

УДК 541.64+678.67

**СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ α,ω -АМИНОКИСЛОТ
С ЛИНЕЙНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ***

A. И. Корецкая, Г. И. Кудрявцев, А. А. Конкин

Изучением реакции полимеризации различных соединений в твердой фазе — одного из методов получения полимеров с новыми цennыми свойствами, — занимаются многие исследователи как у нас, так и за границей. В то же время реакция поликонденсации бифункциональных соединений в твердом состоянии, являющаяся одним из основных методов синтеза высокоплавких полимеров, почти не изучена. Исследования в этой области ограничены небольшим количеством работ по полиамиdированию [1—8] и полиэтерификации в твердой фазе [10, 11].

Реакции совместной поликонденсации бифункциональных соединений с различными функциональными группами изучались лишь в жидкой фазе — в расплаве или в растворе. Между тем в патентной литературе последних лет упоминается ряд высокоплавких сополимеров, получающихся путем сополиконденсации в твердой фазе [12—14]. Поэтому нам казалось интересным исследовать реакцию совместной поликонденсации бифункциональных мономеров, содержащих аминную, карбоксильную и гидроксильную группы в твердом состоянии.

Данная работа посвящена изучению кинетических закономерностей реакции совместной поликонденсации двух α,ω -аминокислот общей формулы $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ с низкомолекулярными продуктами конденсации диметилтерефталата с этиленгликолем.

Экспериментальная часть **

ξ -Аминозантовую (АЭК) ($n = 6$) и аминопеларгоновую (АПК) ($n = 8$) кислоты подвергали дополнительной очистке двухкратной перекристаллизацией из водно-спиртовых смесей. Температуры плавления кислот после перекристаллизации составляли 193—194° и 190—191° соответственно.

Низкомолекулярные продукты конденсации диметилтерефталата с этиленгликолем (ЭТФ) были синтезированы по методу, описанному в предыдущем сообщении [10].

Реакционные смеси готовили из соответствующих количеств АЭК и АПК с ЭТФ путем тщательного измельчения их в агатовой ступке.

Метод исследования. Изучение кинетики реакции совместной поликонденсации АЭК или АПК с ЭТФ в твердом состоянии проводили термогравиметрическим методом при непрерывном взвешивании исследуемого образца в процессе реакции на приборе, принцип действия которого описан в [9].

* 2-е сообщение из серии «Изучение реакции поликонденсации в твердой фазе».

** Экспериментальная часть работы выполнена при участии В. В. Тихомировой.

Обсуждение полученных результатов

Кинетические закономерности реакции совместной поликонденсации АЭК или АПК с ЭТФ в твердой фазе изучены для соотношений исходных компонентов в реакционной смеси от 0 : 100 до 100 : 0 мол. % *.

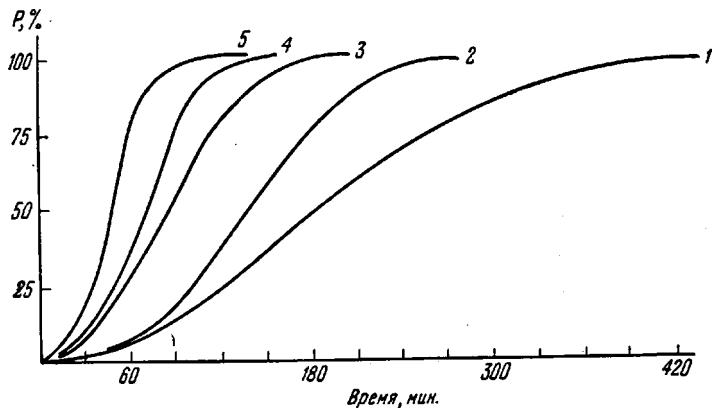


Рис. 1. Сополиконденсация АЭК с ЭТФ в твердой фазе при 184° при молярном соотношении компонентов:
1 — 100 : 0; 2 — 99,9 : 0,1; 3 — 99 : 1; 4 — 97 : 3; 5 — 95 : 5

При взаимодействии указанных аминокислот с ЭТФ наличие небольших количеств последнего в реакционной смеси значительно ускоряет реакцию. На рис. 1 в качестве примера приведены кинетические кривые совместной поликонденсации АЭК и ЭТФ при содержании последнего до 5 мол. %. Как видно из рис. 1, поликонденсация АЭК в твер-

дой фазе без ЭТФ при 184° приводит к 90 %-ной конверсии в полимер за 5,5 часа; при добавке 0,1 мол. % ЭТФ это достигается за 3,5 часа, а с 3 мол. % ЭТФ реакция идет через жидкую фазу расплава и заканчивается за 2,5 часа.

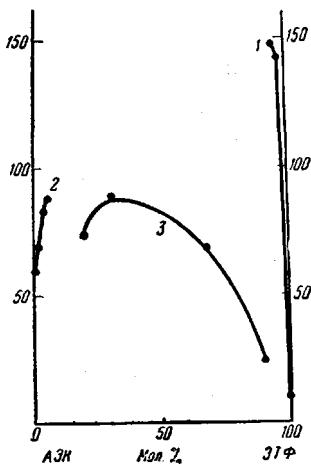


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость максимальной скорости реакции сополиконденсации АЭК с ЭТФ в твердой фазе от состава исходной смеси:
1 и 2 — при 180°; 3 — при 156°

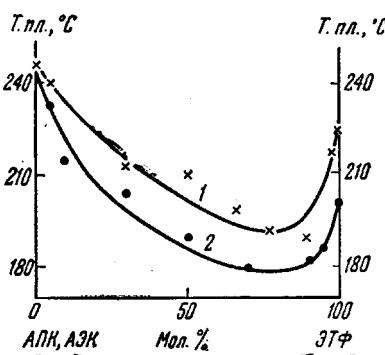


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры плавления полизифирамидов от состава реакционной смеси: 1 — на основе АЭК и ЭТФ, 2 — на основе АПК и ЭТФ

дой фазе без ЭТФ при 184° приводит к 90 %-ной конверсии в полимер за 5,5 часа; при добавке 0,1 мол. % ЭТФ это достигается за 3,5 часа, а с 3 мол. % ЭТФ реакция идет через жидкую фазу расплава и заканчивается за 2,5 часа.

* Вторая цифра относится к ЭТФ.

При работе со смесями, составленными из ЭТФ с небольшими добавками АЭК или АПК, реакция тоже ускоряется, но в меньшей степени. На рис. 2 приведены три кривые, представляющие максимальные скорости реакций совместной поликонденсации выше указанных соединений; кривые 1 и 2 — максимальные скорости реакций АЭК с ЭТФ при содержании одного из компонентов до 5 мол.% при 180°, кривая 3 — максимальные скорости реакций АЭК с ЭТФ при 156° (содержание одного из

Таблица 1

Значения вязкости полиэфиримидов в зависимости от состава реакционной смеси

Молярное соотношение АЭК (или АПК) : ЭТФ	Приведенная вязкость сополимеров на основе		Молярное соотношение АЭК (или АПК) : ЭТФ	Приведенная вязкость сополимеров на основе	
	АЭК	АПК		АЭК	АПК
100,0 : 0,0	0,78	0,96	50,0 : 50,0	0,28	0,44
99,9 : 0,1	0,86	—	30,0 : 70,0	0,30	0,42
99,0 : 1,0	0,72	0,86	10,0 : 90,0	—	0,40
97,0 : 3,0	0,50	—	5,0 : 95,0	0,20	0,28
95,0 : 5,0	0,42	0,80	1,0 : 99,0	0,16	0,20
90,0 : 10,0	0,48	0,70	0,0 : 100,0	0,14	0,14
70,0 : 30,0	0,32	0,56			

соединений в смеси выше 5 мол. %). Провести сравнение скоростей реакций при одной температуре для всех соотношений не представляется возможным, так как при содержании ЭТФ в смеси выше 5 мол.% реакция при 180° идет через расплав.

Ускорение реакции совместной поликонденсации АЭК и АПК с ЭТФ при небольшом содержании одного из участвующих в реакции соединений объясняется не столько понижением температуры плавления реакционных смесей и образующихся сополимеров, сколько взаимокатализическим действием реагентов, ибо при содержании любого из компонентов в количестве 0,1—3 мол.% температуры плавления практически не изменяются.

На рис. 3 приведена зависимость температуры плавления полученных полиамидоэфиров от состава реакционных смесей. Минимальные температуры плавления имеют полимеры, полученные из реакционных смесей с содержанием АЭК или АПК, равным ~70 мол.%.

Реакции совместной поликонденсации АЭК или АПК с ЭТФ в твердой фазе при соотношении исходных веществ от 100 : 0 до 70 : 30 мол.%, так же как реакции полиамидирования, имеют автокатализический характер. Для обратных соотношений исходных соединений, т. е. для реакционных смесей с преобладающим и примерно равным содержанием ЭТФ, реакция протекает по-иному — с максимальной скоростью в начале реакции; автокатализ в этом случае отсутствует.

Сопоставление значений приведенных вязкостей, измеренных по 0,5%-ным растворам полимеров в трикрезоле, показывает, что увеличение содержания ЭТФ в реакционной смеси приводит к уменьшению вязкости (см. табл. 1).

Следует отметить, что коэффициент полимеризации исходного ЭТФ оказывается на скорости реакции совместной поликонденсации его с АЭК или АПК в твердой фазе и на свойствах получаемых продуктов. С увеличением коэффициента полимеризации ЭТФ реакция замедляется, получаются полиэфиримиды, растворимые в трикрезоле лишь при нагревании, и более низкого молекулярного веса. Так, при сополиконденсации в твердой фазе АПК или АЭК с ЭТФ молекулярного веса 800—850 (вместо 540—600) получаются полиэфиримиды с приведенной вязкостью 0,22 (молярное соотношение исходных соединений 70 : 30, продолжительность реакции 6 час.).

Энергии активации реакций совместной поликонденсации АЭК или АПК с ЭТФ, рассчитанные по максимальным скоростям реакции (максимальная скорость выражается в условных единицах в виде тангенса максимального угла наклона касательной к кинетической кривой «степень завершенности реакции — время») представлены в табл. 2.

Таблица 2

Энергии активации процесса совместной поликонденсации АЭК и АПК с ЭТФ в твердой фазе

Молярное соотношение аминокислот : ЭТФ	Энергия активации процесса сополиконденсации (кал, моль) с	
	АЭК	АПК
100,0 : 0,0	93 000	190 900
99,0 : 1,0	86 250	118 900
90,0 : 10,0	51 000	59 200
50,0 : 50,0	46 000	94 300
10,0 : 90,0	35 500	40 570
1,0 : 99,0	30 200	30 800
0,0 : 100,0	30 000	30 000

Как видно из данных табл. 2, энергия активации процесса полимеризации значительно выше энергии активации полиэтерификации. При совместной поликонденсации энергия активации уменьшается по мере повышения содержания эфирного компонента в реакционной смеси.

Выводы

- Исследована кинетика реакции совместной поликонденсации АЭК или АПК с ЭТФ в твердой фазе.
- Установлено, что небольшие добавки ЭТФ к АЭК или АПК и, наоборот, значительно ускоряют реакцию совместной поликонденсации в твердой фазе.
- Рассчитаны энергии активации процесса твердофазной сополиконденсации АЭК или АПК с ЭТФ для ряда соотношений исходных соединений в реакционной смеси.
- Найдено, что с увеличением содержания ЭТФ в реакционной смеси энергия активации исследуемого процесса понижается.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
22 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

- J. Colonge, E. Fischart, Bull. Soc. chim. France, 1955, 412.
- А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Докл. АН СССР, 127, 1221, 1959.
- А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 1, 1724, 1959.
- А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1959, № 5, 13.
- А. В. Волохина, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 2, 92, 1960.
- Э. И. Левитес, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 5, 875, 1963.
- А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. М. Скуратов, А. К. Бонецкая, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960, секция II, стр. 465.
- Б. А. Баграмянц, А. К. Бонецкая, Н. С. Ениколопян, С. М. Скуратов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 160.
- H. Winslow, W. Matgeyek, J. Polymer Sci., 22, 315, 1956.
- А. И. Корецкая, Г. И. Кудрявцев, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 6, 434, 1964.

11. A. Mifune, Kogyo Kagaku Zasshi, (J. Chem. Soc., Japan), **65**, 996, 1962.
 12. K. Mizutani, E. Asanagi, Японск. пат. 5748, 1961.
 13. K. Mizutani, E. Asanagi, Японск. пат. 9444, 1960; РЖХим, 1962, 15П354.
 14. C. Kibler, A. Bell, J. Smith, Пат. США 2901466, 1959, Chem. Abstrs., **55**, 1926, 1960.
-

COPOLYCONDENSATION OF α , ω -AMINO ACIDS WITH LINEAR POLYETHYLENETEREPHTHALATE OLIGOMERS

A. I. Koretskaya, G. I. Kudryavtsev, A. A. Konkin

S u m m a r y

The rates of the solid phase copolycondensation of aminoenanthic and aminopelargonnic acids with low molecular condensation products of dimethyl terephthalate and ethylene glycol as functions of the reaction temperature and the reactant ratios have been investigated. The dependence of the melting points of the polymers on the reactant ratios has also been determined. The activation energies of the polycondensation process have been calculated.
