

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, 2441, 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,

n_D^{20} 1,5130. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из этанола.

Сополимеризацию проводили в массе мономеров в запаянных ампулах при 65°. Применявшиеся смеси мономеров приведены в табл. 1. Через

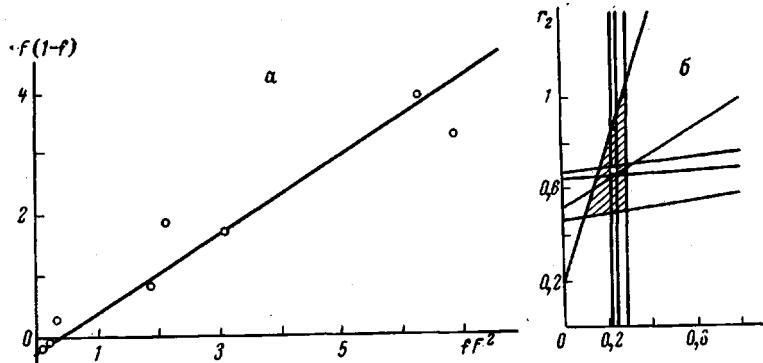


Рис. 1. Расчет относительных активностей сомономеров по методу Файнемана и Росса (а) и методом пересечения (б)

2—3 часа после начала сополимеризации слегка вязкую реакционную смесь разбавляли ацетоном или метилэтилкетоном, затем сополимеры осаждали гептаном, очищали двух-, трехкратным переосаждением и сушили в вакууме при 60°.

Состав сополимера рассчитывали по содержанию азота. Содержание азота определяли полумикроанализом по методу Кильдаля.

Для расчета относительных активностей применяли методы: Файнемана и Росса [1], $r_1 = 0,64$, $r_2 = 0,28$ (рис. 1, а); аналитический Джоши и Каптура [2], $r_1 = 0,63$, $r_2 = 0,31$; метод пересечения [3] (рис. 1, б). Поскольку аналитический метод является самым надежным, по $r_1 = 0,63$ и $r_2 = 0,31$ рассчитана теоретическая кривая составов, которая хорошо совпадает с эксперимен-

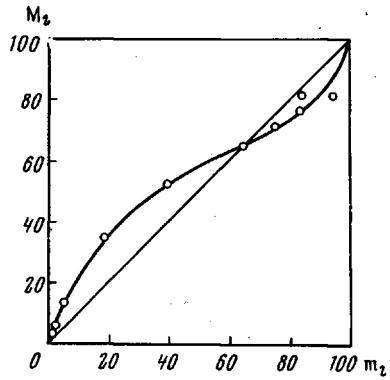


Рис. 2

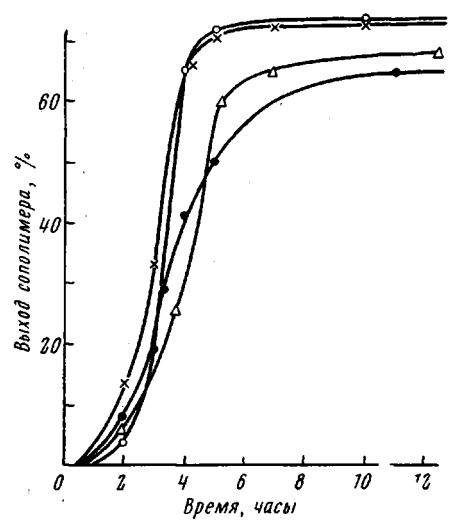


Рис. 3

Рис. 2. Кривая составов

Рис. 3. Кинетические кривые сополимеризации в метаноле:

1 — 5; 2 — 10; 3 — 15% ВКЛ в смеси мономеров; 4 — 100%-ная гомополимеризация ВКЛ

тальной (рис. 2). Принимая для ВА $Q_1 = 0,026$ и $e_1 = -0,22$ [4], рассчитали $Q_2 = 0,11$ и $e_2 = -1,5$ для ВКЛ.

Изучали влияние различных растворителей на выход сополимера и характеристическую вязкость.

Таблица 1

Экспериментальные данные для расчета относительных активностей мономеров

Мольные доли мономеров в начальной смеси		Выход сополимера, %	Содержание азота в сополимере, %	Мольные доли мономеров в сополимере	
ВКЛ	ВА			ВКЛ	ВА
3,98	96,02	5,75	2,06	13,16	86,40
8,60	91,40	4,40	2,86	19,60	80,40
18,40	81,60	2,55	4,66	35,02	64,98
38,02	61,98	10,90	6,68	52,75	47,25
44,10	55,90	10,68	7,39	62,77	37,23
65,15	34,85	8,81	7,61	65,20	34,80
74,24	25,76	10,05	8,09	71,90	28,10
82,59	17,41	3,65	8,51	76,78	23,22
83,80	16,20	13,20	8,80	81,03	16,20
95,40	4,60	5,00	8,73	81,20	18,80

Таблица 2

Влияние растворителя на сополимеризацию ВА с ВКЛ

Мольные отношения мономеров		Растворитель	Выход сополимера, %	Характеристическая вязкость, дл/г
ВА	ВКЛ			
94,0	6,0	Метилацетат	80,0	1,00
93,8	6,2	Этилацетат	22,4	0,50
93,7	6,3	Бензол	33,7	0,57
93,4	6,6	Гептан	53,0	—
93,5	6,5	Ацетон	73,0	0,20
93,5	6,5	Метанол	70,0	0,50

Условия сополимеризации: смесь мономеров 70%, растворитель 30%, ДАК 0,1% от веса мономеров, температура сополимеризации 65°, продолжительность сополимеризации 5 час.

После окончания процесса сополимер осаждали из раствора и сушили в вакууме при 60°. Применили растворители марки х.ч. или ч.д.а. Результаты представлены в табл. 2.

Характеристическую вязкость определяли в растворе в ацетоне при 20° вискозиметром Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм. Концентрация сополимера в ацетоне менялась в пределах от 0,2 до 0,8 г/100 мл.

Метилацетат и метанол являются лучшими растворителями по выходу и вязкости сополимера. Были получены кинетические кривые сополимеризации в метаноле смесей мономеров разных составов (рис. 3). Из рис. 3 видно, что с увеличением содержания ВКЛ в начальной смеси выход сополимера повышается.

Из смеси мономеров состава: 95 ВА и 5 ВКЛ (в мольных долях) при выходе 55% получается сополимер, содержащий 18% ВКЛ, с характеристической вязкостью 0,67 дл/г. При щелочном омылении получается порошкообразный волокнообразующий сополимер винилового спирта с ВКЛ; характеристическая вязкость омыленного сополимера 0,75 дл/г, что соответствует молекулярному весу поливинилового спирта 52 000; мольное содержание ВКЛ в омыленном сополимере не меняется.

Выводы

1. Изучена кинетика сополимеризации винилацетата с N-винилкапролактамом в массе мономеров, определены относительные активности сомономеров: $r_1 = 0,31$, $r_2 = 0,63$, на основе которых рассчитаны $Q_2 = 0,11$ и $e_2 = -1,5$ для N-винилкапролактама.

2. Изучено влияние различных растворителей мономеров на сополимеризацию. Выяснено, что лучшими растворителями по выходу и молекулярному весу являются метанол и метилацетат.

3. Щелочным омылением сополимера винилацетата с N-винилкапролактамом получен волокнообразующий сополимер винилового спирта с N-винилкапролактамом.

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

Поступила в редакцию
18 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Fine man, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
2. R. M. Joshi, S. Z. Kapur, J. Polymer Sci., 14, 508, 1954; 19, 582, 1956.
3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. G. Ham, Copolymerization, 1964.