

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Авт. свид. 180796, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 8, 79; Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Ю. Страняи, Докл. АН СССР, 180, 1105, 1968.
2. А. В. Токарев, Л. В. Чикурина, Г. И. Кудрявцев, А. И. Смирнова, Г. Д. Литовченко, Химич. волокна, 1970, № 5, 20.
3. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert, J. Macromolec. Sci., A7, 45, 67, 1973.
4. В. И. Кленин, О. В. Кленина, Н. К. Колнибоготчук, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 32, 39, 45, 52; С. Б. Щеголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., А13, 2809, 1971.
5. J. J. Burke, J. Macromolec. Sci., A7, 187, 1973.
6. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. А. Колчанов, Б. И. Шварцбурд, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А16, 2351, 1974.
7. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин, Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем, Изд-во Саратовского ун-та, 1976.
8. В. И. Кленин, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, Высокомолек. соед., А16, 1665, 1974; J. Polymer Sci., C 44, 93, 1974.
9. Пат. Англии 1283065, 1969; Пат. Франции 2010753, 1970; Пат. США 3671542, 1972; В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, А. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.

УДК 541.64:547.556.3

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*n*-АМИНОФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Г. С. Кикотъ, М. Г. Чайсер, М. И. Черкашин

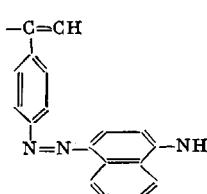
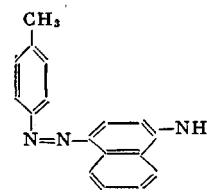
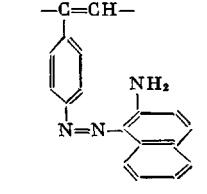
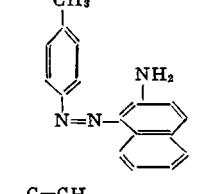
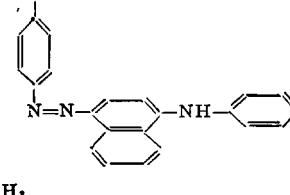
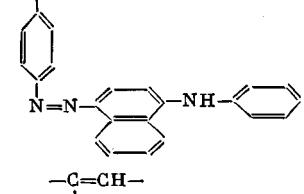
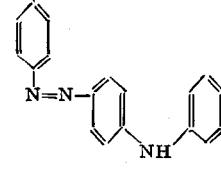
При исследовании поли-*n*-нитрофенилацетилена [1] изучена возможность его восстановления до поли-*n*-аминофенилацетилена (ПАФА) с последующим диазотированием и азосочетанием.

ПАФА, полученный восстановлением поли-*n*-нитрофенилацетилена металлическим оловом в конц. HCl, представляет собой аморфный темно-коричневый порошок, хорошо растворимый в ДМФ, частично в ацетоне и метаноле. Гидрохлорид ПАФА хорошо растворим в воде.

Диазотированием ПАФА в водной среде и сочетанием полидиазосоединения с различными азосоставляющими бензольного (резорцин, *m*- и *n*-аминофенол, 2,6-диметилфенол, *n*-оксибензойная кислота, N-метил- и N,N-диэтиланилин, дифениламин, 4,4'-азоференол) и нафтилового ряда (β -нафтол, 1,3-диоксинафтиалин, 2-азобензол-1-нафтиалин, 1-нафтол-4 и -5-сульфокислота, 2-нафтол-6-сульфокислота, 1-амино-8-нафтол-4-сульфокислота, α - и β -нафтиламин, N-фенил- α -нафтиламин, нафтионовая кислота, 1-нафтиламин-8-сульфокислота, 1- и 2-нафтиламина-3,6-дисульфокислота, 2-нафтиламина-6,8-дисульфокислота, 2-нафтиламина-5-сульфокислота и монокалиевая соль 2-нафтиламина-4,8-дисульфокислоты) получен ряд полимерных азосоединений. Они являются аморфными (по данным рентгеноструктурного анализа) порошками красно-бурового или фиолетового цвета, плохо растворимы в воде и спиртах, значительно лучше в ДМФ и ДМСО, с плохой пленкообразующей способностью. На воздухе и в вакууме ($\sim 10^{-4}$ torr) полидиазосоединения не теряют в весе до 250–300° (при скорости подъема температуры 3 град/мин) и характеризуются, в зависимости от природы азосоставляющей, величиной электропроводности $\sigma_{293^\circ \text{ K}} = 10^{-8} - 10^{-15} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (для большинства $\sigma_{293^\circ \text{ K}} = 10^{-6} - 10^{-10} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Электронные спектры поглощения в видимой области полимерных и модельных азокрасителей (получены сочетанием *n*-толидиазонийхлорида с соответствующими азосоставляющими) в растворах этанола, ДМСО и ДМФ в нейтральной, щелочной и кислой средах аналогичны. Вней-

Положение длинноволнового максимума (в нм) в электронных спектрах поглощения азокрасителей

Звено полимера или модельное соединение	Этанол			ДМСО		
	HCl	нейтр.	KOH	HCl	нейтр.	KOH
	550	470	470	530	480	580
	546	440	440	542	450	570
	480	482	450	470	470	544
	450	446	450	-	-	534
	600	480	500	580	480	620
	Не растворим		450	466	-	590
	Не растворим		440	436	586	

Продолжение таблицы

Звено полимера или модельное соединение	Этанол			ДМСО		
	HCl	нейтр.	кон	HCl	нейтр.	кон
		Не растворим		420	-	570
	526 548	410 444	410 440	416 550	420 -	420 -

тальных растворах всех указанных растворителей для большинства соединений с оксигруппой в *ортого*-положении к азогруппе максимум длинноволновой полосы поглощения расположен в области 440–500 нм. У соединений с оксигруппой в *пара*-положении к азогруппе наблюдается типсохромный сдвиг максимума до 365–375 нм. При наличии двух азогрупп положение длинноволнового максимума в нейтральной среде сильно зависит от природы азосоставляющей. Например, в спектрах продуктов сочетания диазониевой соли ПАФА с 2-азобензол-1-нафтолом и 4,4'-азофенолом максимум расположен соответственно при 490 и 355 нм (в этаноле) или при 590 и 360 нм (в ДМФ). Полимерные азокрасители с аминогруппами в бензольном и нафталиновом кольце поглощают между 450 и 480 нм. Азопроизводные нафталинового ряда, в которых наряду с окси- или аминогруппами присутствуют также сульфокислотные группы, поглощают в интервале 500–600 нм.

При добавлении конц. H_2SO_4 к растворам всех азосоединений, полученных сочетанием с оксипроизводными бензольного и нафталинового ряда, не отмечено изменений спектров по сравнению со спектрами нейтральных растворов. Напротив, азосоединения, полученные сочетанием с аминопроизводными, протонируются, и для них наблюдается сильный батохромный сдвиг полос поглощения на 75–100 нм.

В щелочных спиртовых растворах азосоединений с амино- и *ортого*-окси-группами спектры поглощения практически не изменяются по сравнению со спектрами нейтральных растворов. Однако в спектрах азокрасителей с оксигруппой в *пара*-положении к азогруппе при переходе к щелочным растворам наблюдается батохромный сдвиг на 50–100 нм, связанный с ионизацией оксигруппы.

Нами обнаружено необычное поведение азосоединений, содержащих первичные и вторичные аминогруппы в *ортого*- и *пара*-положении к азогруппе. В спектрах растворов таких полимерных и модельных азокрасителей в ДМСО и ДМФ в присутствии щелочи наблюдается сильное (до 140 нм) батохромное смещение максимума длинноволновой полосы поглощения по сравнению со спектрами соответствующих растворов в нейтральной среде (таблица). Подобного явления не отмечается в спиртовых растворах тех же азосоединений в присутствии щелочи, а также в тех случаях, когда в молекулах наряду с аминогруппой в том же бензольном ядре присутствует окси- или сульфогруппа.

Отмеченное смещение полос поглощения, по нашему мнению, связано со способностью щелочи «отрывать» протон от аминогруппы, расположенной

ной в *орт- и пара*-положении к азогруппе, с образованием стабилизированного резонансом аниона. ДМСО и ДМФ, являющиеся диполярными апротонными растворителями, как известно, способны сольватировать большие, легко поляризующиеся анионы [2]. В пользу высказанного предположения об ионизации аминогруппы свидетельствует тот факт, что в спектрах азокрасителей, полученных сочетанием диазотированного ПАФА и модельных соединений с диэтиланилином, не наблюдается заметных изменений при добавлении щелочи к растворам этих веществ в ДМСО и ДМФ по сравнению со спектрами тех же растворов в отсутствие щелочи.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Кикоть, Л. А. Рожко, М. Г. Чайсер, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 960.
2. Х. Райхард, Растворители в органической химии, «Химия», 1973.

УДК 541.64:539.3:537.212

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ЭЛЕКТРОЛИТА

А. Б. Власов, Е. М. Головчанский

Установлено, что при электрическом старении полимеров в определенных условиях основную роль играют частичные разряды [1]. Влияние электролитических контактов на старение нейтральных полимеров в электрическом поле в настоящее время практически не изучено. Данная работа посвящена изучению особенностей воздействия различных неорганических ионов на разрушение пленки ПЭ в переменном электрическом поле.

Объектом исследования служила полученная методом экструзии пленка из полиэтилена низкой плотности (индекс расплава 0,3) толщиной 75 мкм. Изучено влияние различных неорганических ионов на время до пробоя полимерной пленки при напряжении 1500 в с частотой 50 гц. Время до пробоя определяли как среднее логарифмическое значение по результатам 25 образцов.

В качестве электролитического контакта были выбраны водные растворы неорганических солей марки х. ч.

Полученные экспериментальные данные показывают, что наличие неорганических ионов в электролитическом контакте приводит к значительному уменьшению долговечности полимерной пленки (табл. 1). При малых концентрациях ионов в электролите двухзарядные ионы в большинстве случаев уменьшают время до пробоя пленки ПЭ больше, чем однозарядные. Среди двухзарядных ионов наибольшее влияние на уменьшение времени до пробоя оказывают ионы переходных металлов, особенно ионы никеля. Группа катионов щелочноземельных элементов в целом уменьшает время до пробоя меньше, чем группа ионов переходных элементов.

Таким образом, впервые установлено, что тип иона, находящегося в электролитическом контакте, существенно влияет на время до пробоя пленки ПЭ.

Исследование влияния действия различных анионов (хлор, иод, бром) показало, что роль анионного состава электролита менее выражена, поскольку долговечность пленки ПЭ существенно не изменяется при замене одного аниона на другой.