

## Выводы

1. Показано, что при разложении дициклогексилперкарбоната в уксусно-кислой среде в присутствии метилметакрилата, метакриловой кислоты, акрилонитрила и 2-метил-5-винилпиридина, образуются как оксикарбокси-, так и оксирадикалы; количественное соотношение этих двух типов радикалов зависит от активности присутствующего мономера.

2. Показано, что в присутствии мономеров оксирадикалы могут участвовать не только в реакции инициирования, но и в реакциях диспропорционирования и передачи цепи.

Владимирский научно-исследовательский институт  
синтетических смол

Поступила в редакцию  
13 III 1969

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Рazuваев, Л. М. Терман, Докл. АН СССР, 136, 628, 1961.
- Г. А. Рazuваев, Л. М. Терман, Ж. общ. химии, 30, 2387, 1960.
- Х. С. Багдасарьян, Теория radicalной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 28.
- У. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 98.
- В. А. Ландышева, В. Е. Ложкин, Г. И. Антипов, А. А. Карнишин, Высокомолек. соед., Б10, 292, 1968.

УДК 541.64:678.675

## СИНТЕЗ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В НЕКОТОРЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*В. С. Наумов, Л. Б. Соколов*

Синтез высокомолекулярных жирноароматических полиамидов из алифатических диаминов и дихлорангидридов ароматических карбоновых кислот невозможен при проведении реакции поликонденсации в растворе [1]. Так, при попытке получения полигексаметиленизофталамида был синтезирован лишь очень низкомолекулярный продукт ( $\eta_{lg} = 0,1$ ) [1]. Одной из основных причин получения полимеров с низким молекулярным весом является высокая основность алифатических диаминов, образующих нереакционноспособную в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе соль строения  $[\sim R - \overset{+}{N}H_3]Cl^-$ . Большое влияние оказывает также, по-видимому, выпадение полимеров из растворов при синтезе вследствие их плохой растворимости [1].

Известно [2, 3], что слабые кислоты, например уксусная и фтористоводородная, при взаимодействии с ароматическими аминами образуют соединения, отличные от указанных выше для хлористого водорода, а именно, молекулярные соединения. Эти соединения имеют в ряде случаев [2, 3] примерно ту же реакционную способность, что и свободные основания.

Исходя из изложенного выше, можно было предположить, что алифатические диамины образуют с фтористым водородом соединения, отличные по реакционной способности от соединений алифатических диаминов с сильной кислотой (хлористым водородом). Так как при поликонденсации с участием дифторангидридов выделяется фтористый водород, образующий с диаминами фторгидраты, то более высокая реакционная способность фторгидратов алифатических диаминов в сравнении с хлоргидратами, позволила бы получить высокомолекулярные жирноароматические полiamиды в растворе.

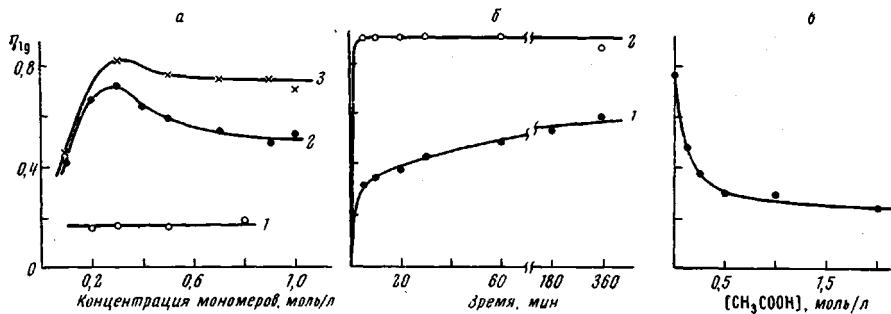
Настоящая работа посвящена выяснению возможностей получения указанного класса полiamидов из дифторангидридов, в связи с чем были изучены некоторые закономерности синтеза полигексаметиленизофталамида из гексаметилендиамина и дифторангидрида изофталевой кислоты в среде диметилацетамида и диметилсульфоксида.

Гексаметилендиамин (ГМДА), дифторангидрид изофталевой кислоты (ФАИК), дихлорангидрид изофталевой кислоты (ХАИК), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО) очищали как описано ранее [4]. Синтезы полiamида проводили

по известной методике [5]. Поликонденсацию в среде ДМСО проводили без охлаждения раствора при комнатной температуре. Все синтезы воспроизводили не менее двух раз. Измеряли вязкости 0,5%-ных растворов полимера в 98%-ной серной кислоте при  $25 \pm 0,1^\circ$ .

### Результаты опытов и их обсуждение

На рисунке, а представлена зависимость молекулярного веса (логарифмической вязкости) полигексаметиленизофталамида (ПГМИА) от концентрации исходных мономеров в среде DMAA и ДМСО при получении полимера из ФАИК (кривые 2 и 3) и для сравнения — в среде DMAA при получении полимера из ХАИК (кривая 1). Продолжительность синтезов — 6 час. Следует отметить, что высказанное выше предположение об активности фторгидратов алифатических диаминов полностью подтвердилось и



Зависимость молекулярного веса (логарифмической вязкости  $\eta_{lg}$ ) ПГМИА:  
а — от концентрации мономеров в среде: 1, 2 — DMAA; 3 — ДМСО; полимер получен:  
1 — из ХАИК; 2, 3 — из ФАИК; б — от продолжительности синтеза в среде: 1 — DMAA,  
2 — ДМСО; в — от концентрации уксусной кислоты в среде DMAA

в случае поликонденсации с участием ФАИК получен высокомолекулярный ПГМИА в растворе. Из рисунка, а видно также, что высокомолекулярный ПГМИА невозможно получить из ХАИК в исследованной области концентраций, в то время как применение ФАИК позволяет получать высокомолекулярные жирноароматические полиамиды даже в среде растворителей, энергично взаимодействующих с хлорангидридами.

Закономерности поликонденсации дифторангидридов с алифатическими диаминами существенно отличаются от закономерностей поликонденсации их с ароматическими диаминами. На рисунке, б приведены кинетические кривые увеличения молекулярного веса (логарифмической вязкости) ПГМИА в среде DMAA (кривая 1) и ДМСО (кривая 2). Концентрация исходных мономеров — 0,5 моль/л. Как следует из рисунка, б, скорость реакции полиамидирования в этом случае резко возрастает по сравнению со скоростью реакции поликонденсации ароматических диаминов с ФАИК [4].

В то время как получение полностью ароматических полиамидов из ФАИК в растворе требует проведения каталитического полиамидирования, жирноароматические полиамиды получаются при некатализитическом полиамидировании. Некатализитический процесс в этом случае протекает быстрее, чем, например, каталитический при получении поли-*m*-фениленизофталамида из ФАИК (увеличение вязкости полимера продолжается более 6 час.) [4]. Это, по-видимому, также связано с высокой реакционной способностью алифатических диаминов и позволяет отчасти объяснить высокую скорость реакции при проведении гетерофазной поликонденсации с участием фторангидридов [4].

Из рисунка, б следует также, что ГПМИА с более высоким молекулярным весом быстрее образуется в среде ДМСО, что может быть объяснено, по-видимому, свойствами растворителя и находится в полном соответствии

с литературными данными [6] о высокой скорости протекания реакций нуклеофильного замещения в среде ДМСО.

Проведение поликонденсации с добавками уксусной кислоты, которая является эффективным катализатором при синтезе ароматических полиамидов из ФАИК в растворе, приводит к понижению молекулярного веса получаемого полимера при использовании алифатических диаминов (рисунок, в, концентрация мономеров 0,3 моль/л). Вероятно, такое действие уксусной кислоты обусловлено образованием нерастворимой в ДМАА уксуснокислой соли ГМДА, что подтверждается как выпадением осадка при добавлении уксусной кислоты к раствору диамина в ДМАА, так и исследованием растворимости указанной соли в ДМАА и ДМСО.

Следует отметить, что все проведенные нами синтезы ПГМИА сопровождались выпадением полимера из раствора при синтезе, что в ряде случаев, видимо, может приводить к ограничению молекулярного веса получаемого полимера.

### Выводы

Исследована возможность синтеза жирноароматических полиамидов из дифторангидридов ароматических карбоновых кислот и алифатических диаминов в растворе. Показано, что применение дифторангидрида изофтальевой кислоты позволяет синтезировать высокомолекулярный полигексаметиленизофталамид в среде диметилацетамида и диметилсульфоксида.

Владимирский научно-исследовательский институт  
синтетических смол

Поступила в редакцию  
13 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Савинов, Диссертация, 1967.
2. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. химич. ж., 26, 621, 1960.
3. N. Charman, R. Parkes, J. Chem. Soc., 1951, 3301.
4. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова, Н. В. Новожилова, Высокомолек. соед., A11, 2141, 1969.
5. Л. Б. Соколов, В. М. Савинов. Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
6. D. Martin, A. Weise, H. I. Niclas, Angew. Chem., 79, 340, 1967.

УДК 66.095.26:678(744+746)-13

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМОМ

Махер Заки Эль Сабей, С. И. Дмитриева,  
А. И. Мес

Сополимеризация винилацетата (ВА) с N-ванилзамещенными мономерами изучена сравнительно мало. Данных о сополимеризации ВА с N-ванилкапролактамом (ВКЛ) в литературе не найдено. Сополимер ВА с ВКЛ омылением превращается в волокнообразующий сополимер винилового спирта с ВКЛ. Из последнего получаются волокна, обладающие рядом специфических свойств и могущие служить объектом дальнейших модификаций. Поэтому изучение процесса сополимеризации ВА с ВКЛ представляется интересным.

В настоящем исследовании определяли относительные активности  $r_1$  и  $r_2$  системы ВА( $M_1$ ) — ВКЛ( $M_2$ ). Применили мономеры: ВА, реактивный, очищали перед сополимеризацией от ингибитора перегонкой, т. кип. 73,0—73,5°; его активность определяли раствором Кауфмана. Применили ВА с активностью  $1,00 \pm 0,025$ . ВКЛ перегоняли в вакууме, т. кип. 94°/4 мм,