

Термомеханические кривые снимали на образцах в виде таблеток, спрессованных под давлением 660 кГ/см² при нагрузке 10 кГ/см² и скорости нагревания 2 град/мин.

Выводы

1. Синтезированы полиамиды на основе 1,5-нафтилендиамина и изо- и терефталевой кислоты, устойчивые на воздухе и в вакууме до 400°.

2. Показано, что введение нафталинового кольца приводит к аморфизациии ароматических полиамидов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
19 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Кудзе, С. Мива, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Sec. 71, 443, 1968.
2. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969, стр. 179.
3. L. Starr, J. Polymer Sci., 4, A-1, 3041, 1966.
4. R. A. Dine-Hart, B. I. Mooge, W. W. Wright, J. Polymer Sci., B2, 369, 1964.
5. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Н. С. Лялюшко, Высокомолек. соед., Б12, 839, 1970.
6. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., Б10, 111, 1968.
7. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
8. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 275.
9. Н. Дональдсон, Химия и технология соединений нафталинового ряда, Госхимиздат, 1963, стр. 290.
10. С. Н. Харьков, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов, Л. П. Гречушкина, Г. А. Курakov, В. А. Пантаев, Высокомолек. соед., А11, 2062, 1969.

УДК 541.64:542.954

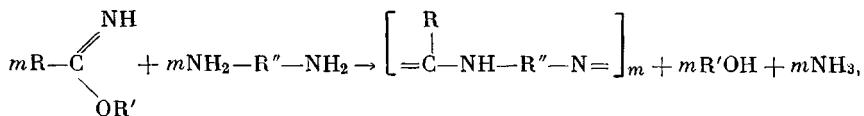
СИНТЕЗ ПОЛИСИЛИЛАМИДИНОВ

Г. С. Гольдин, М. В. Максакова, В. Г. Поддубный,
А. А. Симонова, Э. П. Волгина

Описано получение полиамидинов из диминоэфиров алифатических дикарбоновых кислот и алифатических ди-, три- и тетрааминов [1].

Цель настоящей работы – исследование возможности получения полисилицамидинов из иминоэфиров монокарбоновых кислот и диаминов. В качестве исходных соединений были взяты иминоэфир β-триметилсилилпропионовой кислоты, ставший доступным в последнее время [2], и для сравнения иминоэфиры алифатических монокарбоновых кислот [3], а также гекса-, гепта- и декаметилендиамины и метафенилендиамин.

Синтез полиамидинов осуществляли нагреванием эквимольных количеств диамина и соответствующего иминоэфира в атмосфере азота. Выделяющиеся в процессе синтеза спирт и аммиак выводили из сферы реакции. Поликонденсация протекает по следующей схеме:



где R = CH₃, C₃H₇, C₄H₉, (CH₃)₃Si(CH₂)₂; R' = C₂H₅, C₃H₇, C₇H₁₅; R'' = -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₁₀-, -C₆H₄.

Полученные полиамидины представляют собой прозрачные бесцветные, либо окрашенные от желтого до коричневого цвета смолы. В зависимости от исходных компонентов и условий реакции их динамическая вязкость при 20° колеблется от 5000 до 700 000 пуз. Полиамидины хорошо растворимы в диметилформамиде, хлороформе, плохо — в бензоле и нерастворимы в эфире и ацетоне.

Состав и строение синтезированных полиамидинов подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В спектрах имеются полосы поглощения валентных колебаний NH (3320 см^{-1}), C=N (1670–1600 см^{-1}). Для полисилиламидинов наблюдается поглощение в области 1246, 840, 750 см^{-1} , характерное для группы Si(CH₃)₃. Следует отметить, что взаимодействие иминоэфиров с диаминами протекает крайне медленно, а соли аммония катализируют данную реакцию. Было показано, что введение до 0,5 вес. % NH₄Cl заметно повышает скорость процесса, дальнейшее увеличение количества катализатора мало изменяет скорость поликонденсации. В связи с этим последующие исследования проводили в присутствии 0,5 вес. % NH₄Cl.

Большинство опытов осуществляли при непосредственном взаимодействии исходных компонентов, однако показана возможность получения полиамидинов в растворителях: диметилформамиде, спиртах, бензole.

Исследование влияния продолжительности синтеза показало, что при 80° реакция в основном завершается за 15–20 час. При 50–60° и продолжительности реакции 10–15 час. глубина превращения реагирующих веществ незначительна. При 70–80° реакция протекает с большей скоростью, что приводит к получению полимеров с высокой динамической и удельной вязкостью. Следует отметить, что при 90° и выше в случае использования иминоэфиров алифатических монокарбоновых кислот наблюдается некоторое понижение вязкости полиамидинов, в то время как для кремнийсодержащих иминоэфиров повышение температуры до 90–100° не приводит к падению значений удельной вязкости синтезируемых полимеров. Это может быть объяснено, с одной стороны, большей стабильностью полисилиламидинов и с другой — большей склонностью к тримеризации иминоэфиров алифатических монокарбоновых кислот.

Рассмотрение влияния природы используемых иминоэфиров показало, что увеличение алкильного радикала иминоэфира несколько затрудняет протекание поликонденсации. Увеличение в иминоэфире алкильного радикала алcoxильной группы заметно понижает скорость образования полиамидина, что связано с большой трудностью выведения высококипящего спирта из зоны реакции и требует повышения температуры или проведения реакций в вакууме. Увеличение длины метиленового мостика в диамине от 6 до 10 приводит к получению полиамидинов с несколько меньшими значениями удельной вязкости. Это наблюдалось как для полиамидинов, полученных на основе ацетиминоэтилового эфира, так и для полисилиламидинов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Иminoэфиры уксусной [4], масляной [5], валериановой [5] и β-триметилсилилпропионовой [2] кислот синтезированы по методу Пинчера [3]. Свойства полученных иминоэфиров совпадают с литературными данными.

Диамины были использованы в виде реактивов марки ч. или ч.д.а. со следующими температурами плавления: гексаметилендиамин 42°, гептаметилендиамин 28°, декаметилендиамин 61,5°, *m*-фенилендиамин 62,8°.

Поликонденсацию 0,3 молей иминоэфира, 0,3 молей диамина в присутствии 0,5 вес. % NH₄Cl (при ведении синтеза с катализатором) осуществляли при нагревании в трехгорной колбе с термометром, мешалкой и газоподводящей трубкой для азота. По окончании реакции полимер переосаждали из смеси этанол: гексан (объемное соотношение 1 : 1), а затем сушили на пленочной сушилке в течение 4 час. при 60°/3 мм.

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрометре UR-10 в тонком слое.

Выводы

Взаимодействием иминоэфира β -триметилсилилпропионовой кислоты и иминоэфиров алифатических монокарбоновых кислот с диаминами получены ранее не описанные полисилиламидины и полиамидины и изучено влияние температуры, продолжительности реакции, количества катализатора и строения исходных компонентов на их выход и вязкость.

Поступила в редакцию
20 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, В. Г. Поддубный, Т. П. Федотова, Высокомолек. соед. А11, 1115, 1969.
2. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, А. А. Симонова, Г. С. Шор, А. Б. Каменский, Ж. общ. химии, 40, 1288, 1970.
3. A. Pinner, Die Imidoether und ihre Derivate. Oppenheim, Berlin, 1892.
4. Н. С. Дровцов, А. Ф. Бехли, Ж. общ. химии, 14, 280, 1944.
5. А. Я. Якубович, Б. Л. Зайцева, В. П. Базов, Г. И. Браз, Ж. общ. химии, 32, 3409, 1962.

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ГЕЛЕЙ ПОЛИГЕКСАДЕЦИЛАКРИЛАТА В *n*-АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

*P. B. Таильрозе, Ю. К. Овчинников, Л. А. Штейнберг,
В. П. Шибаев, Н. А. Платэ*

Изучение поведения «гребнеобразных» полимеров в растворителях, близких по химической природе к боковым ответвлениям полимера, установило наличие интенсивного структурообразования, приводящего к образованию термообратимых гелей. На основании изучения таких систем было высказано предположение об аналогии в структуре гелей полипропиленакрилата (ПА-16) в *n*-алифатических спиртах ($C_7H_{15}OH—C_{12}H_{25}OH$) и углеводородах ($C_{10}H_{22}—C_{16}H_{34}$) и лиотропных жидкких кристаллов [1].

В настоящей работе рассмотрены особенности структуры и свойств гелей ПА-16 в *n*-алифатических спиртах в широком интервале температур и концентраций.

Экспериментальная часть

Синтез. Мономер получали алкоголизом метилакрилата цетиловым спиртом и очищали аналогично описанному в работе [2]. Атактический полипропиленакрилат, получали фотополимеризацией цетилакрилата в хлороформе в присутствии перекиси бензоила при комнатной температуре. Гели готовили нагреванием смеси полимера и растворителя в запаянных ампулах до 100° в течение 12–15 час. с последующим медленным охлаждением растворов до комнатной температуры.

Физико-химические методы исследования. Дифференциальнопротермический анализ образцов гелей проводили на дериватографе (Венгрия) и на высокочувствительном приборе типа пирометра Курнакова, сконструированном в лаборатории химической модификации полимеров кафедры высокомолекулярных соединений МГУ. За температуру плавления принимали температуру, соответствующую минимуму пика плавления.

Рентгенографические исследования проводили с помощью камеры РКСО-2 с плоской кассетой при комнатной температуре; расстояние образец — пленка составляло 46,5 мм. Для получения рентгенограмм использовали фильтрованное никелевое CuK_{α} -излучение. Для съемки рентгенограмм при температурах, отличных от комнатной, использовали термостатированную рентгеновскую камеру для съемки жидких кристаллов с расстоянием образец — пленка, равным 42,95 мм.