

О. КИРРЕТ, А. ФОМИНА, А. КОНГАС, АЙЛИ КОГЕРМАН

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ НА БАЗЕ СМЕСЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ $C_4-C_{10}$ , ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛЕНИЕМ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

С появлением фундаментальных работ Карозерса по полиамидам эта область синтеза полимеров получила исключительное развитие. Производство полиамидов (наиболее известными представителями которых до сих пор является найлон 6,6 и капрон-найлон 6) в настоящее время достигает более 2500 тыс. т. в год [1].

Полиамиды играют в мировом производстве огромную роль. Они используются в производстве синтетического волокна, полимерных клеев, искусственной кожи, пленок и пластмасс.

Но в настоящее время в СССР полностью еще не решен вопрос синтеза мономеров — дикарбонových кислот — для производства полиамидов.

Поэтому одним из перспективных направлений сланцевой химии можно считать каталитическое окисление керогена с целью синтеза дефицитных мономеров, т. е. дикарбонových кислот [2]. При окислении керогена получается смесь дикарбонových кислот  $C_4-C_{10}$ , в которой наряду с адипиновой и янтарной содержатся и очень ценные пимелиновая ( $C_7$ ) и пробковая кислоты.

Поскольку в результате окисления керогена получается смесь дикарбонových кислот, разделение которой ректификацией на индивидуальные кислоты затруднено, то представляет интерес использование этих смесей для синтеза полиамидов. В предыдущей работе [3] нами было показано, что из смесей, содержащих суммарно ~90% адипиновой и пробковой кислот можно получить полиамиды с хорошими механическими и температурными показателями.

Цель данной работы — выяснение условий реакции поликонденсации и исследование свойств полученных полиамидов.

#### Методика

Методика приготовления солей дикарбонových кислот с гексаметилендиамином описана ранее [3]. Соли смесей дикарбонových кислот керогена в отличие от чистых дают перенасыщенные растворы. Для осаждения солей в раствор добавлялось несколько кристаллов готовой соли. Методика поликонденсации в ампулах, определение удельной вязкости ( $\eta_{уд}$ ) и температуры плавления полиамидов описаны также ранее.

Термомеханические кривые были сняты на термовесах Каргина. Дилатометрические исследования проведены на универсальном аппарате УПП Кайминя [4]. Дифференциальный термический анализ — на дериватографе типа Паулик-Эрдай. Рентгенографические исследования были проведены на рентгенографе УРС-55. Механические свойства пленок полиамидов определены на копре ДШ. Пленки полиамидов приготовлены из 15—20% раствора полиамида в муравьиной кислоте.

### Результаты эксперимента

Как показали предварительные опыты [3], из смесей, содержащих практически только дикарбоновые кислоты с четным числом углеводородных атомов в цепи, т. е. адипиновую и пропковую кислоты, можно получить полиамиды с высокими температурами плавления и хорошими механическими свойствами.

С Опытной базы АН ЭССР было получено три партии смесей кислот. Первая партия (7 кг) представляла собой неперекристаллизованный редистиллят с очень большим содержанием пимелиновой кислоты. Для очистки первой партии и удаления легко растворимых кислот с нечетным числом углеводородных атомов в цепи она была перекристаллизована из водного раствора (составы перекристаллизованных смесей кислот см. табл. 1). Следующие партии (II, III) были получены уже перекристаллизованными на опытной установке (см. табл. 1).

Таблица 1

Поликонденсация смесей дикарбоновых кислот, полученных окислением керогена с гексаметилендиамином

Партия	№	Состав смесей дикарбоновых кислот							Температура плавления полиамида, °С	Водорастворимость, %	η <sub>уд</sub>	Мол. вес по η <sub>уд</sub>
		C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>				
I*	1	0,95	0,1	72,35	0,8	23,0	0,4	2,4	250—253	—	0,836	22 526
	2	0,95	0,3	72,0	1,0	23,0	0,4	2,4	240—245	0,91	0,764	21 010
	3	0,95	0,3	72,0	1,0	23,0	0,4	2,4	242—246	1,20	0,543	16 400
	4	0,95	0,3	72,0	1,0	23,0	0,4	2,4	240—243	1,3	0,691	19 473
II	5	—	1,40	72,2	0,5	23,70	—	2,20	247—251	3,81	0,766	18 842
	6	—	1,40	72,2	0,5	23,70	—	2,20	244—246	6,48	0,637	18 336
	7	—	1,40	72,2	0,5	23,70	—	2,20	235—238	4,55	0,819	22 168
	8	—	1,40	72,2	0,5	23,70	—	2,20	240—242	3,97	0,665	
III	9	1,8	1,9	66,7	2,9	20,2	1,9	4,6	232—235	4,99	0,713	19 936
	10	1,8	1,9	66,7	2,9	20,2	1,9	4,6	225—228	5,06	0,694	19 536

\* Первая партия была перекристаллизована в нескольких приемах.

Таким образом, в нашем распоряжении был ряд партий кислот с более или менее одинаковым составом (содержание пимелиновой кислоты колебалось от 0,5 до 2,9%).

Первой задачей было установление условий реакции поликонденсации дикарбоновых кислот с гексаметилендиамином. Была исследована зависимость молекулярного веса, температуры плавления полиамидов и содержание низкотемпературных олигомеров от продолжительности реакции (табл. 2). С увеличением времени реакции значительно повы-

Таблица 2

Зависимость свойств полиамидов от времени поликонденсации

№	Время реак- ции, ч	Температура плавления, °С	$\eta_{уд}$	Мол. вес по $\eta_{уд}$	Водорастворимос- ть, %	Примечания
1	1	208—210	0,279	10 800	6,23	Хрупкие
2	2	236—239	0,273	10 700	6,00	То же
3	3	240—241	0,289	11 000	5,7	„
4	5	239—244	0,533	16 147	4,2	„
5	6	237—241	0,594	17 431	2,1	Прочные
6	4	240—241	0,931	94 526	0,85	„

Поликонденсация проводилась в течение 4 ч, 3 ч при атмосферном давлении и 1 ч в вакууме 5 мм Нг. Состав смеси дикарбоновых кислот см. табл. 1 I партия № 1.

шается молекулярный вес полиамидов и снижается содержание водорастворимых олигомеров. Полиамиды с максимальной температурой плавления были получены уже в течение двух часов. Поскольку нагревание при высокой температуре в течение 6 ч не ведет к значительному повышению молекулярного веса полиамида, то целесообразно заканчивать поликонденсацию в вакууме (опыт № 6).

На рис. 1 приведена зависимость удельной вязкости полиамида от соотношения дикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина. Молекулярный вес (по  $\eta_{уд}$ ) полиамида сильно зависит от соотношения компонентов. Избыток одного или другого компонента ведет к снижению молекулярного веса полиамида. Особенно значительно влияет на молекулярный вес избыток дикарбоновой кислоты. Для синтеза полиамидов целесообразно брать кислоту и диамин в эквивалентных количествах, а учитывая летучесть гексаметилендиамина, брать последний в маленьком избытке (5%).

Сравнительные данные о поликонденсации трех партий смесей кислот, полученных с опытной установки, приведены в табл. 1.

Полученные полиамиды имеют средний молекулярный вес (вискозиметрический) от 15 000 до 22 000 и температуру плавления от 225 до 250°С. Температура плавления полиамидов находится в прямой зависимости от содержания пимелиновой кислоты в смеси кислот. Сравнивая данные в табл. 1, можно сказать, что полиамиды с более или менее одинаковой температурой плавления (240—250°) получаются из смесей, содержащих суммарно до 95% адипиновой и пробковой кислот и не более 2% пимелиновой кислоты.

#### Физико-химические свойства полиамидов

Для характеристики основных физико-химических свойств наших полиамидов с некоторых образцов были сняты термомеханические кривые на весах Каргина. Сделан дифференциальный термический анализ,

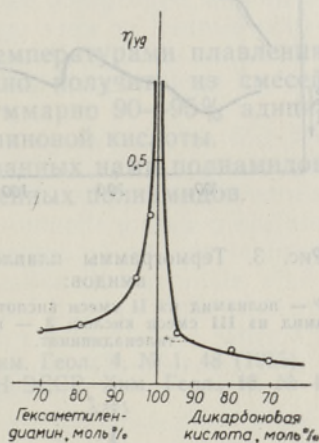


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости полиамида от соотношения дикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина.

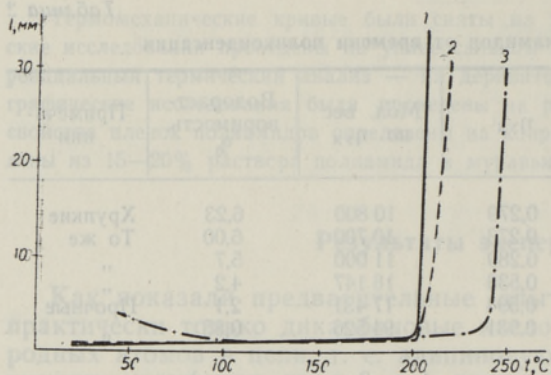


Рис. 2. Термомеханические кривые полиамидов:  
1 — полиамид из III смеси кислот; 2 — полиамид из II смеси кислот; 3 — полигексаметиленадипнат.

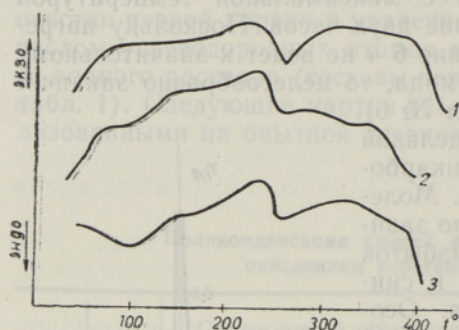


Рис. 3. Термограммы плавления полиамидов:

1 — полиамид из II смеси кислот; 2 — полиамид из III смеси кислот; 3 — полигексаметиленадипнат.

исследована температурная зависимость линейного расширения полиамидной пленки, а также снят рентгено-спектр полиамида.

Термомеханические кривые полиамидов (рис. 2) показывают, что начало деформации находится в прямой зависимости от содержания пимелиновой кислоты в смеси дикарбоновых кислот (см. кривые 1 и 2).

На рис. 3 приведены термограммы плавления некоторых образцов полиамида.

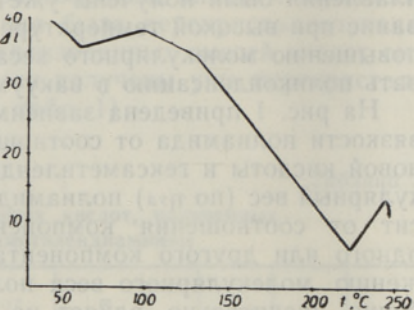
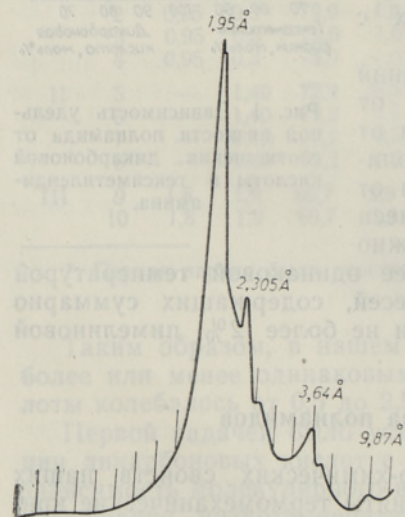


Рис. 4. Зависимость линейного расширения полиамида (II смесь кислот) от температуры.



По эндотермическим пикам можно точно определить температуру плавления полимеров. Слабое отклонение при температуре  $80^\circ$  характеризует, очевидно, стеклование полиамидов.

На кривой по изменению коэффициента линейного расширения (рис. 4) можно установить температуры фазовых переходов. Так, для полиамидной пленки десорбция воды отмечается при  $57^\circ$ , стеклование — при  $98^\circ$ , дополнительная кристаллизация — при  $128^\circ$ , начало размягчения — при  $222^\circ$ , а температура плавления — при  $242^\circ$ .

Рис. 5. Рентгенодифракционный спектр полиамида (II смесь кислот).

Свойства полиамидов [5]

Таблица 3

Наименования показателей	Найлон 6,6	Капрон	Полиамид 6,10	Полиамид, полученный из смеси дикарбоновых кислот
Температура плавления, °С	264	218	215	245—250
Прочность при растяжении, кг/см <sup>2</sup>	800—1100	500—800	500—600	600

Рентгенодифракционный спектр нашего полиамида (рис. 5) показывает, что дифракция на длине волн 1,95 Å, 2,305 Å и 3,64 Å характеризует кристаллическую сетку полиамида. Рентгенограмма является типичной для частично кристаллического полиамида типа найлон 6,6.

Механическая прочность (приблизительная) полиамидных пленок была определена на копке ДШ. Средняя прочность смешанного полиамида равнялась 600 кг/см<sup>2</sup>. Сравнительные данные о прочности различных полиамидов приведены в табл. 3.

### Выводы

1. Показано, что полиамиды с высокими температурами плавления и хорошими механическими свойствами можно получить из смесей дикарбоновых кислот керогена, содержащих суммарно 90—95% адипиновой и пропной кислот и не более 2% пимелиновой кислоты.

2. Средняя прочность на разрыв синтезированных нами полиамидов 600 кг/см<sup>2</sup>, что не уступает прочности промышленных полиамидов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Spinner-Weber, *Textilveredlung*, 88, Nr. 4, 352 (1970).
2. Фомина А. С., Побуль Л. Я., *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, 4, № 1, 48 (1955).
3. Киррет О. Г., Рюндаль И., Коляк А., *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, 16, № 4, 279 (1967).
4. Кайминь И. Ф., *Ж. Пласт. массы*, № 9, 68 (1966).
5. Лосев И. П., Тростянская Е. Б., *Химия синтетических полимеров*, М., 1960, с. 451.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
20/XI 1970

O. KIRRET, A. FOMINA, A. KONGAS, AILI KOGERMAN

### KUKERSIITSE KEROGEEINI OKSÜDEERIMISEL SAADUD DIKARBOKSÜÜLHAPETE C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub> SEGUEST SÜNTEESITUD POLÜAMIIDID JA NENDE OMADUSED

Töötati välja meetodika, mis võimaldab polüamiide sünteesida kukersiitse kerogeeni oksüdeerimisel saadavate dikarboksüülhapete C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub> segudest, ja määrati saadud polüamiidide mehhaanilised ja termomehhaanilised omadused. Näidati, et heade mehhaaniliste omadustega polüamiide on võimalik saada dikarboksüülhapete segudest, mis adipiin- ja korkhapet sisaldavad summaarselt vähemalt 90—95% ja mille pimeliinhappesisaldus ei ületa 2%.

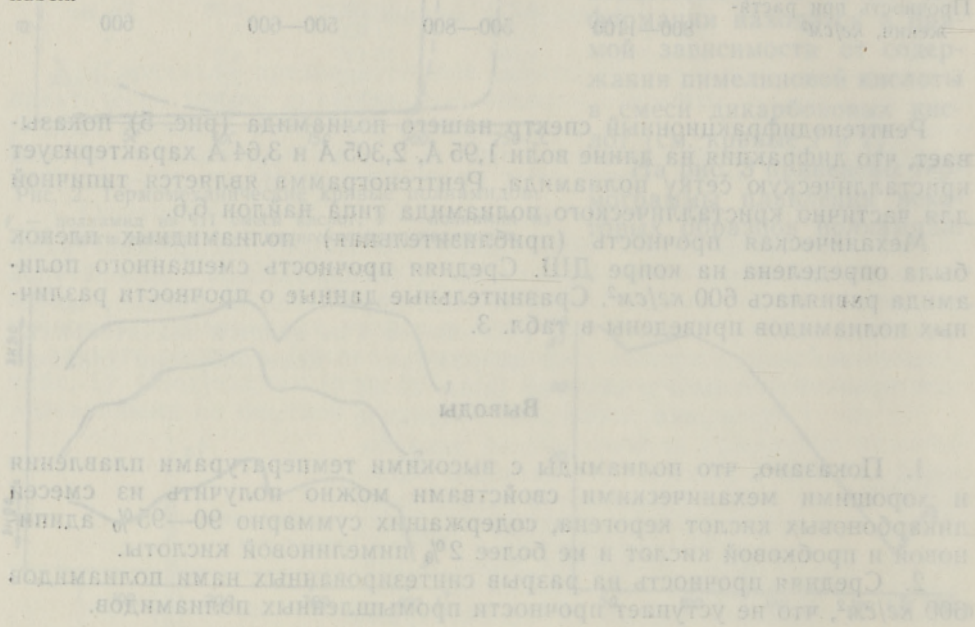
O. KIRRET, A. FOMINA, A. KONGAS, AILI KOGERMAN

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DER POLYAMIDE AUF DER BASIS VON DICARBONSÄUREGEMISCHEN C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>

Für die Polyamidesynthese benutzte man Dicarbonsäuregemische C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, entstanden bei der Oxidation kokersitischen Kerogens.

Es wurden die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Polyamide bestimmt.

Es wurde gezeigt, daß die synthetisierten Polyamide gute mechanische Eigenschaften haben.



Литература

1. S. W. Benson, *J. Polym. Sci. A*, **8**, 4, 382 (1970).

2. O. Kirret, A. Fomina, A. Kongas, A. Kogerman, *Изв. АН СССР, Хим. Леб.*, **1**, 48 (1957).

3. O. Kirret, A. Fomina, A. Kongas, A. Kogerman, *Изв. АН СССР, Хим. Леб.*, **18**, № 4, 107 (1961).

4. O. Kirret, A. Fomina, A. Kongas, A. Kogerman, *Изв. АН СССР, Хим. Леб.*, **18**, № 4, 107 (1961).

5. O. Kirret, A. Fomina, A. Kongas, A. Kogerman, *Изв. АН СССР, Хим. Леб.*, **18**, № 4, 107 (1961).

6. O. Kirret, A. Fomina, A. Kongas, A. Kogerman, *Изв. АН СССР, Хим. Леб.*, **18**, № 4, 107 (1961).

7. O. Kirret, A. Fomina, A. Kongas, A. Kogerman, *Изв. АН СССР, Хим. Леб.*, **18**, № 4, 107 (1961).

8. O. Kirret, A. Fomina, A. Kongas, A. Kogerman, *Изв. АН СССР, Хим. Леб.*, **18**, № 4, 107 (1961).

9. O. Kirret, A. Fomina, A. Kongas, A. Kogerman, *Изв. АН СССР, Хим. Леб.*, **18**, № 4, 107 (1961).

10. O. Kirret, A. Fomina, A. Kongas, A. Kogerman, *Изв. АН СССР, Хим. Леб.*, **18**, № 4, 107 (1961).