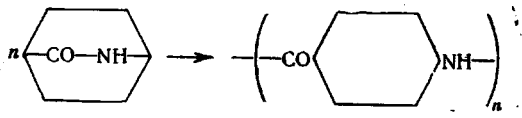
УДК 66.095.26:678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМА ГЕКСАГИДРО-*n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. С. Тужикова

Имеющиеся в литературе данные [1, 2] о полимеризации лактама гексагидро-*n*-аминобензойной кислоты свидетельствует о том, что в присутствии щелочных катализаторов возможно превращение этого вещества в соответствующий полиамид, происходящее с раскрытием цикла по схеме



В результате полимеризации указанного бициклического лактама получен гидроароматический полиамид с температурой плавления выше 400°, однако выход полимера и его молекулярный вес оказались невысокими.

Проведенные нами исследования полимеризации бициклического лактама позволили определить оптимальные условия получения высокомолекулярного волокнообразующего полициклогексанамида, пригодного для практического использования.

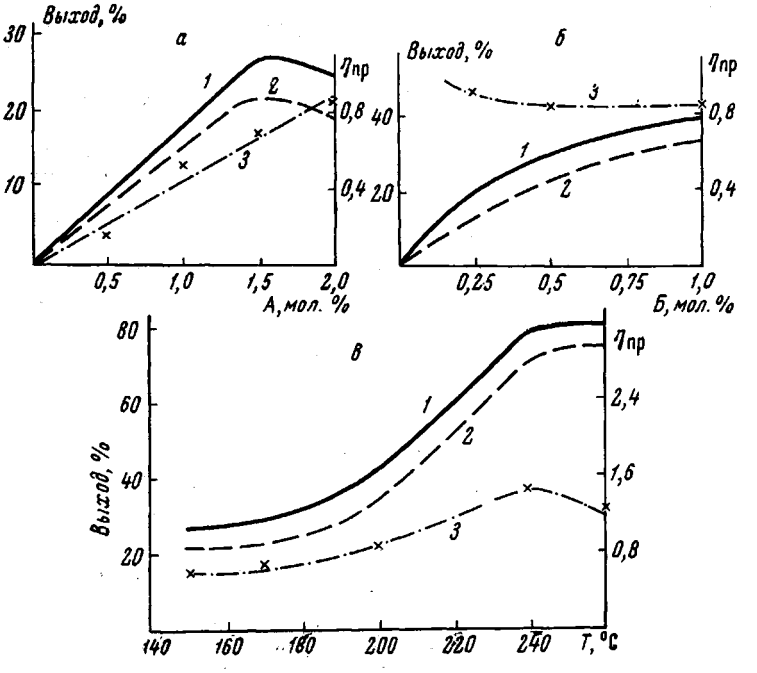
Бициклический лактам получали гидрированием *n*-аминобензойной кислоты и последующей дегидратацией гексагидро-*n*-аминобензойной кислоты согласно [3]. Лактам очищали перекристаллизацией из смеси гексана, этилацетата (соотношение 10 : 15) и бензина с т. кип. 95—105°. Получен лактам с т. пл. 194—195° (по литературным данным т. пл. 191—192° [4] и 195—196° [1]). Лактам хранили над фосфорным ангидридом. В качестве катализаторов полимеризации бициклического лактама были использованы наиболее активные катализаторы полимеризации лактамов — металлический калий в сочетании с сокатализатором N-ацетил-ε-капролактамом. Полимеризацию проводили в токе сухого аргона в стеклянных ампулах с отводом, помещаемых в металлический блок-термостат, где поддерживали заданную температуру с точностью ±1°. По окончании реакции калия с расплавленным лактамом в полимеризуемую смесь вводили пипеткой N-ацетил-ε-капролактам и тщательно перемешивали током аргона. Через 1—2 мин. после добавления сокатализатора расплавленная смесь затвердевает в белую массу спрессованного порошка и полимеризация продолжается далее в твердой фазе.

Выход полимера определяли экстракцией измельченных продуктов полимеризации кипящим бензолом, который хорошо растворяет мономерный лактам, и водой, которая наряду с мономером извлекает низкомолекулярные продукты полимеризации. Приведенные вязкости ($\eta_{пр}$) растворов полимера в концентрированной серной кислоте рассчитывали из значений удельных вязкостей 0,5%-ных растворов.

На рисунках *а* и *б* приведены зависимости равновесных выходов полициклогексанамида от количества щелочного катализатора — металлического калия и сокатализатора N-ацетил-ε-капролактама. Как видно из рисунков, при уменьшении количества калия ниже 1,5 мол.% понижаются как выходы полимеров, так и значения вязкостей их растворов, а при увеличении этого количества выше 1,5 мол.% уменьшаются выходы полимера. Уменьшение количества сокатализатора также неэффективно, так как оно не приводит к существенному увеличению молекулярного веса полиамида и обусловливает падение его выходов. Лишь при повышении температуры полимеризации бициклического лактама резко увеличиваются как выходы, так и молекулярные веса полициклогексанамида (см. рисунок *в*). При этом оптимальной температурой является, по-видимому, 240°, так как при этой температуре получены максимальные значения степеней превращения лактама в полимер и вязкостей растворов этого полимера. В результате полимеризации бициклического лактама при 240° в присутствии 2 мол.% калия и 0,75 мол.% ацетилкапролактама получен полициклогексанамид с выходом около 80% и приведенной вязкостью 1,8. Из раствора этого поли-

амида в концентрированной серной кислоте сформованы прочные волокна, вытягивающиеся при нагревании до 300°.

Полученная нами температурная зависимость равновесных выходов полиамида находится в противоречии с хорошо известными фактами, сви-



Зависимость равновесных выходов и $\eta_{пр}$ полициклогексанамида:

а — от количества калия (*А*), температура полимеризации 200°, количество N-ацетил-ε-капролактама — 0,5 мол.%; *б* — от количества N-ацетил-ε-капролактама (*Б*), температура полимеризации 200°, количество калия 2 мол.%; *в* — от температуры (количество калия 2 мол.%, сокатализатора 1 мол.%).

1 — Выход из бензола; *2* — выход из воды; *3* — $\eta_{пр}$

детельствующими об увеличении равновесного содержания лактамов при повышении температуры полимеризации вследствие экзотермичности этого процесса для напряженных циклов. Лактам гексагидро-*п*-аминобензойной кислоты, по-видимому, обладает напряжением вследствие взаимодействия атомов водорода внутри его циклов [5]. Возможно, в исследуемом нами случае ввиду протекания процесса в твердой фазе процесс является псевдоравновесным. При повышении температуры растет подвижность цепей, и создаются условия для большей завершенности процесса. При еще большем повышении температуры влияние этого фактора уравновешивается влиянием обратимой реакции деполимеризации, что и наблюдается при повышении температуры до 260°.

Выводы

Получены высокомолекулярные волокнообразующие полиамиды на основе лактама гексагидро-*п*-аминобензойной кислоты.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию 22 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6412, 1958.
2. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев и др., Высокомолек. соед., А9, 915, 1967.
3. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 7, 1092, 1965.
4. G. Wendt, Chem. Ber., 75, 425, 1942.
5. H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1209, 1960.