

УДК 547.461.6:544.7

Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет

**ИЗУЧЕНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ**

Полиаминоамиды, образующиеся в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином, нашли широкое применение при изготовлении влагопрочных смол для целлюлозосодержащих композиционных материалов, при этом благодаря наличию в их структуре вторичных аминогрупп возможно дальнейшее их модифицирование.

В данной работе изучено протекание процесса взаимодействия эквимольных количеств диэтиленetriамина и адипиновой кислоты в расплаве при различных температурах: 160, 170 и 180°C. Изучено изменение количественного и качественного состава аминогрупп (по отношению к составу аминогрупп исходной смеси) в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином. Установлено, что при проведении процесса при температуре 180°C скорость реакции выше по сравнению с процессами, проведенными при меньших температурах (160 и 170°C), о чем свидетельствовало снижение общего количества аминогрупп в смеси на 34,94%, причем в реакцию вступило 58,33% первичных аминогрупп. Количество вторичных аминогрупп в смеси уменьшается незначительно вне зависимости от температуры реакции. Вместе с этим при проведении поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином часть амина теряется вследствие его летучести. Структуру полученных продуктов изучали методом ИК-спектроскопии. Установлено, что при проведении процесса поликонденсации адипиновой кислоты диэтиленetriамином при вышеуказанных условиях образуются соответствующие полиаминоамиды линейного строения.

Ключевые слова: поликонденсация в расплаве, диэтиленetriамин, адипиновая кислота, содержание аминогрупп, ИК-спектроскопия, полиаминоамиды.

Для цитирования: Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Изучение направленности процесса поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 48–52.

Ya. V. Borkina, V. L. Fleisher

Belarusian State Technological University

**STUDY OF THE DIRECTION OF THE POLYCONDENSATION
OF ADIPIC ACID WITH DIETHYLENETRIAMINE**

Polyaminoamides formed in the process of polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine are widely used in the manufacture of moisture-resistant resins for cellulose-containing composite materials, while their further modification is possible due to the presence of secondary aminogroups in their structure.

In this paper, we study the interaction of equimolar amounts of diethylenetriamine and adipic acid in the melt at different temperatures: 160, 170 and 180°C. The changes in the quantitative and qualitative composition of the aminogroups (in relation to the composition of the aminogroups of the initial mixture) during the polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine were studied. It is established that when the process is carried out at a temperature of 180°C, the coex system the reaction rate is higher compared to processes carried out at lower temperatures (160 and 170°C), as evidenced by a decrease in the total number of aminogroups in the mixture by 34.94%, with 58.33% primary aminogroups reacting. The number of secondary aminogroups in the mixture decreases slightly regardless of the reaction temperature, while during the polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine, part of the amine is lost due to its volatility. The structure of obtained products was studied by the method of IR-spectroscopy. It is established that during the process of polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine under the above conditions what corresponding fully aminoamides of a linear structure.

Key words: polycondensation in a melt, diethylenetriamine, adipic acid, aminogroup content, IR-spectroscopy, polyaminoamides.

For citation: Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Study of the direction of the polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 48–52 (In Russian).

Введение. В настоящее время высокомолекулярные соединения (полимеры, в том числе, биополимеры) благодаря своим ценным и разнообразным свойствам нашли применение во многих отраслях промышленности.

При изготовлении бумаги и картона полимеры широко используются в качестве упрочняющих (полиакриламид, модифицированные крахмалы) и проклеивающих веществ (полимерные клеи, например на основе сополимеров стирола с малеиновым ангидридом), коагулянтов (полиоксихлорид алюминия), флокулянтов (полиэлектролиты), влагопрочных смол (полиамидамин эпихлоргидриновые смолы) [1]. Полиаминоамиды дикарбоновых кислот и полиэтиленполиаминов используются для изготовления бумаги и картона и являются исходными веществами для дальнейшего их модифицирования [2–5]. Перспективным направлением использования полиаминоамидных смол является получение на их основе бифункционального продукта, который оказывает на целлюлозосодержащие композиционные материалы одновременно упрочняющее и гидрофобизирующее действие [6].

Основная часть. Целью данной работы являлось изучение направленности процесса поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином.

Общеизвестно, что реакция адипиновой кислоты и ДЭТА протекает с образованием соответствующих полиаминоамидов линейного строения (рис. 1) [7].

Взаимодействие эквимольных количеств осуществляли в реакторе, снабженном механической мешалкой, термометром и обратным холодильником с насадкой Дина – Старка, необходимой для сбора отводимого низкомолекулярного продукта (воды). Мономеры загружали следующим образом: ДЭТА помещали в колбу и при непрерывном перемешивании порциями добавляли адипиновую кислоту, при этом температура реакционной смеси самопроизвольно повышалась до 40–45°C за счет экзотермической реакции.

Протекание процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА изучали при температурах 160, 170 и 180°C. Выбор температур обусловлен физическими свойствами исходных мономеров, а также литературными данными [8–10]. Контроль за ходом реакции осуществляли по изменению количества функциональных групп (карбоксильных и аминогрупп) мономеров, для чего определяли кислотное и аминное числа реакционной массы [11]. Кислотное число показывает количество свободных карбоксильных групп в смеси, аминное число – суммарное количество первичных, вторичных, третичных аминогрупп в смеси, однако данный показатель не дает информации о качественном составе аминогрупп исследуемого продукта. Поэтому параллельно определению кислотного и аминного чисел реакционной массы осуществляли определение содержания первичных, вторичных и третичных аминогрупп в смеси методом титрования в неводной среде [12]. Изменение содержания первичных, вторичных и третичных аминогрупп в смеси в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА при различных температурах показано на рис. 2.

Из представленных зависимостей видно, что при проведении изучаемого процесса при температуре 160°C количество первичных аминогрупп в смеси уменьшается на 36,14%, при этом содержание третичных аминогрупп увеличивается на 1,15%. Повышение температуры процесса на 10°C приводит к уменьшению количества первичных аминогрупп на 38,40%, количество третичных аминогрупп в смеси увеличивается на 1,23%. Количество первичных аминогрупп в смеси при проведении процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА при температуре 180°C уменьшается на 58,33%, количество третичных аминогрупп увеличивается на 1,80%. Количество вторичных групп в смеси уменьшается незначительно вне зависимости от температуры проведения реакции поликонденсации адипиновой кислоты и ДЭТА.

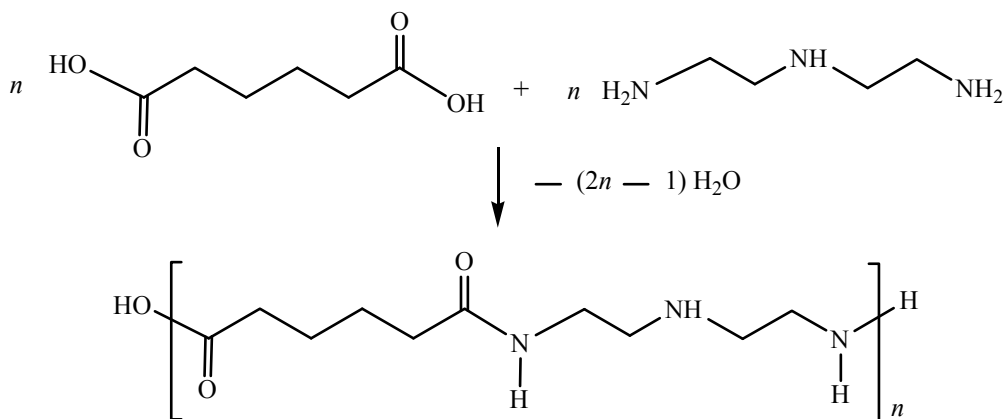


Рис. 1. Схема образования полиаминоамидов адипиновой кислоты и ДЭТА

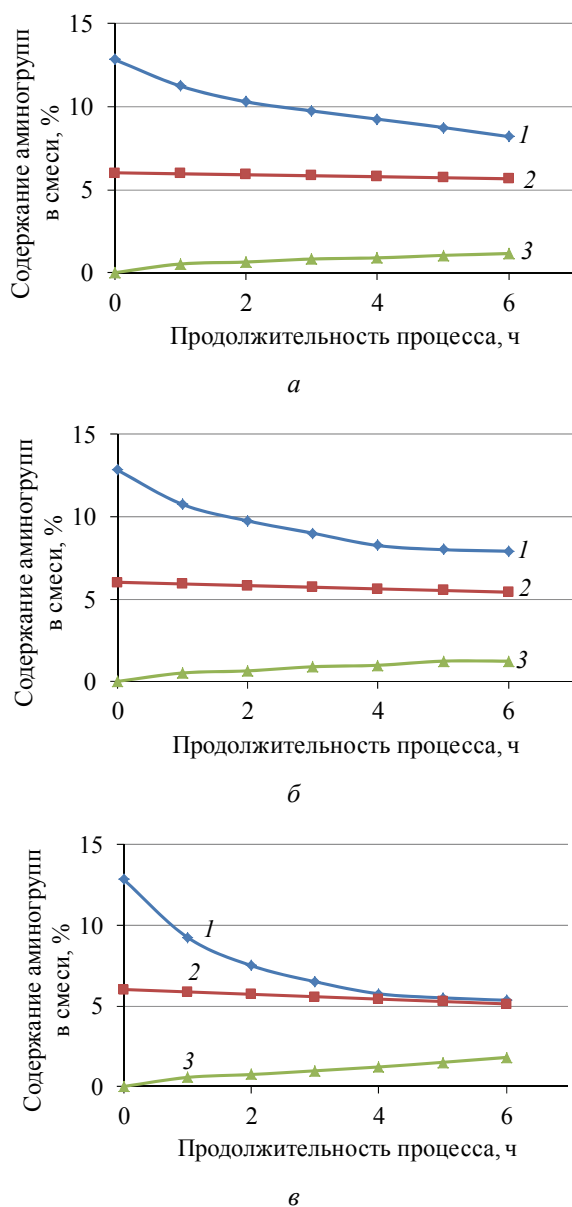


Рис. 2. Изменение количества первичных (1), вторичных (2), третичных (3) аминогрупп в реакционной смеси в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА, проводимом при температуре: а – 160°C; б – 170°C; в – 180°C

Изменение общего количества аминогрупп в смеси в процессе поликонденсации адипиновой кислоты и ДЭТА представлено на рис. 3.

Из представленной на рис. 3 зависимости видно, что при взаимодействии ДЭТА с адипиновой кислотой в расплаве при различных температурах общее количество аминогрупп снижается: на 20,41% (от исходного количества аминогрупп в смеси) – при проведении процесса при 160°C; на 22,80% – при 170°C; на 34,94% – при 180°C.

Таким образом, увеличение температуры процесса поликонденсации адипиновой кисло-

ты с ДЭТА приводит к повышению скорости реакции, о чем свидетельствует значительное снижение общего количества аминогрупп при проведении реакции при температуре 180°C (относительно изменения количества аминогрупп в смеси при проведении процесса при 160 и 170°C).

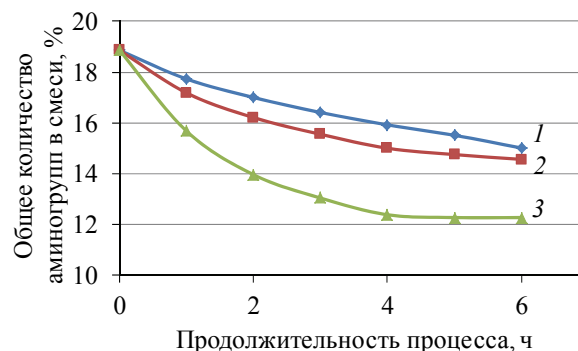


Рис. 3. Изменение количества аминогрупп в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА, протекающем при температуре: 1 – 160°C; 2 – 170°C; 3 – 180°C

Следует отметить, что в процессе поликонденсации часть ДЭТА в силу его летучести теряется, что приводит к нарушению стехиометрического состава смеси и, соответственно, к изменению свойств образующегося продукта. При проведении процесса в лабораторных условиях незначительное количество ДЭТА отводилось с удаляемой водой, которую подвергали дополнительному анализу. Суммарные потери в процессе его взаимодействия с адипиновой кислотой (при исходном мольном соотношении реагентов 1 : 1) в расплаве составляют в среднем 0,07 мас. % вне зависимости от температуры [11].

Полученные продукты представляли собой твердые вещества светло-коричневого цвета, растворимые в воде. Структуру продуктов, полученных при проведении процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА при 160 (образец 1) и 180°C (образец 2) изучали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр полученных образцов регистрировали на ИК-микроскопе Nicolet iN 10 (Thermo Scientific, США) с приставкой НПВО с кристаллом Ge с разрешением 8 см^{-1} при 64-кратном сканировании в диапазоне частот $675\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Наблюдаемые на ИК-спектрах продуктов полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы (3270 см^{-1} для образца 1 и 3254 см^{-1} для образца 2), валентных колебаний C=O («I амидная полоса», 1639 см^{-1} для образца 1 и 1637 см^{-1} для образца 2), которые также могут быть отнесены к полосе поглощения валентных колебаний C=O третичных амидов; «II амидная

полоса» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C–N; 1543 и 1547 см⁻¹ для образцов 1 и 2 соответственно), а также отсутствие полосы поглощения, характерной для валентных колебаний первичной аминогруппы (3300 см⁻¹), свидетельствуют, что при взаимодействии эквивалентных количеств диэтилентриамин и адипиновой кислоты образуются соответствующие полиаминоамиды, причем для продукта (образца 2), полученного при более высокой температуре, основные характеристические полосы поглощения имеют большую интенсивность.

Заключение. Таким образом, в данной работе была изучена направленность процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА, протекающего в расплаве при температурах 160, 170 и 180°C. Для этого изучено изменение количества первичных и вторичных

аминогрупп в системе в процессе взаимодействия исходных реагентов. Установлено, что наиболее интенсивно процесс протекает при 180°C, что подтверждается снижением общего количества аминогрупп в реакционной смеси на 34,94%, причем количество первичных аминогрупп уменьшается на 58,33% (от количества исходных первичных аминогрупп). Количество вторичных аминогрупп при взаимодействии адипиновой кислоты с диэтилентриамином снижается незначительно вне зависимости от температуры реакции, что свидетельствует о линейности процесса поликонденсации. Структура образовавшихся продуктов изучена методом ИК-спектроскопии. Анализ полученных результатов показал, что процесс поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА в расплаве при температуре 160–180°C протекает с образованием полиаминоамидов линейного строения.

Список литературы

1. Черная Н. В., Герман Н. А. Синтетические материалы в бумажных и картонных производствах: ресурсосбережение и импортозамещение. Минск: БГТУ, 2020. 205 с.
2. Особенности применения в технологии бумаги продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином и смоляными кислотами / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 130–133.
3. Амиды фумаровой кислоты в технологии бумаги и картона / М. В. Андрюхова [и др.] // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 33–35.
4. Highly branched polyamidoamines and their preparation: pat. US 5786429 A. Date of appl.: 18.04.1996; publ. date: 28.07.1998. URL: <https://patents.google.com/patent/US5786429A/en> (date of access: 08.01.2021).
5. Highly branched polyamidoamines and their preparation: pat. US 5902862 A. Date of appl.: 03.02.1998; publ. date: 11.05.1999. URL: <https://patents.google.com/patent/US5902862A/en> (date of access: 08.01.2021).
6. Способ получения полиамидной смолы: пат. 21140 BY. № a20140420; заявл. 30.07.2014; опубл. 30.06.2017. 9 с.
7. Шишенок М. В. Высокомолекулярные соединения. Минск: Выш. шк., 2012. 535 с.
8. Thermosetting creping adhesive with reactive modifiers: pat. CN 102906209 B. Date of appl.: 01.03.2011; publ. date: 02.07.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN102906209B/en> (date of access: 07.07.2020).
9. Creping adhesives made from amineterminated polyamidoamines: pat. KR 101451452 B1. Date of appl.: 18.01.2008; publ. date: 15.10.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/kr10145145b1/en> (date of access: 07.07.2020).
10. Water soluble polyamidoaminepolyamine having weight average molecular weight of at least 5*10⁵: pat. US 4689374. Date of appl.: 28.03.1986; publ. date: 25.08.1987. URL: <https://patents.google.com/patent/US4689374/en> (date of access: 21.05.2020).
11. Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Влияние температуры и продолжительности поликонденсации диэтилентриамин и адипиновой кислоты на степень конверсии реагентов // Технология органических веществ: материалы 85-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 1–13 февр. 2021 / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2021. С. 52–54.
12. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. 472 с.

References

1. Chernaya N. V., German N. A. *Sinteticheskiye materialy v bumazhnykh i kartonnykh proizvodstvakh: resursosberezheniye i importozameshcheniye* [Synthetic materials in paper and cardboard production: resource saving and import substitution]. Moscow, BGTU Publ., 2020. 205 p.
2. Gordejko S. A., Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L., Makarova D. S. Features of the use in paper technology of polycondensation products of adipic acid with diethylenetriamine and resin

acids. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 130–133 (In Russian).

3. Andrukova M. V., Fleisher V. L., Chernyshiova T. V., Gordejko S. A., Makarova D. S. Fumaric acid amides in paper and cardboard technology. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2012, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 33–35 (In Russian).

4. Allen A. J. Highly branched polyamidoamines and their preparation. Patent US, no. 5786429 A, 1998. Available at: <https://patents.google.com/patent/US5786429A/en> (accessed 08.01.2021).

5. Allen A. J. Highly branched polyamidoamines and their preparation. Patent US, no. 5902862 A, 1999. Available at: <https://patents.google.com/patent/US5902862A/en> (accessed 08.01.2021).

6. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Shishakov E. P., Makarova D. S., Andrukova M. V., Gordejko S. A. *Sposob polucheniya poliamidnoy smoly* [Method for producing polyamide resin]. Patent BY, no. 21140, 2017.

7. Shishonok M. V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High molecular weight compounds]. Minsk, Vysheyschaya shkola Publ., 2012. 535 p.

8. Ling Gaode C. E., Faworth K. D., Johnson D. C., Town Thunder D. F., White T. I., Hajiope C. Thermosetting creping adhesive with reactive modifiers. Patent CN, no. 102906209 B, 2014. Available at: <https://patents.google.com/patent/CN102906209B/en> (accessed 07.07.2020).

9. Allen A. J. Creping adhesives made from amineterminated polyamidoamines. Patent KR, no. 101451452 B1, 2014. Available at: <https://patents.google.com/patent/kr101451452b1/en> (accessed 07.07.2020).

10. Hansson Per. E. A., Jachimowicz F. Water soluble polyamidoaminepolyamine having weight average molecular weight of at least $5 \cdot 10^5$. Patent US, no. 4689374, 1987. Available at: <https://patents.google.com/patent/US4689374/en> (accessed 21.05.2020).

11. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Effect of the temperature and duration of polycondensation of diethylenetriamine and adipic acid on the degree of conversion of reagents. *Materialy 85-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov: "Tekhnologiya organicheskikh veshchestv"* [Materials of the 85th scientific and technical conference of faculty, researchers and postgraduates "Technology of organic substances"]. Minsk, 2021, pp. 52–54 (In Russian).

12. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 472 p.

Информация об авторах

Боркина Яна Валерьевна – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Information about the authors

Borkina Yana Valer'evna – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Поступила 30.04.2021