

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

*A. К. Габдувалиева, Ю. К. Кириленко, Л. А. Вольф,
A. 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

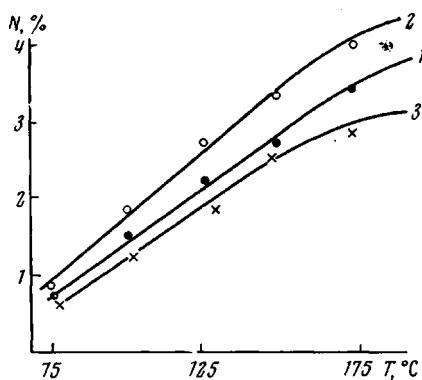


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания азота от температуры реакции
Аддукт с бензальдегидом (1); *n*-диметиламинобензальаллиламином (2); 2,4-дисульфокислота-
бензальаллиламином (3)

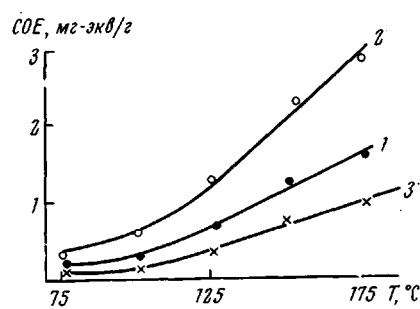


Рис. 2

Гис. 2. Зависимость статической анионообменной ёмкости (СОЕ) аддуктов от темпе-
ратуры диеновой конденсации:
Аддукт с бензальаллиламином (1); *n*-диметиламинобензальаллиламином (2); 2,4-дисульфокис-
лотабензальаллиламином (3)

нового цикла в главной цепи полимера вследствие 1, 4-присоединения к сопряженным двойным связям полиена — $\text{CH}=\text{N}$ — группы азометина. Для этой же цели могут служить азометины с аллильными группами. Нами синтезирован ряд азометинов, содержащих непредельные углерод-углеродные связи, конденсацией аллиламина с бензальдегидом и его производными. Условия синтеза и характеристика полученных продуктов приведены в таблице.

В дальнейшем с использованием синтезированных аллильных оснований Шиффа по реакции диенового синтеза были получены аддукты с частично дегидратированным поливинилспиртовым (ПВС) волокном. Дегидратацию ПВС-волокна осуществляли по методике, описанной в работе [5].

Реакции полиеновых волокон с аллильными основаниями Шиффа проводили в расплавах последних, а также в растворах в диметилформамиде и толуоле.

При использовании растворителей выход аддукта несколько уменьшается, вероятно, вследствие понижения температуры реакции.

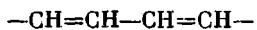
Температурная зависимость выхода аддукта при осуществлении реакции в расплаве оснований Шиффа представлена на рис. 1.

Полученные волокна обладали приемлемыми физико-механическими показателями (15 г/текс), наряду с этим, высокой хемостойкостью и анионообменной способностью. Их отличала большая скорость достижения ионообменного равновесия и стабильность обменной ёмкости при многократных циклах работы. Влияние температуры диенового синтеза на статическую обменную ёмкость полученных аддуктов показано на рис. 2.

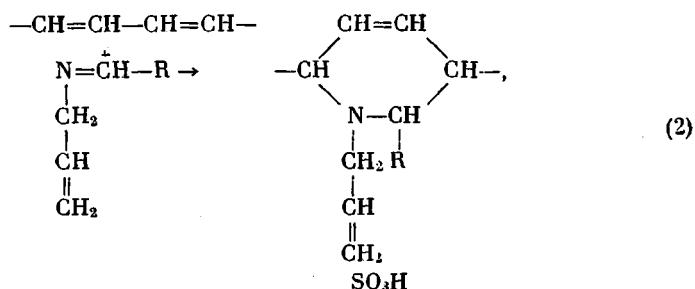
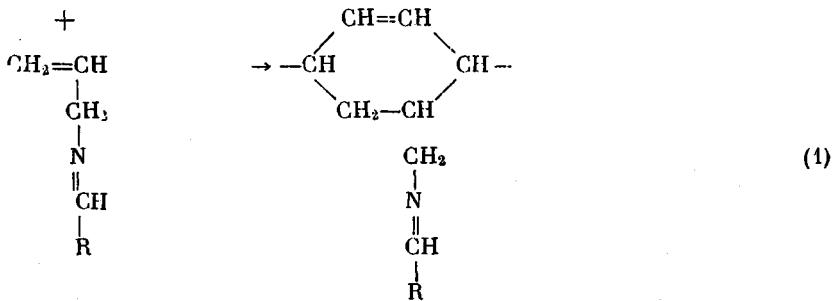
Как видно из рис. 2, наибольшей обменной ёмкостью обладают волокна, подвергнутые диеновой конденсации при наиболее высокой температуре.

Аддукты, содержащие 2, 4-дисульфокислотабензальаллиламин, имеющие наряду с иминогруппами еще и сульфокислотные, проявляют амфотерные свойства; их катионообменная ёмкость достигает 1,5 мг-экв/г. При диеновой конденсации непредельных азометинов с полисопряженными системами те и другие могут выступать в качестве как диенофильной, так и диеновой компоненты.

В том случае, когда частично дегидратированное волокно выступает как диен, протекающие реакции могут быть представлены следующими



схемами:

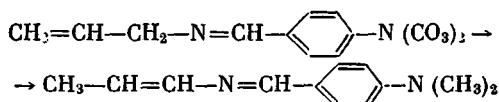


где R: ; ; 

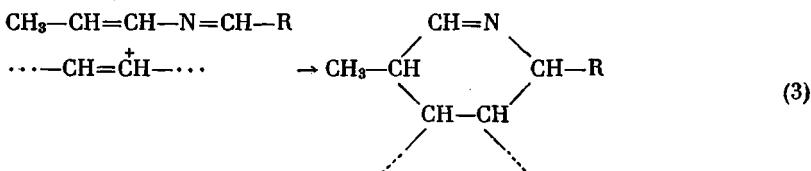
Между тем у иминов, как и у олефинов, может изменяться расположение двойных связей под влиянием катализаторов или при термических воздействиях [6].

В работе [7] проводилось исследование катализитической изомеризации N-алкилаллиламинов. У двойной углерод-углеродной связи N-алкилаллиламинов проявлялась характерная для олефиновых связей миграция по цепи, сопровождающаяся переходом в β -, а затем — в γ -положение.

В рассматриваемом нами случае можно ожидать смещения двойной углерод-углеродной связи аллильных азометинов из α -положения в глубь молекул по схеме:



В этом случае образуется открытая сопряженная система $-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-$, которая способна выступать, как отмечалось выше, в качестве диеновой компоненты. При этом реакцию с частично дегидратированным волокном можно представить следующей схемой:



Можно полагать, что присоединение происходит по схемам (2) и (3). На это указывает то обстоятельство, что, как нами было замечено, азот в аддуктах имеет более прочную связь, чем в азометиновой группе $-\text{CH}=\text{N}-$, которая, как известно, легко подвергается кислотному и щелочному гидролизу [8]. Для проверки этого предположения полученные нами аддукты подвергали гидролизу в интервале рН от 0 до 14. Содержа-

ние азота и статическая обменная емкость аддуктов после гидролиза практически оставались постоянными. Однако не исключаются механизмы присоединения шиффовых оснований к полиеновым волокнам, например, в результате раскрытия —CH=N- и —C=C-связей. Для синтезированных аддуктов были сняты кривые потенциометрического титрования и показано, что они обладают слабоосновными свойствами. Было установлено, что полученные волокна способны образовывать комплексы с металлами платиновой группы.

Выводы

1. Синтезированы основания Шиффа с непредельными углерод-углеродными связями конденсацией аллиламина с бензальдегидом и его производными и изучены некоторые свойства этих соединений.
2. Получены и исследованы аддукты диеновой конденсации аллильных оснований Шиффа с частично дегидратированным поливинилспиртовым волокном.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

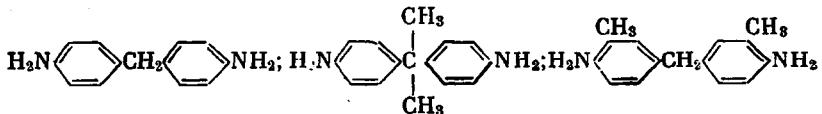
1. K. Alder, Die Methode der Diensynthese, «Neuere methoden der präparativen organischen chemie», Berlin Verlag Chemie, Bd. 1, 1943, s. 355.
2. Л. Залукаев, Уч. зап. Латв. гос. ун-та, Химич. науки, 5, 252, 1942.
3. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, 2-я межвузовская научно-техническая конференция по химии, технологии и применению производных хинолина и пиридина, Черновцы, 1962, стр. 10.
4. А. К. Селиванова, Л. А. Вольф, А. И. Мес, Ю. К. Кириленко, Высоко-молек. соед., Б10, 216, 1968.
5. Ю. К. Кириленко, Л. А. Вольф, А. И. Мес, В. В. Гирюк, Ж. прикл. химии, 38, 1638, 1965.
6. C. K. Ingold, C. W. Shoppee, J. Chem. Soc., 1929, 1199.
7. Г. Л. Кондратьева, Ю. С. Дольская, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2040.
8. Б. А. Порай-Кошиц, Э. М. Познанская, В. С. Шевченко, Л. А. Павлова, Ж. общ. химии, 17, 1774, 1947.

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

**Н. М. Козырева, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер,
Г. С. Колесников**

Ароматические полиамиды составляют весьма обширную группу термостойких полимеров. Однако увеличение термостойкости, связанное с введением ароматических ядер, как правило, сопровождается значительным уменьшением эластичности, увеличением хрупкости полимеров, ухудшением способности к пленко- и волокнообразованию. Поэтому с целью получения ароматических полиамидов, обладающих высокой термостойкостью и способных к пленко- и волокнообразованию, были синтезированы полимеры из ароматических диаминов различного строения



и хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот.