

9. Л. М. Варданян, Ю. В. Коршак, М. А. Маркевич, Н. А. Нечитайло, М. П. Терпина, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б16, 24, 1974.
 10. B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, T. G. Golenko, Yu. V. Korshak, E. I. Tinyakova, Europ. Polymer J. 10, 901, 1974.
 11. E. A. Ofstead, N. Calderon, Makromolek. Chem., 154, 21, 1972.
 12. Ю. В. Коршак, Л. М. Варданян, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 208, 1138, 1973.
 13. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 202, 871, 1972.
-

УДК 541.64 : 547.1'128

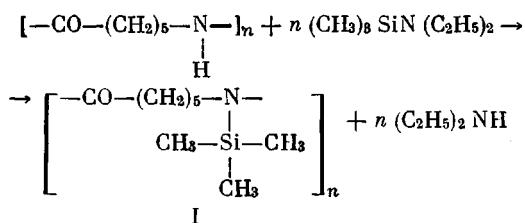
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕАМИНИРОВАНИЯ ПОЛИ- ϵ -КАПРОЛАКТАМА ДИЭТИЛАМИНОСИЛАНАМИ

*К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Д. Ш. Ахобадзе,
Л. М. Хананашвили*

В литературе имеется мало сведений о поли- ϵ -капролактаме, содержащем органосилильные группы [1, 2].

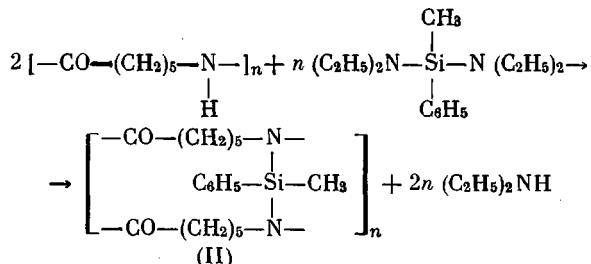
В настоящей работе исследована реакция переаминирования поли- ϵ -капролактама (ПКА) оргanoаминосиланами с целью получения модифицированного кремнийсодержащего полиамида.

Переаминирование ПКА диэтиламинотриметилсиланом проводили при 100° и соотношении аминосилан : ПКА = 1 : 1 (моль/осново-моль). Реакция протекает с выделением диэтиламина и образуется силицированный ПКА



Количество выделившегося в ходе реакции диэтиламина составило 95% (рис. 1, кривая I).

Реакция бис-(диэтиламино)метилфенилсилана с ПКА протекает с выделением диэтиламина и образованием спирального полимера



Реакцию в этом случае проводили при мольном соотношении ПКА : аминосилан = 2 : 1 (осново-моль/моль) и температуре 120°. Количество выделившегося в ходе реакции диэтиламина закономерно возрастает во времени и за 1 час достигает 80% (рис. 1, кривая 2). Полученные полимеры экстрагировали в бензоле и сушили 3 часа при 100° и остаточном давлении 1 tor. Состав и строение модифицированных ПКА было установлено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Доказательством химического взаимодействия ПКА с бис-(диэтиламино)метилфенилсиланом является появление в ИК-спектрах модифицированного ПКА полос поглощения в области 800 и 700, 940 и 860 см^{-1} , которые обусловлены колебаниями групп Si—CH₃, Si—C₂H₅ и Si—N соответственно. В спектрах имеются и полосы поглощения в области 1430

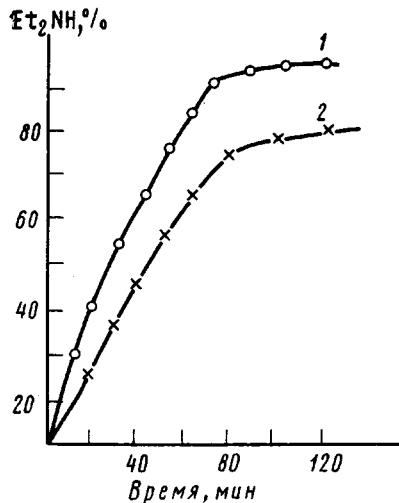


Рис. 1. Зависимость количества выделившегося диэтиламина от времени в реакции переаминирования поли- ϵ -капролактама диэтиламинотриметилсиланом (1) и бис(диэтиламино)метилфенилсиланом (2)

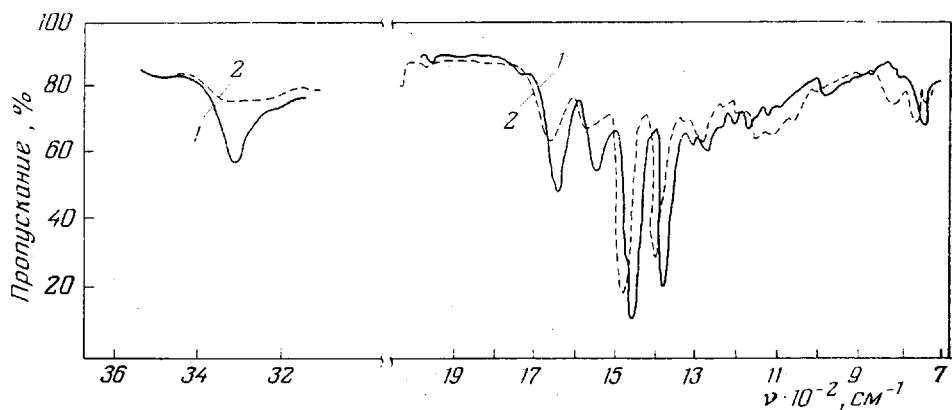


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и модифицированного бис-(диэтиламино)метилфенилсиланом поли- ϵ -капролактама (2)

и 1260 см^{-1} , однако отнести их к характерным колебаниям Si—C₂H₅ и Si—CH₃-групп не представляется возможным ввиду того, что в спектре исходного ПКА в этих областях также имеются максимумы поглощения.

Используя внутренний эталон полосы поглощения амида (1650 см^{-1}), было обнаружено изменение оптической плотности в области 3300 см^{-1} , обусловленное валентными колебаниями NH-групп. По полученным данным интенсивность полосы поглощения в области 3300 см^{-1} в спектре модифицированного ПКА резко уменьшается по сравнению с исходным полиамидом (рис. 2). Этот факт также свидетельствует о протекании реакции переаминирования ПКА органоаминосиланами.

Получение поли-(N-триметилсилил- ϵ -капролактама) переаминированием ПКА диэтиламинотриметилсиланом. В двухгорлую колбу, снабженную термометром, трубкой для продувки азота, холодильником и приемником с хлоркальциевой трубкой, поместили 9,4 г диэтиламинотриметилсилана и 7,3 г порошкообразного ПКА. Смесь нагревали до 100° в течение 2 час. и отгоняли выделяющийся в ходе реакции диэтиламин.

Реакцию заканчивали после выделения 5,4 г (92,5%) диэтиламина; реакционную смесь экстрагировали бензолом и сушили в вакууме 8 час. при 80°.

Найдено, %: C 60,92, Si 15,80, N 7,56, H 10,20. $C_6H_{18}OSiN$. Вычислено, %: C 61,10, Si 16,00, N 8,00, H 10,86.

Получение поли-(метилфенилсилил-бис- ε -капролактама) переаминированием ПКА бис-(диэтиламино)метилфенилсиланом. Реакцию проводили в приборе, описанном в предыдущем опыте. Использовали 7,2 г бис-(диэтиламино)метилфенилсилана и 6,2 г ПКА. Смесь нагревали при 100° в течение 2 час.

Найдено, %: C 68,00; Si 7,20; N 7,98; H 7,20. $C_{19}H_{28}O_2SiN_2$. Вычислено, %: C 68,47; Si 7,60; N 7,60; H 7,52.

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию
20 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Ross, R. William*, Пат. США, 334150, 1967.
2. *J. Wtengle, J. Toledo*, Пат. США, 3457233, 1969.

УДК 541.64 : 546.13'

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АКЦЕПТОРОВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

*B. C. Пудов, Р. А. Папко, О. Н. Шевердяев,
И. И. Тугов*

Ранее в работе [1] мы показали, что существует некоторая концентрация акцепторов хлористого водорода, при которой кинетический режим дегидрохлорирования ПВХ является стационарным. Здесь будет рассмотрен метод определения критической концентрации акцептора.

Из уравнения

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + K_{\text{аф}} c + w_0, \quad (1)$$

описывающего изменение концентрации HCl в полимере c , видно, что режим процесса всегда стационарен, если

$$K_{\text{аф}} = K - K_A [A] = 0 \quad (2)$$

Здесь w_0 — скорость некatalитического отщепления HCl, K — константа скорости автокаталитической реакции, K_A — константа скорости взаимодействия HCl с акцептором, D — коэффициент диффузии HCl в ПВХ, $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ — изменение концентрации HCl в полимере в результате диффузии HCl, $\frac{\partial c}{\partial t}$ — полное изменение концентрации HCl в объеме.

Таким образом, если термическую деструкцию ПВХ проводить в условиях, когда наблюдается автоускоренное отщепление HCl, то при введении в полимер акцептора в концентрации, соответствующей условию (2), выделение HCl из полимера будет происходить со скоростью w_0 , отвечающей такому режиму, когда вклад каталитической реакции незначителен. Можно, например, проводить термическую деструкцию ПВХ в закрытой системе, в ампулах. Если построить зависимость количества HCl, выделившегося за время t , от концентрации акцептора, то условие $\Delta HCl = w_0 t$ определит $[A]_{\text{кр}}$, как это следует из изложенного выше. В качестве примера на рис. 1 приведены данные о влиянии стеарата натрия на выход