

тельному улучшению стабильности адгезионных свойств системы при длительном воздействии воды.

3. Рассмотрен механизм повышения стабильности адгезионных свойств в системе полиэтилен — металл.

Поступила в редакцию
7 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Виноградова, А. Я. Королев, Высокомолек. соед., Б11, 126, 1969.
2. В. И. Спицын, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, И. М. Кулешов, Докл. АН СССР, 159, 865, 1964.
3. В. И. Спицын, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, И. М. Кулешов, Р. В. Артамонова, Докл. АН СССР, 177, 1138, 1967.
4. В. И. Спицын, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, И. М. Кулешов, Р. В. Артамонова, Докл. АН СССР, 178, 141, 1968.
5. H. I. Schonhorn, J. Polymer Sci., A1, 2343, 1963.

УДК 66.095.26:678.675-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТАМОВ ГЕКСАГИДРО-*n* и *m*-АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

*A. B. Волохина, A. С. Харитонова, Л. М. Рыженко,
Г. И. Кудрявцев*

Изучение полимеризации бициклического лактама гексагидро-*n*-аминообензойной кислоты (*n*-лактама) позволило определить условия получения высокомолекулярного волокнообразующего поли-4-циклогексанамида. Настоящая работа посвящена изучению условий полимеризации лактама гексагидро-*m*-аминобензойной кислоты (*m*-лактама), а также совместной полимеризации *n*- и *m*-лактамов.

Бициклические лактамы получали гидрированием *n*- или *m*-аминобензойных кислот в водном 15%-ном растворе над двуокисью рутения (2% металлического рутения от веса кислоты) при 60° и давлении водорода 100–120 ат и последующей дегидратацией гидрированных аминокислот согласно [1]. Лактамы очищали перекристаллизацией на смеси гексана и этилацетата (в соотношении 10 : 15) и бензина с т. кип. 95–105°. Температура плавления *n*-лактама 194–195°, а *m*-лактама 195–196° (по литературным данным т. пл. *n*-лактама равна 191–192° [2] и 195–196° [3], а *m*-лактама 195–197° [3]). Мономеры тщательно высушивали в вакууме над фосфорным ангидридом.

Полимеризацию и сополимеризацию лактамов проводили в условиях, описанных ранее [4]. Проведенными опытами было показано, что максимальные выходы полициклогексанамидов и максимальные значения характеристических вязкостей ($[\eta]$) достигаются при следующих оптимальных количествах катализаторов: калий металлический – 1 мол.% и N-ацетил-ε-капролактам – 0,25 мол.%. В результате гомополимеризации *m*-лактама и сополимеризации обоих лактамов в мольном соотношении 30 : 70, 50 : 50 и 70 : 30 образуются стеклообразные продукты, которые не плавятся до 400°. Выше этой температуры начинается разложение полимеров. Таким образом, как и в случае *n*-лактама, образование исследуемых полимеров протекает в твердой фазе. Степени конверсии мономеров в полимер определяли экстракцией кипящей водой. Характеристические вязкости полимеров измеряли в растворах в конц. H_2SO_4 . Термомеханические кривые снимали при нагрузке 5,5 кГ/см² на приборе [5].

На рис. 1 представлены зависимости максимальных выходов полициклогексанамидов и $[\eta]$ от мольного состава исходной смеси лактамов и от температуры опыта.

Как видно из рисунка, степени превращения *m*-лактама и смеси *m*- и *n*-лактамов в полимер мало изменяются при изменении состава смеси до состава 70 : 30 и уменьшаются с повышением температуры опыта. Ана-

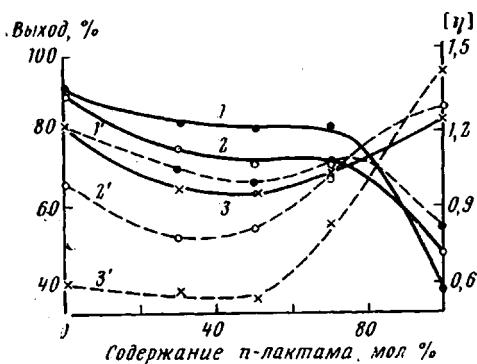


Рис. 1

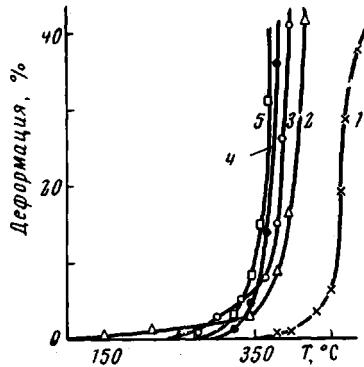


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесных выходов и $[\eta]$ полициклогексанамидов от мольного соотношения *n*- и *m*-лактамов и от температуры полимеризации

Сплошные кривые 1, 2, 3 — выходы полимеров, 1', 2' — $[\eta]$; 1, 1' — 200; 2, 2' — 220; 3, 3'' — 240°

Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров:

1 — полигексанамид; 2 — сополимер *m*- и *n*-лактамов, взятых в соотношении 30 : 70; 3 — то же в соотношении 50 : 50; 4 — полигексанамид; 5 — сополимер *m*- и *n*-лактамов, взятых в соотношении 70 : 30

логичным образом изменяются значения $[\eta]$ в зависимости от температуры процесса. Наблюдаемые температурные зависимости являются характерными для полимеризации напряженных циклов. Действительно, экзотермическому процессу равновесной полимеризации напряженных циклов должны благоприятствовать более низкие температуры процесса. Можно предположить, что в случае *m*-лактама и его смеси с *n*-лактамом, несмотря на твердофазный характер их полимеризации, подвижность цепей макромолекул их полимеров (поли-3-циклогексанамида и сополимеров *m*- и *n*-лактамов) оказывается достаточно высокой, благодаря чему создаются условия для достижения равновесного состояния.

При гомополимеризации *n*-лактама, как это было показано ранее [1], наблюдается аномальная зависимость выходов полiamидов и $[\eta]$ от температуры, которая объясняется, по-видимому, большой жесткостью цепей полигексанамида и псевдоравновесным характером реакции. Косвенным подтверждением предполагаемого объяснения являются значения температур размягчения полимеров (см. термомеханические кривые на рис. 2). Гомополимер *n*-лактама размягчается на 75—100° выше, чем гомополимер *m*-лактама и сополимеры, температуры размягчения которых близки между собой. Возможно, этим последним фактом объясняется малая зависимость конечных результатов полимеризации от состава исходной смеси мономеров до 70%-ного содержания в ней *n*-лактама.

Более низкие температуры размягчения полигексанамида по сравнению с полигексанамидом обусловлены, по-видимому, 1,3-структурой этого полимера. Возможно, у сополимеров введение 1,4-структуры нивелируется влиянием сополимерного строения, вследствие чего подвижности их цепей мало отличаются от подвижности макромолекул гомополимера *m*-лактама.

В оптимальных условиях полимеризации, т. е. в присутствии металлического калия в количестве 1 мол. % и N-ацетил- ϵ -капролактама в количестве 0,25 мол. % при 200° в течение 6 час., получены высокомолекулярные полiamиды *m*-лактама и сополимеры *m*- и *n*-лактамов. Из растворов этих полiamидов в концентрированной серной кислоте сформованы волокна, вытягивающиеся при нагревании до 260°.

Выводы

1. Выяснена зависимость равновесных выходов и $[\eta]$ полимеров от температуры и исходного соотношения мономеров при полимеризации и сополимеризации лактамов гексагидро-*m*- и *n*-аминобензойных кислот.
2. Получены высокомолекулярные волокнообразующие полиамиды на основе лактама гексагидро-*m*-аминобензойной кислоты.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 III 1969

Научно-исследовательский институт химии
Саратовского государственного университета

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 7, 1092, 1965.
2. G. Wendt, Berg., 75, 425, 1942.
3. Н. К. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6412, 1958.
4. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. С. Тужикова, Высокомолек. соед., 69, 683, 1967.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

УДК 678.01:54:678.744

МОДИФИКАЦИЯ ДЕГИДРАТИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

*А. К. Габдувалиева, Ю. К. Кириленко, Л. А. Вольф,
А. И. Мес*

Как известно, в основаниях Шиффа группа $-\text{CH}=\text{N}-$ сильно поляризована, вследствие чего азометины легко присоединяют по двойной связи как нуклеофильные, так и электрофильные реагенты. Кроме того, шиффовые основания могут вступать в реакцию диеновой конденсации в качестве диенофильной [1] или диеновой компоненты [2, 3], образуя 1, 4-аддукты производных тетрагидропиридина. В предыдущем сообщении [4] нами была описана реакция диенового синтеза частично дегидратированного поливинилспиртового волокна с бифункциональными основаниями Шиффа. При этой реакции происходит образование тетрагидропириди-

Условия синтеза и характеристика непредельных азометинов
(Температура реакции 20°)

Исходные вещества	Условия синтеза		Характеристика продуктов						Выход продукта (после очистки) %		
	мольное соотношение компонентов	способ очистки	Физическое состояние	Т. кип. (пл.), °C	элементарный состав, %						
					вычислено		найдено				
					C	H	N	C	H	N	
Аллиламин, бензальдегид	1,1 : 1	Вакуумная отгонка	Бесцветная маслянистая жидкость	94—98/10 мм (кип.)	82,76	7,58	9,65	82,8	7,38	9,04	90—95
Аллиламин, <i>n</i> -диметиламинобензальдегид	1,1 : 1	То же	Слегка желтоватая маслянистая жидкость	168—173/10 мм (кип.)	76,59	8,51	14,89	76,63	8,48	14,15	90—95
Аллиламин, бензальдегид-дисульфонкислота-2,4	1,2 : 1	Перекристаллизация в этаноле	Расплывающиеся желтоватые кристаллы	10—15 (пл.)	39,31	3,60	4,59	39,1	3,72	4,06	38,42