

В. В. КОРШАК и С. Р. РАФИКОВ

**О ПРОДУКТАХ ЛИНЕЙНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ДИАМИНОВ  
С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 IX 1944)

Начало систематического изучения реакции поликонденсации диаминов с дикарбонowymi кислотами и изучения продуктов, получающихся при этом, было положено серией блестящих исследований Карозерса (1). Как известно, в результате этих работ в США было создано производство изделий из полиамидной смолы «найлон», в том числе высококачественного искусственного волокна, пластмасс и др.

В последующем этим вопросом и особенно продуктами конденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой занимались Штаудингер (2), а также Сакурада и Хизава (3).

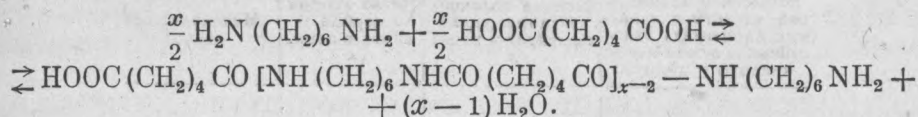
В нашем исследовании, начатом по инициативе покойного академика П. П. Шорыгина, была изучена эта реакция и продукты ее на примере ряда диаминов и дикарбонowych кислот (табл. 1).

Таблица 1  
Продукты поликонденсации некоторых диаминов  
и дикарбонowych кислот

Название диамина	Название дикарбоновой кислоты	Свойства продукта		Примечание
		т. пл. °С	вязкость 0,02 осн. мол. раствора	
Этилендиамин	адипиновая	308—310	низковязкий	Реакция проводилась при нагревании в течение 5—6 часов при температуре 225—240° в крезоле
»	себацಿನовая	272—274	0,21	
Тетраметилендиамин	адипиновая	278—280	0,30	
Тетраметилендиамин	себацಿನовая	232—233	0,41	
Гексаметилендиамин	адипиновая	248—250	0,60	
Гексаметилендиамин	себацಿನовая	207—208	0,87	
Декаметилендиамин	»	194—195	0,58	
Бензидин	адипиновая	395—400	нерастворим	
»	себацಿನовая	375—378	»	

Как видно из этой таблицы, наиболее высокомолекулярными оказались полиамиды, получаемые из гексаметилендиамина с адипиновой или себацಿನовой кислотой. Вследствие этого мы уделили основное внимание изучению как самой реакции поликонденсации, так и продуктов, получающихся из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты.

Реакция поликонденсации этих веществ является равновесным процессом, протекающим по уравнению:



Поэтому для осуществления высокой степени завершения реакции необходимо возможно полное удаление образующейся воды, что достигается пропусканием быстрого тока азота (свободного от кислорода) через реакционную смесь. Реакция лучше протекает в среде растворителя (крезол, фенол или ксиленол), хотя можно обойтись и без него. Оптимальная температура лежит в интервале 220—240°.

Подробное изучение процесса показало, что важнейшим фактором, определяющим степень поликонденсации и величину молекулярного веса образующихся полиамидов, является соотношение исходных компонентов, т. е. кислоты и диамин.

Флори (4) показал возможность статистического расчета степени полидисперсности, т. е. распределения продуктов реакции поликонденсации по величине молекулярного веса, как в случае эквимолекулярного соотношения компонентов, так и в случае избытка одного из компонентов. Расчеты Флори для последнего случая весьма сложны, и экспериментальная их проверка представляется затруднительной.

Мы ограничились ориентировочным расчетом вероятной степени поликонденсации для случая избытка одного из компонентов, например адипиновой кислоты. Если принять, что степень завершенности реакции  $p$  имеет максимальное значение, т. е. эквимолекулярные количества аминных и карбоксильных групп полностью прореагировали, то средняя степень поликонденсации образовавшегося полиамида  $x$  будет зависеть от количества избыточного компонента. Обозначив через  $q$  количество избыточного компонента в молярных процентах, будем иметь:

$$q = \frac{100}{x-1};$$

отсюда:

$$x = \frac{100}{q} + 1.$$

В табл. 2 приведены вычисленные нами величины молекулярных весов и длины цепей продуктов поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой при различных избытках кислоты.

Как видно из этой таблицы, реакция очень чувствительна к избытку кислоты, особенно при малых значениях  $q$ . Вероятно, отклонения в отдельных опытах объясняются этим влиянием. При больших и средних избытках кислоты можно ожидать образования продуктов, у которых преобладают цепи одной определенной длины, зависящие от количества избыточной кислоты или диамина.

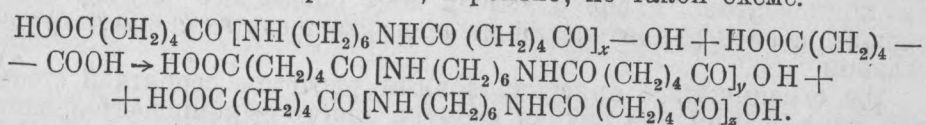
Предварительная экспериментальная проверка показала, что имеется соответствие между избытком кислоты и величиной молекулярного веса получаемых полиамидов. Мы наблюдали, что конденсация адипиново-кислой соли гексаметилендиамина с добавкой адипиновой или стеариновой кислоты приводит к получению полиамидов, молекулярный вес которых тем ниже, чем больше избыток свободной кислоты.

Далее было установлено, что влияние избытка свободной кислоты проявляется не только в процессе конденсации. Если нагревать готовый полиамид с добавкой свободной кислоты, то происходит

Таблица 2

Избыток $q$ адипиновой кислоты в молярных процентах, отнесенных к сумме молей кислоты и диамина	Степень поликонденсации (число сегментов в цепи), $x$	Число атомов углерода и азота в цепи, $n$	Молекулярный вес цепи
50	3	20	372
25	5	34	598
10	11	76	1276
5	21	146	2406
1	101	706	11446
0,5	201	1406	22746
0,1	1001	7006	137206
0,01	10001	70006	1154206
0,001	100001	700006	11324206
0,0001	1000001	7000006	113024206

разрыв цепей и образование более низкомолекулярного полиамида. Эта реакция, обозначаемая нами как «ацидолиз», приводит к разрыву пептидной связи и протекает, вероятно, по такой схеме:



Интересно отметить, что полиамиды, полученные с добавлением избыточной кислоты, а также образовавшиеся в результате «ацидолиза», уже не способны к дальнейшей реакции конденсации и являются «стабильными», т. е. не изменяют своего молекулярного веса при нагревании в расплавленном состоянии. Этим они существенно отличаются от полиамидов, полученных без избытка кислоты, которые в этих условиях повышают свой молекулярный вес вследствие дальнейшей реакции (за счет концевых амино- и карбоксильных групп).

Таким образом, вопрос о получении полиамидов желаемой степени поликонденсации решается путем прибавления к исходной соли нужного избытка карбоновой кислоты. Этим впервые наглядно показано принципиальное отличие процесса получения высокомолекулярных соединений при помощи реакции поликонденсации от второго способа получения их, основанного на реакции полимеризации. Первая реакция поддается регулированию, и теоретически можно предвидеть результат процесса; второй путь и до сих пор не поддается никакому теоретическому предвидению, и результат реакции полимеризации зависит от ряда причин, не поддающихся учету в настоящее время.

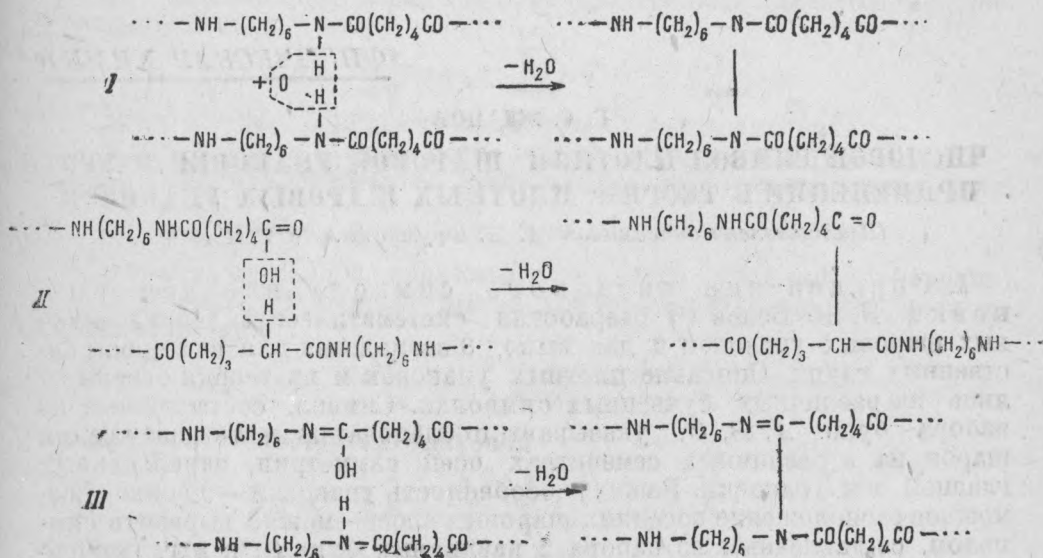
Продукты конденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты представляют твердые вещества с т. пл. 248—250°, удельного веса 1,1, не растворяющиеся в обычных растворителях. Хорошими растворителями для них являются фенол, крезолы, ксиленолы и другие фенолы, а также формамид и муравьиная кислота. Они растворяются также в крепких серной, соляной и азотной кислотах, медленно подвергаясь гидролизу. Полиамиды весьма устойчивы к действию щелочей.

Полиамиды способны вытягиваться в нити и образовывать пленку. Эта способность проявляется у продуктов, имеющих удельную вязкость 0,5% раствора в *m*-крезоле 0,3 и выше. При длительном нагревании выше температуры плавления, особенно в присутствии кис-



лорода воздуха, полиамиды легко превращаются в трехмерные соединения, нерастворимые и неплавкие.

Это превращение может происходить вследствие образования поперечных мостиков между отдельными цепями полиамида, в результате которой получается трехмерная сетчатая структура. Образование последней может происходить вследствие одной из следующих реакций.



Подобные трехмерные полиамиды способны связывать 100-кратный объем растворителя при набухании.

Молекулярные веса различных образцов полиамидов, полученных нами, зависят от условий опыта и колеблются в пределах 5000—28000.

Величина молекулярного веса этих образцов определялась нами по вязкости и осмотическому эффекту их растворов, а также диффузионным методом. При этом были обнаружены аномалии в поведении растворов полиамидов в различных растворителях. Эти аномалии вызываются наличием на концах цепей полиамида свободных аминогрупп и объясняются способностью последних как к ассоциации друг с другом за счет образования водородных связей, так и вследствие образования солей с карбоксильными группами других молекул полиамида.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
1 IX 1944

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2548 (1929); W. H. Carothers and J. A. Arvin, *ibid.*, **51**, 2560 (1929); W. H. Carothers and F. J. van-Natta, *ibid.*, **52**, 314 (1930); W. H. Carothers and G. J. Berchet, *ibid.*, **52**, 5289 (1930); W. H. Carothers and J. W. Hill, *ibid.*, **54**, 1579 (1932); W. H. Carothers and G. L. Dorough, *ibid.*, **54**, 761 (1932). <sup>2</sup> H. Staudinger, *Melliand Textilber.*, **20**, 631 (1939); H. Staudinger u. H. Jörder, *J. prakt. Chem.*, **160**, 176 (1942). <sup>3</sup> J. Sakurada and Hisawa, *J. Soc. Chem. Ind. of Japan*, **43**, 4386 (1940). <sup>4</sup> P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1877 (1936).