

O. KIRRET, I. RUNDAL, A. KOLK

PÕLEVKIVIKEROGEENI OKSÜDEERIMISEL SAADAVATE DIKARBOKSÜÜLHAPETE SEGU KASUTAMINE POLÜAMIIDIDE SÜNTEESIMISEL

Põlevkivikeemia üheks perspektiivsemaks suunaks on põlevkivikero-geeni katalüütiline oksüdatsioon eesmärgiga sünteesida defitsiitseid dikarboksüülhappeid [1]. Sünteesitav dikarboksüülhapete segu koosneb põhiliselt kolmest peakomponendist: adipiinhapest (C_6), pimeliinhapest (C_7) ja korkhapest (C_8); nende kolme komponendi sisaldus kogusummas on 80—90%. Sellise koosseisuga dikarboksüülhapete segu pakub küllaldaselt huvi polüamiidide sünteesimise seisukohalt. Et madalamate dikarboksüülhapete sisaldus segus on küllalt madal, ca 3—10%, pakub sellise dikarboksüülhapete segu kasutamine ilma täiendava fraktsioneerimiseta huvi polüamiidide sünteesimiseks. Meie käesoleva töö eesmärgiks oligi eelkatsetega välja selgitada võimalused polüamiidide sünteesimiseks dikarboksüülhapete segu baasil ning uurida lähtesegu koosseisu mõju sünteesitavate polüamiidide mehhaanilistele omadustele. Tuleb muide mainida, et viimasel ajal on tekkinud teatav huvi segupolüamiidide vastu [2]. Nimelt püütakse tahtlikult mõnevõrra rikkuda ahela regu- laarsust ja sellega parandada polümeeri mehhaanilisi omadusi.

Katsete meetodika

Dikarboksüülhapete ja heksametüleendiamiini soolade valmistamine. Soola valmistamiseks kasutatav heksametüleendiamiin (HMDA) destilleeriti vahetult enne tarvitamist vaakumis 5%-lise NaOH manulusel. Soola valmistamisel lahustati vastav hape või hapete segu 80%-lises etanoolis keetes. Kuumale happelahusele lisati HMDA-lahus alkoholis. Jahtumisel eraldunud kristallid filtriti, pesti etanooliga ja kristalliti ümber [3]. Soolad kuivatati vaakuumis, saagis — 80%.

Polükondensatsiooni trikresoolilahuses teostati kolme kaelaga kolvis, mis oli varustatud tagasihajutaja, termomeetri ja inertgaasi sissejuhtimise toruga. Reaktsiooni segu kuumutati püstjahuti all 210—220°C juures 2 tundi, siis asendati püstjahuti otsejahuti ja kondensatsiooni jätkati 4 tundi 250—260° juures. Trikresooli jäägid eraldati vaakumis 270° juures.

Polükondensatsiooni teostati ampullides. Ampullid asetati kuumutamiseks Al-blokki, puhuti läbi inertgaasiga poole tunni jooksul ja kuumutati 4 tundi 220—240° juures, siis eemaldati klaastoru-jahutaja ja kuumutamist jätkati vaakumis (5 mm Hg) 1 tunni jooksul 260—270° juures. Saadud polümeerid peenestati ja määrati füüsikalised konstantid. Polüamiididel määrati niiskus, sulamistäpp η_{sp} trikresoolis ja molekulaal viskoossuse ja lõppgruppide kaudu. Niiskus määrati 105° juures termostaadis konstantse kaaluni; edasistel analüüsidel kasutati kuivatatud proove.

Sulamistäpi määramiseks asetati proov katseklaasi, mis oksüdeerumise vältimiseks kaeti parafiiniga; katseklaasi asetati termomeeter; määramine toimus parafiinivannis, kusjuures temperatuuri tõsteti 1° minutis [5].

Eriviskoossused määrati kinnises viskosimeetris trikresoolilahuses temperatuuril $20 \pm 0,05^\circ$ termostaadis. Lahuse kontsentratsioon — 5 g/l [4].

Molekulkaal arutati järgmise valemi abil [6]:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad [\eta] = 9,5 \cdot 10^{-6} M - 0,0468,$$

kus η_{sp} — eriviskoossus;

C — polümeeri kontsentratsioon g/100 ml;

$[\eta]$ — karakterne viskoossus.

Aminorühmad määrati trikresooli-metanoollilahuses (70:30) tiitrimise teel 0,02 n HCl vesilahusega tümoolsinise manulusel [7, 8].

Karboksüülühmad määrati bensüülalkoholilahuses tiitrimise teel 0,02 n KOH lahusega etüleenglükoolis [10].

IP-spektrid võeti spektrometriga ИКС-14.

Katsete tulemused

Võrdlusandmete saamiseks ja polükondensatsioonitingimuste väljatöötamiseks tegime terve rea individuaalsete dikarboksüülhapete ja nende segude polükondenseerimiseks katseid HMDA-ga. Katsete tulemused on toodud tabelis 1. Võrreldes meie poolt sünteesitud polüamiidide sulamistäppe kirjandusest teada olevatega, näeme, et esimesed on veidi kõrgemad ($10-15^\circ$) [9, 11]. Ilmselt on see tingitud lühendatud polükondensatsiooniajast. Teatavasti polüamiidide sulamistäpid reaktsioonaja pikenedes vähenevad [12].

Tabel 1

Dikarboksüülhapete ja nende segude polükondensatsioon heksametüleendiamiiniga

| Proovi nr. | Dikarboksüülhapete segu koosseis, mool% | | | Niiskus, % | Proovi sulamistäpp, °C | η_{sp} | Molekulkaal | | | |
|------------|---|----------------|-----------------|------------|------------------------|-------------|------------------|-------------|--------|-------------------|
| | C ₆ | C ₉ | C ₁₀ | | | | —NH ₂ | —COOH järgi | keskm. | η_{sp} järgi |
| 1 | 100 | — | — | 1,60 | 249 | 0,47 | 18200 | — | — | 17370 |
| 2 | 100 | — | — | 1,52 | 250 | 0,50 | 12280 | — | — | 18220 |
| 3 | 100 | — | — | 1,52 | 250 | 0,51 | 12280 | 13480 | 12880 | 15670 |
| 4 | — | 100 | — | 0,98 | 206 | 0,36 | 13100 | 12850 | 12970 | 12500 |
| 5 | — | — | 100 | 0,97 | 216 | 0,58 | 19420 | 18600 | 19060 | 17150 |
| 6 | 50 | 50 | — | 0,83 | 192—194 | 0,89 | 32486 | 10310 | 21390 | 23660 |
| 7 | 50 | — | 50 | 0,95 | 185—189 | 0,96 | 39340 | 13340 | 26340 | 25140 |
| 8 | — | 50 | 50 | 0,79 | 181—191 | 0,81 | 35760 | 9212 | 22490 | 21980 |
| 9 | 60 | 20 | 20 | 0,86 | 206—208 | 0,88 | 36140 | 11450 | 23750 | 23340 |
| 10 | 20 | 60 | 20 | 0,65 | 185—189 | 0,71 | 39760 | 7748 | 23750 | 19810 |
| 11 | 20 | 20 | 60 | 0,73 | 190—192 | 0,32 | 19200 | 9300 | 14230 | 11660 |
| 12 | 17 | 51 | 32 | 0,83 | 178—180 | 0,63 | 20460 | 7889 | 20530 | 18150 |

Märkus. Polükondensatsioon teostati trikresoolilahuses.

Põlevkivikerogeeni lagundamisel saadud dikarboksüülhapete segudest valisime polükondensatsiooniks rea erineva koosseisuga segusid. Katsete andmed on toodud tabelis 2. Sünteesitud polüamiidide sulamis-

Tabel 2

Kerogeeni oksüdeerimisel saadud dikarboksüülhapete segu polükondensatsioon heksametüleendiamiiniga

| Proovi nr. | Dikarboksüülhapete segu koosseis kaaluprotsentides | | | | | | | Proovi sulamis- täpp, °C | η_{sp} | M, η_{sp} järgi | Märkused |
|----------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|--------------------------------|-------------|----------------------------|---|
| | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | | | | |
| 13 | — | — | 46,3 | 38,0 | 12,5 | 2,3 | 0,7 | 204—206 | 0,33 | 11750 | } Polükondensat- sioon teostati autoklaavis |
| 15a | — | 0,2 | 46,3 | 38,0 | 12,5 | 2,3 | 0,7 | 200—202 | 0,51 | 15670 | |
| 15b | — | 0,2 | 46,3 | 38,0 | 12,5 | 2,3 | 0,7 | 201—203 | 0,69 | 19420 | |
| 16 | — | 0,2 | 46,3 | 38,0 | 12,5 | 2,3 | 0,7 | 192—195 | 0,51 | 15670 | |
| 17 | — | 0,2 | 46,3 | 38,0 | 12,5 | 2,3 | 0,7 | 188—192 | 0,47 | 14820 | |
| 18b | 3,2 | 6,5 | 54,0 | 2,2 | 29,2 | 1,1 | 3,8 | 245—250 | 0,72 | 20160 | |
| S ₄ | 2,4 | 18,3 | 25,0 | 37,5 | 41,2 | 1,2 | 1,4 | 198—201 | 0,45 | 14400 | |
| S ₅ | 2,2 | 0,6 | 80,3 | 1,0 | 13,9 | 1,0 | 1,0 | 244—246 | 0,52 | 15870 | |

Märkus. Proovide 18b, S₄, S₅ sünteesiks kasutatud dikarboonhapete segu oli läiendavalt puhastatud mitmekordse ümberkristallimise teel.

täpid kõiguvad laiades piirides (188—250°), samuti erinevad üksikute proovide molekulkaalud (12 000—20 000). Nagu selgub tabelist 2, mõjutab polüamiidide sulamistäppe tugevasti lähtekarboksüülhapete segu koosseis. Kõikides polüamiidide sünteesimiseks kasutatud dikarboksüülhapete segudes moodustas fraktsioon adipiinhape (C₆) + pimeliinhape (C₇) + korkhape (C₈) 85—95%, fraktsioon merevaikhape (C₄) + glutaarhape (C₅) — 2—10%, fraktsioon aselaiinhape (C₉) + sebatsiinhape (C₁₀) — 2—5%. Proovid erinesid aga hapete omavahelise jaotuse poolest. Nagu oli loota ja nagu selgus ka katsetest (vt. tabel 2), kasvavad polüamiidide sulamistäpid adipiinhape (C₆) ja korkhape (C₈) osa suurenemisel segu koosseisus. Proovides 18b ja S₅, milles adipiinhape ja korkhape summaarselt moodustavad 80—90%, pimeliinhape (C₇) osatähtsus aga on väike, on sulamistäpid maksimaalsed (kuni 250°). Lähteseguse esineva pimeliinhape hulga suurenemine rikub aga tunduvalt polüamiidi regulaarset struktuuri, millega alaneb ka polümeeri sulamistemperatuur. Polüamiididel, mis on valmistatud dikarboksüülhapete segudest 30—40%-lise pimeliinhappesisaldusega, on sulamistäpp madal (mitte üle 200°).

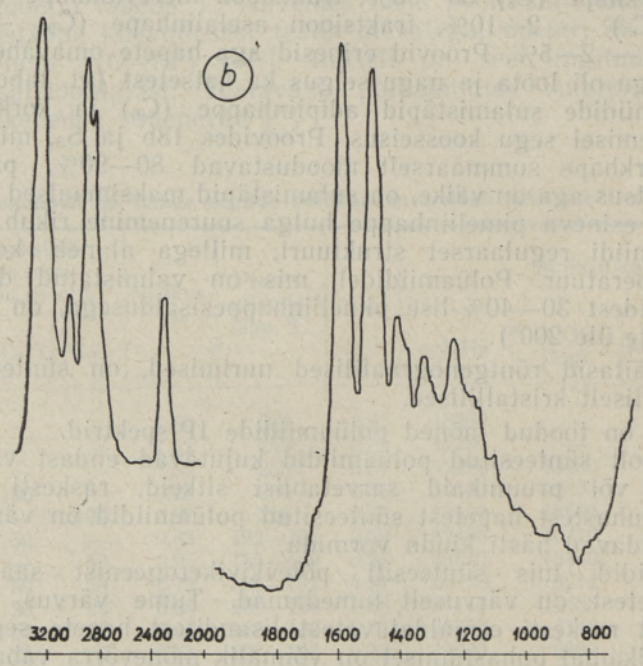
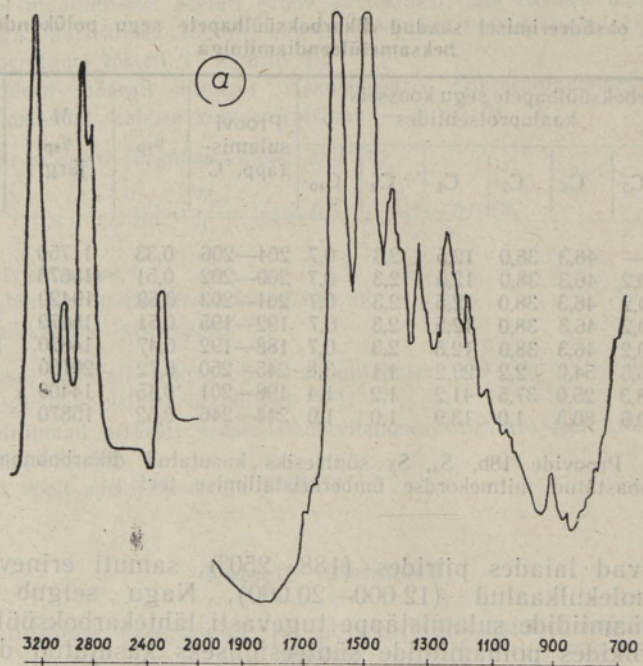
Nagu näitasid röntgenograafilised uurimised, on sünteesitud polüamiidid osaliselt kristallilised.

Joonisel on toodud mõned polüamiidide IP-spektrid.

Meie poolt sünteesitud polüamiidid kujutavad endast valgeid, veidi kreemikaid või pruunikaid sarvetaolisi sitkeid, raskesti lõigatavaid produkte. Puhastest hapetest sünteesitud polüamiidid on värvuselt heledad, võimaldavad hästi kiudu vormida.

Polüamiidid, mis sünteesiti põlevkivikerogeenist saadud dikarboksüülhapetest, on värvuselt tumedamad. Tume värvus on tingitud mõningatest raskesti eemaldatavatest lisanditest hapete segus, millest hapete hoolikamal puhastamisel on võimalik mõnevõrra vabaneda. Proovides 18b, S₄, S₅ kasutatud dikarboksüülhapete segud olid mitmekordse kristallimise teel eelnevalt puhastatud; selle tõttu olid ka polüamiidid tunduvalt heledama värvusega.

Dikarboksüülhapete segu baasil sünteesitud segupolüamiidid on sitked ja küllaldase mehhaanilise tugevusega, kuid ahela regulaarsuse vähenemise tõttu pole nad võimelised kiudu moodustama.



Põlevkivikerogeenist saadavate dikarboksüülhapete baasil sünteesitud polüamiidide infrapunased spektrid:
 a — proovis nr. 16; b — proovis nr. 18.

Kuigi tegime ainult mõningaid eelkatseid polüamiidide mehhaaniliste omaduste uurimise alal, võib nende põhjal märkida juba järgmist:

1. Пõлевкивикерогеенist saadud dikarboksüülhapete segude polükондeнсaтsioonil heksamетüлеeндиамиинiga saadi küllalt kõrge moolkaalu ja sulamistäpiga polüamiide.

2. Lähtudes dikarboksüülhapete segudest, milles adipiinhappe (C₆) ja korkhappe (C₈) summaarne sisaldus oli 80—90%, pimeliinhappe (C₇)-sisaldus aga minimaalne, võimaldus sünteesida suure mehhaanilise tugevusega kristallilisi polüamiide, mille sulamistäpp oli kõrge (kuni 250°). Paaritu arvu süsiniku aatomitega komponendi pimeliinhappe sisalduse suurenemine lähtesegus alandab tunduvalt polüamiidi sulamistäppi.

KIRJANDUS

1. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Изв. АН ЭССР, 4, № 1, 48 (1955).
2. Коршак В., Фрунзе Т., Козлов Л., Алыбина А., Высокомолекул. соединения, 2, № 5, 673 (1960); 2, № 6, 845 (1960).
3. Коршак В., Фрунзе Т., Изв. АН СССР. ОХН, 2, 372 (1955).
4. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, М., 1950.
5. Коршак В., Фрунзе П., Изв. АН СССР. ОХН, 1, 163 (1955).
6. Коршак В., Павлова С., Изв. АН СССР. ОХН, 6, 1107 (1955).
7. Walt J. E., Taylor G. B., Anal. Chem., 19, 448 (1947).
8. Allen P. W., Techniques of Polymer. Characterization, 1959, 215—217.
9. Коршак В., Фрунзе Т., Изв. АН СССР. ОХН, 2, 354 (1949).
10. Коршак В., Фрунзе Т., Изв. АН СССР. ОХН, 3, 558 (1955).
11. Коршак В., Фрунзе Т., Ау И-нань, Высокомолекул. соединения, 2, № 7, 984 (1960).
12. Рафиков С., Коршак В., Ж. орган. химии, 14, № 9—10, 983 (1944).

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

Saabus toimetusse
14. III 1967

О. КИРРЕТ, И. РЮНДАЛЬ, А. КОЛЬК

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЕСИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОКИСЛЕНИИ КЕРОГЕНА СЛАНЦА, ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОВ

При поликонденсации дикарбоновых кислот, полученных окислением керогена сланца с гексаметилендиамином, были получены полиамиды с молекулярным весом от 12 000 до 20 000 и температурой плавления от 200 до 250°С.

На свойства полученных полиамидов оказывает влияние состав смеси дикарбоновых кислот.

Полиамиды с хорошими механическими показателями и температурой плавления 245—250° были получены из смесей дикарбоновых кислот, содержащих суммарно 80—90% адипиновой и пробковой кислот.

О. KIRRET, I. RUNDAL, A. KOLK

UTILIZATION OF DICARBOXYLIC ACIDS OBTAINED BY AN OXIDATION OF OIL-SHALE KEROGENS

In the polycondensation of dicarboxylic acids obtained by oxydation of the kerogen of oil shale with hexamethylene, diamide polyamides of a molecular weight 12,000—20,000 with a melting temperature of 200—250° were obtained. The quality of these polyamides is influenced by the composition of the mixture of the dicarboxylic acids. Polyamides with good mechanical qualities and a high melting point were obtained from a mixture of dicarboxylic acids which contain 80—90% of adipic acid and suberic acid.