

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1967

УДК 541.64:678.675:678.01:54

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНОГРУППАМИ *

*М. Н. Богданов, А. Ю. Лещинер, Л. А. Пляшкевич,
А. Б. Распина*

Введение ароматических аминогрупп в макромолекулы поли- ϵ -капропамида представляет интерес в связи с легкостью их превращения в реакционноспособные диазониевые группы, что позволяет осуществлять химические реакции на полимерах в мягких условиях.

В предыдущих работах мы сообщали о синтезе полиамидов с концевыми ароматическими аминогруппами [1, 2] и цветных волокон на их основе [3–5]. Содержание ароматических аминогрупп в таких полимерах не превышает 0,5–0,7 мол. %, так как оно определяется минимумом молекулярного веса полимера, пригодного для переработки.

В этой работе синтезированы пленко- и волокнообразующие полиамиды, содержащие большее количество ароматических аминогрупп, за счет сополимеризации с ϵ -капролактамом (КЛ) полиамидобразующих реагентов, содержащих эти группы и участвующих в образовании внутренних участков цепей. В качестве таких реагентов были опробованы гексаметилендиаммониевые соли аминотерефталевой (АТГ) и 5-аминоизофталевой (5-АИГ) кислот.

При сополимеризации КЛ с солями АТГ и 5-АИГ можно было ожидать образования трехмерных полимеров, так как аминодикарбоновые кислоты являются трифункциональными соединениями в реакции полиамидобразования. Однако в данном случае были получены различные результаты (рис. 1, а).

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в трикремоле:

а — от содержания соли в исходной смеси с КЛ для сopolимеров, дополнительно нагреваемых при 240° в течение 4 час.: 1 — АТГ; 2 — 5-АИГ (пунктир — нерастворимый полимер); б — от температуры дополнительного нагревания в течение 4 час. форполимеров, полученных из смеси КЛ и 5,0 вес. % 5-АИГ с добавкой 0,5; 1 и 2 мол. % ФД

Добавка соли АТГ к КЛ резко понижает вязкость получаемых сopolимеров, и неструктурные растворимые полимеры получаются при любом соотношении компонентов. Аминотерефталевая кислота ведет себя как монофункциональное соединение и служит регулятором молекулярного веса поли- ϵ -капропамида. Это подтверждается не только падением

* 5-е сообщение из серии «Синтез и химическая модификация полиамидов с реакционноспособными группами».

вязкости с увеличением добавки АТГ, но также тем, что почти весь гексаметилендиамин, содержащийся в исходной соли, отгоняется во время поликонденсации. Аномальное поведение аминотерефталевой кислоты может быть объяснено взаимным орто-расположением карбоксильной и аминогруппы, в результате чего подавляется реакционная способность карбоксильной группы, и молекула кислоты присоединяется к макромолекулам только за счет одной карбоксильной группы, обрывая растущие цепи.

В отличие от соли АТГ соль 5-АИГ ведет себя как трифункциональное соединение, и при достаточно больших добавках этого мономера к КЛ образуются структурированные сополиамиды. Однако благодаря тому, что реакционная способность ароматической аминогруппы в реакции амидобразования меньше, чем алифатической аминогруппы, при небольших содержаниях соли 5-АИГ в смеси удается получать высокомолекулярные растворимые и плавкие сополиамиды, содержащие свободные ароматические аминогруппы.

Плавкие сополимеры КЛ и соли 5-АИГ нетермостабильны и при нагревании в течение достаточно длительного времени выше температуры плавления переходят в структурированную форму. Причиной нетермостабильности является конкурентная реакция концевых карбоксильных групп с ароматическими аминогруппами, которая развивается по мере роста молекулярного веса и уменьшения концентрации концевых алифатических аминогрупп в полимере. Аналогичные явления наблюдались при сополимеризации КЛ с трифункциональными полиамидобразующими реагентами, содержащими алифатические иминогруппы [7, 8].

С целью повышения термостабильности сополимеров КЛ и соли 5-АИГ были применены регуляторы молекулярного веса, блокирующие концевые карбоксильные группы и тем самым подавляющие нежелательную реакцию ацилирования аминогрупп.

В качестве таких веществ были использованы *m*-фенилендиамин (ФД) или его хлоргидрат в смеси с избытком соли (ХФД). Такой выбор обусловлен тем, что использование этих регуляторов позволяет вводить концевые ароматические аминогруппы, что увеличивает концентрацию реакционноспособных групп в полимере [1, 2]. Добавки ФД или ХФД к исходной смеси мономеров позволяют получать растворимые и плавкие полимеры в таких условиях поликонденсации, когда в отсутствие названных веществ получаются трехмерные полимеры. Чем выше содержание регулятора в исходной смеси, тем меньше молекулярный вес и выше термостабильность полимеров, полученных в одинаковых условиях (рис. 1, б, 2, а и б). Большое влияние на вязкость полимеров оказывают условия проведения второй стадии поликонденсации. Чем выше температура (рис. 1, б и 2, а) и большее время дополнительного нагревания форполимера (рис. 2, б), тем больше вязкость раствора полимера.

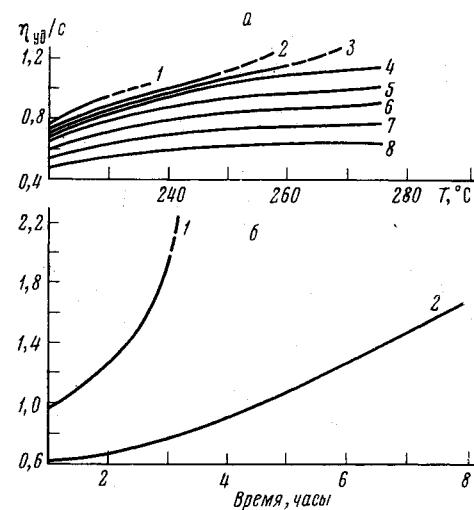


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов полимеров в 98%-ной H_2SO_4 :
а — от температуры дополнительного нагревания в течение 4 час. форполимеров, полученных из смеси КЛ и 5,0 вес. % 5-АИГ с добавкой ХФД (мол. %): 1 — 0,20; 2 — 0,25; 3 — 0,30; 4 — 0,35; 5 — 0,40; 6 — 0,50; 7 — 0,75; 8 — 1,0 (пунктир — нерастворимый полимер);
б — от продолжительности дополнительного нагревания при 275° форполимеров, полученных из смеси КЛ и 5,0 вес. % 5-АИГ с добавкой ХФД (мол. %): 1 — 0,20; 2 — 0,50 (пунктир — нерастворимый полимер)

Применение ароматического диамина в качестве регулятора молекулярного веса позволяет получать высокомолекулярные неструктурированные полиамиды при добавках соли 5-АИГ до 20–30 вес. %. Полимеры, полученные с добавкой до 10 вес. % 5-АИГ, пригодны для прядения фильтарного волокна с удовлетворительными физико-механическими свойствами из расплава. Полимеры с большим содержанием соли 5-АИГ формовать в изделия из расплава не удается, однако они пригодны для получе-

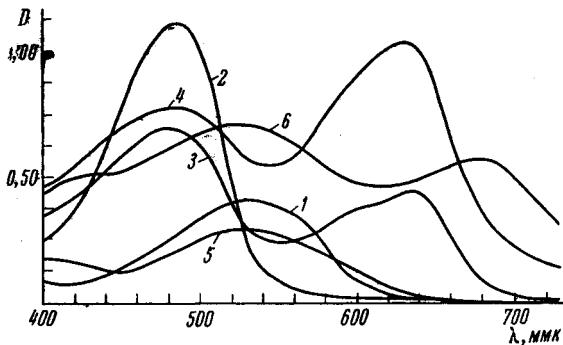
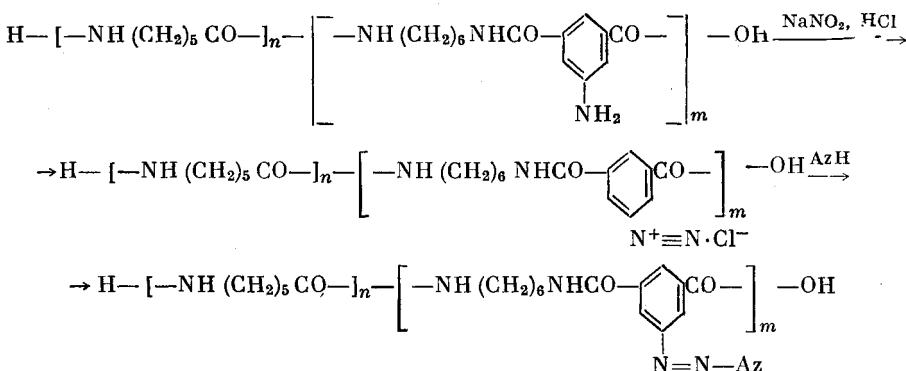


Рис. 3. Спектры поглощения растворов цветных полимеров в 98%-ной H_2SO_4 концентрацией 0,5 г/л в кювете 5,13 мм, полученных из сополимера с 5,0 вес. % соли 5-АИГ посредством диазотирования и сочетания с:

1 — β -нафтолом, 2 — *m*-фенилендиамином, 3 — *m*-фенилендиамином (дважды), 4 — *m*-фенилендиамином (трижды), 5 — α -нафтиламином, 6 — α -нафтиламином (дважды)

ния прочных пленок из растворов полимеров, например, в муравьиной кислоте.

Наличие ароматических аминогрупп в полимере, полученном из смеси КЛ и соли 5-АИГ, можно легко обнаружить диазотированием и сочетанием с азосоставляющей. При этом полимер приобретает глубокую окраску, цвет которой зависит от выбора азосоставляющей (AzH)



Если азосоставляющая содержит аминогруппы (например, α -нафтиламин, *m*-фенилендиамин), диазотирование и сочетание могут быть повторены, что приводит к углублению окраски. Спектры поглощения растворов окрашенных полимеров приведены на рис. 3. При введении сопряженных азосвязей посредством повторных азосочетаний максимум светопоглощения смещается в сторону более длинных волн.

Степень превращения исходных ароматических аминогрупп в диазо- и азогруппы зависит от условий диазотирования и азосочетания. Как было показано в предыдущей работе [5] на примере волокна с концевыми ароматическими аминогруппами, решающее значение имеют условия диазо-

тирования. При диазотировании порошкообразного полимера в разбавленных растворах азотистой кислоты выход диазогрупп, оцениваемый колориметрически, проходит через максимум (рис. 4), что объясняется реакцией разложения диазогрупп, которая протекает в тем большей степени, чем выше концентрация диазогрупп в волокне [5]. Реакция разложения диазогрупп затухает во времени (рис. 5). Выход диазогрупп с увеличением концентрации раствора азотистой кислоты возрастает до опре-

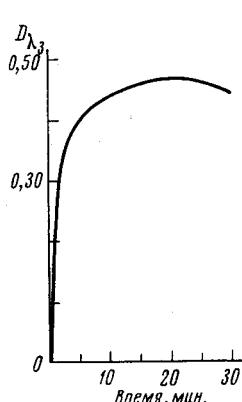


Рис. 4

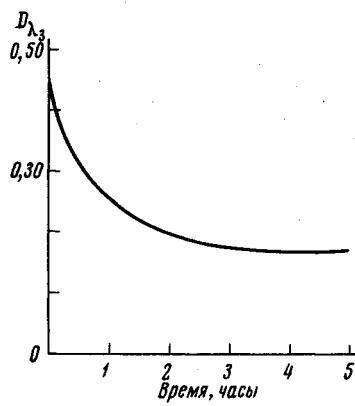


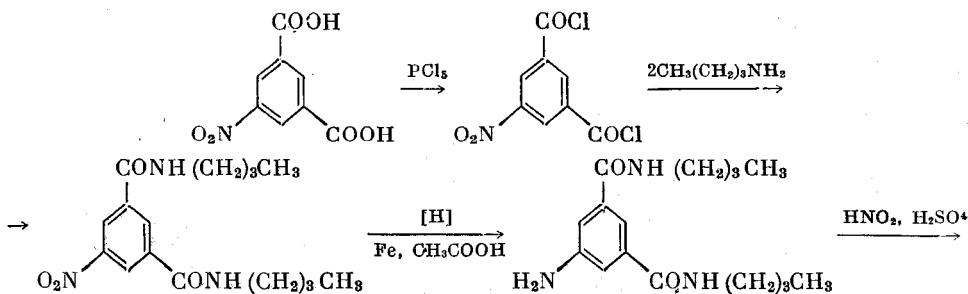
Рис. 5

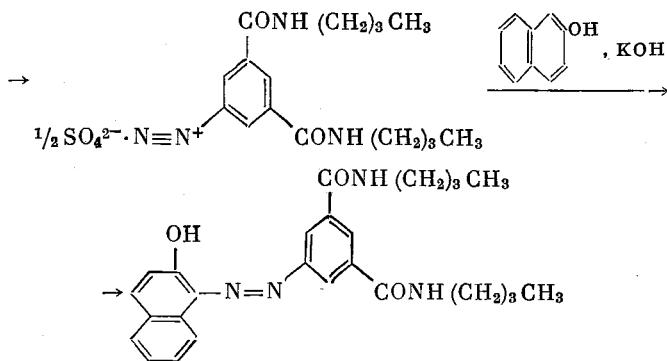
Рис. 4. Влияние продолжительности диазотирования на светопоглощение растворов цветных полимеров. Условия диазотирования: 0,1 н. раствор NaNO_2 , 10°

Рис. 5. Влияние продолжительности выдерживания в воде диазотированного полимера на светопоглощение растворов цветных полимеров. Условия диазотирования: 0,1 н. раствор NaNO_2 , 10 мин., 10°

деленного значения и далее не изменяется (рис. 6). Диазотирование имеет место в очень разбавленных растворах, и выход диазогрупп приближается к максимальному значению при концентрациях азотистой кислоты меньше децимолярной. Зависимости выхода азогрупп от условий азосочетания диазоволокон на примере β -нафтола имеют точно такой же характер, как и в случае волокон с концевыми ароматическими аминогруппами [5], и поэтому кривые не приводятся.

Для определения содержания в полимере исходных ароматических аминогрупп, превращенных в азогруппы, был использован колориметрический метод, аналогичный предложенному нами ранее [1]. Полимер диазотировали, сочетали с β -нафтолом, раствор полимера колориметрировали и сравнивали с калибровочной кривой для модельного красителя. В качестве модельного красителя использовали N,N' -ди-*n*-бутилдиамид 1-(2-окси-синафтилазо)-5-изофталевой кислоты, который синтезировали из 5-нитроизофталевой кислоты по следующей схеме:





Спектры поглощения растворов окрашенного полимера и модельного красителя имеют максимум поглощения при одной длине волны (рис. 7).

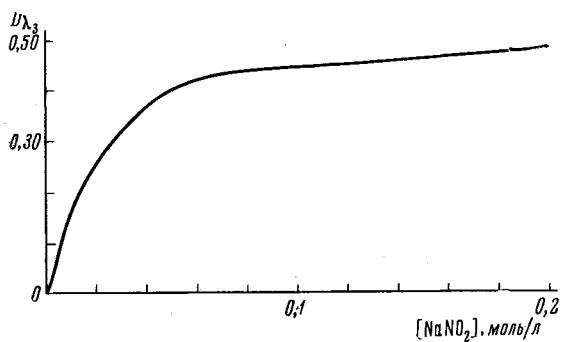


Рис. 6. Влияние концентрации раствора NaNO_2 на светопоглощение растворов цветных полимеров.
Условия diaзотирования: 10 мин., 10°

Поэтому калибровочная кривая для растворов красителя (рис. 8) может быть применена для расчета количества азоогрупп в волокне.

Таблица 1

Определение содержания ароматических NH₂-групп в полимерах, полученных из смеси КЛ и 5-АИГ

Содержание 5-АИГ в исходной смеси с КЛ, вес. %	Содержание в полимере ароматических групп $[NH_2] \cdot 10^6$, г-экв/г		Светопоглощение раствора окрашенного полимера в 98%-ной H_2SO_4 , концентрация 0,5 г/д	$[NH_2]_H/[NH_2]_T$, %	Вид полимера, способ проведения реакции
	на основании состава смеси	по калибровочной кривой			
5,0	167,5	167,0	0,475	99,8	Порошок, в гетерогенных условиях
5,0	167,5	135,0	0,385	80,6	Невытянутое волокно, в гетерогенных условиях
5,0	167,5	101,0	0,315	60,2	Волокно, вытянутое в 2,6 раза в гетерогенных условиях
5,0	167,5	97,0	0,275	58,3	Волокно, вытянутое в 5,1 раза в гетерогенных условиях
5,0 10,0	167,5 335,0	118,0 332,0	0,337 0,950	70,5 99,2	В растворе Порошок переосажденного полимера, в гетерогенных условиях
10,0	335,0	274,0	0,780	82,0	В растворе

Предложенный метод определения содержания ароматических аминогрупп в полиамиде достоверен лишь в том случае, если диазотирование и азосочетание протекают количественно. В связи с этим было исследовано влияние основного лимитирующего фактора — физического состояния полимера — на выход азогрупп. В качестве диазотирующих агентов были использованы разбавленные растворы нитрита натрия и серной кислоты, а при диазотировании полиамида в растворе в концентрированной серной кислоте использовали твердый нитрит, образующий в серной кислоте нитрозилсерную кислоту, применяемую для диазотирования плохо растворимых и малореакционноспособных аминов [9].

Как видно из табл. 1, метод применим при использовании порошка переосажденного полимера в гетерогенных условиях. В случае волокна выход азогрупп значительно меньше количественного. С увеличением степени вытяжки волокна выход уменьшается, что связано с ухудшением условий диффузии реагентов внутрь полимера. Неудовлетворительный результат использования раствора полимера, по-видимому, связан с отсутствием оптимальных условий реакций диазотирования и азосочетания.

Описанный способ определения ароматических аминогрупп не пригоден для полимеров, полученных из смесей, содержащих больше 10,0 вес.% 5-АИГ. При диазотировании таких полимеров и последующем превращении диазопроизводных (при азосочетании или реакциях с выделением азота) получаются нерастворимые и непригодные для колориметрирования вещества. Структурирование, имеющее место в данном случае, вероятно, связано с межцепочечными реакциями радикалов, образующихся при разложении диазониевых групп.

Реакция диазотирования и сочетания реакционноспособных полиамидов может быть использована для введения в исходный полимер других функциональных групп. Для этой цели необходимо использовать азосоставляющие, содержащие эти группы. Так, при сочетании диазотированного полимера с Ап-кислотой образуется модифицированный полимер, содержащий сульфонатные группы и обладающий катионообменными свойствами:

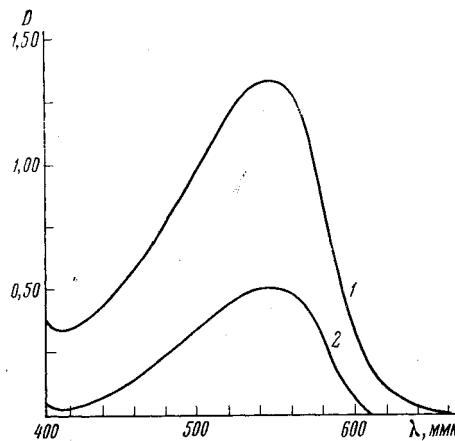
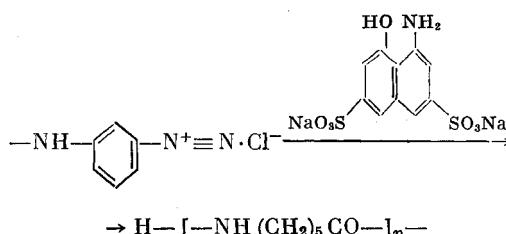
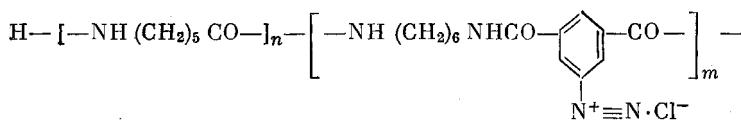
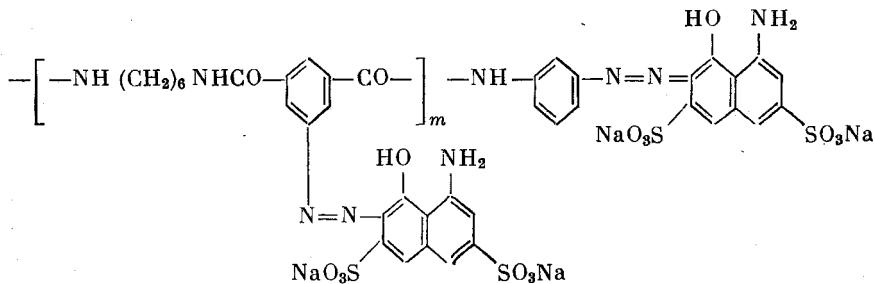


Рис. 7. Спектры поглощения растворов в 98-%ной H_2SO_4 модельного красителя (2) с концентрацией 0,014 г/л и цветного полимера (1) с концентрацией 1 г/л; толщина кюветы 10,06 мм



Кроме реакций азосочетания диазотированные полимеры могут вступать в реакции, протекающие с выделением азота. Таким образом, ароматические аминогруппы в исходном полимере могут быть заменены на дру-

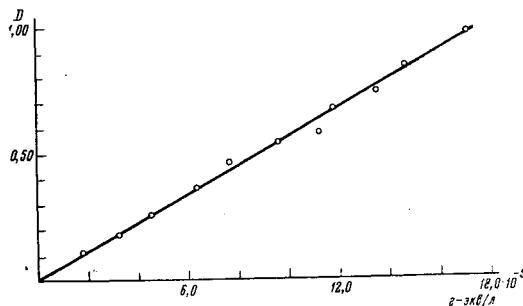
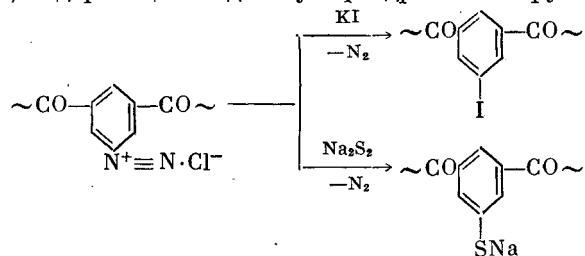


Рис. 8. Калибровочная кривая для модельного красителя. Растворы в 98%-ной H_2SO_4

гие атомы и функциональные группы, как это было показано на производных целлюлозы [10]. В данной работе при помощи этих реакций получены полиамиды, содержащие йод и сульфидильные группы:



Эти реакции протекают также в гетерогенных условиях при действии растворов реагентов на диазотированный полимер. Наличие новых заместителей в полимере подтверждено элементарным анализом.

Экспериментальная часть

Мономеры для синтеза сополимеров. Были использованы: КЛ (ч.д.а.), т. пл. 68,0–68,5°; хлоргидрат *m*-фенилендиамина (ч.д.а.), нейтрализационный эквивалент — найдено: 73,00; 72,50; вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$: 72,25. Соли замещенных бензодикарбоновых кислот с гексаметилендиамином получали при смешивании метанольных растворов диаминов с водными суспензиями кислот при нагревании до растворения и охлаждении. Соли перекристаллизовывали из смеси метанола с водой. Свойства полученных солей представлены в табл. 2.

Сополимеры получали в две стадии. Исходную смесь, состоящую из КЛ, соли и воды, взятой в количестве, необходимом для получения однородного расплава при 90°, нагревали вначале в запаянной ампуле и затем в токе азота. Условия форполиконденсации были одинаковы во всех опытах (260°, длительность 4 часа). Условия нагревания форполимера варьировали. Полученные полимеры экстрагировали водой и высушивали в вакууме над P_2O_5 при 100° в течение 12 час. Свойства полученных сополимеров представлены в табл. 3. Температуры плавления определяли на микронарревательном столике.

Исследование влияний условий диазотирования на выход азогруппы проводили на полимере, полученному при добавке к КЛ 5,0 вес.% 5-АИГ (1,98 мол.%) и переосаждением по известной методике [11]. 0,1 г полимера диазотировали в 20 мл раствора NaNO_2 определенной концентрации, содержащем двойное количество H_2SO_4 . Диазотирование проводили при перемешивании в стаканчике, по-

Таблица 2

Свойства солей аминобензолдикарбоновых кислот с гексаметилендиамином

Соль	Т. пл., °C	Элементарный состав, %					
		найдено			вычислено		
		C	H	N	C	H	N
АТГ	243,0—243,5	56,03 56,01	7,76 7,78	14,35 14,10	56,54	7,79	14,13
5-АИГ	243,0—244,0	56,15 56,08	7,65 7,60	14,52 14,41	56,54	7,79	14,13

мещенном в термостат, в течение определенного времени. Полимер отфильтровали, промыли 10 мл воды при 5°, смешали с 20 мл 10%-ного раствора β -нафтола, содержащего 5% KOH и выдержали 60 мин. при 20°. Оранжево-красный порошок промывали 5%-ным раствором KOH, 2 н. раствором HCl, водой, ацетоном, метанолом и высушивали в вакууме. Светопоглощение растворов полимера в 98%-ной H_2SO_4 концентрацией 0,5 г/л определяли на приборе ФЭК-М при $\lambda = 530 \text{ мкм}$; толщина кюветы 5,06 мм.

Таблица 3

Свойства сополимеров КЛ и гексаметилендиаммониевых солей аминобензолдикарбоновых кислот, полученных из форполимеров (240°, 4 часа)

Содержание соли в исходной смеси мономеров	Характер продукта	Способность к волокно- и пленкообразованию	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле, $\eta_{уд}$	Т. пл. $\pm 2^{\circ}\text{C}$, °C	
наименование	количество, %				
5-АИГ	1,0	Белый прочный	Прочные волокна и пленки	0,74	214,0
АТГ	1,0	То же	То же	0,55	214,0
5-АИГ	2,0	"	"	0,72	214,0
АТГ	2,0	"	"	0,49	213,0
5-АИГ	5,0	"	"	0,79	213,0
АТГ	4,0	"	Непрочные пленки	0,35	208,0
5-АИГ	10,0	Слабо окрашенный, прочный	Прочные волокна и пленки	0,81	205,0
АТГ	10,0	Окрашенный, хрупкий	Отсутствует	0,19	194,0
5-АИГ	21,0	Окрашенный, прочный	Прочные пленки	0,67	190,0
5-АИГ	25,0	Окрашенный, стекловидный	Отсутствует	—*	350,0
АТГ	100,0	Темно-окрашенный, стекловидный	То же	0,12	40,0—58,0

* Полимер не растворяется в трикрезоле и конц. H_2SO_4 .

Синтез модельного красителя. а. Хлорангидрид 5-нитроизофталевой кислоты синтезировали по известной методике [6].

б. $\text{N,N}'$ -Ди-*n*-бутилдиамид 5-нитроизофталевой кислоты. К перемешиваемому раствору 16,40 г перегнанного *n*-бутиламина в 100 мл воды прилили по каплям раствор 12,40 г хлорангидрида 5-нитроизофталевой кислоты в 80 мл абсолютного бензола. После прибавления раствора хлорангидрида реакционную смесь перемешивали еще 15 мин. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли кипящей водой, высушивали и перекристаллизовали из смеси 70 мл ацетона и 33 мл воды. Получили 14,70 г вещества с т. пл. 145,0—146,0°. Выход от теоретич. 92,0%. Найдено, %: N 13,42; 13,33. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3$. Вычислено, %: N 13,10.

в. $\text{N,N}'$ -Ди-*n*-бутилдиамид 5-аминоизофталевой кислоты. В колбу поместили 50 мл воды, 5 мл 40%-ной CH_3COOH и 5,0 г чугунных стружек. Смесь прокипятили в тече-

ние 5 мин., смешали с раствором 3,85 г N,N'-ди-*n*-бутилдиамида 5-нитроизофталевой кислоты в 60 мл этанола и нагревали при кипении 40 мин. К реакционной смеси добавили 5%-ную соляную кислоту в количестве, необходимом для растворения чугуна и продуктов реакции. Раствор отфильтровали и смешали с 5%-ным раствором KOH до слабощелочной реакции. Выпавший зеленоватый осадок отфильтровали, промыли водой и экстрагировали 100 мл горячего этанола. Экстракт охладили, выпавшее вещество отфильтровали и фильтрат упарили до объема 30 мл, получив при этом вторую порцию вещества. Продукт перекристаллизовали из 40 мл этанола. Получили 2,45 г вещества с т. пл. 177,0—178,0°, выход 70,5% от теоретич. Найдено, %: N 14,89; 14,74. C₁₈H₂₅O₃N₃. Вычислено, %: N 14,40.

г. N,N'-Ди-*n*-бутилдиамид 1-(2-оксиафтилазо)-5-изофталевой кислоты. К 1,01 г N,N'-ди-*n*-бутилдиамида 5-аминоизофталевой кислоты добавили 4,5 мл 2 н. раствора HCl и 3,5 мл 1 н. раствора NaNO₂ при охлаждении льдом до 5°. Смесь перемешивали 10 мин. и быстро прилили к суспензии 0,50 г β-нафтоля в 7 мл воды, к которой предварительно добавили 0,5 мл 30%-ного раствора KOH и 0,875 г Na₂CO₃. Выпавший оранжево-красный осадок отфильтровали, перекристаллизовали из смеси 70 мл этанола и 100 мл воды и высушивали. Получили 1,23 г красного вещества с т. пл. 196—197,0°, выход 82% от теоретич. Найдено, %: N 12,91; 12,79. C₂₆H₃₀O₃N₄. Вычислено, %: N 12,57.

Спектры поглощения растворов красителя и окрашенных полимеров снимали на приборе СФ-40.

Получение цветных полимеров для оценки влияния физического состояния полимера на выход азогрупп. а. В гетерогенных условиях. 0,1 г полимера в виде порошка, пленки или волокна диазотировали в 20 мл 0,1 н. раствора NaNO₂, содержащего двойное количество H₂SO₄, в течение 20 мин. при 10°. Полимер промывали, сочетали с β-нафтоловом и обрабатывали, как описано выше.

б. В растворе. 1,0 г сополимера, полученного при добавке к КЛ 10,0 вес. % 5-АИГ, растворили в 5 мл 98%-ной H₂SO₄. 0,024 г NaNO₂ растворили в 1 мл 98%-ной H₂SO₄ при 70° и охладили ледяной водой. Растворы полимера и нитрита смешали и прибавили 5,0 г льда. 0,0483 г β-нафтоля растворили в 1 мл 5%-ного раствора NaOH и β-нафтоль высаживали 20%-ным раствором H₂SO₄. Раствор диазотированного полимера и суспензию β-нафтоля смешали. Полученный раствор оставили на 20 час., затем разбавили 98%-ной H₂SO₄ до 100 мл и полимер высадили прибавлением этого раствора к 1 л воды. Выделившийся полимер отфильтровали, промыли водой, ацетоном и высушивали в вакууме над P₂O₅. Светопоглощение (D) раствора полимера в 98%-ной H₂SO₄ концентрацией 0,5 г/л в кювете толщиной 5,06 мм при λ = 530 мкм составляло 0,780.

Получение цветных полимеров при сочетании с *m*-фенилендиамином и *α*-нафтиламином. Полимер диазотировали в гетерогенных условиях как описано выше и сочетали в 0,2 M растворе *m*-фенилендиамина в смеси вода : этанол 1 : 1 в течение 20 мин. Окрашенный полимер экстрагировали кипящим этанолом и высушивали в вакууме над P₂O₅. При повторном диазотировании и сочетании условия проведения реакции такие же. При сочетании с *α*-нафтиламином последний применяли в виде 0,25 M раствора в этаноле, сочетание вели в течение 30 мин. Полимер обрабатывали так же, как и в случае *m*-фенилендиамина.

Введение сульфонатных, сульфогидрильных групп и йода в полiamиды проводили на сополимере, полученном из смеси, содержащей 20 вес. % 5-АИГ и 0,5 мол. % ХФД, при нагревании форполимера при 240° в течение 4 час. Удельная вязкость раствора сополимера в трикрезоле была равна 0,84. Теоретическое содержание ароматических аминогрупп, в сополимере составляет 9,2 мол. %.

Реакция с АШ-кислотой. 0,2 г переосажденного полимера диазотировали в гетерогенных условиях как описано выше и сочетали с динатриевой солью 1,8-аминонафтоль-3,6-дисульфокислоты (0,25 M раствор) в течение 3 час. Вещество промывали водой, горячим 5%-ным раствором Na₂CO₃, горячей водой, ацетоном и высушивали. Найдено, %: S 1,38; 1,20; Na₂SO₄ 3,84; 3,93. Вычислено при 100%-ном превращении, %: S 1,74; Na₂SO₄ 7,74. Для превращения в бариевую соль 0,1 г полимера после сочетания суспендировали в 10 мл 5%-ного раствора BaCl₂ и смесь нагревали 1 час при кипении, полимер промывали горячей водой, ацетоном и высушивали в вакууме над P₂O₅. Найдено, %: S 0,80; 1,02; BaSO₄ 7,56; 7,52. Вычислено при 100%-ном превращении, %: S 1,65; BaSO₄ 12,05.

Реакция с дисульфидом натрия. 12,0 г Na₂S·9H₂O растворили в 50 мл воды, нагрели до 80° и прибавили малыми порциями 1,6 г серы. Раствор нагревали до полного растворения серы, разбавили 50 мл воды, охладили, смешали с 2,0 г диазотированного полимера и выдерживали при комнатной температуре 1 час. Полимер отфильтровали, промыли водой, ацетоном и высушивали. Найдено, %: S 1,53; 1,63. Вычислено при 100%-ном превращении, %: S 2,18.

Реакция с KI. 1,0 г диазотированного полимера поместили в 50 мл 20%-ного водного раствора KI и выдерживали 20 час. Полимер отфильтровали, отмыли водой, ацетоном и высушивали. Найдено, %: I 4,48; 4,51. Вычислено при 100%-ном превращении, %: I 8,12.

Выводы

- Изучено влияние добавок гексаметилендиаммониевых солей аминотерефталевой и 5-аминоизофталевой кислот к ϵ -капролактаму на свойства получаемых сополимеров.
- Применение добавок гексаметилендиаммониевой соли 5-аминоизофталевой кислоты позволяет получать неструктурные реакционноспособные пленко- и волокнообразующие сополимеры.
- Блокирование концевых карбоксильных групп этих сополимеров при помощи ароматических диаминов повышает их термостабильность.
- Изучено влияние условий diazотирования, азосочетания и физического состояния полимера на степень превращения ароматических аминогрупп.
- Разработан колориметрический способ количественного определения ароматических амино- и азогрупп в сополимерах.
- Получены производные сополимеров, содержащие азо-, сульфонатные, сульфгидрильные группы и атомы йода.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
3 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Высокомолек. соед., 8, 903, 1966.
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Высокомолек. соед., 8, 1423, 1966.
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Авт. свид. СССР 164244, 1964; Бюлл. изобретений, 1964, № 15.
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Авт. свид. СССР 172955; Бюлл. изобретений, 1965, № 14.
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Химич. волокна, 1967, № 3, 8.
- K. F. Jennings, J. Chem. Soc., 1957, 1172.
- М. Н. Богданов, И. А. Спириня, И. В. Жмаева, В. Д. Калмыкова, Высокомолек. соед., 5, 1805, 1963.
- М. Н. Богданов, Ф. М. Мандросова, Высокомолек. соед., 6, 1795, 1964.
- Л. Н. Николенко, Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям, изд-во «Высшая школа», 1961, стр. 180.
- М. О. Липшевская, А. Д. Вирник, З. А. Роговина, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, 34.
- В. А. Мягков, А. Б. Пакшвер, Ж. прикл. химии 29, 1703, 1956.

SYNTHESIS AND POLYMERANALOG REACTIONS OF POLYAMIDES WITH AROMATIC AMINOGROUPS

M. N. Bogdanov, A. U. Leshchiner, L. A. Plyashkevich, A. B. Raskina

Summary

The effect of additives of hexamethylenediammonium salts of aminoterephthalic and 5-aminoisophthalic acids to ϵ -caprolactame on the copolymers behaviour has been studied. At addition of hexamethylenediammonium salt of 5-aminoisophthalic acid unstructured reactive film and fiberforming polyamides have been obtained. The effect of diazotization and azocombination conditions and physical state of the polymer on degree of conversion of aromatic aminogroups has been studied. The derivatives with azo-, sulphonate-, sulphhydride groups and iodine have been prepared. The quantitative method of determination of azogroups in the polymers has been developed.