

УДК 541.64:678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ В РАСПЛАВЕ

Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Л. В. Пивоварова,
Л. В. Ким, Л. Б. Рухина

Кинетика поликонденсационных процессов в расплаве изучена сравнительно мало, хотя способ получения полимеров этим методом является наиболее разработанным в настоящее время. Основными объектами исследования кинетики были α -, ω -аминокислоты [1—3]. В литературе отсутствует единое мнение о механизме процесса полиямидаизирования в расплаве. Так, Колонж с сотрудниками, изучая процесс поликонденсации 7-аминокаприловой кислоты хроматографическим методом и методом определения концевых карбоксильных групп в одних и тех же условиях, получили совершенно различные результаты [4, 5].

Необходимо заметить, что как в этих, так и в других работах, в которых изучали зависимость скорости процесса от температуры и продолжительности реакции [6, 7], рассматривали лишь линейный участок кинетических кривых и исключали начальный нелинейный период реакции, что ограничивает сведения об этих процессах.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей кинетики линейной обратимой поликонденсации в расплаве.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. 1,36 г m -ксилилендиамина и 1,81 г себациновой кислоты растворяли отдельно в 100 мл диоксана. Растворы сливали. При перемешивании выпадала соль себациновой кислоты и m -ксилилендиамина ($C-m-K$), которую отфильтровывали и сушили в вакууме (т. пл. 162°). Эквивалент нейтрализации соли $C-m-K$ — 168,5 (рассчитанный 169).

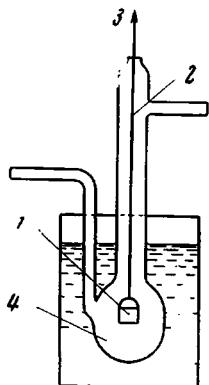


Рис. 1. Прибор для изучения кинетики реакции поликонденсации в расплаве

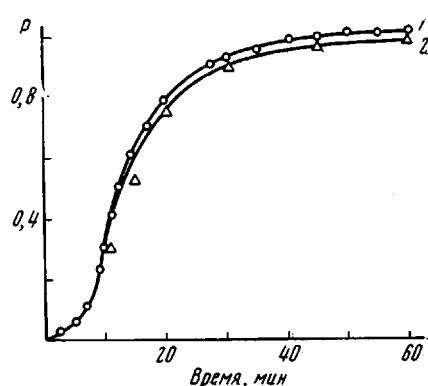


Рис. 2. Степень завершенности поликонденсации соли $C-m-K$ в расплаве:
1 — методом термогравиметрии, 2 — по концентрации концевых аминогрупп

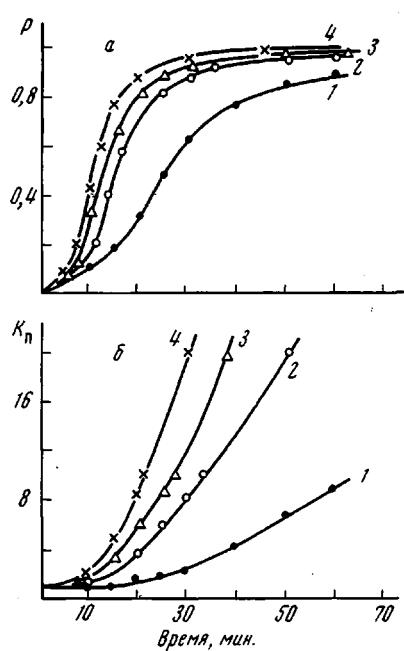


Рис. 3. Степень завершенности (а) и изменение коэффициента поликонденсации (б) в процессе поликонденсации соли С-м-К в расплаве при 170 (1), 180 (2), 190 (3) и 195° (4)

Поликонденсацию проводили в течение 60 мин. при 205°. Затем полимер отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и высушивали до постоянного веса. В полученном полимере потенциометрическим титрованием определяли концентрацию аминогрупп. Вычисленная степень завершенности P составила величину 0,69 [коэффициент поликонденсации K_p 2,7].

Синтез полиэфира из адипиновой кислоты и этиленгликоля. Для получения полиэфира использовали методику, описанную в [8]. Т. пл. полиэфира 70°, к.ч. 1,52.

Кинетику реакции поликонденсации в расплаве изучали термогравиметрическим методом [9]. Сущность метода заключалась в том, что реакцию поликонденсации проводили при определенной температуре в токе аргона, который вместе с выделяющейся водой откачивали при помощи водоструйного насоса (рис. 1). Изменение веса реагирующих веществ регистрировали на аналитических весах. Навеску монометра 0,7–0,8 г помещали в тефлоновую чашку 1, которую подвешивали на стеклянной нити 2 к аналитическим весам 3 и опускали в реакционную колбу 4, находящуюся в бане с силиконовым маслом.

Для оценки погрешности применяемого метода параллельно определяли концентрацию аминогрупп на различных стадиях реакции (рис. 2). Полученные результаты показывают хорошее совпадение данных термогравиметрического и химического методов.

По отношению количества воды, выделившейся в процессе реакции и рассчитанной теоретически, находили P и K_p . Константы скорости рассчитывали по уравнению второго порядка [10] до степени завершенности 0,5. Энергию активации определяли по тангенсу угла наклона прямой в аррениусовых координатах.

Изучение кинетики реакции. Кинетику поликонденсации в расплаве изучали при 170, 180, 190 и 195°. В качестве мономеров использовали соль С-м-К, аминоэнантовую и аминоундекановую кислоты. Все мономеры заранее высушивали до постоянного веса. В результате предварительных опытов выяснено, что в исследуемом интервале температур единственным низкомолекулярным продуктом поликонденсации является вода.

Обсуждение результатов

Кинетические кривые процесса полiamидирования соли С-м-К представлены на рис. 3. Степень завершенности процесса растет с увеличением продолжительности реакции и температуры; коэффициент поликонденса-

Амидоаминокислота из *m*-ксилилендиамина и себациновой кислоты. К 17,2 гmonoэтилового эфира себациновой кислоты в 59,5 мл диоксана при перемешивании постепенно прибавляли 30 г *m*-ксилилендиамина в 73,5 мл диоксана. После выдержки в течение 24 час. смеси при комнатной температуре и перемешивании образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали диоксаном. Фильтрат нагревали с обратным холодильником 4 часа. Осадок, выделившийся после охлаждения, отфильтровывали и растворяли в метаноле. После двукратного пересаждения в среде метанол — серный эфир получены белый порошок. Выход амидоаминокислоты составил 37,4%, т. пл. 138°.

Найдено, %: С 67,20; Н 8,79; N 9,32. $C_{18}H_{28}O_3N_2$. Вычислено, %: С 67,3; Н 8,74; N 8,74.

Дибензиламид себациновой кислоты. К 20 г бензиламина, растворенного в дистиллированной воде, прибавляли при перемешивании 5 г хлорангидрида себациновой кислоты в CCl_4 . Диамид выпадал в осадок; его отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, спиртом и высушивали до постоянного веса; т. пл. 124–128°.

Найдено, %: N 6,94. $C_{24}H_{32}N_2O_2$. Вычислено, %: N 7,0.

Низкомолекулярный полимер из *m*-ксилилендиамина и себациновой кислоты. 2 г соли С-м-К и 10 мл дистиллированной воды запаивали в стеклянной ампуле, которую помещали в автоклав. Автоклав нагревали в терmostатированной масляной бане.

ции в исследованном интервале температур в отличие от полиамидирования в растворе [11] нелинейно зависит от продолжительности процесса. Во всех случаях в области степени завершенности 0,2—0,3 заметно ускорение реакции, что характеризуется перегибом на кинетических кривых (рис. 3, б). Вычисленная энергия активации составила величину 6 ккал/моль (рис. 4).

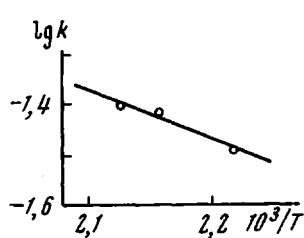


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость константы скорости полиамидирования соли С-м-К от температуры

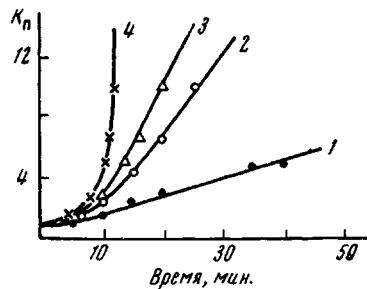


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента поликонденсации аминоамидокислоты от продолжительности процесса в расплаве. Температура, °С: 1 — 180, 2 — 184, 3 — 188, 4 — 205

Так как перегиб на кинетической кривой наблюдается при степени завершенности от 0,2 до 0,3, то можно допустить, что такое изменение скорости процесса связано с образованием и последующей поликонденсацией начального продукта реакции — олигомерной аминокислоты. Чтобы проверить это предположение из *m*-ксиллендиамина и себациновой кислоты по методу [12] была синтезирована аминоамидокислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ и изучены кинетические закономерности реакции ее поликонденсации при 180, 184, 188 и 205°.

Установлено, что при относительно низких температурах (180—184°) величина изменения скорости реакции значительно меньше, чем при более высокой температуре. Перегиб на кинетической кривой сглаживается, но не исчезает полностью (рис. 5).

Более точное представление о причине ускорения реакции могло быть получено при изучении поликонденсации низкомолекулярного олигомера с K_p от 2 до 3.

При поликонденсации низкомолекулярного олигомера на основе соли С-м-К ($K_p = 2,7$) ускорения процесса действительно не наблюдается, а зависимость величины коэффициента поликонденсации от времени становится линейной (рис. 6).

Все это свидетельствует о более сложном механизме процесса поликонденсации в расплаве по сравнению с реакцией в растворе. Полученные кинетические результаты привели к предположению об активирующем действии продуктов реакции, которые способствуют созданию определенного порядка в реагирующей системе. Поскольку для полиамидов характерно наличие водородных связей, то образующиеся амидные

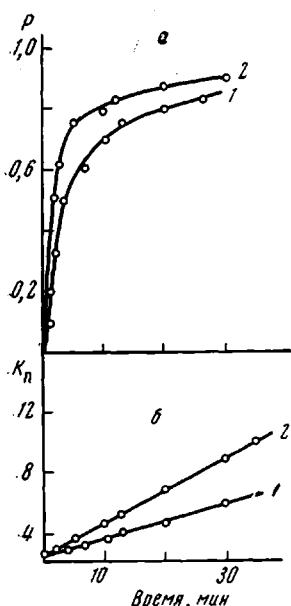


Рис. 6. Изменение степени завершенности (а) и коэффициента поликонденсации (б) в процессе поликонденсации низкомолекулярного олигомера из *m*-ксиллендиамина и себациновой кислоты в расплаве при 180 (1), 190° (2)

связи могут ориентировать молекулы исходных мономеров вдоль цепи уже образовавшихся макромолекул полиамида. Возможность существования такого порядка показана в [13], где установлено наличие ближнего и дальнего порядков в расплаве полимера. Известно также, что наиболее благоприятные условия для взаимодействия мономеров возникают в момент, когда подвижность молекул мономера сочетается с их упорядоченным расположением относительно друг друга.

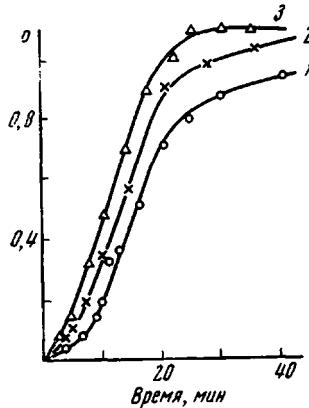


Рис. 7

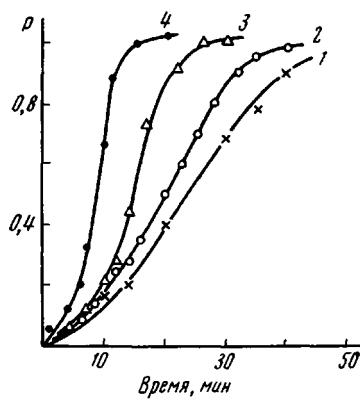


Рис. 8

Рис. 7. Изменение степени завершенности полiamидирования соли С-м-К в расплаве при 180° в присутствии дифениламида себациновой кислоты (ДА):

1 — соль С-м-К, 2 — соль С-м-К + 10% ДА, 3 — соль С-м-К + 50% ДА

Рис. 8. Степень завершенности поликонденсации аминоэнантовой кислоты в расплаве: 1 — 193, 2 — 205, 3 — 212, 4 — 238°

Результаты кинетического исследования полiamидирования соли С-м-К в присутствии дифениламида себациновой кислоты подтверждают активирующее действие амидных групп (рис. 7). С добавлением дифениламида себациновой кислоты ускоряется реакция, причем, тем значительнее, чем больше введено диамида.

При полiamидировании аминоэнантовой и аминоундекановой кислот в расплаве реакция заметно ускоряется в области степени завершенности

Результаты кинетического исследования поликонденсации аминокислот в расплаве

Мономер	T, °C	Константа скорости, $k \cdot 10^3$, г/моль·мин	E, ккал/моль
Аминоундекановая кислота	193	2,7	11
	201	4,3	
	208	4,9	
	218	5,0	
	222	6,4	
	234	8,5	
Аминоэнантовая кислота	193	1,2	18,7
	206	1,4	
	212	1,7	
	223	2,8	
	238	4,6	

0,2—0,3. Характерные кинетические кривые приведены для аминоэнантовой кислоты (рис. 8), расчетные константы представлены в таблице.

Чтобы доказать активирующее действие продуктов поликонденсации на реакцию полiamидирования, была исследована кинетика поликонденсации аминоундекановой кислоты в расплаве в присутствии полиундеканамида

при соотношении мономера к полимеру 1 : 1 (рис. 9). Несмотря на резкое повышение вязкости среды, и в этом случае скорость процесса полиамидирования аминоундекановой кислоты значительно возрастает.

Интересно отметить, что для реакции полиэтерификации без растворителей самоускорение процесса наблюдается как в присутствии добавок полиэфира, так и полиамида (рис. 10). Если к реакционной смеси добавить 50 вес.-% полиэфира или полиамида, скорость процесса уменьшается, что, по-видимому, можно объяснить повышением вязкости среды. Итак, в отличие от растворов, при поликонденсации в расплаве на кинетических кривых

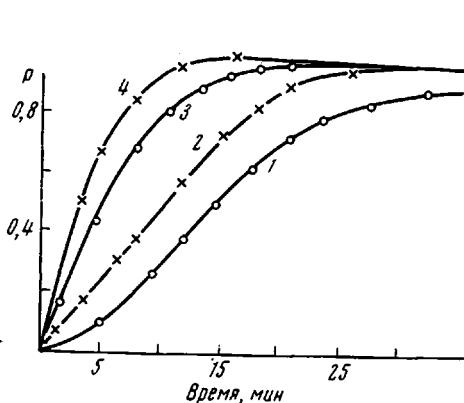


Рис. 9

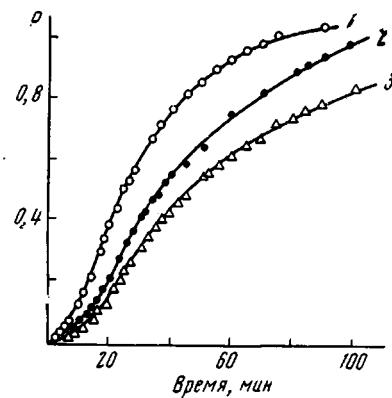


Рис. 10

Рис. 9. Степень завершенности поликонденсации аминоундекановой кислоты без добавки (1, 3) и с 50% полиундеканамида (2, 4): 1, 2 — 190, 3, 4 — 210°

Рис. 10. Степень завершенности реакции полиэтерификации адипиновой кислоты и *n*-ксилиленгликоля при 185°: 1 — без добавки, 2 — с 50% полиэфира, 3 — с 50% полиамида

наблюдаются явно выраженный участок самоускорения при степени завершенности процесса 0,2—0,3.

Экспериментальные данные подтверждают предположение о том, что причиной ускорения процесса полиамидирования является активирующее действие продуктов поликонденсации как центров ориентации исходных мономеров.

Выходы

1. Весовым методом исследована кинетика полиамидирования в расплаве *m*-ксилилендиаммонийсебацинат, аминоэнантовой и аминоундекановой кислот.

2. Найдено, что после достижения степени завершенности поликонденсации 0,2—0,3 у всех исследованных мономеров наблюдается самоускорение процесса, обусловленное активирующим влиянием продуктов поликонденсаций.

Институт
химических наук АН КазССР

Поступила в редакцию
29 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Champetier, R. Vergoz, Recueil. trav. chim., 69, 1, 1950.
2. R. Vergoz, Ann. chimie, 8, 101, 1953.
3. M. Lavalu, Ann. chimie, 6, 835, 1951.
4. J. Charles, F. Colonge, F. Descotes, Compt. rend., 256, 3107, 1963.
5. F. Colonge, E. Fichet, Bull. Soc. chim. France, 3, 412, 1955.
6. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Г. В. Барабанова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., 5, 900, 1963.

7. О. Я. Федотова, А. Б. Шапиро, Высокомолек. соед., 2, 153, 1960.
 8. С. Р. Рафиков, Диссертация, 1948.
 9. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 9, 133, 1952.
 10. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 3, 353, 1949.
 11. Е. А. Жубанов, Л. В. Павлетеинко, Доклады Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965, Препринт 108.
 12. H. Zahn, J. Polymer Sci., 36, 539, 1959.
 13. В. А. Кагин, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965, Препринт 104.
-

KINETICS OF POLYAMIDATION IN MELT

B. A. Zhubanov, S. R. Rafikov, L. V. Pivovarova, L. V. Kim, L. B. Rukhina

Summary

By means of thermogravimetical technique it has been studied kinetics of polyamidation in melt of *m*-xylileneammoniumsebacate, aminoenanthic, aminoundecanic acids.