

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДНОЙ СВЯЗИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ω -АМИНОКИСЛОТ И ПОЛИАМИДОВ

C. M. Скуратов, A. K. Бонецкая

В работе [1] нами было обращено внимание на то, что значения величин, приписываемые в литературе энталпии образования амидной связи, резко противоречивы. В этой же работе было показано, что при образовании амидной связи в результате взаимодействия первичного амина и монокарбоновой кислоты в стандартных условиях реакция должна быть экзотермической ($\Delta H = -17$ ккал/моль), в то время как реакция образования амидной связи при поликонденсации ω -аминокислот (или солей типа соли АГ) — также в стандартных условиях должна быть слабо эндотермической ($\Delta H = 2$ ккал/моль).

Энталпия образования амидной связи в реакциях поликонденсации

Метод	Интервал температур, °C	ΔH , ккал/моль	Ссылка
Прямое калориметрическое определение			
Поликонденсация кислот:			
ω -аминоэнантовой	181—184	13—16	[2]
ω -аминопеларгоновой	183,5—185,0	17—20	»
ω -аминоундекановой	173—175	14	»
Вычислено из температурной зависимости констант амидного равновесия			
При поликонденсации соли АГ	200—220	2,3—6,2	[3]
ω -аминоэнантовой кислоты	210—230	3,5—5,8	[4]
При гидролитической полимеризации ϵ -капролактама	221,5—253,5	от —1,4 до —6,0	[5]
То же	220	11,5	[6]
При гидролитической деполимеризации:			
нейлона 6	235—272	—6,8	[7]
нейлона 66	270—300	—26,4	[8]

В этой работе мы рассматриваем все имеющиеся в литературе экспериментальные данные об энталпии образования амидной связи в результате реакции поликонденсации ω -аминокислот (или солей типа адиатгексаметилендитамина — АГ) и полiamидов (см. таблицу). Только в работе [2] величины энталпии образования амидной связи найдены прямым калориметрическим определением (при помощи двойного калориметра). В остальных работах значения ΔH реакции определяли по температурной зависимости констант амидного равновесия. В работе [2] было найдено, что реакция поликонденсации ω -аминокислот в значительной степени эндотермическая. Величина ΔH процесса поликонденсации для разных аминокислот при разных температурах колеблется от 13 до 20 ккал/моль. При проведении опытов образующуюся в результате реакции поликонденсации воду удаляли путем непрерывного откачивания реакционной ампулы.

В работах [3, 4] ΔH реакции образования амидной связи определяли по температурной зависимости констант амидного равновесия для поликонденсации соли АГ [3] и ω -аминоэнантной кислоты [4]. В этих работах было замечено, что константа равновесия, а следовательно и вычисленное на ее основании значение ΔH изменяются в зависимости от количества воды в исходной системе. Поэтому приводимые авторами величины даны в виде интервала значений ΔH . В работах [3, 4] образующаяся при поли-

конденсации вода оставалась в растворенном состоянии в расплаве, поэтому найденные величины ΔH , естественно, должны быть приблизительно на 10 ккал/моль меньше, чем найденные в работе [2]. Таким образом, данные работ [3, 4] не находятся в резком противоречии с данными работы [2].

В работах [5, 6] величины ΔH найдены из температурной зависимости констант амидного равновесия в реакциях гидролитической полимеризации ϵ -капролактама. Данные работ [5, 6] отличаются не только по величине, но и по знаку *. Совпадение значений ΔH , полученных в работах [2] и [6], по-видимому, случайно. Вряд ли можно получить правильное значение ΔH из температурной зависимости константы амидного равновесия в таком сложном процессе, как гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама.

Это утверждение в еще большей мере относится и к данным, полученным в работах [7, 8]. Значения ΔH в этих работах определяли по температурной зависимости констант амидного равновесия в реакциях гидролитической деполимеризации нейлона 6 [7] и нейлона 66 [8]. Особенно резко отличается от остальных величина ΔH реакции, полученная в работе [8]. Однако это не может вызвать удивления, так как автор работы отмечает, что вследствие высокой температуры при деполимеризации наблюдается значительная деструкция полимера. Скорее может вызвать удивление то, что полученной в этой работе величине $\Delta H = -26,4$ ккал/моль приписывается определенный физический смысл.

Выводы

1. Проведено обсуждение имеющихся в литературе противоречивых данных для изменения энталпии образования амидной связи в процессе поликонденсации ω -аминокислот (или солей типа соли АГ) и полиамидов.

2. Показано, что данные для ΔH образования амидной связи в результате «чистой» реакции поликонденсации не находятся в противоречии с данными, полученными прямым калориметрическим измерением.

3. Попытки определения ΔH реакции образования амидной связи по температурной зависимости константы амидного равновесия в процессе гидролитической полимеризации ϵ -капролактама или деполимеризации полимера не могут привести к правильному результату из-за сложности этих процессов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Скуратов, А. К. Бонецкая, Высокомолек. соед., 8, 1591, 1966.
2. А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Б. А Баграмянц, Высокомолек. соед., Б9, 501, 1957.
3. N. Ogata, Makromolek. Chem., 43, 117, 1961.
4. Хироси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 66, 1728, 1963.
5. R. F. Van Velden, J. M. van der Want, D. Heikens, P. H. Hermans Recuel. trav. chim., 74, 1376, 1955.
6. A. B. Meggy, J. Appl. Chem., 4, 154, 1954; J. Chem. Soc. (London), 1953, 796.
7. Fukumoto, J. Polymer Sci., 22, 263, 1956.
8. N. Ogata, Makromolek. Chem., 42, 52, 1960.

* В работе [5], так же как и в работах [3, 4], было обнаружено, что константа амидного равновесия зависит от количества добавленной воды, поэтому величины ΔH приведены в виде интервала.