропитки, мин.	$\frac{1665}{1610}$	$\frac{1580}{1610}$	$\frac{1410}{1610}$	
1*	—	—	1,80	0,145	0,144	0
2**	—	—	1,65	0,27	0,37	16
3***	(CH ₃ CO) ₂ O	120	1,45	0,3	0,37	16
4	1 (CH ₃ CO) ₂ O : 1 C ₆ H ₅ N	140	1,85	0,27	0,34	22
5	1 (CH ₃ CO) ₂ O : 1 C ₆ H ₅ N	30	1,50	0,34	0,32	27
6	1 (CH ₃ CO) ₂ O : 1 C ₆ H ₅ N	120	1,45	0,43	0,24	45
7	0,5%-ный раствор C ₆ H ₅ ONa в C ₆ H ₅ OH	1	1,26	0,50	0,177	60
8	»	20	1,30	0,58	0,1	77
9	»	5	1,48	0,46	0,31	30
	3,5-ный раствор изо-C ₄ H ₉ ONa в изо-C ₄ H ₉ OH : (CH ₃ CO) ₂ O = 1 : 3	150	1,25			

* Образец 1 — исходная ПА-пленка. ** Образец 2 — ПА-пленка, прогретая в вакууме (2 мм) 1 час при 320 и 340°. *** Образцы 3—9 после предварительной обработки в указанных условиях подвергали нагреванию в вакууме (2 мм) 1 час при 340°.

в амидной связи. Кроме того, в области 1580—1610 cm^{-1} происходит увеличение поглощения, что может быть связано с возникновением C=C-связи индольного кольца, сопряженной с бензольным ядром. Интенсивности поглощения валентных колебаний NH-связи в области 3300 cm^{-1} практически остаются без изменения. Это связано с тем, что, несмотря на образование индольных циклов, общее количество NH-связей в полiamиде остается постоянным.

В таблице приведены условия циклодегидратации ПА-пленок и соответствующие этим условиям изменения, наблюдаемые в спектрах. Величина степени циклизации вычислена по уменьшению интенсивности полосы поглощения с частотой 1410 cm^{-1} . Как видно из приведенных данных, лучшим катализатором этого процесса является этилат натрия и изобутилат натрия в присутствии уксусного ангидрида.

В отличие от ПА I, ПА-индол II, полученный в указанных ус-

ловиях, нерастворим в растворителях амидного типа и конц. H₂SO₄. Термическую стойкость определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) при нагревании на воздухе со скоростью 2—3 град/мин (рис. 2). Температура начала разложения 400°, потеря веса при 460° — 15%.

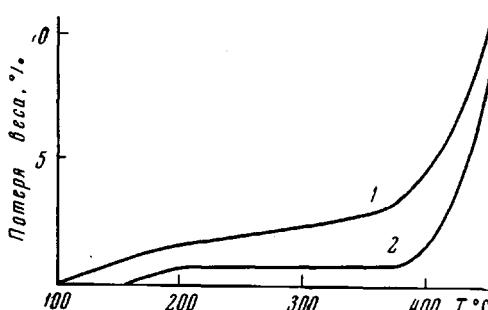


Рис. 2. Зависимость термической стойкости от температуры ПА I (1) и ПА-индол II (2)

Выводы

Показано, что циклодегидратация поли-*o*-метил-*m*-фениленизофталамида приводит к образованию полиамидиндола.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
16 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, Изд-во иностр. лит., т. 3, 1960, стр. 12.

УДК 541.6:678.742

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВА НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА

P. A. Балътенас, Я. Ю. Балътенене

Термоокисление расплава полиэтилена (ПЭ) ухудшает его свойства [1]. Характерно, что изменение свойств начинается с самого начала окисления, когда химические превращения в материале еще незначительны. Поэтому трудно предположить, что изменение механических и особенно эластических свойств ПЭ является прямым результатом химических превращений материала. Вероятнее всего термоокисление изменяет надмолекулярную структуру, которая, как известно [2], определяет физико-механические свойства полимера. В литературе не обнаружены данные о влиянии термоокисления расплава полимера на надмолекулярную структуру, несмотря на большое практическое значение этой проблемы. В промышленности, особенно при интенсификации процессов переработки, при изготовлении крупных и толстостенных изделий, при нанесении покрытий из порошкообразного полимера с последующим оплавлением, расплав, имеющий 200—300°, находится сравнительно длительное время в контакте с кислородом воздуха и вероятность окисления полимера весьма велика.

Ранее нами были обнаружены необычно крупные сферолиты у внутренней поверхности толстостенной экструдированной трубы [3], а также в полиэтиленовых покрытиях, полученных вибро-вихревым способом [4]. В обоих случаях укрупнение сферолитов объяснялось влиянием термоокисления расплава. В работе [5] показано, что многими исследователями наблюдаемые крупные сферолиты характерны для окисленного ПЭ в то время, как неповрежденному ПЭ такие сферолиты не свойственны.

Ввиду большого практического и теоретического значения этого вопроса, нами начаты исследования влияния термоокисления расплава на надмолекулярную структуру и свойства ПЭ. В данной работе изучено изменение сферолитной структуры ПЭ в зависимости от степени окисления расплава.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленный ПЭ низкого давления (ПЭНД): порошкообразный марки П 4070 Куйбышевского завода; гранулированный марки П 4007 Грозненского химкомбината и ПЭ высокого давления (ПЭВД) марки П 2020Т Салаватского комбината.

Образцы для исследования прессовали в виде пластинок толщиной 3 мм. Окисление ПЭ проводили в термошкафу при $190 \pm 1^\circ$ с привудительной циркуляцией воздуха.