

УДК 541.64+678.675

**ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ СОВМЕСТНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТВЕРДЫХ АМИНОКИСЛОТ ***

**B. A. Баграмянц, A. B. Волохина, Г. И. Кудрявцев,
H. C. Ениколопян**

Как было показано ранее [1], при совместной поликонденсации полиамидообразующих мономеров (аминокислот и диаминовых солей дикарбоновых кислот) в твердой фазе образуются истинные сополимеры, т. е. смешанные полиамиды с неупорядоченным расположением звеньев мономеров в макромолекуле. Наблюдаемый факт представляет большой интерес при выяснении механизма исследуемого процесса.

Согласно предложенному механизму процесса поликонденсации [2] для протекания этой реакции необходима особая подвижность молекул, которая приобретается ими вблизи температуры плавления [3]. С появлением границы мономер — полимер и по мере развития этой границы количество молекул, имеющих необходимую для реакции подвижность, увеличивается, чем и объясняется автокатализический характер твердофазной поликонденсации. Можно думать, что в случае совместной поликонденсации мономеров А и В подвижность молекул этих мономеров обусловливается наличием границы раздела мономер А — мономер В. По-видимому, этим и объясняется резкое понижение начальных температур совместной поликонденсации по сравнению с начальными температурами поликонденсации каждого из мономеров в отдельности [1].

Если это предположение правильно, то уменьшение поверхности контакта мономер А — мономер В (например, за счет введения инертного наполнителя) должно привести к уменьшению скорости реакции и к понижению выхода смешанного полиамида с неупорядоченным расположением звеньев мономеров.

Сравнение кинетических кривых процесса совместной поликонденсации аминоэнантовой кислоты (АЭК) и гексаметилендиаминовой соли адипиновой кислоты (соли АГ) в присутствии инертного разбавителя — кварцевого песка — и без него (рис. 1) показывает, что скорость данного процесса не изменяется при введении инертного вещества, уменьшающего поверхность контакта частиц АЭК и соли АГ.

Как показали исследования продукта поликонденсации с помощью хроматографии на бумаге, в результате совместной поликонденсации АЭК и соли АГ в присутствии кварцевого песка получены истинные сополимеры. Таким образом, полученные результаты показывают, что введение инертного разбавителя не влияет ни на скорость процесса, ни на характер образующегося сополимера.

Полученные данные, по-видимому, трудно объяснить с точки зрения стимулирующего влияния подвижности молекул на границе раздела двух

* 6-е сообщение из серии «Реакции поликонденсации в твердой фазе».

различных мономеров. Действительно, введение инертного вещества неизбежно приводит к сокращению поверхности контакта мономеров, а согласно экспериментальным данным это не отражается на течении процесса.

Объяснить наблюдаемые факты можно исходя из предположения об участии газовой фазы, в которой могут находиться исследуемые мономеры при их сублимации, имеющей место при температурах поликонденсации. Взаимодействие различных мономеров может протекать при этом либо в системе газ — газ, либо на поверхности одного из твердых мономеров в системе газ — твердое тело.

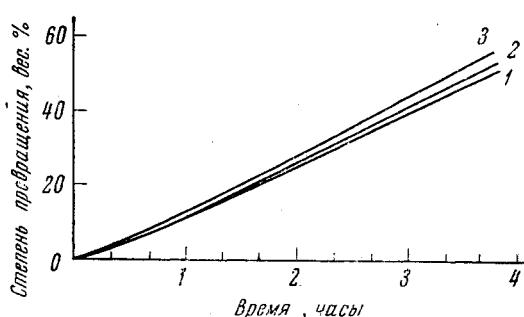


Рис. 1. Сополиконденсация АЭК и АПК в присутствии кварцевого песка при 158°

Катализатор — борная кислота (1% от веса мономеров). Соотношение АЭК : АПК = 1 : 1. Количество наполнителя от веса мономеров: 1 — 80%, 2 — 90%, 3 — без наполнителя

Правомерность предположения об участии газовой фазы в исследуемом процессе поликонденсации подтверждается недавно показанной возможностью взаимодействия твердых органических веществ — ангидридов и аминов в системах газ — газ и газ — твердое вещество [4]. В данном случае речь идет о реакциях твердофазного амидирования, которые, по-видимому, можно рассматривать по аналогии с процессами полiamидирования.

При экспериментальном исследовании процесса реагирующие мономеры — АЭК и аминопеларгоновая (АПК) кислоты — были разделены фильтром из пористой стеклянной пластиинки № 1 таким образом, что соприкосновение их исключалось. Температура поликонденсации составила $159 \pm 1^\circ$. По окончании процесса продукт реакции извлекали из прибора для поликонденсации и исследовали на растворимость температуру плавления, а так же с помощью хроматографии на бумаге. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, в зависимости от условий проведения реакции (продолжительности процесса, величины давления) выход полимера АПК в отдельных опытах колеблется от 8,9 до 75%. Как и следовало ожидать, температуры плавления полимеров АПК несколько возрастают с увеличением продолжительности процесса и выхода продукта поликонденсации.

Известно, что смешанные полиамиды с эквимолекулярным соотношением и неупорядоченным расположением мономерных звеньев отличаются от гомополимеров и блок-сополимеров хорошей растворимостью в этиловом спирте. В результате исследования полученных полимеров АПК на растворимость в спирте (табл. 1) было найдено, что количество спирторастворимой фракции составляет в основном 1,1—4,6% от общего веса полимера.

При исследовании продуктов гидролиза спирторастворимых фракций с помощью хроматографии на бумаге было найдено, что только продукт реакции, проводимой в вакууме, дает на бумаге два пятна, соответствующие двум различным аминокислотам — АЭК и АПК. Хотя продукты реакции, проводимой при атмосферном давлении в азоте, растворимы в спирте, они построены лишь из остатков АПК и не содержат звеньев АЭК.

Естественно предположить, что ввиду перехода небольших количеств аминокислоты из одного слоя мономера в другой в этом слое наряду с истинными сополимерами могут образовываться сополимеры с небольшим содержанием другого мономера. В этом случае сополимер не должен растворяться в спирте, хотя он и содержит разные мономерные звенья. Действительно, при исследовании полимеров АПК, полученных при нагревании в вакууме, путем хроматографии на бумаге продуктов гидролиза этих по-

лимеров было получено два пятна, одно из которых по значению $R_f = 0,86$ соответствует АПК, а другое, более слабо выраженное пятно, — АЭК ($R_f = 0,71$). Полученные данные указывают на возможность перехода молекул АЭК через пористую перегородку из нижнего слоя в верхний или из

Таблица 1

Исследование продукта реакции совместной поликонденсации АЭК и АПК

Опыт, №	Расположение АПК	Условия реакции		Выход полимера после водной экстракции, %	Т. пл. полимера, °С	Выход спирторасторимой фракции, %	Результаты хроматографического анализа продуктов гидролиза спирторасторимой фракции		Примечание
		время, часы	остаточное давление, мм				количество пятен	R_f	
1	Низ	10,0	760, в азоте	8,9	175—181	4,6	1	0,87	R_f АПК = 0,86 — 0,88
2	Низ	12,0	То же	13,8	185—187	3,8	1	0,87	
3	Верх	17,5	»	33,4	—	1,1	1	0,86	
4	Низ	19,5	»	41,0	180—186	4,0	1		R_f АЭК = 0,70 — 0,71
5	Верх	14,0	1—2	48,4	180—182	3,0	2	0,86 0,71	
6	Верх	20,0	1—2	59,0	177—182	1,7	2	0,86 0,71	
7	Верх	25,0	1—2	74,9	182—184	2,9	2	0,84 0,71	
8	Низ	25,0	1—2	76,4	177—179	2,9	2	0,86 0,73	

верхнего в нижний слой АПК и, следовательно, на возможность участия газовой фазы при поликонденсации твердых аминокислот. Это участие выявляется при проведении реакции в вакууме, когда упругость паров реаги-

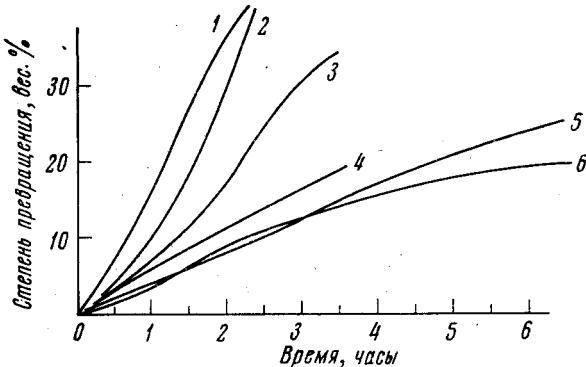


Рис. 2. Поликонденсация АЭК и АПК в присутствии 1% борной кислоты:

1 — АЭК при 181° в твердой фазе, 2 — АПК при 181° в твердой фазе, 3 — АЭК + АПК (1:1) при 162,5° в расщеплении, 4 — АЭК при 177°, 5 и 6 — АЭК + АПК (1:1) при 161,5°

рующих мономеров, по-видимому, достаточна для того, чтобы их молекулы могли преодолеть расстояние, соответствующее толщине пористой пластиинки, составляющее 1—2 мм. Понятно, что при тесном соприкосновении кристаллов мономеров друг с другом (это достигается тщательным растиранием мономеров в ступке [1]) создаются более благоприятные условия для

участия газовой фазы. Поэтому, как нам кажется, в этом случае поликонденсация может проходить либо между газообразными частицами обоих мономеров, либо на границе раздела газ — твердое вещество.

Экспериментальная часть

Исходные мономеры очищали перекристаллизацией из смеси воды и этилового спирта, после чего температуры плавления их составляли: 193—194° для АЭК, 191—192° для АПК и 195° для соли АГ [1].

Кинетические исследования совместной поликонденсации АЭК и соли АГ, результаты которых графически изображены на рис. 1, проводили термогравиметрическим методом, определяя степень завершенности реакции по убыли количества воды, выделяющейся в процессе поликонденсации. Весовое соотношение мономеров составляло 1 : 1.

Мономеры тщательно растирали в ступке, добавляли к ним 8—9-кратное по весу количество кварцевого песка с диаметром частиц 0,1 мм (что соответствовало диаметру частиц мономеров) и вновь растирали. Температура совместной поликонденсации смеси мономеров в присутствии наполнителя и без него была равна 158 ± 0,5°.

По окончании процесса характер продукта реакции исследовали методом хроматографии на бумаге согласно [1, 5]. При этом было показано, что эти продукты дают на хроматограмме пятно, высота которого соответствует высоте пятна истинного смешанного полиамида, полученного поликонденсацией мономеров в расплаве.

При исследовании роли газовой фазы желательно в качестве мономеров использовать аминокислоты, а не соль АГ, которая при нагревании может выделять летучий компонент — гексаметилендиамин. Поэтому в качестве мономеров были использованы АЭК и АПК.

На рис. 2 приведены кривые кинетики совместной поликонденсации АЭК и АПК (в соотношении 1 : 1), которая исследовалась также гравиметрическим методом при 161 ± 0,5° в присутствии 1% борной кислоты как катализатора. Для сравнения на этом рисунке приведены кривые кинетики гомополиконденсации АЭК и АПК при 181° и поликонденсации АЭК при 177° также в присутствии 1% борной кислоты.

Из рис. 2 видно, что совместная поликонденсация АЭК и АПК, скорости полимеризации которых близки между собой, с заметной скоростью протекает при 161,5°, в то время как одна АЭК примерно с такой же скоростью реагирует при гораздо более высокой температуре, а именно при 177°.

Таким образом, как и в случае сополиконденсации АЭК и соли АГ, совместная поликонденсация в твердой фазе протекает при более низкой температуре, чем гомополиконденсация. Небольшое повышение температуры (до 162,5°) приводит к плавлению смеси (рис. 2, кривая 9). Продукты твердофазной сополиконденсации АЭК и АПК растворимы в спирте; хроматограммы их соответствуют истинным сополимерам.

Таким образом, можно констатировать, что в результате совместной поликонденсации АЭК и АПК в твердой фазе получены смешанные полиамиды с неупорядоченным расположением мономерных звеньев. Опыты по изучению роли газовой фазы в совместной поликонденсации АЭК и АПК проводили в пробирке с отводом, в которую помещали тигель с пористой стеклянной пластинкой № 1; верхнюю часть тигля заполняли одним из мономеров (~ 1 г), а нижнюю — тем же количеством другого мономера.

В целях предохранения находящегося в фильтре вещества от попадания продуктов сублимации со стенок ампулы, отверстие фильтра закрывали другим стаканчиком с пористым стеклянным фильтром. Площадь фильтра составляла 3,5—3,8 см², расстояние между компонентами — 2—3 мм.

Реакцию проводили в токе азота или в вакууме (остаточное давление 1—2 мм) при 159 ± 1° в течение 10—25 час. В качестве катализатора использовали борную кислоту (1 вес. %). После завершения реакции содержимое верхнего и нижнего слоев экстрагировали последовательно водой и спиртом. Из фильтрата после спиртовой экстракции отгоняли растворитель. Выделившийся на стенках колбы осадок сушили, после чего продукт подвергали гидролизу 30%-ным раствором соляной кислоты в течение 5 час. до соответствующих аминокислот.

Состав смесей анализировали методом хроматографии на бумаге. Использован метод восходящей хроматографии на бумаге для анализа аминокислот с помощью цветной реакции с нингидрином [6]. Исследуемые растворы наносили капилляром на хроматографическую бумагу размером 27,5 × 34 см. После просушивания бумагу помещали в сосуд с хроматографической жидкостью, представляющей собой смесь изопропилового спирта с аммиаком и водой в соотношении 7 : 4 : 2. Спустя 20 час. после начала хроматографии хроматограмму высушивали, опрыскивали 0,5%-ным раствором нингидрина в ацетоне и вновь высушивали.

Ввиду того, что продукт гидролиза полиэнантоамида не давал четкой хроматограммы, в дальнейшем идентификацию производили по гидролизованному полипицеларгонамиду. Как показали хроматограммы, при условии проведения реакции со-

поликонденсации АЭК и АПК в вакууме, независимо от расположения аминопеларгоновой кислоты (в верхнем или нижнем слое), в продукте реакции присутствуют оба компонента.

Данные о количественном составе сopolимеров, полученных поликонденсацией твердых аминокислот в вакууме, представлены в табл. 2. Продукт поликонденсации из опыта 6 (табл. 1) был подвергнут, как обычно, водной экстракции для извлечения мономера, а затем экстракции холодным и кипящим этанолом с целью выделения сopolимеров.

Продукты, выделенные из водного и спиртового фильтратов, и продукты, нерастворимые в холодном, но растворимые в кипящем этаноле, гидролизовали 30%-ным водным раствором соляной кислоты до соответствующих аминокислот. Состав продукта гидролиза анализировали методом хроматографии на бумаге Хайса и Франца [7].

Таблица 2
Исследование состава продукта совместной поликонденсации АЭК и АПК

Характер фракции	Состав фракции, вес %	
	АПК	АЭК
Растворимая в воде	100	0
Нерастворимая в холодном и растворимая в кипящем этаноле	85—90	10—15
Растворимая в холодном этаноле	80—85	15—20

Этот метод заключается в том, что на линию старта хроматограммы наносят образцы стандартных растворов определенной концентрации и образцы исследуемых растворов, взятые в различном количестве. После хроматографирования и проявления пятен сравнивают (визуально) интенсивность окраски пятен исследуемых и стандартных образцов. Если пятно аминокислоты на хроматограмме, образованное исследуемым раствором, подобно пятну стандартного образца, то, зная количество аминокислоты, нанесенное в данной точке в виде стандартного раствора, можно определить количество аминокислоты в исследуемом растворе.

Из полученных данных следует, что: 1) в водном фильтрате полностью отсутствуют непрореагировавшие молекулы второго компонента, т. е. молекулы АЭК; переходя в слой АПК, они немедленно вступают с ней в реакцию; 2) сopolимеры, полученные при участии газовой фазы, содержат 10—20% второго компонента. Таким образом, количество мономера, перешедшего через газовую фазу в слой другого мономера, сравнительно невелико.

Выводы

1. Исследована совместная поликонденсация ω -аминоэнантовой кислоты и соли АГ в твердой фазе в присутствии инертного наполнителя — кварцевого песка. Найдено, что введение инертного наполнителя не влияет на скорость процесса и характер получаемого смешанного полиамида.

2. При изучении совместного полиамидирования твердых ω -аминоэнантовой и ω -аминопеларгоновой кислот в вакууме показана возможность участия газовой фазы в этом процессе.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
3 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Левитес, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 5, 875, 1963.
2. Б. А. Баграмянц, А. К. Бонецкая, Н. С. Ениколовян, С. М. Скуратов, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1964, стр. 160.
3. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Докл. АН СССР, 141, 389, 1961.

4. М. Х. Глузман, Р. С. Мильнер, Тр. химич. факультета ин-та химии Харьковского ун-та, т. 17, 1961, стр. 71.
 5. C. W. Auge, Analyst, 78, 382, 1953.
 6. Хроматография на бумаге (под ред. И. М. Хайса и К. Мацека), Изд. иностр. лит., 1962, стр. 425.
 7. Там же, стр. 775.
-

STUDY OF THE ROLE OF GAS PHASE AT COPOLYCONDENSATION OF SOLID AMINOACIDS

*B. A. Bagramyants, A. V. Volokhina, G. I. Kudryavtsev,
N. S. Entikopyan*

S u m m a r y

It has been studied composition of the products of copolyamidation of solid amino-enathic and aminopelargonic acids. It has been shown the probability of gas phase participation in the process.