

<https://doi.org/10.3176/chem.1979.4.05>

УДК 678.675 : 678 : 66.095.3

А. КОНГАС, О. КИРРЕТ, Г. РАЯЛО

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ ИЗ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В настоящее время наиболее распространенным методом получения найлона 66 и найлона 610 является поликонденсация адипиновой и себадиновой кислот гексаметилендиамином (ГМДА) с предварительным получением солей названных кислот.

Технологически выгодно получать полиамиды (ПА) прямо из диметилловых эфиров дикарбонных кислот (ДЭК) и ГМДА, исключая стадии гидролиза диэфиров и получения солей с ГМДА. Сырьевая база для подобного производства в СССР уже имеется или может быть легко создана при организации переработки отходов имеющих производств. При выработке капролактама ежегодно остается много неиспользованных отходов в виде смеси дикарбонных кислот C_4 — C_6 , разделение которых легко осуществимо после перевода кислот в соответствующие диметилловые эфиры.

В настоящее время наиболее широко применяется метод получения высших дикарбонных кислот, заключающийся в окислении углеводов HNO_3 , в результате чего неизбежно получается и смесь низших дикарбонных кислот, которые можно разделить в виде их диметилловых эфиров [1]. Вышеприведенное указывает на целесообразность синтеза ПА из ДЭК.

Известны способы получения ПА из диметилловых эфиров и ГМДА [2, 3]. Для поддержания постоянного молярного соотношения мономеров предлагается проводить поликонденсацию в присутствии воды [4], но это затрудняет соблюдение температурного режима и тем самым снижает скорость реакции. Все названные методы синтеза ПА до сих пор не нашли практического применения.

Нами разработан способ синтеза высокомолекулярных ПА из ДЭК и ГМДА под действием катализаторов типа $Ti(OR)_4$, где R — этил, пропил, бутил, изобутил [5]. Названный способ позволяет проводить поликонденсацию в одну стадию, т. е. исключает предварительный гидролиз диэфиров, выделение кислот и получение солей последних с диамином. $Ti(OR)_4$ особенно значительно ускоряет первую стадию поликонденсации (процесс образования низкомолекулярных олигомеров), и при этом не наблюдается получения нерасплавимого преполимера, что иногда случается при проведении реакции в расплаве без катализатора и воды (см. таблицу).

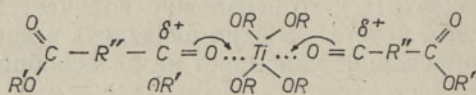
О степени поликонденсации можно судить по изменению содержания метоксильных групп в ПА. Поскольку до сих пор нет общепринятой методики определения концевых метоксильных групп в ПА, то нами разработано газохроматографическое определение их в ПА, которое применимо и для анализа полиэфиров [6].

Способ поликонденсации	Степень превращения диэфиров (%) при 200 °С после:					Удельная вязкость полимера (η)
	5 мин	15 мин	30 мин	60 мин	180 мин	
В присутствии 0,1% катализатора	66,3	82,0	83,5	89,1	91,9	после 9—12 ч 0,8—1,1
В присутствии 2 молей воды	39,4	54,4	68,7	78,5	83,5	после 12—13 ч 0,6—1,0
Без катализатора и воды	27,1	53,2	60,6	70,1	81,0	после 12—13 ч 0,5—0,9

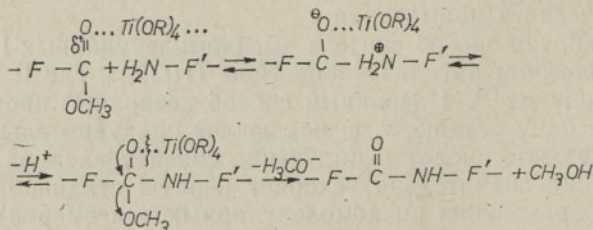
Синтез высокомолекулярных ПА. В колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружаются ГМДА и ДЭК в мольном соотношении 1,03 : 1 и $Ti(OR)_4$ в количестве 0,1—0,5% от веса мономеров. Смесь мономеров в течение 1—2 ч нагревают от 200° до 270 °С, затем для облегчения удаления из реакции побочных продуктов закрывают воду в холодильнике и при этой же температуре и непрерывном перемешивании продолжают поликонденсацию в течение 6 ч. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора ПА в трикрезоле 0,7. Для увеличения молекулярной массы ПА подвергают дополнительной поликонденсации при 270° и остаточном давлении 5 мм рт. ст. в течение 2—4 ч. После этого удельная вязкость ПА поднимается до 0,8—1,1.

Кинетические данные поликонденсации с $Ti(OR)_4$ рассчитывались только в течение 30 мин от начала реакции при температуре 200°, поскольку в дальнейшем при проведении процесса в расплаве происходит самопроизвольное ускорение реакции путем ориентации мономеров олигомерными цепями [7].

По полученным экспериментальным данным, предполагается следующий механизм реакции. Соединения типа $Ti(OR)_4$ образуют неустойчивые комплексы с ДЭК [8]:

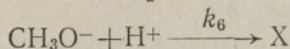
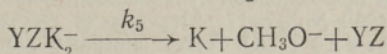
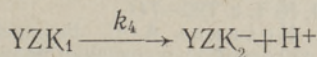
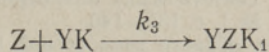
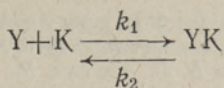


Возникший у атома С заряд δ^+ облегчает нуклеофильную атаку этого атома аминогруппой. Элементарный акт катализа поликонденсации можно представить так:



В уравнении реакции символами F и F' обозначены фрагменты цепи мономера или полимера, обуславливающие реакционную способность функциональных групп $-\text{COOCH}_3$ и $-\text{NH}_2$.

Обозначив CH_3OH как X , $-\text{COOCH}_3$ как Y , NH_2 как Z , $Ti(OR)_4$ как K и не учитывая обратных реакций, кроме образования комплекса катализатора с ДЭК, можно записать:



$$\frac{\delta [YZK_2^-]}{\delta t} = -k_5 [YZK_2^-] + k_4 [YZK_1]$$

$$\frac{\delta [YZK_1]}{\delta t} = k_3 [Z] [YK] - k_4 [YZK_1]$$

$$\frac{\delta [YK]}{\delta t} = k_1 [Y] [K] - k_2 [YK] - k_3 [Z] [YK]$$

$$\frac{\delta [K]}{\delta t} = -k_1 [Y] [K] + k_2 [YK] + k_5 [YZK_2^-]$$

$$\frac{\delta [Y]}{\delta t} = -k_1 [Y] [K] + k_2 [YK]$$

$$\frac{\delta [Z]}{\delta t} = -k_3 [Z] [YK]$$

$$\frac{\delta [H^+]}{\delta t} = k_4 [YZK_1] - k_6 [CH_3O^-] [H^+]$$

После преобразования вышеприведенных уравнений, учитывая также то, что в реакционной среде $[Y]=[Z]$ и концентрация катализатора не изменяется (т. е. $\delta[K]/\delta t=0$), получаем зависимость расхода метоксильных групп от скорости возникновения и разложения комплекса $Ti(OR)_4$ с диэфиром:

$$\frac{\delta [Y]}{\delta t} = -\frac{k_1 [Y]^2}{1 - k_2 [Y]},$$

где $[Y]$ — концентрация метоксильных групп, *моль/л*, t — время, *мин*.

По экспериментальным данным определены максимально соответствующие результатам опытов числовые значения кинетических констант k_1 и k_2 . Поиск наиболее подходящих значений констант проводился минимизацией суммы квадратных отклонений расчетных данных от экспериментальных [9]. Вычисления осуществлялись с помощью ЭВМ. Числовые значения констант с установленными с 95%-ной вероятностью пределами достоверности: $k_1=0,0783 \pm 0,0035$ и $k_2=0,527 \pm 0,039$.

ЛИТЕРАТУРА

- Кулаков В. Н. и др. Мономеры для синтетических волокон. Ч. 1. Тула, 1971.
- Пат. ФРГ № 899553, 1953. — РЖХ, 1955, 17601 П.
- Яп. пат. № 1842, 1960. — РЖХ, 1962, 14 П.
- Смолян З. С., Матвеева Т. Н. Авт. свид. СССР № 138367. — Бюл. изобретений, 1961, № 10.

5. Конгас А. А., Киррет О. Г., Когерман А. Р., Мянник А. Н. Авт. свид. СССР № 487093. — Бюл. изобретений, 1975, № 37.
6. Киррет О. Г., Когерман А. Р., Яагус М., Конгас А. А. Микроэлементарный состав некоторых синтетических полимеров и волокон. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1974, т. 23, № 1, с. 137—140.
7. Жубанов Б. А. Успехи в области равновесной поликонденсации. — Высокомол. соед., 1978, т. 20, № 4, с. 720—741.
8. Нуделман З. Н., Новиков А. С. Реакция структурирования полидиметил-силоксанов при холодной вулканизации полисилоксановых каучуков. — Каучук и резина, 1960, № 5, с. 17—21.
9. Тяхт Р. Э., Раяло Г. Ю. Пакет программ для определения констант уравнений химической кинетики. Таллин, 1978.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
23/1 1979

A. KONGAS, O. KIRRET, G. RAJALO

POLYAMIIDIDE SÜNTEES DIKARBOKSUÜLHAPETE DIMETÜÜLESTRITEST

On näidatud, et $Ti(OR)_4$ tüüpi ühendid katalüüsivad dikarboksüülhapete dimetüül-estrite polükondensatsiooni heksametüleendiamiiniga, esitatud katalüüsi mehhanism ja mõnede kineetiliste konstantide väärtused.

A. KONGAS, O. KIRRET, G. RAJALO

POLYAMIDE SYNTHESIS FROM DICARBOXYLIC ACID DIMETHYL ESTERS

$Ti(OR)_4$ -type catalysts were found to accelerate the polycondensation of dicarboxylic acid diesters with hexamethylenediamine. Reaction mechanism is suggested, and some kinetic constants are computed.