



Doctoral Thesis

## **Polyamide aus unsymmetrischen Dicarbonsäuren Synthese und Eigenschaften**

**Author(s):**

Steinmann, Alfred

**Publication Date:**

1981

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000218244> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 6784

POLYAMIDE AUS UNSYMMETRISCHEN DICARBONSAEUREN :  
SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

vorgelegt von

ALFRED STEINMANN

DIPL. CHEM. ETH

geboren am 15. Juni 1953

von Niederurnen, Kanton Glarus

Angenommen auf Antrag von

PROF. DR. P. PINO , REFERENT

PROF. DR. J. MEISSNER , KORREFERENT

1981

## Kurzfassung

Es wurden Bipolyamide aus dem unsymmetrischen Dicarbonsäurederivat [ 4-(p-Nitrophenoxy)-carbonylbenzyl ]-(p-nitrophenoxy)-carbonylmethylsulfid (A) und Ethylendiamin mit präeterminierter Konstitution durch homogene Lösungspolykondensation hergestellt (Teil A). Zu diesem Zweck bediente man sich einer speziellen Theorie und die Kinetik der Aminolyse am unsymmetrischen Dicarbonsäurederivat wurde eingehend untersucht. Die Konstitution wurde durch quantitative Spaltung der Bipolyamidkette an der Sulfidbindung mittels Raney-Nickel und durch direkte <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der Bipolyamide bestimmt. Die experimentellen Daten stimmten mit den theoretischen Annahmen und Berechnungen überein. Untersuchungen der Bipolyamide ergaben, dass ihre Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Schmelzenthalpie, Löslichkeit usw. von der Konstitution abhängig sind.

Da die Konstitution unter anderem auch vom Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden funktionellen Gruppen des unsymmetrischen Monomers abhängt, wurde die Beziehung zwischen der chemischen Struktur von einigen Carbonsäure-4-nitrophenylestern und deren Reaktivität abgeklärt (Teil B). Das führte zur gezielten Synthese des unsymmetrischen Dicarbonsäureesters [ 4-(p-Nitrophenoxy)-carbonyl ]-3,5-dimethoxyphenyl-(p-nitrophenoxy)-carbonylmethylether (B). Dieser Diester besass einen Quotienten in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Esterfunktionen von  $10^{-5}$ . Mit Ethylendiamin und dem Diester B konnten mit einer einstufigen Synthesereaktion ein praktisch völlig geordnetes Bipolyamid und ein Bipolyamid mit zufälliger Sequenzverteilung hergestellt werden. Die Konstitution wurde durch quantitative <sup>1</sup>H-NMR-Analyse an den Amidprotonen der Bipolyamide aufgeklärt. Die beiden Bipolyamide zeigten grosse Unterschiede in ihren Eigenschaften.

Da wegen des hohen Schmelzpunktes und der in der Schmelze auftretenden Degradation keine Probekörperherstellung möglich war, wurde das unsymmetrische Dicarbonsäurederivat B modifiziert (Teil C). Man ersetzte die eine Methylengruppe von B durch zehn Methylengruppen. Das unsymmetrische Dicarbonsäurederivat [4-(p-Nitrophenoxy)-carbonyl]-3,5-dimethoxyphenyl-(p-nitrophenoxy)-carbonyl-n-undecylether (C) wurde mit Ethylen-diamin zu je einem Bipolyamid mit geordneter und zufälliger Sequenzverteilung polykondensiert. Die zwei Bipolyamide waren oberhalb 142<sup>0</sup>C bzw. 105<sup>0</sup>C thermisch stabile Schmelzen und sie zeigten bis 250<sup>0</sup>C eine grosse Stabilität gegenüber Umamidierungsreaktionen. Neben anderen Eigenschaften wurde die Beziehung zwischen der Konstitution und einigen mechanischen Eigenschaften untersucht: Das mechanische Relaxationsverhalten wurde mit freien Torsionsschwingungen von Polyamidproben bestimmt. Daneben wurde auch das Dehnungsverhalten untersucht. Es zeigte sich, dass die mechanischen Eigenschaften sowohl von der Kristallinität als auch von der Konstitution im Bipolyamid abhängig sind.

Abstract

This work is divided into three parts.

In part A constitutional isomeric bipolyamides with pre-determined constitution were synthesized from the unsymmetrical dicarboxylic acid ester [4-(p-nitrophenoxy)-carbonylbenzyl]- (p-nitrophenoxy)-carbonylmethylsulfide (A) and ethylene diamine by homogeneous polycondensation. For this purpose a theory was used and the kinetics of the aminolysis of the unsymmetrical dicarboxylic acid derivative was investigated. The constitution was determined by quantitative cleavage of the bipolyamide chain at the sulfur bonds with Raney-nickel and by direct <sup>1</sup>H-nmr-analysis of the bipolyamide. The experimental results and the theoretical assumptions and calculations are consistent. Investigations of the bipolyamides show, that the physical properties depend on the constitution.

In part B the relationship between the chemical structure of the carbonic acid-4-nitrophenylester and its reactivity relative to the aminolysis with ethylene diamine was derived. Consequently, the unsymmetrical dicarboxylic acid diester [4-(p-nitrophenoxy)-carbonyl]-3,5-dimethoxyphenyl-(p-nitrophenoxy)-carbonylmethylether (B) was synthesized. This diester showed a ratio in reactivity between the ester functions of  $10^{-5}$ . A practically perfectly ordered bipolyamide and a bipolyamide with statistical sequence distribution were produced by a one-step reaction with ethylene diamine and the diester B. The constitution was determined by quantitative <sup>1</sup>H-nmr-analysis of the amide protons. Both structurally isomeric bipolyamides showed great differences in the physical properties.

In order to decrease the melting point of the bipolyamides, the unsymmetrical dicarboxylic acid derivative B was modified by substitution of the only methylene group by ten methylene groups. In part C the resulting unsymmetrical

dicarbonic acid derivative [4-(p-nitrophenoxy)-carbonyl]-3,5-dimethoxy phenyl-(p-nitrophenoxy)-carbonyl-n-undecylether (C) was reacted with ethylene diamine to yield a bipolyamide with ordered, and one with statistical sequence distribution. The bipolyamides showed a great stability to transamidation. The influence of the constitution to the physical and to the mechanical properties was investigated. Mechanical relaxation was investigated by analysis of the torsional oscillations. Stress-strain measurements have also performed. The constitution of the bipolyamides influences the mechanical behaviour significantly.