

РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

II. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ζ -АМИНОЭНАНТОВОЙ КИСЛОТЫ
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ¹

А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев

Реакция поликонденсации с образованием полиамидов в жидкой фазе раствора или расплава обычно проводится без катализаторов, так как скорость этой реакции достаточно высока. Лишь в отдельных случаях были использованы катализаторы процесса полиамидирования: окислы металлов, карбонаты щелочных металлов, хлористое олово [1], металлы или сплавы металлов II и III групп периодической системы элементов [2], фосфорные кислоты и их соли [3], борная кислота [4] и другие кислоты [5].

Основные трудности, возникающие при проведении реакции поликонденсации в твердой фазе, обусловлены большой продолжительностью процесса для получения продуктов поликонденсации с высокой вязкостью, достаточной для формования прочного волокна. Так, в случае ζ -аминоэнантовой кислоты при максимальной температуре реакций в твердой фазе продолжительность процесса поликонденсации для получения полизэнантоамида с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в трикрезоле 0,65 должна составлять ~18 часов [6]. Применение катализаторов реакций твердофазной поликонденсации, идущих при более низких температурах и с меньшими скоростями, чем процессы поликонденсации в жидкой фазе, представляет большой интерес. Однако катализированная реакция поликонденсации в твердой фазе никем не изучалась.

Настоящая работа была предпринята с целью изыскания эффективных катализаторов полиамидирования в твердой фазе для сокращения продолжительности этого процесса.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служила ζ -аминоэнантовая кислота, кинетика поликонденсации которой в твердой фазе в зависимости от температуры была подробно изучена нами ранее [6]. Роль различных добавок в процессе поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе выявляли, изучая кинетику процесса в присутствии этих добавок по ранее описанной методике непрерывного взвешивания во время поликонденсации и измерения таким образом количества выделяющейся воды [6]. Влияние добавок на молекулярный вес получающегося полизэнантоамида изучали на основании определений вязкости растворов этих продуктов, для чего во всех случаях использовали 0,5%-ные растворы полизэнантоамида в трикрезоле. При выборе катализаторов мы руководствовались прежде всего указаниями о катализирующем действии ряда веществ основного или кислого характера на процессы полиамидирования в жидких фазах раствора или расплава [1—5]. Известно также, что большинство других процессов конденсации, кроме подведения тепла, требует

¹ Сообщение I см. [6].

применения конденсирующих реагентов (катализаторов), число которых очень велико. Так, например, катализаторами реакций, сопровождающихся выделением воды, являются: органические или неорганические основания, органические или минеральные водные или безводные кислоты, ангидриды кислот, соли, имеющие щелочную, нейтральную или кислую реакции, и т. п. Из этого можно заключить, что в качестве катализирующих добавок в реакции полиамидирования, также сопровождающейся выделением воды, можно использовать очень большое количество веществ. Правда, многие вещества при введении их в порошкообразную аминоэнантовую кислоту невозможно сколько-нибудь равномерно распределить в этом продукте. Это прежде всего относится к жидким или сиропообразным нелетучим веществам, а также к металлам или их сплавам. Более или менее равномерного распределения порошкообразных добавок достигали тщательным смешением при растирании их в ступке вместе с аминоэнантовой кислотой. Введение летучей уксусной кислоты в аминоэнантовую осуществляли выдерживанием навески аминокислоты в экскаторе над ледяной уксусной кислотой до определенного привеса (за счет адсорбции ее паров кристаллами аминокислоты). Следует отметить, что адсорбция аммиака аминоэнантовой кислотой при хранении ее в экскаторе над водным раствором аммиака не имеет места.

В качестве катализирующих добавок мы пользовались веществами основного, кислого и нейтрального характера. К первым относятся окись магния и углекислый натрий (безводный), ко вторым — камфорсульфокислота, уксусная кислота, борная кислота, сернокислый аммоний, щавелевокислый аммоний, хлористое блюдо, к третьим — уксуснокислый цинк и двуокись титана.

В ряде работ по исследованию различных реакций неорганических веществ в твердой фазе отмечается автокатализический характер этих реакций и катализа конечными твердыми продуктами реакции [7]. При этом катализическая активность продуктов реакции падает при нарушении контакта между образующейся твердой фазой и исходным веществом, а нарушение контакта имеет место при выделении продукта реакции из реакционной смеси. В связи с этими наблюдениями интересно было изучить катализ продуктами реакции полиамидирования, которая также имеет автокатализический характер [6]. Кинетические кривые процесса поликонденсации аминоэнантовой кислоты при 184 и 175° в присутствии различных количеств окиси магния приведены на рис. 1, где P — степень завершенности реакции в весовых процентах. Эта величина равна отношению количеств воды, выделившейся за время t , к теоретически вычисленному количеству воды для данной навески аминокислоты при полной завершенности реакции, когда $P = 100\%$.

В присутствии 2, 1 и 0,5% окиси магния (рис. 1, кривые 4, 5, 6) при 184° реакция протекает через жидкую фазу, и в результате поликонденсации получается монолит полизантоамида. Остальные кривые — 1 (реакция без катализатора), 2 и 3 (184°) и 1, 3, 4 (175°) — соответствуют опытам поликонденсации в твердой фазе, в результате которых были получены белые спрессованные порошки, но не монолитные массы, получаемые при поликонденсации в расплаве. Плавление реакционной смеси в присутствии больше чем 0,2% окиси магния может происходить за счет снижения температуры плавления аминоэнантовой кислоты, содержащей примесь в виде этого катализатора. Из рассмотрения рис. 1, а видно, что для полного превращения¹ аминоэнантовой кислоты в полиамид в присутствии 2 и 1% окиси магния требуется нагревание при 184° в течение 130 мин., в присутствии 0,5% окиси магния — 150 мин., 0,2% — 180 мин. и при добав-

¹ Полному превращению аминоэнантовой кислоты в полиамид ($P=100\%$ по количеству выделенной воды) соответствует 99%-ный выход полизантоамида по экстракции продукта поликонденсации водой.

ке 0,1 % окиси магния — 220 мин. против 420 мин. при поликонденсации без катализатора. Таким образом, реакция поликонденсации аминоэнантитовой кислоты сильно ускоряется при добавлении небольших количеств окиси магния.

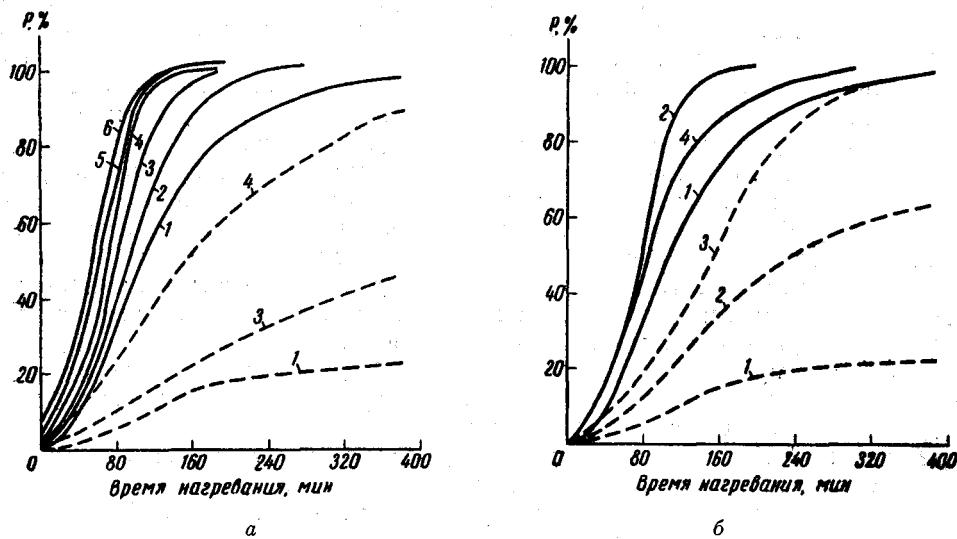


Рис. 1. Поликонденсация аминоэнантитовой кислоты при 184° (сплошная кривая) и при 175° (пунктирная кривая)

а — в присутствии MgO : 1 — без катализатора, 2 — 0,1%, 3 — 0,2%, 4 — 0,5%, 5 — 1%.
б — в присутствии Na_2CO_3 : 1 — без катализатора, 2 — 0,5%, 3 — 1%, 4 — 0,2% Na_2CO_3 .

При изучении зависимости удельной вязкости растворов полимеров аминоэнантитовой кислоты, полученных при 184° в течение 190 мин., от количества введенной в реакцию поликонденсации окиси магния были получены следующие данные:

Количество окиси магния, %	Удельная вязкость, η
2	0,20
1	0,26
0,5	0,32
0,2	0,31
0	0,33

Ввиду полного превращения аминоокислоты в полиамид вязкость определяли для неэкстрагированных водой продуктов реакции

Для продукта реакции, экстрагированного водой

Из приведенных результатов следует, что молекулярный вес полученных полиамидов уменьшается с увеличением количества добавляемой при поликонденсации окиси магния. Это уменьшение незначительно лишь для малых количеств окиси магния — менее 0,5 %. Следует отметить, что получаемые продукты поликонденсации равномерны по своему молекулярному весу, и пробы полиамида, взятые снизу, сверху и из середины образца, имеют примерно одинаковую вязкость раствора.

Кинетические кривые процесса поликонденсации аминоэнантитовой кислоты, также при 184 и 175° , в присутствии безводного углекислого натрия, изображены на рис. 1, б. Здесь все кривые, за исключением 2 (184°), отвечают реакциям в твердой фазе. Как видно из этого рисунка, при добавлении к аминоэнантитовой кислоте углекислого натрия реакция поликонденсации существенно ускоряется, хотя и не в такой степени, как в случае добавок окиси магния. Удельная вязкость полиэнантоамида, полученного поликонденсацией при 184° в течение 190 мин. в присутствии

0,5 % углекислого натрия, составила 0,22, т. е. оказалась значительно ниже, чем для полиамида, полученного в тех же условиях и с таким же количеством окиси магния.

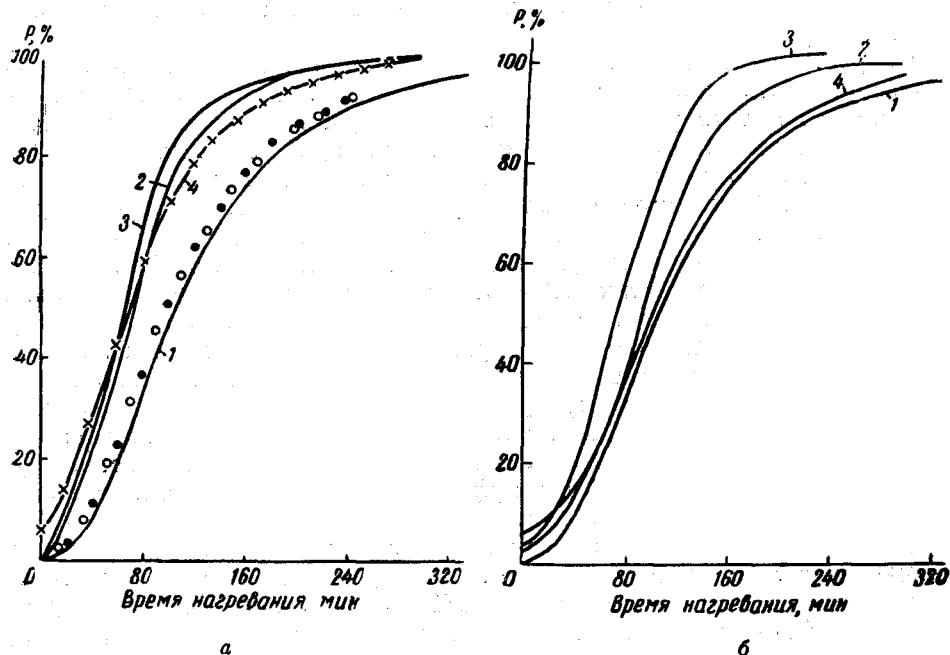


Рис. 2. Поликонденсация аминоэнантовой кислоты при 184°:
 а — в присутствии камфорсульфокислоты (—), уксусной кислоты (Х) и полизенантоамида (○ — 9%; ● — 1% полиамида):
 1 — без катализатора, 2 — 0,5%, 3 — 1% камфорсульфокислоты, 4 — 0,6% уксусной кислоты
 б — в присутствии борной кислоты:
 1 — без катализатора, 2 — 0,5% H_3BO_4 , 3 — 1% H_3BO_4 , 4 — 2% H_3BO_4

На рис. 2,а изображены кинетические кривые реакции поликонденсации аминоэнантовой кислоты при 184° в присутствии 0,5% (2) и 1% (3) камфорсульфокислоты и 0,6% уксусной кислоты (4). Это количество уксусной кислоты вводили за счет адсорбции ее кристаллами аминоэнантовой кислоты при выдерживании в тонком слое в эксикаторе над ледяной уксусной кислотой в течение 20 мин. Все кривые рис. 2,а отвечают твердофазной поликонденсации. Из рассмотрения рис. 2,а видно, что камфорсульфокислота и уксусная кислота катализируют процесс поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе, особенно в начальный период реакции. Увеличение количества камфорсульфокислоты с 0,5 до 1% незначительно повышает скорость реакции поликонденсации. 100%-ный выход полимера достигается за 5 час. в присутствии как 0,5%, так и 1% катализатора (против 7 час. при реакции без катализатора).

Эффективность уксусной кислоты, несмотря на более равномерное распределение ее при адсорбции кристаллами аминоэнантовой кислоты, примерно та же, что и камфорсульфокислоты. Удельные вязкости растворов полизенантоамидов, полученных при 184° за 5 час., составили:

без катализатора 0,45 — для продукта реакции, экстрагированного водой;

0,5 % камфорсульфокислоты 0,42	} для нэкстрагированных
1 % камфорсульфокислоты 0,45	
0,6 % уксусной кислоты 0,30	

продуктов реакции

Таким образом, камфорсульфокислота — менее эффективный стабилизатор макромолекул полизенантоамида, чем уксусная кислота. Ускоряя

процесс поликонденсации, она не снижает молекулярного веса полимера. Недостаток камфорсульфокислоты как катализатора процесса полиамидирования заключается в недостаточно эффективном ускорении реакции, а также в том, что в ее присутствии продукты реакции окрашиваются в желтый цвет.

На рис. 2, б приведены кинетические кривые процесса поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе в присутствии борной кислоты. Как видно из этого рисунка, скорость реакции поликонденсации растет с увеличением количества борной кислоты с 0,5 до 1%, но для 2% борной кислоты скорость реакции практически та же, что и для реакции без катализатора. В присутствии 1% борной кислоты полное превращение аминоэнантовой кислоты в полиамид при 184° происходит за 3 часа. Для твердофазной поликонденсации эта продолжительность является минимальной; такая же продолжительность имеет место только при 0,2% окиси магния. Удельная вязкость раствора полизантоамида, полученного при 4-часовом нагревании при 184° с применением 1% борной кислоты, составляет 0,45. (В присутствии камфорсульфокислоты для получения полиамида с такой же вязкостью требуется 5 часов.) Для получения полиамида в присутствии 1% борной кислоты с удельной вязкостью раствора 0,65 требуется нагревание при 184° в течение 10 час. (вместо 18 час. при реакции без катализатора). Более эффективно, чем борная кислота, реакцию поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе ускоряют сернокислый аммоний и особенно щавелевокислый аммоний, однако только в начальный период реакции. Полное превращение аминоэнантовой кислоты в полиамид в присутствии 0,5% оксалата аммония происходит за 200 мин., а 1% — за 240 мин. При этом удельные вязкости растворов полученных полимеров составили 0,30—0,32, т. е. они были значительно ниже, чем в случае применения борной кислоты. Продолжительность реакции для полного превращения аминоэнантовой кислоты в полимер при 184° при добавлении 0,5 и 1% сернокислого аммония составила около 5 час., а удельные вязкости полизантоамидов, полученных при 184° в течение 5 час., равнялись 0,41 и 0,45 соответственно. При использовании 0,5% хлористого олова реакция протекала примерно с той же скоростью, что и в присутствии сернокислого аммония.

В качестве добавок нейтрального характера нами были применены ацетат цинка и двуокись титана. Кинетические кривые процесса поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе в присутствии этих добавок изображены на рис. 3. Из рассмотрения рис. 3 видно, что в присутствии 1% двуокиси титана (кривые 2 и 5) реакция поликонденсации аминоэнантовой кислоты замедляется. Вероятно, двуокись титана играет роль инертного наполнителя, частицы которого препятствуют распространению фронта твердофазной реакции. Ацетат цинка служит катализатором реакции поликонденсации аминоэнантовой кислоты, хотя он менее эффективен, чем окись магния, углекислый натрий и борная кислота. Удельная вязкость раствора полизантоамида, полученного 4-часовой поликонденсацией при 184° в присутствии 0,5% ацетата цинка, составляет 0,34, т. е. значительно меньше, чем для полизантоамида, полученного в тех же условиях в присутствии 0,5% окиси магния.

На рис. 2, а кружочками изображены степени завершенности реакции, соответствующие поликонденсации аминоэнантовой кислоты в присутствии полизантоамида как конечного продукта реакции. Полизантоамид был получен нами ранее поликонденсацией в твердой фазе и представлял собой порошкообразное вещество. Смешение его с аминоэнантовой кислотой производили растиранием порошков в ступке. Полученные данные показывают, что реакция поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе в присутствии ранее выделенного конечного продукта этой реакции практически не ускоряется. Как мы уже отмечали, подобные факты наблюдались при изучении других твердофазных реакций, напри-

мер реакций разложения оксалатов различных металлов [7]. Эти факты объясняются тем, что при выделении продукта реакции из реакционной смеси и нарушении контакта между образующейся твердой фазой и исходным веществом имеет место изменение кристаллохимической структуры

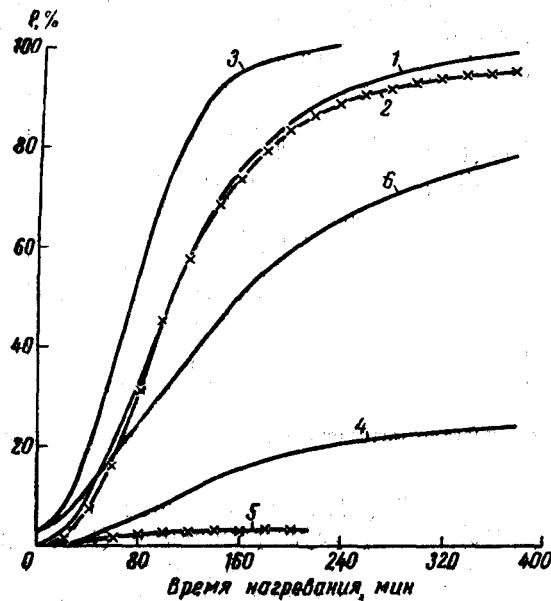


Рис. 3. Поликонденсация аминоэнантовой кислоты при 184 и 175° в присутствии ацетата цинка (—) и двуокиси титана (×-×):
 1 — без катализатора, 184°; 2 — 1% TiO₂, 184°; 3 — 0,5% Zn(CH₃COO)₂, 184°; 4 — без катализатора, 175°; 5 — 1% TiO₂, 175°; 6 — 1% Zn(CH₃COO)₂, 175°

этого продукта в результате перехода неустойчивой, каталитически активной модификации в устойчивую неактивную [7].

Обсуждение результатов

Вследствие большого числа пересекающихся кривых, провести сравнение катализирующего влияния различных добавок на реакцию поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе графически (сопоставлением кинетических кривых, соответствующих опытам поликонденсации с различными веществами, на одном рисунке) очень трудно. Гораздо удобнее ускорение реакции поликонденсации аминоэнантовой кислоты охарактеризовать продолжительностью процесса для полного превращения аминокислоты в полиамид, хотя при этом и не учитывается различная степень ускорения реакции в начальной ее стадии. В приведенной таблице суммированы полученные нами данные о влиянии различных добавок на продолжительность реакции поликонденсации до полного превращения аминоэнантовой кислоты в полиамид в твердой фазе.

Как видно из таблицы, реакция поликонденсации аминоэнантовой кислоты не ускоряется лишь в присутствии двуокиси титана и полиэнантоамида. Влияние остальных использованных в нашем исследовании веществ сказывается в большем или меньшем ускорении процесса поликонденсации аминоэнантовой кислоты. При этом по своей эффективности, соответствующей минимальной продолжительности процесса поликонденсации для полного превращения аминокислоты в полиамид, эти вещества можно расположить в следующий ряд: окись магния (0,2%), борная кислота (1%) > щавелевокислый аммоний (0,5%) > окись магния (0,1%) >

Таблица

Поликонденсация аминоэнантовой кислоты в твердой фазе при 184° в присутствии различных добавок

Наименование катализатора	Колич. катализатора, %	Продолжительность реакции до $P=100\%$, мин.	Наименование катализатора	Колич. катализатора, %	Продолжительность реакции до $P=100\%$, мин.
Окись магния	0,2	180 ¹	Сернокислый аммоний		
То же	0,1	220 ¹	То же	1	300
Углекислый натрий	0,2	300 ¹	Щавелевокислый аммоний	0,5	300
Камфорсульфокислота	1	300	То же	1	240
То же	0,5	300	Хлористое олово	0,5	200
Уксусная кислота	0,6	300	Уксуснокислый цинк	0,5	380
Борная кислота	2	320	Двуокись титана	1	240
»	1	180	Полиэнантоамид	1	420
»	0,5	300	Без катализатора	9	420
				0	420

¹ При большем количестве катализатора реакция протекает через жидкую fazу

> щавелевокислый аммоний (1%), уксуснокислый цинк (0,5%)>углекислый натрий (0,2%), камфорсульфокислота (1%, 0,5%), уксусная кислота (0,6%), борная кислота (0,5%), сернокислый аммоний (1%, 0,5%)>борная кислота (2%)>хлористое олово (0,5%). Однако при выборе катализатора для поликонденсации приходится учитывать не только его эффективность, но и стабилизирующее действие этого катализатора в отношении макромолекул полiamida. Оптимальным может быть тот катализатор, который максимально ускоряет реакцию поликонденсации и в то же время оказывает минимальное стабилизирующее влияние на молекулярный вес полiamida.

Наиболее эффективным «кислым» катализатором процесса поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе из числа исследованных нами является борная кислота в количестве 1% от веса аминоэнантовой кислоты. В присутствии 1% борной кислоты продолжительность процесса поликонденсации для полного превращения аминоэнантовой кислоты в полимер наименьшая (180 мин.). В то же время вязкость раствора получающегося полиэнантоамида выше, чем при использовании других катализаторов в тех же условиях. Минимальная продолжительность процесса поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе при 1% борной кислоты для получения полиэнантоамида с удельной вязкостью раствора 0,65 (достаточной для формования прочного волокна) составила 6 час. и была достигнута при следующем режиме этого процесса: нагревание аминоэнантовой кислоты в токе азота в вакуумной пробирке, опущенной в термостат, в течение 4 час. при 180—181°, 1 часа при 190—191° и 1 часа при 200—201°. Для сравнения с катализаторами основного типа были проведены опыты поликонденсации аминоэнантовой кислоты в этих же условиях, но с добавками основного характера. При этом были получены следующие удельные вязкости полиэнантоамидов: без катализатора 0,54, с окисью магния (0,2%) — 0,56, с углекислым натрием (0,2%) — 0,48.

Таким образом, в присутствии борной кислоты получается более высокомолекулярный полiamид, чем в тех же условиях поликонденсации при добавке таких основных катализаторов, как окись магния или углекислый натрий. Увеличение концентраций последних приводит к плавлению реакционных смесей. Так, при использовании 0,5% окиси магния или углекислого натрия реакция протекает через fazу расплава.

Из приведенных выше данных (таблица) следует, что максимальное ускорение реакции поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе имеет место при добавлении в мономер 0,2% окиси магния, 1% борной кислоты, 0,5% оксалата аммония и 0,5% ацетата цинка. Удельные вязкости полиэнантоамидов, полученных за 4 часа при 184° в присутствии этих веществ, составили: без катализатора 0,34, с окисью магния (0,2%) — 0,35, с борной кислотой (1%) — 0,45, с оксалатом аммония (0,5%) — 0,30, с ацетатом цинка (0,5%) — 0,34.

Таким образом, полиамид с наибольшей вязкостью при наименьшем времени реакции для полного превращения аминоэнантовой кислоты в полимер получается поликонденсацией с добавкой 1% борной кислоты. Поэтому борную кислоту в количестве 1% от веса аминоэнантовой кислоты следует признать наилучшим катализатором процесса поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе. Вопрос о механизме действия катализаторов в процессе твердофазной поликонденсации не может быть рассмотрен на основании изложенного опытного материала. Для освещения этого вопроса необходимы дополнительные исследования.

Выводы

1. Изучено катализирующее действие различных веществ основного, кислого и нейтрального характера (окиси магния, углекислого натрия, камфорсульфокислоты, уксусной кислоты, борной кислоты, сернокислого аммония, щавелевокислого аммония, хлористого олова, уксуснокислого цинка, двуокиси титана, полиэнантоамида) на процесс поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе.

2. Показано, что все перечисленные вещества, за исключением двуокиси титана и полиэнантоамида, ускоряют реакцию поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе.

3. Найдено, что наиболее эффективный катализатор процесса поликонденсации аминоэнантовой кислоты в твердой фазе — борная кислота в количестве 1% от веса аминоэнантовой кислоты. Ускоряя реакцию поликонденсации, борная кислота является в то же время малоэффективным стабилизатором макромолекул полиэнантоамида, что приводит к получению более высокомолекулярных полиамидов, чем при поликонденсации в тех же условиях в присутствии других катализаторов.

4. В присутствии 1% борной кислоты для получения полиэнантоамида при максимальной температуре поликонденсации в твердой фазе с вязкостью раствора, достаточной для формования прочного волокна, требуется ~10 час. вместо 18 час. при реакции без катализатора. При повышении температуры последней стадии процесса поликонденсации, когда основное количество аминоэнантовой кислоты прореагировало с образованием полиамида и плавление реакционной смеси исключено, можно получить высоковязкий полиэнантоамид за 6 час. нагревания.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного
волокна

Поступила в редакцию
1 IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Хопфф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды. Госхимиздат, М., 1958, стр. 44.
- Франц. пат. 956543 (1950 г.); Chem. Abstrs., 45, 9306, 1951.
- М. Генас, Франц. пат. 951924 (1949 г.); Chem. Abstrs., 46, 132, 1952.
- D. Cottle, D. Journg, Пат. США 2711415 (1955); Chem. Abstrs., 50, 5729, 1956.
- А. В. Медду, Англ. пат. 793098 (1958 г.); Chem. Abstrs., 42, 19241, 1958.
- А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Химические волокна, 1959, № 5, 13.
- Е. С. Осиновик. Сборник научных работ Ин-та химии АН БССР, Изд. АН БССР, вып. 5(1), Минск, 1956, стр. 51.

POLYCONDENSATION IN THE SOLID PHASE. II. SOLID PHASE
POLYCONDENSATION OF ζ -AMINOENANTHIC ACID IN THE PRESENCE
OF CATALYSTS

A. N. Volokhina, G. I. Kudryavtsev

S u m m a r y

The use of catalysts in solid phase polycondensation proceeding at lower temperatures and lower rates than in the liquid phase of a solution or melt is of considerable interest. The present work was carried out with the purpose of discovering effective catalysts for solid phase polyamidation in order to shorten the process.

As a result of studies concerning the catalytic action of various additions on the polycondensation of aminoenanthic acid in the solid phase many substances of acidic, basic and neutral nature were found capable of accelerating the process. Of the eleven additions employed the most effective catalyst was found to be boric acid in an amount equal to 1% per weight of the aminoenanthic acid. The use of boric acid makes it possible to shorten considerably the solid phase polycondensation of aminoenanthic acid to form a polyenanthamide giving solutions of sufficient viscosity for the formation of stable fibers.