

2. Величина индукционного периода определяется содержанием ВК и O_2 в смеси и скоростью гидролиза ВК. С увеличением рН среды уменьшается $E_{ин}$.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
6 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hayashi, S. mets, J. Polymer Sci, 31, 237, 481, 1958.
2. Л. Е. Клубикова, В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Авт. свид. 188664; Бюлл. изобретений, 1966, № 22.
3. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Высокомолек. соед., А9, 1889, 1967.
4. И. М. Кольтгоф, Р. Белчар, С. А. Стенгер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ, т. 3, Госхимиздат, 1961.

УДК 541.64:678.675:678.01:54

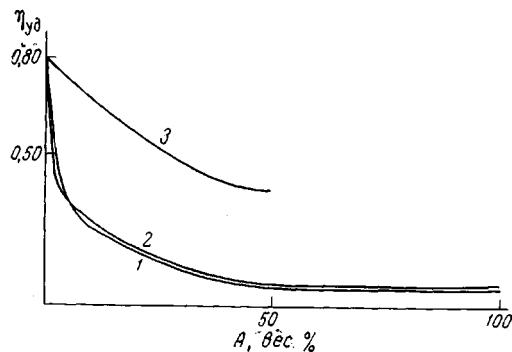
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ОКСИГРУППАМИ

*M. H. Богданов, A. Y. Лещинер, L. A. Пляшкевич,
A. B. Раскина*

Возможность химической модификации полiamидов может быть расширена за счет введения реакционноспособных групп. Так, ранее мы сообщали о синтезе полiamидов с ароматическими аминогруппами [1, 2] и их превращениях [3].

В настоящей работе исследовалась возможность введения в полiamиды ароматических оксигрупп путем добавок к ϵ -капролактуму (КЛ) гексаметилендиаммониевых солей оксибензолдикарбоновых кислот. В качестве последних были использованы соли окситетрафталевой кислоты (ОТГ), 4-оксизофталевой кислоты (4-ОИГ) и 5-оксизофталевой кислоты (5-ОИГ).

Добавки названных солей к КЛ по-разному влияют на свойства получаемых сополимеров. Так, при увеличении содержания солей ОТГ и 4-ОИГ в исходной смеси с КЛ молекулярный вес сополимера резко падает (см. рисунок), и растворимые и плавкие продукты получаются при любом соотношении компонентов. В отличие от этих солей при добавке соли 5-ОИГ к КЛ молекулярный вес уменьшается в гораздо меньшей степени, а при определенном содержании соли 5-ОИГ в смеси в зависимости от условий получения полимера получаются неплавкие и нерастворимые продукты. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными ранее [2] для аминобензолдикарбоновых кислот, в случае которых наличие заместителя в *ортого*-положении к одной из двух карбоксильных групп подавляет реакционную способность последней, в ре-



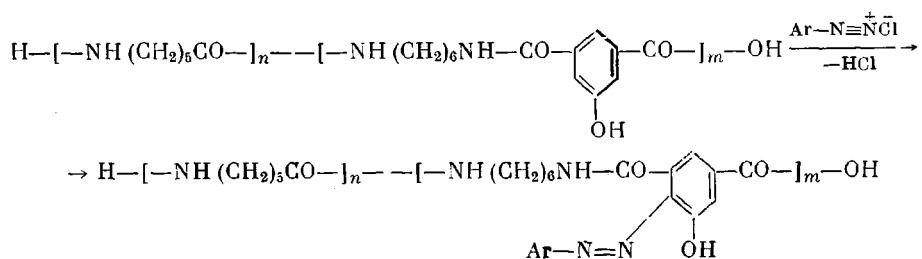
Зависимость η_{red} 0,5%-ных растворов полимеров в трикрезоле от содержания (A) солей гексаметилендиамина и оксибензолдикарбоновых кислот в смеси с КЛ:

1 — ОТГ; 2 — 4-ОИГ; 3 — 5-ОИГ

зультате чего замещенная бензолдикарбоновая кислота выступает в качестве монофункционального регулятора молекулярного веса.

Сополимеры КЛ с добавками соли 5-ОИГ до 20 вес.% образуют прочные волокна и пленки. При содержании соли 5-ОИГ в смеси в пределах 50—80 вес.% получаемые сополимеры растворимы в разбавленных водных растворах щелочей.

Присутствие в сополимерах ароматических оксигрупп расширяет возможность химической модификации полиамидов, так как такие полимеры могут служить в качестве второй компоненты при азосочетании:



Эта реакция может быть осуществлена как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях. При проведении азосочетания в гомогенной среде со щелочерастворимым сополиамидом были получены полимерные азокрасители.

Методическая часть

Изомерные оксибензолдикарбоновые кислоты получали разложением диазотированных аминобензолдикарбоновых кислот и очищали переосаждением из щелочных растворов. Соли оксибензолдикарбоновых кислот с гексаметилендиамином получали при смешивании метанольных растворов диамина с суспензией кислоты при нагревании до растворения и охлаждения. Соли перекристаллизовывали из смеси метанола с водой. Свойства полученных солей представлены в табл. 1.

Таблица

Соль	Т пл., °C	Элементарный состав, %					
		найдено			вычислено		
		C	H	N	C	H	N
ОТГ	250—251	55,98	7,29	9,02	56,37	7,38	9,41
		56,04	7,21	8,90			
4-ОИГ	209—210	56,15	7,25	8,99	56,37	7,38	9,41
		55,90	7,20	8,89			
5-ОИГ	238—239	56,07	7,31	9,28	56,37	7,38	9,41
		55,85	7,40	9,39			

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. Полученные полимеры высушивали в вакууме над P_2O_5 при 100° в течение 12 час. Свойства полученных сополимеров представлены в табл. 2.

Полимерные азокрасители получали следующим образом. 0,5 г полимера, полученного из смеси 50,0 вес. % КЛ и 50,0 вес. % соли 5-ОИГ (содержит $1,78 \cdot 10^{-3}$ г-экв ОН-групп в 1 г полимера), растворяли в 25 мл 1%-ного раствора KOH. К полученному раствору приливали диазораствор, содержащий

Таблица 2

Свойства сополимеров КЛ и гексаметилендиаммониевых солей оксипензолдикарбоновых кислот *

Соль и ее содержание в исходной смеси	Характер продукта	Растворимость в		Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле	Т. пл., ** °C
		конц. H ₂ SO ₄	5%-ном растворе KOH		
соль вес. %					
ОТГ 5,0	Желтоватый, хрупкий	+	—	0,34	180
4-ОИГ 5,0	То же	+	—	0,36	195
5 ОИГ 5,0	Белый, прочный	+	—	0,75	213
ОТГ 10,0	Желтоватый, хрупкий	+	—	0,24	175
4-ОИГ 10,0	То же	+	—	0,26	193
5-ОИГ 10,0	Белый, прочный	+	—	0,71	200
ОТГ 20,0	Желтый, хрупкий	+	—	0,19	170
4-ОИГ 20,0	То же	+	—	0,13	175
5-ОИГ 20,0	Белый, прочный	+	—	0,56	187
ОТГ 50,0	Желтый, стекловидный	+	+	0,07	100
4-ОИГ 50,0	Желтый, хрупкий	+	+	0,10	125
5-ОИГ 50,0	Желто-желтый, прочный	+	+	0,38	114
ОТГ 100,0	Коричневый, стекловидный	+	+	0,05	95
4-ОИГ 100,0	То же	+	+	0,07	65
5-ОИГ 100,0	Желтый, хрупкий	—	—	—	Не плавится

Примечание. + — растворяется; — не растворяется.

* Условия нагревания в запаянной ампуле и последующего нагревания фортолимера в токе азота одинаковы во всех опытах; 260° и 4 час.

** Температуру плавления определяли на микронастрагательном столике.

жащий $0,89 \cdot 10^{-3}$ г-экв диазосоединения. Диазотирование аминов проводили по общепринятым методикам [4]. Реакционную смесь оставляли на 18 час. при комнатной температуре. Цветной полимер осаждали добавлением полученного раствора к 25 мл 2%-ного раствора HCl, промывали осадок водой, ацетоном и высушивали. Выходы почти количественные. Цвета полученных полимеров представлены в табл. 3.

Таблица 3

Красители, полученные сочетанием диазотированных аминов с сополимером КЛ и 5-ОИГ

Амин	Цвет растворов полимеров в		
	конц. H ₂ SO ₄	крезоле	5%-ном растворе KOH
	Синий	Красновато-коричневый	Желтый
	Желтый	Красно-желтый	Желтый
	Желтый	Коричневый	Фиолетовый
	Фиолетовый	Фиолетовый	Фиолетовый

Выводы

- При сополимеризации ε -капролактама с гексаметилендиаммониевыми солями оксибензолдикарбоновых кислот получены сополиамиды с ароматическими оксигруппами.
- Полимеры с наибольшим молекулярным весом получаются при добавке соли 5-оксизофталевой кислоты.
- Введение ароматических оксигрупп в полиамиды придает им способность растворяться в разбавленных водных растворах щелочей.
- При сочетании оксисодержащих полиамидов с диазосоединениями были получены полимерные азокрасители.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
8 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

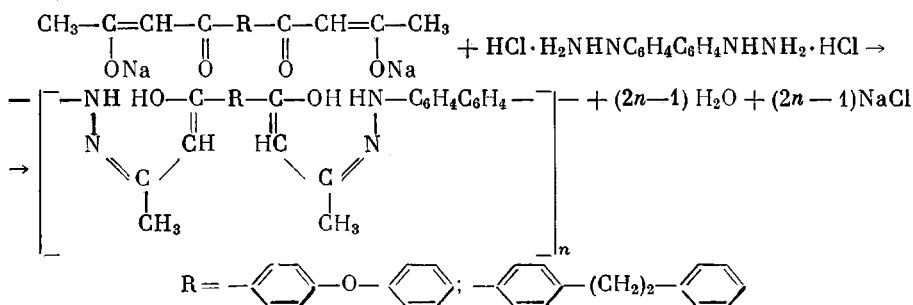
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Высокомолек. соед., 8, 803, 1966.
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, А. Б. Раскина, Высокомолек. соед., А9, 2198, 1967.
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич. Хим. волокна, 1967, № 3, 8.
- Л. Н. Николаенко, Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям, изд-во «Высшая школа», 1961.

УДК 541.64:678.6

СИНТЕЗ ПОЛИПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ Na-ЕНОЛЯТОВ бис-(β -ДИКЕТОНОВ)

*В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин,
А. П. Травникова*

Полифенилпираэзолы на основе бис-(β -дикетонов) и дигидразинов известны [1—3] и представляют большой интерес благодаря наличию у них комплекса ценных свойств: высокой термостойкости, устойчивости к действию концентрированных кислот и щелочей, механической прочности и др. Однако они неплавки и нерастворимы в органических растворителях, что затрудняет их переработку в изделия. Используя Na-еноляты линейных бис-(β -дикетонов) и хлоргидраты дигидразинов, мы получили полифенилпираэзолы двухстадийным методом. На первой стадии при проведении реакции при низкой температуре (25—40°) в течение 15—60 час. в гексаметилфосфамиде (ГМФА) получены полигидразоны (или их тautомерные формы) по реакции:



Полигидразоны представляют собой окрашенные продукты (от оранжевого до коричневого цвета), с т. размягч. 200—250°, растворимые в таких