

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

1963

№ 6

541.64 + 678.675

РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

IV. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АМИНОКИСЛОТ И ДИАМИНОВЫХ СОЛЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Э. И. Левитес, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев

При изучении процесса поликонденсации в твердой фазе мы исследовали гравиметрическим методом кинетику полиамидирования ряда аминокислот и диаминовых солей дикарбоновых кислот в твердой фазе в зависимости от различных факторов [1—3].

Для выяснения механизма описанных реакций большой интерес представляет изучение процессов совместной поликонденсации полиамидообразующих мономеров. В случае гомополиконденсации, например, чрезвычайно трудно выяснить вопрос о возможности роста макромолекул полииамида при переходе из одного кристалла мономера в другой. В случае же сополиконденсации решение этого вопроса вполне возможно. Понятно, что если такая возможность отсутствует, то в результате совместной поликонденсации пары мономеров должна быть получена смесь гомополимеров. Если же между кристаллами мономеров возможен тесный контакт, например, в результате спекания порошков или в результате локального плавления кристаллов, то должны получаться блок-сополимеры или сополимеры со статистическим распределением звеньев различных мономеров. Таким образом, изучая характер полимеров, получаемых в результате сополиконденсации, можно приблизиться к выяснению некоторых особенностей механизма реакции поликонденсации в твердой фазе.

Настоящая работа была проведена с целью изучения кинетики процесса совместной поликонденсации различных пар полиамидообразующих мономеров и характера получаемых при этом полииамидов для выяснения некоторых вопросов механизма этого процесса, в частности вопроса о возможности распространения реакции при переходе из одного кристалла мономера в другой.

Экспериментальная часть

По описанной ранее методике [1] была исследована кинетика процесса сополиконденсации четырех пар мономеров: гексаметилендиаминовой соли адициновой кислоты (соль АГ) и аминоэнантовой кислоты (АЭК), солей гексаметилендиамина с изофталевой (соль ИГ) и адициновой кислотами, пищеразинадинипата (ПА) с *n*-аминоэтилфенилпропионовой кислотой (АПК), соли гексагидротерефталевой кислоты и декаметилендиамина (ГТД) и соли АГ. Мономеры очищали перекристаллизацией из смеси воды и этанола или метанола. Для совместной поликонденсации были использованы вещества, поликонденсация которых при одной и той же температуре протекает с близкими скоростями. В результате реакции получались твердые, несколько уплотненные массы, которые легко рассыпались в порошок.

Кинетические кривые процесса сополиконденсации АЭК и соли АГ при весовых соотношениях исходных мономеров 7 : 3; 1 : 1 и 3 : 7 представлены на рис. 1. Найдено, что при температуре выше 156,5° поликонденсация частично протекает в фазе расплава.

На рис. 2 представлены кинетические кривые процессов совместной поликонденсации ПА с АПК, а на рис. 3 — кривые, соответствующие сополиконденсации солей АГ и ГТД. При температурах выше 235° для ПА и АПК и выше 156° для АГ и ГТД реакции протекают через фазу расплава. Факт превышения степени превращения максимально допустимой для поликонденсации двух мономеров в этих случаях объясняется, по-видимому, летучестью гексаметилендиамина и пиперазина.

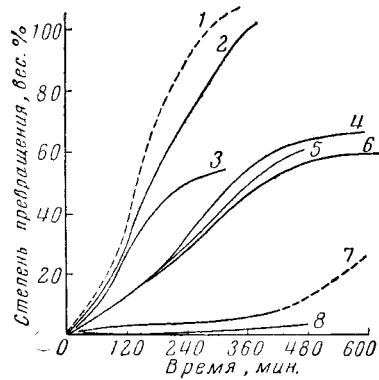


Рис. 1

Рис. 1. Сополиконденсация аминоэнантовой кислоты с гексаметилендиаминовой солью адипиновой кислоты:

1 — АГ + АЭК (3 : 7); 165°; 2 — АГ, 180°; 3 — АЭК, 180°; 4 — АГ + АЭК (7 : 3) + 1% H₃BO₃, 155°; 5 — АГ + АЭК (1 : 1) + 1% H₃BO₃, 155°; 6 — АГ + АЭК (3 : 7) + 1% H₃BO₃, 155°; 7 — АГ + АЭК (7 : 3), 155,5°; 8 — АГ + 1% H₃BO₃, 157°.
Сплошные кривые — реакция в твердой фазе, пунктируемые — расплав

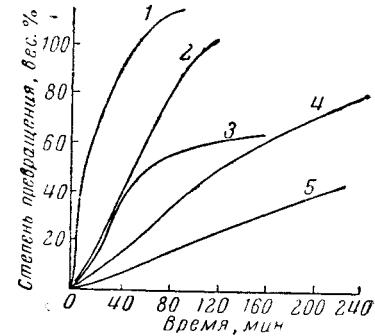


Рис. 2

Рис. 2. Сополиконденсация пиперазинадипината с n-аминоэтилфенилпропионовой кислотой в твердой фазе:

1 — ПА + АПК (1 : 1), 231°; 2 — ПА, 235°; 3 — ПА + АПК (1 : 1), 205°; 4 — АПК, 220°; 5 — ПА, 220°

Рис. 3. Сополиконденсация гексаметилендиаминовой соли адипиновой кислоты с солью декаметилендиамина и гексагидротерефталевой кислоты в твердой фазе:

1 — АГ + ГТД (1 : 1) + 1% H₃BO₃, 155,5°; 2 — АГ + ГТД (1 : 1), 155,5°; 3 — ГТД + 1% H₃BO₃, 157°; 4 — АГ + 1% H₃BO₃, 157°

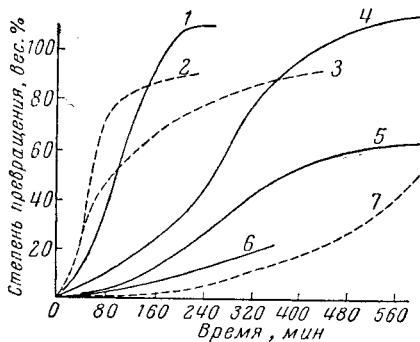
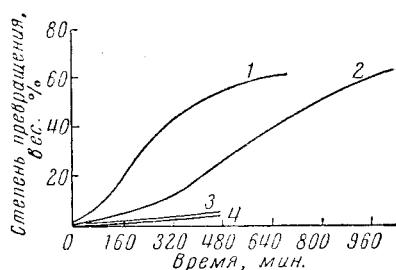


Рис. 4. Сополиконденсация гексаметилендиаминовых солей адипиновой и изофталевой кислот:

1 — АГ, 185°; 2 — АГ + ИГ (7 : 3), 185°; 3 — АГ + ИГ (1 : 1), 185°; 4 — АГ + ИГ (1 : 1), 169° (считая, что реагирует только АГ); 5 — АГ + ИГ (1 : 1), 169° (считая, что реагируют обе соли); 6 — АГ, 171°; 7 — ИГ, 194°.

Сплошные кривые — реакция в твердой фазе, пунктируемые — расплав

Результаты исследования кинетики совместной поликонденсации солей АГ и ИГ приведены на рис. 4. Следует отметить, что в результате поликонденсации одной соли ИГ получается полиамид, температура плавления которого 149°, т. е. она гораздо ниже, чем температура плавления мономерной соли, составляющая 198°. С заметной скоростью процесс поликонденсации соли ИГ начинает проходить при 189°, причем

по мере протекания реакции образуется все большее количество расплава. Таким образом, хотя процесс поликонденсации, возможно, и начинается в твердой фазе, дальнейшее его течение предполагает участие жидкой фазы расплава. Поликонденсация одной соли АГ в твердой фазе протекает при $170\text{--}185^\circ$, т. е. при более низких температурах, чем поликонденсация одной соли ИГ. Найдено, что в присутствии различных количеств соли ИГ поликонденсация соли АГ при 180 и 185° протекает через фазу расплава. При 169° процесс совместной поликонденсации солей АГ и ИГ в соотношении $1 : 1$ проходит в твердой фазе и, достигнув 62% -ного превращения, практически прекращается (см. рис. 4). Можно предположить, что при этой температуре реагирует только соль АГ. Рассчитанная для одной соли АГ степень превращения соответствует поликонденсации этой соли, однако процесс в присутствии соли ИГ проходит с гораздо большей скоростью. После экстракции продукта поликонденсации водой выход полиамида составил 49% , а его т. пл. $254\text{--}255^\circ$. По данным элементарного анализа этот полимер содержит (%): С $63,96$; Н $9,95$ и N $12,04$. Вычисленное содержание для полигексаметиленадипамида (%): С $63,69$; Н $9,80$ и N $12,38$. Эти данные полностью подтверждают предположение о том, что при сополиконденсации солей АГ и ИГ в твердой фазе в реакцию вступает только соль АГ.

Образцы полiamидов, полученных в результате совместной поликонденсации соли АГ и АЭК, а также солей АГ и ГТД, после экстракции водой и сушки были идентифицированы с помощью хроматографии на бумаге; была определена также их растворимость в 96% -ном кипящем этаноле. Данные о растворимости полимеров приведены ниже. Для исследования с помощью хроматографии на бумаге и растворимости были приготовлены «свидетели» — истинные сополимеры, полученные при проведении процесса поликонденсации в расплаве, и блок-сополимеры, полученные сплавлением гомополимеров в течение 1 часа при 280° для полимера из соли АГ и АЭК и при 300° для полимера из солей АГ и ГТД. Согласно данным Коршака [4] и Айэрса [5], сплавление гомополимеров в этих условиях обеспечивает получение именно блок-сополимеров; при более длительном нагревании образуются истинные сополимеры.

Растворимость в 96% -ном этаноле: Н е р а с т в о р и м ы е п о л и м е р ы: 1) полигексаметиленадипамид; 2) полиэнантамид; 3) блок-сополимер, полученный при соотношении АГ : АЭ = $1 : 1$; 4) то же, при соотношении АГ : АЭК = $3 : 7$.

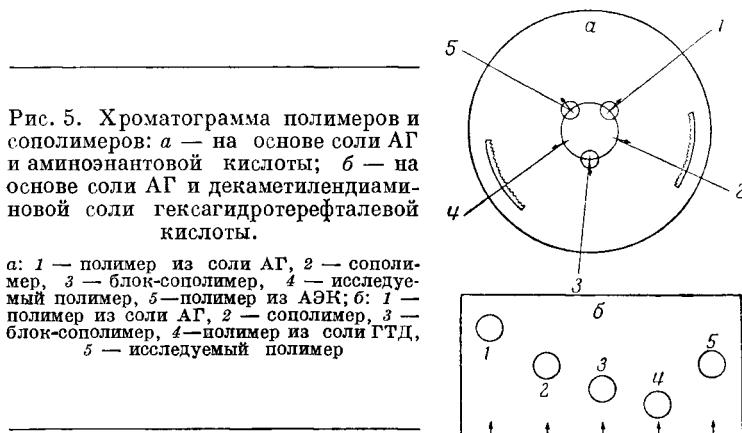


Рис. 5. Хроматограмма полимеров и сополимеров: *a* — на основе соли АГ и аминоэнантовой кислоты; *б* — на основе соли АГ и декаметилендиаминовой соли гексагидротерефталевой кислоты.

a: 1 — полимер из соли АГ, 2 — сополимер, 3 — блок-сополимер, 4 — исследуемый полимер, 5 — полимер из АЭК; *б*: 1 — полимер из соли АГ, 2 — сополимер, 3 — блок-сополимер, 4 — полимер из соли ГТД, 5 — исследуемый полимер

Растворимые полимеры: 1) истинный сополимер, полученный при соотношении АГ : АЭК = $1 : 1$; 2) то же, при соотношении АГ : АЭК = $3 : 7$; 3) полимер, полученный в твердой фазе при соотношении АГ : АЭК = $1 : 1$; 4) то же, при соотношении АГ : АЭК = $3 : 7$.

Частично растворимые полимеры: 1) истинный сополимер, полученный при соотношении АГ : ГТД = $1 : 1$; 2) полимер, полученный в твердой фазе при том же соотношении АГ и ГТД.

Набухающий полимер: блок-сополимер, полученный при соотношении АГ : ГТД = $1 : 1$.

Для проведения хроматографического анализа была использована методика, разработанная Айэрсом [6] и несколько измененная для радиальной хроматографии. Круговые хроматограммы были получены на фильтрах Ватман № 54 при использовании в качестве растворителя 70% -ной муравьиной кислоты. Экспозиция составляла 50 мин., температура комнатная, камера водой не насыщалась. В остальном анализ проводили так же, как указано в методике.

Следует отметить, что в результате сополиконденсации в твердой фазе были получены полимеры, удельная вязкость $0,5\%$ -ных растворов которых в трикрезоле равна $\sim 0,3$, т. е. она значительно меньше, чем для «свидетелей» — блок-сополимеров. Кроме того, полимеры содержали борную кислоту, которую использовали в качестве катали-

затора. Однако было показано, что хроматографическая картина одинакова для полиэнантамидов с удельными вязкостями 0,3 и 0,8, так же как для полигексаметиленадипамида с теми же значениями вязкостей. Она одинакова также для полимеров, полученных в присутствии борной кислоты и без нее.

Для полимеров, полученных из соли АГ и АЭК, наиболее характерными оказались круговые хроматограммы (см. рис. 5, а). При этом хроматограммы для различных соотношений исходных мономеров (3 : 7, 1 : 1 и 7 : 3) и для сополимеров, полученных в расплаве из мономеров, идентичны между собой.

Для полимеров, полученных сополиконденсацией солей АГ и ГТД, наиболее характерны восходящие хроматограммы (рис. 5, б).

Полимеры из ПА и АПК не исследовали с помощью хроматографии на бумаге, так как не были получены соответствующие «свидетели». Найдено, что гомополиамиды на основе ПА и АПК, а также механическая смесь этих гомополимеров являются практически неплавкими продуктами. Эти продукты нерастворимы в трикрезоле. При сополиконденсации ПА и АПК в соотношении 1 : 1 в твердой фазе получены полимеры, растворимые в трикрезоле и плавящиеся при 295—304°. Таким образом, в результате поликонденсации в твердой фазе из двух мономеров, образующих нерастворимые и неплавкие полимеры, получен растворимый и плавящийся без разложения полимер.

Обсуждение результатов

Из рассмотрения кинетических кривых, представленных на рисунках, следует, что реакции совместной поликонденсации протекают со значительной скоростью при температурах, при которых реакции гомополиконденсации соответствующих мономеров практически не идут. В температурных интервалах, в которых реакции гомополиконденсации в твердой фазе протекают с заметной скоростью, реакции сополиконденсации проходят через расплав. Наблюдаемое явление, по-видимому, можно объяснить понижением температуры плавления исходных механических смесей мономеров при их совместном присутствии. Так, температура плавления смесей соли АГ и АЭК в соотношениях 3 : 7, 1 : 1 и 7 : 3, независимо от соотношения, составляет 172—173°, в то время как для соли АГ она составляет 195°, а для АЭК 193—194°.

При одной и той же температуре реакции совместной поликонденсации протекают с гораздо большей скоростью, чем реакции гомополиконденсации. Это отчетливо видно на примере поликонденсации реагирующих пар мономеров — ПА и АПК. Если реагирует только один мономер, но в присутствии другого мономера, то поликонденсация реагирующего мономера также протекает с большей скоростью, чем в отсутствие второго мономера. Иллюстрацией этого служит поликонденсация соли АГ в присутствии соли ИГ (рис. 4).

Исследование продуктов совместной поликонденсации с помощью хроматографии на бумаге показывает, что в результате сополиконденсации в твердой фазе получаются, по-видимому, сополимеры со статистическим распределением мономерных звеньев. Это установлено для продуктов сополиконденсации соли АГ и АЭК и солей АГ и ГТД, хроматограммы которых аналогичны хроматограммам для истинного сополимера, полученного при сополиконденсации названных мономеров в расплавленном состоянии. Исследование растворимости полимеров, полученных в твердой фазе, подтверждает этот вывод об образовании в твердой фазе истинных сополимеров. Действительно, как показано выше, растворимость полимеров, полученных в результате сополиконденсации в твердой фазе, не отличается от растворимости истинных сополимеров со статистическим распределением звеньев полимера. При сополиконденсации ПА с АПК — мономеров, образующих неплавкие и нерастворимые в трикрезоле гомополиамиды, получен растворимый в трикрезоле и плавящийся без разложения полиамиид. Эти свойства продукта совместной поликонденсации указывают на то, что в этом случае также получен сополиамиид, а не смесь гомополиамидов.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что в процессе поликонденсации в твердой фазе имеются условия

для образования сополимеров с беспорядочным расположением звеньев двух мономеров и, следовательно, для роста макромолекул полимера при переходе из одного кристалла мономера в другой. Такой рост происходит, по-видимому, в результате тесного контакта между кристаллами мономеров при их спекании в твердой фазе или в результате появления жидкой фазы вследствие микроплавления кристаллов или локального растворения их в воде, выделяющейся при поликонденсации. Вопрос о том, в какой мере изучаемые реакции проходят в твердой фазе и о роли в них других фаз, является решающим для выяснения механизма исследуемого процесса поликонденсации. Однако полученных в настоящей работе данных недостаточно для решения этого вопроса.

Интересно отметить, что температуры плавления сополиамидов, полученных в твердой фазе из соли АГ и АЭК, не зависят от соотношения исходных мономеров и равны 175—178°. Между тем из истинных сополимеров на основе названных мономеров только сополимер с соотношением мономерных звеньев 1 : 1 плавится при этой температуре. Истинный сополимер, полученный при соотношении АГ : АЭК = 7 : 3, имеет т. пл. 206—212°, а при соотношении 3 : 7 сополимер плавится при 190—193°. Из этого можно заключить, что, по-видимому, вследствие одинаковой активности мономеров они реагируют между собой с одинаковой скоростью, образуя сополимер с одинаковым количеством звеньев обоих мономеров. Следует отметить также, что кинетические кривые процессов сополиконденсации аналогичны кривым, описывающим процессы гомополиконденсации — они имеют сигмоидальный характер. По температурной зависимости максимальных скоростей реакции сополиконденсации ПА и АПК была рассчитана энергия активации этого процесса, которая оказалась равной 32 000 кал/моль, т. е. меньше, чем для гомополиконденсации АПК (49 000 кал/моль) [3].

Выводы

1. Изучена кинетика совместной поликонденсации четырех пар полиамидообразующих мономеров: аминоэнантовой кислоты и соли АГ, пищеразинадипината и *n*-аминоэтилфенилпропионовой кислоты, соли АГ и соли декаметилендиамина и гексагидротерефталевой кислоты, гексаметилендиаминовых солей адипиновой и изофталевой кислот.

2. Установлено, что реакции сополиконденсации протекают в твердой фазе при значительно более низких температурах, чем реакции гомополиконденсации соответствующих мономеров. При одинаковой температуре сополиконденсация двух мономеров происходит с большей скоростью, чем поликонденсация каждого из мономеров в отдельности.

3. Показано, что при совместной поликонденсации полиамидообразующих мономеров в твердой фазе образуются истинные сополимеры, близкие по своему составу к сополиамидам, полученным при сополиконденсации двух мономеров в расплаве, т. е. к сополиамидам со статистическим распределением звеньев мономеров в макромолекуле. Для идентификации продуктов сополиконденсации использован метод хроматографии на бумаге.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Докл. АН СССР, 127, 1221, 1959.
2. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 1, 1724, 1959.
3. А. В. Волохина, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 2, 92, 1960.
4. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин, Высокомолек. соед., 1, 342, 1959.
5. C. W. Ayers, J. Appl. Chem., 4, 444, 1954.
6. C. W. Ayers, Analyst, 78, 382, 1953.

SOLID PHASE POLYCONDENSATION. IV. SOLID PHASE CO-POLYCONDENSATION
OF AMINO ACIDS AND THE DIAMINE SALTS OF DICARBOXYLIC ACIDS

E. I. Levites, A. V. Volokhina, G. I. Kudryavtsev

S u m m a r y

The kinetics of copolycondensation of four pairs of polyamidelike monomers: aminoenanthic acid and hexamethylenediamine adipate, piperazine adipate and *p*-aminethylphenyl propionic acid, hexamethylene adipate and decamethylenediamine salt of hexahydroterephthalic acid and hexamethylene adipate and hexamethylene isophthalate have been investigated by means of a gravimetric method. Copolycondensation of these monomers in the solid phase occurs at lower temperatures than homopolycondensation of the corresponding monomers. At equal temperatures the copolycondensation rate is higher than the polycondensation rate of each monomer separately. It has been shown that in the solid phase copolycondensation reaction true copolymers are formed, approaching in composition that obtained in the copolycondensation of the two monomers in the melt, i. e. the composition of copolymers with statistic distribution of monomer units.