

А. КОНГАС, АЙЛИ КОГЕРМАН, О. КИРРЕТ

ХЛОРАНГИДРИДЫ ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ C_4-C_{10} , ИХ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Сообщение 3. Межфазная поликонденсация смесей хлорангидридов дикарбонных кислот C_4-C_{10} , полученных окислением керогена кукурерита

В последнее время в мировой литературе появилось много работ, посвященных изучению межфазной поликонденсации. Интерес к вышеуказанной реакции объясним тем, что при помощи межфазной поликонденсации можно синтезировать различные термостойкие поликонденсационные полимеры, которые не удается получить методом равновесной поликонденсации. Преимуществом этого метода является также простота аппаратуры и низкая температура проведения реакции [1].

Перед нами стояла задача выяснить возможность использования смеси хлорангидридов дикарбонных кислот C_4-C_{10} , полученных окислением эстонских сланцев, как дешевого сырья вместо дефицитной себациновой кислоты, для проведения реакции межфазной поликонденсации с гексаметилендиамином на шерсти с целью уменьшения ее свойлачиваемости и сминаемости [2].

В предыдущих сообщениях приведены данные о синтезе хлорангидридов на базе технических смесей дикарбонных кислот C_4-C_{10} , полученных окислением керогена [3], а также описана разработанная нами методика газохроматографического анализа для количественного определения хлорангидридов в виде диметилловых эфиров [4].

В настоящей работе на основе вышеуказанной смеси хлорангидридов и гексаметилендиамина методом межфазной поликонденсации получены высокомолекулярные полиамиды и изучено влияние различных факторов (растворителя, присутствия акцептора кислоты, скорости перемешивания и т. д.) на свойства полученных полимеров.

Методика

Поликонденсация проводилась в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и капельной воронкой, при комнатной температуре и различных скоростях перемешивания.

После окончания реакции полимеры отфильтровывались, промывались горячей водой и этанолом и высушивались в вакууме до постоянного веса. Молекулярный вес полимеров в крезоле определялся вискозиметрически. Термомеханические кривые снимались на dilatометре УПП Кайминя.

Гексаметилендиамин (ГМДА) перед реакцией перегонялся в вакууме. Использовалась свежеперегнанная смесь хлорангидридов состава C_4 — 0,8, C_5 — 3,3, C_6 — 78,0, C_7 — 2,1, C_8 — 14,6, C_9 — 0,4, C_{10} — 0,3%.

Растворители — бензен, четыреххлористый углерод и др. — абсолютировались обычным методом.

Обсуждение результатов

В результате поликонденсации на поверхности раздела фаз при различных соотношениях исходных веществ было обнаружено, что полимер с максимальной удельной вязкостью образуется при соотношении хлорангида (ХА) и гексаметилендиамина (ГМДА) 1 : 2 (табл. 1).

Таблица 1

Влияние соотношения ХА и ГМДА на реакцию их межфазной поликонденсации

Соотношение ХА и ГМДА, моль/моль	Выход, %	$\eta_{\text{уг}}$	Мол. вес
1 : 1	10,8	0,668	18 980
1 : 2	28,0	0,717	20 000
1 : 3	32,0	0,662	18 860
1 : 4	18,7	0,501	15 470

Примечание. Скорость перемешивания 570 об/мин; соотношение ХА и КОН 1 : 0,15; концентрация ХА 0,1 моль/л.

Изучение влияния количества вводимой в качестве акцептора кислоты щелочи на удельную вязкость полимера и на его выход показало, что оптимальным является почти эквимольное ХА количество щелочи. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведена зависимость выхода и удельной вязкости полученных полиамидов от количества добавленной щелочи. Полиамиды получены в различных растворителях.



Рис. 1. Зависимость выхода полиамида от соотношения HCl : ХА и КОН : ХА.

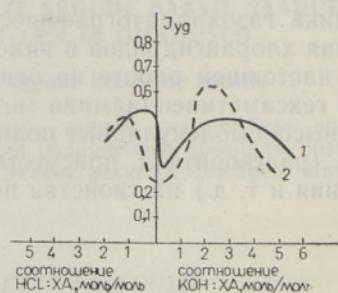


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости полиамида от соотношения HCl : ХА и КОН : ХА.

Очевидно, при применении щелочи в количествах меньше эквимольного диамина, образуя соль в результате реакции с выделяющейся HCl, переходит в малореакционноспособную форму, а при избыточном количестве щелочи слишком возрастает гидролиз хлорангидридов и особен-

Таблица 2

Влияние растворителя на реакцию межфазной поликонденсации смеси ХА с ГМДА

Растворитель	Выход, %	$\eta_{уг}$	Мол. вес
Бензен	41,7	0,297	11 170
<i>n</i> -Гептан	41,8	0,465	14 710
Хлороформ	42,4	0,595	17 480
Четыреххлористый углерод	51,0	0,653	18 670

Примечание. Соотношение ХА и ГМДА 1 : 2; соотношение ХА и КОН 1 : 0,15; концентрация ХА 0,1 моль/л; скорость перемешивания 5500 об/мин.

Таблица 3

Влияние концентрации исходных веществ на реакцию межфазной поликонденсации

Концентрация ХА, моль/л	Выход, %	$\eta_{уг}$	Мол. вес
0,1	41,7	0,297	11 170
0,2	50,5	0,328	11 840
0,3	54,8	0,469	15 360
0,4	57,3	0,429	13 980
0,6	55,3	0,420	13 760

Примечание. Растворитель бензен; соотношение ХА и ГМДА 1 : 2; соотношение ХА и КОН 1 : 0,15; скорость перемешивания 5500 об/мин.

Таблица 4

Влияние скорости перемешивания на выход полиамида при межфазной поликонденсации

№	Время реакции, мин	Скорость перемешивания, об/мин	Выход, %	$\eta_{уг}$	Примечания
1	15	570	26,5	0,523	
2	15	5500	36,0	0,556	
3	15	5700	41,7	0,465	
4	30	5500	37,0	0,550	
5	15	5500	43,0	0,460	ХА пробковой кислоты
6*	15	5500	49,3	0,800	ХА адипиновой кислоты
7*	15	5500	66,0	0,493	Дополнительно перекристаллизованная смесь кислот

Примечание. Растворитель четыреххлористый углерод; соотношение ХА и ГМДА 1 : 2; соотношение ХА и КОН 1 : 0,15; концентрация 0,1 моль/л.

* Соотношение ХА и КОН 1 : 2.

но концевых хлорангидридных групп образующихся макромолекул. При проведении поликонденсации в кислой среде полиамиды с максимальной вязкостью получены при молярном соотношении HCl и ХА 1 : 1. При таком соотношении, очевидно, уменьшается скорость гидролиза хлоран-

гидридов. В кислой среде были получены полиамиды с довольно высоким молекулярным весом.

Лучшим растворителем для проведения поликонденсации смесей ХА на границе раздела фаз растворитель: вода оказался четыреххлористый углерод (табл. 2).

Концентрация исходных веществ незначительно влияет на выход и молекулярный вес образующихся полимеров (табл. 3).

На выход образующегося полимера сильно влияет скорость перемешивания (табл. 4). Реакция заканчивается практически уже в течение 15 мин.

На основе сказанного можно сделать вывод, что межфазная поликонденсация смеси хлорангидридов сланцевого происхождения подчиняется в основном общим законам межфазной поликонденсации. Из смеси ХА дикарбоновых кислот получены полиамиды с молекулярным весом, близким к молекулярному весу полиамидов, синтезированных из чистых индивидуальных хлорангидридов.

Сравнение термомеханических свойств полиамидов

Исследование термомеханических свойств полиамидов было проведено на термодилатометре УПП. Для сравнения были сняты также термодилатометрические кривые (рис. 3) полиамидов, синтезированных из

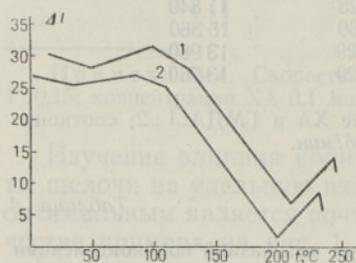


Рис. 3. Термодилатометрические кривые полиамидов на базе: 1 — хлорангидрида адипиновой кислоты, 2 — хлорангидридов смеси кислот C_4-C_{10} .

хлорангидрида чистой адипиновой кислоты (образец 1) и смеси хлорангидридов кислоты C_4-C_{10} , полученных окислением керогена кукурсита (образец 2). При сравнении дилатометрических кривых видно некоторое различие между ними. У образца 1 десорбция воды происходит при 51° , а у образца 2 — при 38° . Линейное расширение у образца 1 длится до температуры 99° , а у образца 2 — до 87° . Дополнительная кристаллизация у образца 1 кончается при 129° , а у образца 2 — при 110° . Нелинейное расширение продолжается у образца 1 до 212° , а у образца 2 —

до 200° . Начиная с вышеуказанных температур разрушается структура полиамидов и они переходят в текучее состояние. Температура плавления образца 1 — 246° , образца 2 — 234° . Исходя из сказанного выясняется, что свойства полиамидов, синтезированных из смеси хлорангидридов кислот C_4-C_{10} , полученных из органической части эстонских сланцев, вполне сравнимы со свойствами полиамидов, синтезированных из хлорангидридов чистых дикарбоновых кислот.

Выводы

1. Изучено влияние различных факторов на межфазную поликонденсацию смеси хлорангидридов на базе дикарбоновых кислот окисления керогена кукурсита.
2. Показана возможность синтеза высокомолекулярных полиамидов на базе этих смесей.

3. Термомеханические свойства и молекулярные веса полиамидов, синтезированных из хлорангидридов смеси кислот сланцевого происхождения, незначительно отличаются от соответствующих показателей полиамидов, синтезированных из чистых хлорангидридов дикарбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морган П. У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, Л., 1970.
2. Пат. США № 3078138 кл. 8—128, 1963.
Пат. США № 3429650 кл. 8—115, 5, 1969.
3. Киррет О., Когерман Айли, Файнгольд Виолетта, Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 99 (1972).
4. Киррет О., Когерман Айли, Кюллик Э., Файнгольд Виолетта, Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. **21**, 195 (1972).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/1 1972

A. KONGAS, AILI KOGERMAN, O. KIRRET

**DIKARBOKSUÜLHAPETE C_4-C_{10} TEHNILISTE SEGUDE BAASIL SAADUD
KLOORANHÜDRIIDID, NENDE SÜNTEES JA OMADUSED**

3. Põlevkivikerogeeni oksüdeerimisel saadud dikarboksüülhapete C_4-C_{10} klooranhüdriidide segude faasidevaheline polükondensatsioon

Tõotati välja meetodika polüamiidide saamiseks dikarboksüülhapete C_4-C_{10} klooranhüdriidide segu ja heksametüleendiamiini faasidevahelise polükondensatsiooni teel. Uuriti mitmesuguste faktorite mõju polüamiidi saagisele ja molekulkaalule, samuti sünteesitud polüamiidide termomehhaanilisi omadusi.

A. KONGAS, AILI KOGERMAN, O. KIRRET

**AUS TECHNISCHEN DIKARBOXYLSÄUREMISCHUNGEN HERGESTELLTE
CHLORANHYDRIDE, IHRE SYNTHESEN UND EIGENSCHAFTEN**

3. Interphasenpolykondensation von Chloranhydridmischungen von Dicarboxylsäuren C_4-C_{10} und Hexamethylendiamin

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, auf Grund deren unter Verwendung der Interphasenpolykondensation aus Chloranhydridmischungen und Hexamethylendiamin Polyamide synthetisiert werden können. Dabei wurden verschiedene Faktoren untersucht, die auf die Ausbeute und die Molekulmassen der Polyamide bedeutende Einwirkung haben. Auch wurden ihre thermomechanischen Eigenschaften bestimmt.