

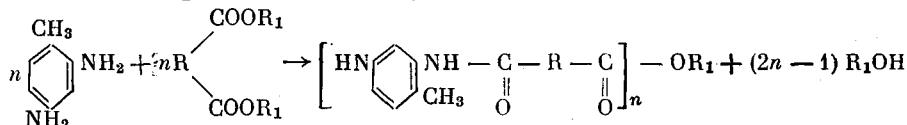
К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

О. Я. Федотова, А. С. Курочкин

Одним из методов получения полиамидов является реакция диаминов с нейтральными эфирами дикарбоновых кислот. В качестве побочного продукта выделяется спирт, который легко удаляется из сферы реакции.

В данной работе была изучена поликонденсация *m*-толуилендиамина с диметиловыми, диэтиловыми и дибутиловыми эфирами адииновой и себациновой кислот. Образующиеся в результате этой реакции поли-*m*-толуиленадипинамид и поли-*m*-толуиленсебацинамид были получены Лосевым и Федотовой [1] обычным способом конденсации диамина с адииновой и себациновой кислотами в расплаве. При сравнении температур плавления и молекулярных весов полiamидов, полученных разными методами, было установлено, что полимеры в основном идентичны. Эфиры адииновой и себациновой кислот могут быть расположены в следующий ряд по сравнительной активности в реакции полiamидирования: диметиловый > диэтиловый > дибутиловый.

Наибольшая скорость реакции и больший молекулярный вес полимера наблюдаются при реакции диамина с диметиловыми эфирами адициновой и себациновой кислот. Вследствие значительной летучести диметиловых эфиров реакцию проводили вначале с обратным, а затем с прямым ходом, при обычном давлении в течение 7 час., а затем в вакууме в течение 2 час. В результате реакции получаются полимеры, имеющие на одном конце макромолекулы сложноэфирную группу, а на другом — аминную. Реакция протекает по следующей схеме:



где $R = (CH_2)_4 -$ и $-(CH_2)_8 -$; $R_1 = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$.

При изучении влияния температуры на скорость реакции *m*-толуилендиамина с диметиловым эфиром дикарбоновой кислоты и на свойства образующихся полiamидов оказалось, что при 180° получаются сиропообразные очень низкомолекулярные полимеры с удельной вязкостью 0,5%-ных растворов 0,024, легко растворяющиеся в обычных органических растворителях, спирте, ацетоне и др. С повышением температуры до 260° молекулярный вес полимеров увеличивается и соответственно снижаются коэффициенты омыления и аминные числа. Выше 260° наступает деструкция, приводящая к снижению молекулярного веса и потемнению полимера (рис. 1, *a*, *b* и *c*). Полимеры, полученные в оптимальных условиях, светло-желтого цвета, хрупкие, с большой поверхностной твердостью, растворимые лишь в крезоле, ледяной уксусной кислоте. Растворы полимеров 0,5%-ной концентрации имеют удельную вязкость ~ 0,12. Молекулярные веса, определенные по концевым группам, лежат в пределах 2530—4200.

При изучении кинетики реакции *m*-толуилендиамина с диметиловым эфиром адипиновой и себациновой кислот при 220° установлено, что полимеры с наибольшими молекулярными весами образуются за 7 час. (рис. 2, *a*, *b* и *c*). К тому же заключению приводят величины коэффициентов омыления и аминных чисел.

Представляет интерес получение полиамидов в присутствии небольших количеств фосфорной кислоты в качестве катализатора. Ортофосфорная

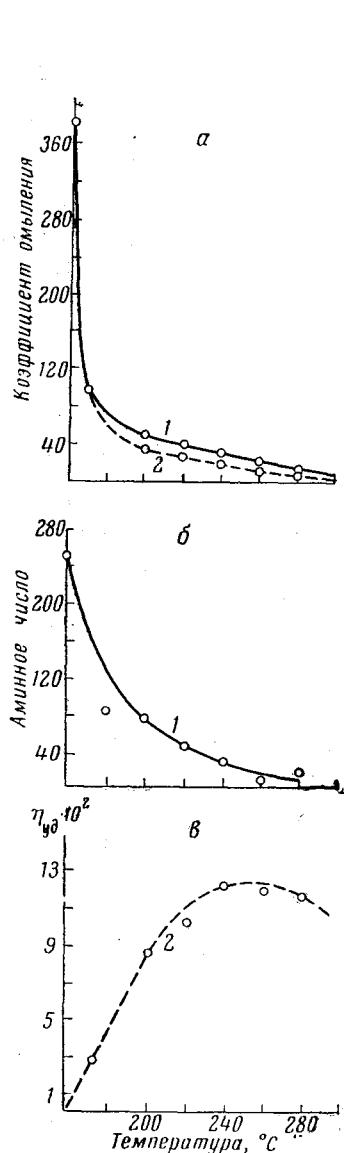


Рис. 1.

Рис. 1. Влияние температуры при реакции *m*-толуилендиамина с диметиловым эфиром себациновой кислоты: *а* — на коэффициент омыления; *б* — на аминное число полимера; *в* — на удельную вязкость полимера.
1 — полимер, полученный в результате реакции и неотмытый от исходных веществ; 2 — полимер, освобожденный от исходных веществ

Рис. 2. Влияние продолжительности реакции *m*-толуилендиамина с диметиловым эфиром адипиновой кислоты (1) и с диметиловым эфиром себациновой кислоты (2):

а — на коэффициент омыления; *б* — на аминные числа; *в* — на удельные вязкости

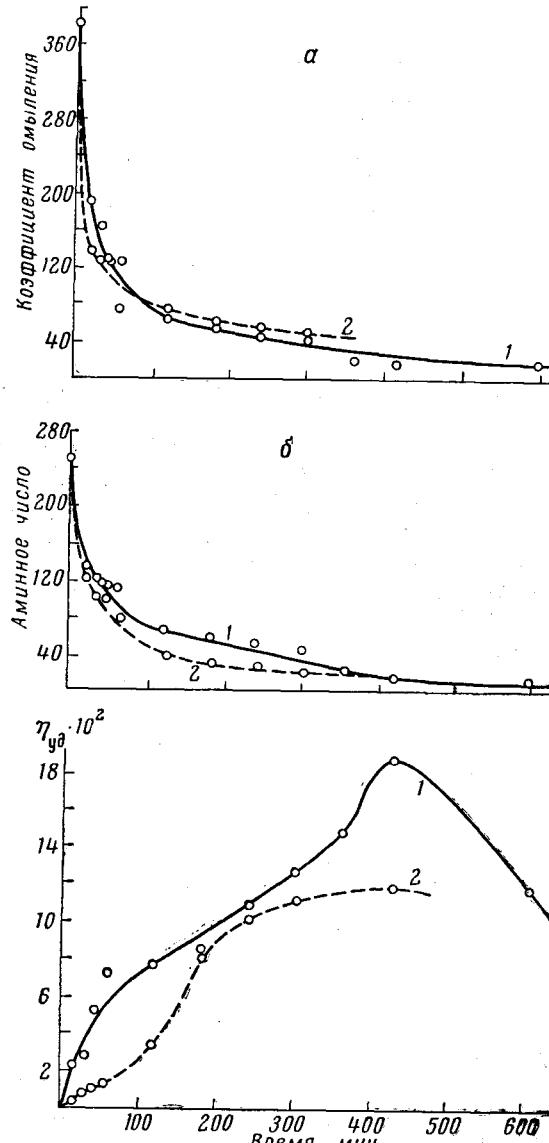


Рис. 2.

кислота ускоряет реакцию и положительно влияет на величину молекулярного веса, повышая удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле до 0,23—0,26. Полученные полимеры обладают повышенной прочностью и способностью вытягиваться в довольно эластичные цити. Подобное влияние фосфорной кислоты наблюдается также при поликонденсации ароматических диаминов со свободными дикарбоновыми кислотами. Таким образом фосфорная кислота не только не вызывает ацидоза полиамида, как это имеет место в случае органических кислот, но, наоборот, способствует увеличению молекулярного веса полимера.

Опыты, проведенные с диэтиловым и дигидриловым эфирами адициновой кислоты при 220° в течение 7 час., показали возможность получения сиропообразных полимеров, растворимых в обычных органических растворителях. Таким образом подтверждается различная реакционная способность эфиров дикарбоновых кислот, зависящая как от длины спиртового радикала, так и от количества метиленовых групп в радикале кислоты. Используя эфиры различного строения, можно получить полиамиды с разнообразными молекулярными весами, пригодные для использования в качестве связующего для лаков.

Экспериментальная часть

Технический 2,4-толуилендиамин перегоняли в вакууме, а затем перекристаллизовывали из метилового спирта; т. пл. 99°. Эфиры дикарбоновых кислот получали нагреванием 1 моля кислоты, 4 моля спирта, 25% (от общего количества) бензола и 2% ZnCl₂ (или 4—5% серной кислоты уд. веса 1,84) в колбе, снабженной ловушкой Дина и Старка и обратным холодильником, до прекращения отгона воды. Образовавшийся эфир отмывали водой, нейтрализовали содой и вновь промывали водой до нейтральной реакции. Бензол отгоняли на водяной бане, эфир высушивали безводным сульфатом натрия и перегоняли в вакууме. Константы полученных эфиров приведены в таблице.

Эфиры дикарбоновых кислот

Наименование эфира	Т. кип. °С/мм	n_D^{25}
Диметиловый эфир адициновой кислоты	100—102/3—4	1,423
Диэтиловый эфир адициновой кислоты	160/14	1,4258
Дигидриловый эфир адициновой кислоты	137—142/3—4	1,429
Диметиловый эфир себациновой кислоты	178/6—8	1,4091
Диэтиловый эфир себациновой кислоты	161—162/3	1,419
Дигидриловый эфир себациновой кислоты	179—180/3	1,439

Поликонденсацию диамина с диэфирами проводили нагреванием в сплаве Вуда смеси эквимолярных количеств в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, в токе азота или углекислоты. Для улавливания летучих отходящих газы барботировали через метиловый спирт. Нагревали в течение 2 час., после чего обратный холодильник заменяли на прямой и нагревание продолжали еще 5 час.

Реакцию проводили также в растворителях и в вакууме, но удовлетворительных результатов получено не было.

С целью выяснения кинетики реакции определяли коэффициенты омыления, аминные числа, удельную вязкость, температуру плавления как для конечных продуктов, полученных при различных температурах в различное время, так и для полимеров, освобожденных от исходных веществ путем тщательной промывки метиловым спиртом, не растворяющим полимеры и легко растворяющим мономеры. Коэффициенты омыления и аминные числа определяли обычными способами, температуры плавления —

в запаянном с двух концов капилляре; удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера — в трикрезоле с т. кип. 196—199° в вискозиметре Оствальда—Пинкевича. Молекулярные веса полимеров определяли химическим методом по концевым группам.

Выводы

1. Исследована реакция диэфиров адипиновой и себациновой кислот с 2,4-толуилендиамином в зависимости от температуры и времени, причем получены полиамиды с молекулярным весом от 500 до 4000, сиропообразные и твердые, с т. пл. 200°, растворимые как в трикрезоле и концентрированных кислотах, так и в обычных органических растворителях.
2. Установлено, что по активности в реакции с диамином диэфиры могут быть расположены в ряд в зависимости от спиртового радикала: диметиловый > диэтиловый > дигидриловый, а в зависимости от кислоты — адипинат > себацинат.
3. Представляется возможным, пользуясь различной реакционной способностью, регулировать молекулярный вес и свойства полиамидов.
4. Установлено, что применения ортофосфорной кислоты (2,5% от веса исходных веществ) приводит к значительному повышению молекулярного веса полиамида.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
10 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Труды МХТИ им. Менделеева, 1955, выпуск. 20, 153.

ON THE SYNTHESIS OF POLYAMIDES FROM NEUTRAL ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS AND AROMATIC DIAMIDES

O. Ya. Fedotova, A. S. Kurochkin

Summary

The reactions of the diesters of adipic and sebacic acids with metatoluenediamine have been investigated under varying temperature and time conditions. Polyamides have been obtained with molecular weights from 500 to 4000. They are sirupy compounds or solids with melting points 200°, soluble in both tricresol and concentrated acids as well as in the ordinary organic solvents.