

О. КИРРЕТ, А. КОНГАС, АЙЛИ КОГЕРМАН

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ НА БАЗЕ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

1. Реакция поликонденсации диметилowych эфиров дикарбонowych кислот в растворе

Синтез и очистка многих дикарбонowych кислот технологически осуществляются через стадию получения их диметилowych эфиров с дальнейшим гидролизом сложноэфирной связи. Синтетическая себациновая кислота, которая синтезирована в Советском Союзе, получена в виде диметилowego эфира [1]. Получение полиамидов из диэфиров дикарбонowych кислот и диаминов за один цикл, исключая стадии гидролиза эфира и образования соли кислоты с диамином, невозможно. С целью проведения этой реакции начиная с 1935 г. проведены исследования [2-5], однако до сих пор не удалось найти приемлемого метода для промышленного синтеза высокомолекулярных полиамидов из диэфиров дикарбонowych кислот.

В данном цикле работ нами изучены кинетика и катализ первой стадии реакции полиамидирования диметилowych эфиров дикарбонowych кислот с гексаметилендиамином (ГМДА) в растворе органических растворителей и в расплаве, а также осуществлен синтез высокомолекулярных полиамидов на базе диметилowych эфиров дикарбонowych кислот при помощи некоторых катализаторов.

В настоящем сообщении приведены данные об исследовании реакции поликонденсации диметилowych эфиров адипиновой и терефталевой кислот с ГМДА в растворе.

Экспериментальная часть

Реактивы. Крезол перегоняли дважды в вакууме в токе аргона, диметилowy эфир адипиновой кислоты (ЭАК) — один раз. Диметилowy эфир терефталевой кислоты (ЭТК) перекристаллизовали из спирта. С=61,67%, Н=5,17% (теорет.: С=61,8%, Н=5,15%). ГМДА перегоняли перед реакцией в вакууме в токе аргона. Чистоту реактивов проверяли газохроматографическими методами.

Опыты проведены в открытых ампулах, снабженных мешалкой, обратным холодильником и отростком для добавления второго мономера.

Раствор ГМДА термостатировали в течение 20 мин, затем через отросток добавляли диэфир дикарбоновой кислоты. Температура в термостате колебалась примерно $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Реакцию прекращали быстрым охлаждением реакционной смеси и добавлением диэтильного эфира.

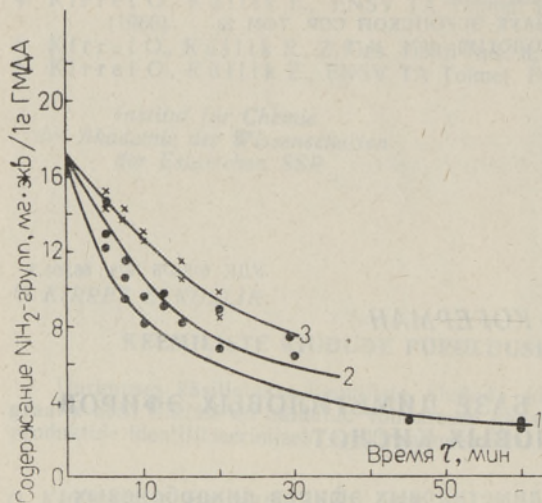


Рис. 1. Зависимость скорости реакции поликонденсации ГМДА и ЭАК в растворе трикрезола от температуры. 1 — концентрация 40%, 190°С; 2 — концентрация 40%, 170°С; 3 — концентрация 40%, 180°С.

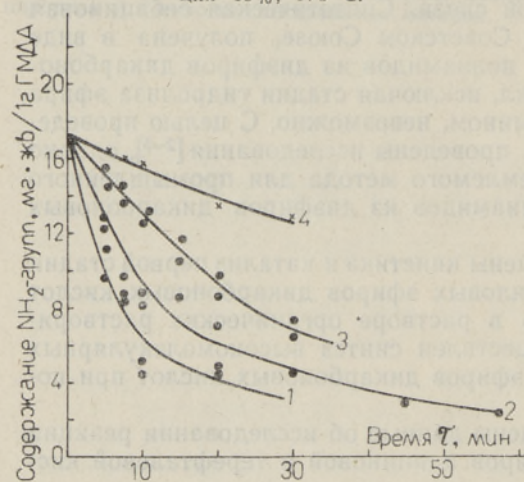


Рис. 2. Поликонденсация ЭАК с ГМДА в трикрезоле при различных концентрациях мономеров и температурах. 1 — концентрация 50%, 190°С; 2 — концентрация 40%, 170°С; 3 — концентрация 40%, 190°С; 4 — концентрация 25%, 170°С.

содержание концевых групп — метоксильных и аминных.

Для анализа непрореагировавших NH_2 -групп в ампулу добавляли точное количество раствора 1 н. HCl , которую через 2 ч оттитровывали потенциметрически раствором KOH .

Количественный хроматографический анализ выделившегося метанола проводили на газовом хроматографе «Хром-31» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве внутреннего стандарта использовался ацетон (колонка диаметром 5,5 мм и длиной 2,5 м; наполнитель — карбовакс 20 М в количестве 15% от веса хромосорба $W 60/80$ меш, температура термостата 90°).

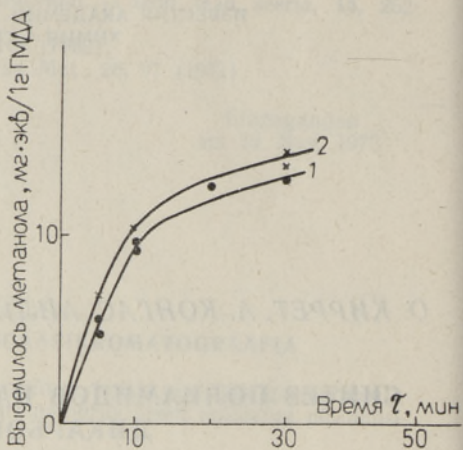


Рис. 3. Скорость выделения метанола при реакции ЭАК с ГМДА ($T=190^\circ\text{C}$). 1 — концентрация в трикрезоле 25%, 2 — концентрация в трикрезоле 40%.

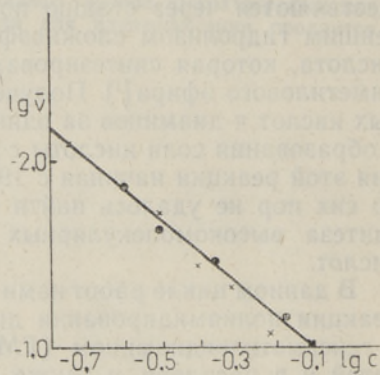


Рис. 4. Определение порядка реакции ЭАК с ГМДА в крезольном растворе. \times — по израсходованию NH_2 -групп, \circ — по выделению метанола.

Содержание ампулы анализировали на непрореагировавшие аминногруппы и на выделившийся метанол, и в полимере (олигомере) определяли содержание

Концевые аминные группы определяли титрованием по общепринятой методике, концевые метоксильные группы — по описанной нами ранее методике [6].

Таблица 1

Полиамидирование диметилового эфира адипиновой кислоты и ГМДА

Время, мин	Содержание NH ₂ -групп мг-экв/г ГМДА	f	c=1-f	lg c	$\bar{v} = \frac{\Delta(1-f)}{\Delta t}$	lg \bar{v}
0	17,2	0	1	0		
5,0	11,44	0,335	0,665	-0,177	0,0661	-1,179
7,5	9,04	0,474	0,526	-0,279	0,056	-1,263
10	7,44	0,568	0,432	-0,364	0,035	-1,424
15	5,44	0,684	0,316	-0,500	0,0238	-1,634
20	4,24	0,754	0,246	-0,609	0,0156	-1,835
30	2,94	0,830	0,170	-0,770	0,0076	-2,120

Таблица 2

Кинетика реакции полиамидирования ЭАК с ГМДА

Время, мин	Содержание NH ₂ -групп мг-экв/г ГМДА	Температура, °С	Время полу-превращения, мин	Концентрация раствора, %	$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_0}{c} \cdot 10^{-2}$	Энергия активации E, ккал/моль
5	14,24	170	21	40	3,86	E=16,800
7,5	13,14					
10,0	11,94					
15	9,84					
20	8,44					
30	6,94					
					$k_{ср} = 3,70 \cdot 10^{-2}$	
5	13,04	180	15	40	5,61	E=16,700
7,5	11,44					
10,0	10,44					
15	9,04					
20	8,94					
30	5,64					
					$k_{ср} = 5,50 \cdot 10^{-2}$	
5	11,44	190	9	40	8,14	
7,5	9,44					
10	7,44					
20	4,24					
30	2,94					

Обсуждение результатов

Изучались скорость расхода аминных групп в течение реакции ЭАК и ЭТК с ГМДА при различных температурах и концентрациях раствора (рис. 1, 2) и скорость выделения метанола в зависимости от концентрации раствора (рис. 3), а также анализировались кинетические кривые начального периода реакции в зависимости от температуры реакции и концентрации раствора.

Порядок реакций определяли по тангенсу угла наклона прямой на графике зависимости логарифмов скорости реакции от логарифмов соответствующих концентраций (табл. 1 и рис. 4).

Во всех опытах, проведенных с мольным соотношением ГМДА: ЭАК = 1,03 : 1, найдено, что реакция на первом этапе подчиняется уравнению первого порядка по диамину.

На основании того, что изучался только начальный период реакций и процесс поликонденсации проводился при повышенных температурах, описываемую реакцию можно было считать условно необратимой. Поэтому для расчета константы скорости применяли интегральную форму уравнения первого порядка $2,303 \lg c_0/c = kt$ (см. табл. 2).

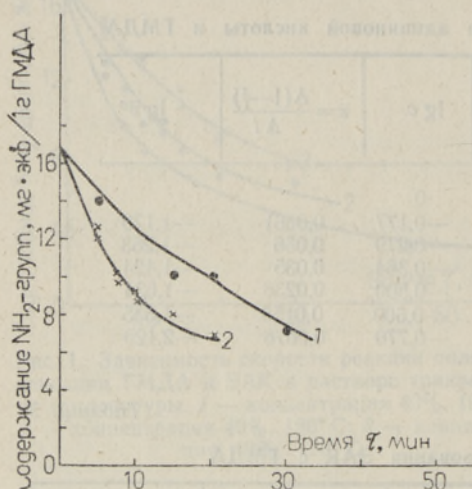


Рис. 5. Поликонденсация диметилового эфира терефталевой кислоты в растворе крезоло. 1 — концентрация ЭТК 40%, 190°С, 2 — концентрация ЭАК 40%, 190°С.

Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для исследуемой пары мономеров подчиняется уравнению Аррениуса, на основе чего мы рассчитывали энергию активации реакции ЭАК и ГМДА. В реакции полиамидирования диметилловых эфиров дикарбоновых кислот проявляется зависимость скорости реакции от строения эфира. Так, диметилловый эфир более сильной (адипиновой) кислоты реагирует быстрее, чем более слабой (терефталевой) кислоты, что наблюдали и ранее (рис. 5).

Выводы

1. Изучена начальная стадия реакции полиамидирования диметилового эфира адипиновой кислоты с гексаметилендиамином в растворе.
2. Реакция полиамидирования диметилового эфира адипиновой кислоты является реакцией первого порядка по диамину и диэфиру с энергией активации 16,8 ккал/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. СССР № 265881 и авт. свид. СССР № 209444; Тюрин Ю. М. и др., ЖПХ, 35, 1082 (1962).
2. Швейц. пат. № 208125 (1935) и 208126 (1935).
3. Пат. ФРГ № 899553 (1956).
4. Яп. пат. № 1842 (1960).
5. Авт. свид. СССР № 138367 (1960); Матвеева Г. И., Смолян З. С., Пластические массы, 4, 31 (1967).
6. Киррет О., Когерман А., Конгас А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. 22, 274 (1973).

O. KIRRET, A. KONGAS, Aili KOGERMAN

POLÜAMIIDIDE SÜNTEES DIKARBOKSÜÜLHAPETE DIMETÜÜLESTRITE BAASIL

1. Dikarboksüülhapete dimetüülestrite polükondensatsioon lahuses

Uuriti 1,6-heksaandihappe dimetüülestri ja heksametüleendiamiini polükondensatsiooni lahuses. Leiti, et algstaadiumis toimub reaktsioon esimest järku diamini järgi, kusjuures aktiveerimisenergia on 16,8 kcal/mol.

O. KIRRET, A. KONGAS, Aili KOGERMAN

SYNTHESIS OF POLYAMIDS ON THE BASIS OF DIMETHYL ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS

1. Study of polycondensation of dicarboxylic dimethyl esters in solution

Polycondensation of dimethyl ester of adipinic acid with hexamethylene diamine in cresol solution was investigated. It was found that in the initial stage the reaction is of the first order in diamine, the activation energy being equal to 16,8 kcal/mol.