

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

I. СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ КСИЛИЛЕНДИАМИНОВ

*С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, Р. Н. Хасанова,
К. З. Гумаргалиева, К. Д. Сагинтаева*

Введение ароматических колец в цепь полимеров, обладающих кристаллической структурой, резко повышает жесткость макромолекулы, вследствие чего такие полимеры обладают более высокими температурами размягчения и плавления [1]; поэтому были сделаны многочисленные попытки получения полиамидов на основе ароматических диаминов [2]. Однако полиамиды из ароматических диаминов, обладая высокой температурой плавления, одновременно являются хрупкими и не могут быть переработаны современными методами, вследствие того, что разлагаются ниже температуры плавления.

В настоящее время внимание исследователей все больше привлекают вопросы использования для синтеза теплостойких полиамидов жирно-ароматических диаминов симметричного строения. Среди них особенно интересными являются *n*- и *m*-ксилилендиамины, полиамиды из которых могут быть применены для изготовления волокон, стекол и литьевых изделий. Применение указанных диаминов для синтеза полиамидов является весьма перспективным, так как в последние годы разработаны рациональные пути их синтеза [3]. Из полиамидов жирноароматического ряда наиболее подробно изучены полимеры на основе *n*-ксилилендиамина. Так, например, еще Каорозерсом была показана [4] возможность получения волокнообразующего полиамида с температурой плавления 268° при поликонденсации *n*-ксилилендиамина с себациновой кислотой. Позднее была изучена поликонденсация этого диамина и с другими двухосновными кислотами [5] или дикетенами [6]. Однако имеющиеся в литературе сведения о свойствах полученных полиамидов противоречивы, а молекулярные веса были слишком низкими, чтобы судить об истинных свойствах полиамидов этого ряда.

О продуктах поликонденсации *m*-ксилилендиамина имеются лишь патентные данные или отрывочные сведения [7].

В связи с этим нами было предпринято систематическое изучение реакции поликонденсации *n*- и *m*-ксилилендиаминов с различными алифатическими и ароматическими дикарбоновыми кислотами и исследованы некоторые свойства полученных высокомолекулярных полиамидов. Большинство из полученных полиамидов образовывали прочные волокна, способные вытягиваться на холода на 300—400 %. Полиамиды на основе ксилилендиаминов получались нами общими методами путем поликонденсации солей диаминов с двухосновными кислотами. Синтез солей в зависимости от строения исходных продуктов осуществляли различными способами; свойства солей существенно отличаются от литературных данных.

Поэтому в экспериментальной части нами дана подробная методика синтеза солей *n*- и *m*-ксилилендиаминов с двухосновными кислотами, а также приведены их основные характеристики.

1. Экспериментальная часть

Исходные продукты. *m*-Ксилилендиамин, перегнанный в вакууме в токе азота, имел т. кип. 138—141°/4 мм; n_D^{20} 1,5699, что соответствует литературным данным [8].

n-Ксилилендиамин после двукратной перегонки в вакууме в токе азота имел т. пл. 54—54,5°; т. кип. 132°/8 мм, дibenзоильное производное имеет т. пл. 195,5°, что совпадает с литературными данными [9].

Найдено % N 8,12; 8,18,
 $C_{22}H_{20}O_2N_2$. Вычислено %: N 8,14

Исходные алифатические кислоты — адипиновая, азелаиновая, себациновая — после перекристаллизации из воды имели константы, соответствующие литературным данным. Ароматические кислоты — фталевую, изофталевую, терефталевую — очищали кипячением водных растворов натриевых солей с перманганатом калия с последующим осаждением из растворов соляной кислотой, после чего ароматические кислоты имели следующие константы: фталевая — т. пл. 190°, эквивалент нейтрализации (ЭН) 82,9; изофталевая — т. пл. 300°, ЭН 82,9; терефталевая — возгоняется при ~ 300°, ЭН 83,0.

Таблица 1

Свойства солей ксилилендиаминов с двухосновными кислотами

Диамин	Кислота	Выход соли, %	Т. пл. соли, °C
<i>m</i> -Ксилилендиамин	Адипиновая	93,0	186—187
	Азелаиновая	86,3	156—158
	Себациновая	—	64—67
	o-Фталевая	95,0	205—206
	Изофталевая	76,3	219—220
	Терефталевая	40,0	270
<i>n</i> -Ксилилендиамин	Адипиновая	92,3	232—233
	Азелаиновая	93,0	200
	Себациновая	95,0	228
	o-Фталевая	95,0	205—206
	Изофталевая	98,0	262—264
	Терефталевая	87,0	340

Диметиловый эфир терефталевой кислоты получен этерификацией терефталевой кислоты метиловым спиртом в присутствии серной кислоты. После двукратной перекристаллизации из спирта т. пл. 140—141°.

Синтез солей. Соли *m*-ксилилендиамина с адипиновой, азелаиновой, фталевой и изофталевой кислотами, а также соли *n*-ксилилендиамина с адипиновой и себациновой кислотами получали смешением водноспиртовых растворов диамина и кислот. Например, 3,27 г (0,0221 моля) адипиновой кислоты и 3,17 г (0,0233 моля) *m*-ксилилендиамина растворяли в 95%-ном этиловом спирте (по 100 мл для каждого вещества). Растворысливали вместе и сразу выпадал осадок соли, который отфильтровывали и высушивали в вакууме при 60—70°; выход соли 93%, т. пл. 186—187°.

Найдено %: N 9,92; 9,85
 $C_{14}H_{22}N_2O_4$. Вычислено %: N 9,9

8,43 г (0,062 моля) *n*-ксилилендиамина и 9,05 г (0,062 моля) адипиновой кислоты растворяли каждый в 200 мл 95%-ного этилового спирта в колбе Эrlenмейера, защищенной хлоркальциевой трубкой со щелочью. Растворысливали вместе и сразу выпадал нерастворимый в спирте осадок соли адипиновой кислоты и *n*-ксилилендиамина. Осадок быстро отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали спиртом и высушивали при 60—70° в вакууме. Выход соли 16,4 г (92,7% от теоретич.), т. пл. 232—233°.

Найдено %: N 9,97; 9,79
 $C_{14}H_{22}N_2O_4$. Вычислено %: N 9,9

Для получения солей *n*-ксилилендиамина с азелаиновой, фталевой и изофталевой кислотами методика была несколько изменена. Реакцию проводили при температуре кипения спирта; осадок соли выпадал лишь на следующий день. Например, 4,0 г (0,021 моля) азелаиновой кислоты и 2,89 г (0,021 моля) *n*-ксилилендиамина растворяли в этиловом спирте (по 100 мл для каждого вещества). Растворысливали вместе, кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин. и оставляли на ночь в эксикаторе

со щелочью. Вышавший осадок отфильтровывали, промывали и высушивали в вакууме. Выход 6,4 г (93% от теоретич.), т. пл. 200°.

Найдено %: N 8,49; 8,36
 $C_{17}H_{28}N_2O_4$. Вычислено %: N 8,6. 1

При получении соли с терефталевой кислотой, которая мало растворима в органических растворителях, была использована следующая методика: 4,09 г (0,03 моля) *m*-ксилилендиамина растворяли в 100 мл дистиллированной воды. В раствор добавляли 4,5 г (0,027 моля) терефталевой кислоты и кипятили с обратным холодильником в течение 1—2 час. Горячую реакционную смесь фильтровали; при охлаждении из раствора выпадал осадок соли. Для очистки водный раствор соли кипятили с активированным углем. Получено 3,27 г соли, т. пл. 270°, выход 40,0% от теоретич. В таких же условиях получена соль *n*-ксилилендиамина с терефталевой кислотой с выходом 87,0% и т. пл. 340°.

Соль *m*-ксилилендиамина с себациновой кислотой хорошо растворима в спиртовой или водноспиртовой среде и не кристаллизуется из них при охлаждении. Поэтому в этом случае в качестве растворителя была использована смесь этилового спирта и бензола в соотношении 1 : 1, из которой соль выпадает через 3—4 дня.

Степень чистоты солей контролировали элементарным анализом, потенциометрическим титрованием, а также определением карбоксильных и аминных групп титрованием в присутствии крезолового синего в качестве индикатора. В случае образования кислых солей проводили дополнительную перекристаллизацию с добавлением исходного диамина. Характеристика полученных солей представлена в табл. 1.

Поликонденсацию солей проводили как в расплаве, так и в крезольном растворе. Исключение составила соль *n*-ксилилендиамина с терефталевой кислотой, которая обладает высокой температурой плавления, равной 340°, и нерастворима в крезоле. Поэтому в данном случае полiamид был получен из эквимолекулярной смеси диметилового эфира терефталевой кислоты и *n*-ксилилендиамина.

Синтезированные полiamиды охарактеризованы по вязкости растворов в крезоле или серной кислоте и температурам плавления, определенным по Флори [10]. Для отдельных образцов снимали термомеханические кривые на приборе Цетлина.

Результаты и их обсуждение

Условия проведения поликонденсации ксилилендиаминов с двухосновными кислотами и основные характеристики полученных при этом полiamидов представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 1 и 2. Как видно из приведенных данных, полiamиды, полученные из ксилилендиаминов и алифатических двухосновных кислот являются высокомолекулярными твердыми роговидными веществами, которые из расплава дают волокна,

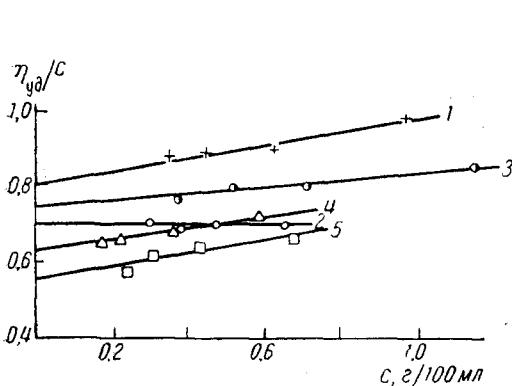


Рис. 1

Рис. 1. Вязкость растворов полiamидов из ксилилендиаминов с алифатическими двухосновными кислотами

1 — поли-*m*-ксилилендиаминадипинат; 2 — поли-*m*-ксилилендиаминсебацинат; 3 — поли-*n*-ксилилендиаминадипинат; 4 — поли-*n*-ксилилендиаминазеалинат; 5 — поли-*n*-ксилилендиаминсебацинат

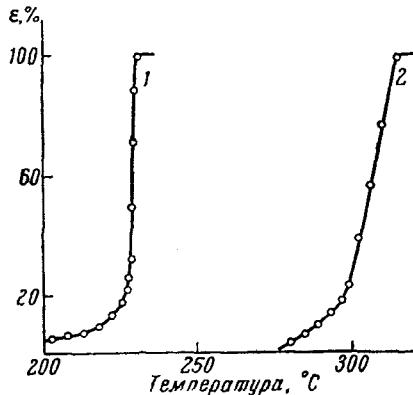


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые
 1 — поли-*m*-ксилилендиаминадипинат; 2 — поли-*n*-ксилилендиаминадипинат

способные вытягиваться на холода на 300—400% и образовывать прочные прозрачные нити. Растворы их обладают высокой вязкостью (см.

рис. 1). Термомеханические кривые (см. рис. 2), резкие температуры плавления, а также способность образовывать волокна указывают на

Таблица 2
Поликонденсация *m*-ксилилендиамина с двухосновными кислотами

Кислота	Условия проведения реакции	Выход полимера, %	[η], дл/з (в крезоле)	Т. пл. полиме- ра, °C	Примечание
Адипиновая	В расплаве, 6 час., 210—260°	92,0	0,80	232—235	
То же	В крезоле, 10 час., 200—210°	84,0	0,69	249—253	
» »	Первая стадия: 6 час., при 270° и 25 ат. Вторая стадия: 6 час. при 260—280°	90,0	Трудно растворим	250—253	Белый роговидный полимер, образует прочные нити, способные вытягиваться на холода
Азелаиновая	В расплаве, 6 час., 170—210°	97,5	1,0 ¹	166	» »
Себациновая	В расплаве, 6 час., 150—200°	98,0	0,7	179	» »
Изофталевая	В расплаве, 5 час., 200—240°	86,0	0,25 ¹	235—240	Слегка окрашенный прозрачный полимер
То же	В крезоле, 8 час., 200—250°	90,0	—	235—240	» »
Терефталевая	В расплаве, 3 часа, 280—300°	95,5	Трудно растворим	320—330	Окрашенный полимер

¹ Значения η_{ud} для 0,5%-ного раствора.

Таблица 3
Поликонденсация *n*-ксилилендиамина с двухосновными кислотами

Кислота	Условия проведения реакции	Выход полимера, %	[η] _{H₂SO₄}	Т. пл. полиме- ра, °C	Примечание
Адипиновая	В крезоле, 10 час., 210—215°	95,6	0,53	285—288	
» »	В крезоле, 9 час., 220—240°	99,7	0,75	310—315	Роговидный полимер, образует прочные нити, способные вытягиваться на холода
Азелаиновая	В расплаве, 8 час., 210—250°	95,5	0,63	268—270	» же
Себациновая	В крезоле, 7 час., 205—220°	87,5	0,55	265—270	» »
» »	В крезоле, 9 час., 250—260°	90,0	0,71	288—290	» »
» »	В расплаве, 6 час., 280—300°	93,4	0,40	270—275	» »
Изофталевая	В крезоле, 10 час., 205—210°	99,8	—	215—218	Прозрачный полимер, не растворимый в H ₂ SO ₄ и крезоле
Диметиловый эфир терефталевой кислоты	В крезоле, 10 час., 205—210°	98,8	—	276—278	Роговидный нерастворимый полимер

высокую кристалличность полиамидов, полученных из ксилилендиаминов и алифатических двухосновных кислот. Полиамиды из *n*- и *m*-ксилилендиаминов и изофталевой кислоты являются прозрачными веществами с растянутой температурой плавления, что указывает на их аморфную структуру.

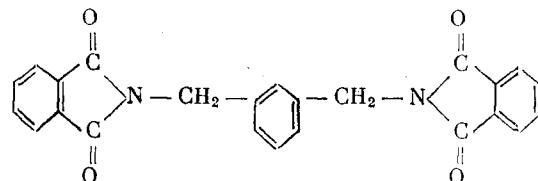
Полиамиды на основе *m*-ксилилендиамина хорошо растворяются в крезоле, в то время как полимеры, полученные из *n*-ксилилендиамина и алифатических кислот, не растворимы в крезоле, и для определения характеристической вязкости последних в качестве растворителя была использована концентрированная серная кислота.

Полиамиды из ксилилендиаминов и терефталевой кислоты являются высокоплавкими, не растворимыми в крезоле, концентрированной серной кислоте и других растворителях веществами.

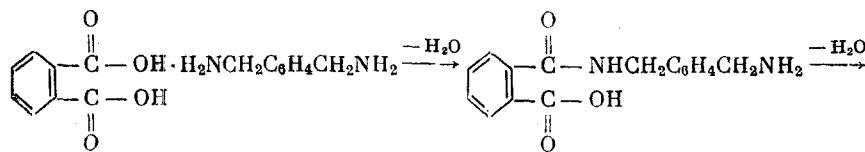
При проведении реакции конденсации *m*-ксилилендиамина с фталевой кислотой наблюдалась отгонка *m*-ксилилендиамина (20% от взятого количества) и выделение небольших количеств амиака, что указывало на протекание различных побочных процессов. Образовавшийся продукт был коричневого цвета и имел очень растянутую температуру плавления—136—203°. Последовательной обработкой полученного вещества горячим спиртом, ацетоном и бензolem получен ряд продуктов, которые были подвергнуты исследованию. В наибольшем количестве, составляющем ~50% от общего веса, был выделен продукт с т. пл. 237—237,5°. Элементарный анализ показал следующий состав:

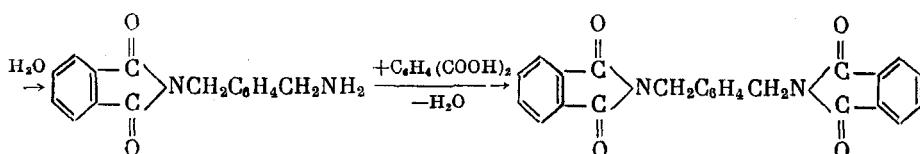
Найдено %: N 6,90; 6,69
 $C_{24}H_{16}N_2O_4$. Вычислено %: N 7,06

Наиболее вероятным соединением, соответствующим элементарному анализу и температуре плавления, является дифталил-*m*-ксилилендиамин



Для доказательства образования именно этого вещества встречным синтезом из *m*-ксилилендиамина и фталевого ангидрида, по методу, предложенному Порай-Кошицем для бензидина [11], был получен чистый дифталил-*m*-ксилилендиамин с т. пл. 237° и выходом ~70%. Смешанная проба вещества, выделенного из продуктов конденсации и синтезированного, плавилась без депрессии при 237°. Остальная часть продуктов реакции представляет собой смесь низкомолекулярных веществ неустановленной структуры. Образование высокомолекулярных полиамидов в данном случае не наблюдается. Это указывает на то, что фталевая кислота является обрывателем цепи при поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами. Механизм обрыва заключается в том, что уже в начальных стадиях реакции близкое расположение второй карбоксильной группы фталевой кислоты и амидной связи приводит к внутримолекулярной циклизации с образованием циклического имида, более стойкого к гидролизу и аминолизу, чем амиды.





Обрыв цепи по указанной схеме может протекать на любой степени завершенности реакции, вследствие чего в данной системе не могут образовываться высокомолекулярные полиамиды.

Приведенное выше предположение относительно механизма образования дифталил-*m*-ксилилендиамина в ходе реакции поликонденсации может быть полностью отнесено и к образованию дифталил-*n*-ксилилендиамина. Последний был выделен нами из продуктов взаимодействия соли *n*-ксилилендиамина с фталевой кислотой в количестве 50% от общего веса. Дифталильное производное *n*-ксилилендиамина имеет т. пл. 282—283°, что соответствует литературным данным [12]. Смешанная проба депрессии температуры плавления не показала. Элементарный анализ подтвердил образование дифталил-*n*-ксилилендиамина:

Найдено %: C 71,76; 72,00; H 4,11; 4,12; N 6,97; 6,85
 $C_{24}H_{18}N_2O_4$. Вычислено %: C 72,71; H 4,04; N 7,06.

Таким образом, образование высокомолекулярного полиамида и в этом случае не имеет места, так как образование имидного цикла приводит к обрыву цепи.

Определение молекулярных весов полученных полиамидов затруднено тем, что в настоящее время нет достоверных данных о вискозиметрических константах для полиамидов, синтезированных из ксилилендиаминов. Поэтому для сравнения мы даем характеристические вязкости (см. табл. 2 и 3). Однако если пользоваться константами для других типов полиамидов [13], то ориентировочные величины молекулярных весов для полученных нами полиамидов (см. табл. 2 и 3) лежат в пределах 10 000—20 000. Об этом же свидетельствует способность полиамидов образовывать прочные волокна.

В заключение авторы выражают благодарность Д. В. Сокольскому и Б. В. Суворову, которые любезно предоставили необходимые для проведения данной работы диамины.

Выводы

1. Разработаны условия для получения нейтральных солей *m*- и *n*-ксилилендиаминов с алифатическими и ароматическими двухосновными кислотами и дана их характеристика.

2. Поликонденсацией солей *m* и *n*-ксилилендиаминов с алифатическими двухосновными кислотами получены полиамиды, способные образовывать прочные волокна. Полиамид из *m*-ксилилендиамина и изофталевой кислоты является прозрачным стекловидным полимером.

3. Установлено, что при взаимодействии ксилилендиаминов с фталевой кислотой основным продуктом реакции являются соответствующие дифталилксилилендиамины (около 50%). Высокомолекулярный полиамид в этом случае не образуется, что указывает на явление обрыва цепи фталевой кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. B. Edg a r, E. Ell e ry, J. Chem. Soc., 1952, 2633. O. B. Edg a r, R. Hill. J. Polymer Sci., 8, 1, 1952.
2. B. A. А р б у з о в, С. Р. Ра ф и к о в, Научно-исследовательские работы химических институтов АН СССР за 1941—1943 гг., М., Изд. АН СССР, стр. 173. И. П. Ло с е в, О. Я. Федотова, Е. М. Мордко вич, Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 18, 198, 1954; И. П. Ло с е в, О. Я. Федотова, М. А. А ск а р о в, там же, вып. 25, 74, 1957; О. Я. Федотова, М. А. А ск а р о в, И. П. Ло с е в, Ж. общей химии, 27, 775, 1957.
3. Б. В. Суворов, С. Р. Ра ф и к о в, М. И. Х мура, А. С. Ко стр о ми н, Изв. высш. уч. зав. МВО СССР, Хим. и хим. техн., 2, 61, 1959; Л. Х. Фрейдлип, А. А. Баландин, Т. А. Сладкова, Докл. АН СССР, 112, 880, 1957; Н. И. Щеглов, Д. В. Сокольский, Л. Ф. Толстикова, Вестник АН КазССР, № 6, 92, 1959.
4. W. H. Sag o th e r s, пат. США 2130947, 2130948, 1938; Chem. Abstrs., 32, 9497, 9519, 1938.
5. И. П. Ло с е в, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Ж. общ. химии, 26, 548, 1956; Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснаянс кая, Высокомолек. соед., 1, 495, 1959; S. B. Speck, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2876, 1952.
6. В. В. Ко ршак, С. В. Рого жин, В. И. Волков, Высокомолек. соед., 1, 799, 1959.
7. E. F. Ca rlston, F. G. Lum, Industr. and Engng. Chem., 49, 1239, 1957; пат. США 2878235, 1959; Chem. Abstrs., 53, 11892, 1959; итал. пат. 576650, 1958; Chem. Abstrs., 53, 14589, 1959.
8. P. Ruggli, E. Leupin, H. Dah n. Helv. Chim. Acta, 30, 1845, 1947; Chem. Abstr., 42, 1229, 1948.
9. Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie B. 13, 189, 1936.
10. R. D. Evans, H. R. Migh ton, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2018, 1950.
11. Б. А. П о р а й - Кошиц, П. М. Ма ст рюко в, Ж. общ. химии, 10, 629, 1940.
12. Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie, B., 21, 496.
13. С. А. Павлова, С. Р. Ра ф и к о в, Высокомолек. соед., 1, 623, 1959.

STUDIES IN POLYMER SYNTHESIS. I. SYNTHESIS OF POLYAMIDES
ON THE BASIS OF XYLYLENEDIAMINES.

**S. R. Rafikov, B. A. Zhubanov, R. N. Khasanova, K. Z. Gumargalieva,
K. D. Sagintaeva**

S u m m a ry

The polycondensation of *m*- and *p*-xylylenediamines with various aliphatic and aromatic dicarboxylic acids has been investigated and the properties of the resultant polyamides have been described. For most of the specimens conditions have been found for the preparation of high molecular polyamides with high melting temperatures and with the ability of forming strong fibers. In the reaction between xylylenediamines and phthalic acid the principal product was found to be the corresponding diphthalylxylylenediamines; high molecular compounds did not form due to termination of the phthalic acid chain by formation of the cyclic imide. The conditions for the preparation of the neutral salts of *m*- and *p*-xylylenediamines with various dibasic acids and the properties of the salts have also been described.