

678.675

О РЕАКЦИИ НИЗШИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
С 4,4'-ДИАМИНО-3,3'-ДИМЕТИЛДИФЕНИЛМЕТАНОМ*О. Я. Федотова, И. П. Лосев, С. А. Закошников*

Полиамидирование в расплаве, как способ поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами, не утрачивает своего значения.

Достаточно указать на доступность кислот по сравнению с их хлорангидридами, а также на простоту полиамидирования в расплаве (отсутствие растворителей и необходимости их регенерации и пр.). Последнее обуславливает практический интерес к изучению этой реакции.

Обычно полиамиды получают из жирных или ароматических диаминов и таких двухосновных кислот, как адициновая, себациновая, фталевая и терефталевая. Полиамиды из низших дикарбоновых кислот мало известны, а между тем их получение представляет определенный интерес, так как позволяет использовать вполне доступные вещества [4, 5].

В настоящей работе исследована реакция 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана с низшими дикарбоновыми кислотами — щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой и пимелиновой.

Таблица 1
Температуры разложения дикарбоновых кислот

| Кислота | Температура разложе- ния, °С | |
|--|---------------------------------|---------------|
| | найденная | описанная [2] |
| Щавелевая | 115 | 166—180 |
| Безводная щавелевая | 178 | — |
| Соль безводной щавелевой кислоты и 4,4'-диамино-3,3'- диметилдифенилметана | 142 | — |
| Малоновая | 154 | 140—160 |
| Янтарная | — | 290—310 |
| Глутаровая | 272 | 280—290 |
| Пимелиновая | 272 | 290—310 |

В ходе исследования при выборе температурных условий реакции возник вопрос о термической устойчивости дикарбоновых кислот. Поэтому были установлены температуры разложения кислот по способу, предложенному нами ранее для определения температур разложения полимеров [1]. Способ оказался пригодным для изучения деструкции дикарбоновых кислот. За температуру разложения кислот мы принимали температуру в точке перегиба кривой изменения давления, так как важно знать именно момент начала деструкции (см. рис. 1). Коршак и Рогожин, изучая деструкцию дикарбоновых кислот [2], за температуру разложения принимали момент бурного разложения, что не отражает начала разложения. В табл. 1 сведены полученные значения температур разложения кислот из рис. 1 и сравниены с данными Коршака и Рогожина [2].

Для определения продолжительности реакции и оценки сравнитель-

ной реакционной способности кислот по отношению к 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметану исследовали изменение количества реакционных

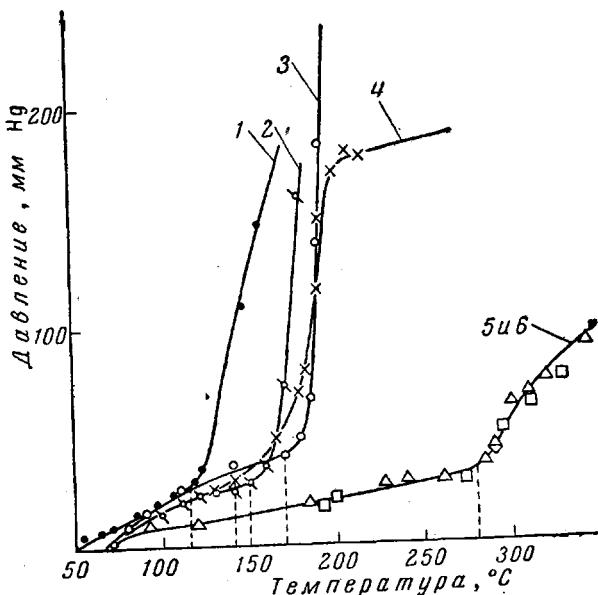


Рис. 1. Определение температуры разложения дикарбоновых кислот: щавелевой (1), безводной щавелевой (3), соли щавелевой кислоты и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана (4), малоновой (2), глутаровой (5) и пимелиновой (6)

групп, кислотных (КЧ) и аминных (АЧ) чисел в пробах реакционной смеси в зависимости от времени. Взаимодействие щавелевой, малоновой

кислот и их этиловых нейтральных эфиров, а также янтарной кислоты с 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном было изучено ранее [3, 6], поэтому в настоящей работе исследовалось взаимодействие глутаровой и пимелиновой кислот с диамином.

На рис. 2, а и б и 3, а и б приведены графические зависимости, характеризующие взаимодействие глутаровой и пимелиновой кислот с 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном при различных температурах полимеризации.

При изучении изменения содержания реакционных групп в ходе реакции при различных температурах установлено, что в определенный момент времени для каждой данной температуры наступает равновесие в изменении реакционных групп и реакция практически останавливается. Поэтому дальнейшее нагревание является нецелесообразным. Установленные зависимости позволяют сделать заключение о продолжительности полимеризации.

На рис. 4 приведены кривые изменения кислотных чисел во время полимеризации дикарбоновых кислот с диамином при 180°. Данные показывают сравнительную реакционную способность дикарбоновых кислот к 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметану.

Изученные полимеры представляют собой твердые прозрачные стеклообразные продукты с желтоватым оттенком, растворимые только в

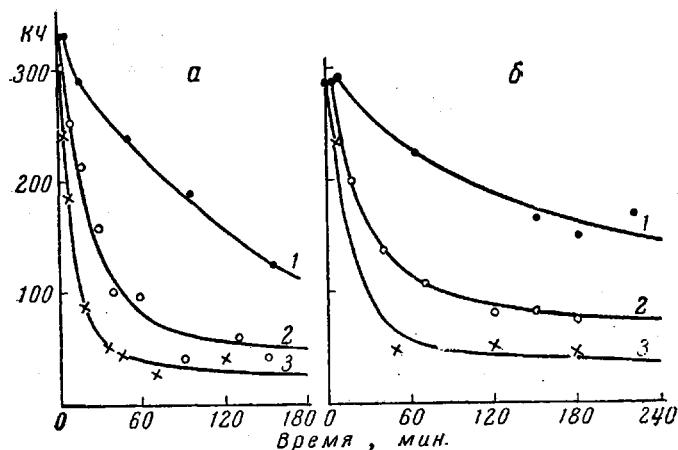
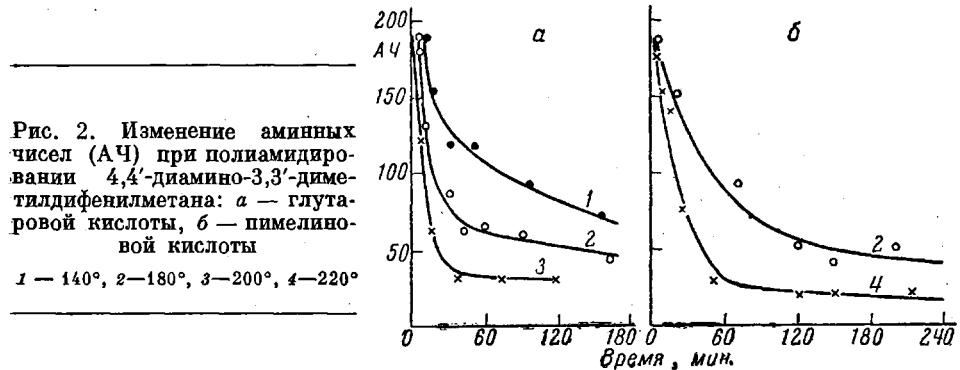
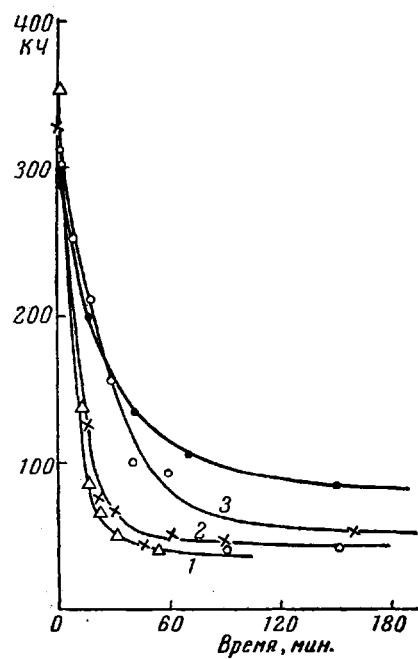


Рис. 4. Изменение кислотных чисел (КЧ) при полиамидировании 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана при 180° со щавелевой (1), янтарной (2), глутаровой (3) и пимелиновой (4) кислотами



крезолах и серной кислоте. В табл. 2 приведены свойства полиамидов, полученных в настоящей работе.

Экспериментальная часть

4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан был получен конденсацией о-толуидина с формальдегидом [7] и имел т. пл. 155°. Диэтилоксалат и диэтилмалонат получали этерификацией этилового спирта (4 моля) и соответствующей кислоты (1 моль) и они имели т. кип., соответственно, 182 и 193°, степень чистоты по кислотным и числам омыления 99,7 и 99,9%. Глутаровую и пимелиновую кислоты очищали перекристаллизацией из воды и они имели температуры плавления, согласующиеся с литературными данными.

Синтез полиамидов осуществляли при атмосферном давлении в токе углекислоты в условиях, исключающих колебания температуры. Эквимолекулярные количества кислоты или эфира и диамина загружали в круглогодонную колбу (150 мл), которую в случае реакции эфира с диамином снабжали вертикальным воздушным холодильником ~ 600 мм. Этим обеспечивался возврат паров эфира в реактор и выход паров этанола, отщепляющегося при поликонденсации. Колбу погружали в сплав Вуда, температура которого регулировалась автоматически в пределах 0,5 ± 1,5° с помощью контактного термометра и электронного реле.

В ходе реакции отбирали пробы и исследовали на содержание аминных и карбоксильных групп. Для этого тонкоизмельченные навески проб реакционной смеси (0,10—0,15 г) нагревали в этиловом спирте в течение 30 минут при 50° и затем титровали 0,1 н. KOH по фенолфталеину для определения кислотного числа (КЧ) и 0,1 н. HCl по метилоранжу для определения аминного числа (АЧ).

Молекулярный вес определяли вискосизметрическим методом, применяя 0,5%-ные растворы полимеров в трикрезоле ($K_m = 11,10^{-4}$).

Температуру плавления определяли в запаянном капилляре.

Выводы

1. Изучена термическая устойчивость дикарбоновых кислот.
2. Исследовано взаимодействие глутаровой и пимелиновой кислот с 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном при различных температурах.
3. Установлена сравнительная реакционная способность низших дикарбоновых кислот в реакции с 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном.
4. Получены и описаны полиамиды на основе глутаровой и пимелиновой кислот и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана, а также уточнены свойства полиамидов, синтезированных из того же диамина и диэтиловых эфиров щавелевой и малоновой кислот.

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

Поступила в редакцию
18 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, С. А. Закошников, Пластич. массы 5, 64, 1960.
2. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 531.
3. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, С. А. Закошников, Изв. Высшей школы, Химия и химич. технология, 5, 59, 1958.
4. S. Allew et al., Канад. пат., 496211 (1953); РЖХим., 1955, 16, 36074.
5. P. Schlaack, Пат. ГДР 5364 (1954); РЖХим., 1956, 13, 41319.
6. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, С. А. Закошников, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 29, 1959, стр. 63.
7. О. Я. Федотова, М. А. Аскarov, И. П. Лосев, Ж. общей химии, 27, 775, 1957.

REACTION OF LOWER DICARBOXYLIC ACIDS WITH 4,4'-DIAMINO-3,3'-DIMETHYLDIPHENYLMETHANE

O. Ya. Fedotova, I. P. Loser, S. A. Zakoshchikov

Summary

The thermal stability of dicarboxylic acids and the reaction of glutaric and pimelic acids with 4,4'-diамино-, 3,3'-dimethyldiphenylmethane in the melt at various temperatures have been investigated. Polyamides were obtained on polycondensation of glutaric and pimelic acids as well as of diethyl oxalate and diethyl malonate with 4,4'-диамино-3,3'-dimethyldiphenylmethane and their properties were investigated. The polymers are insoluble in the ordinary solvents excepting the cresols and possess a molecular weight of 2000—6000.