

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СОЛЕЙ
ДИКАРБОНОВЫХ ЭФИРОКИСЛОТ И АЛИФАТИЧЕСКИХ
ДИАМИНОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО
ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

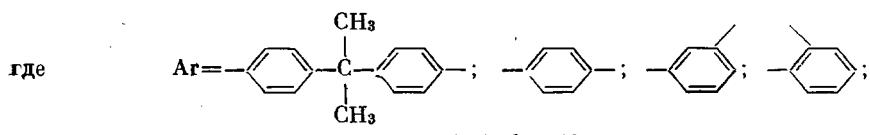
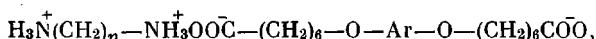
Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, И. А. Донецкий,
А. Г. Гроздов, Э. Г. Фрейдлин

Исследование кинетики поликонденсации известных солей дикарбоновых кислот и алифатических диаминов (АГ, СГ и др.) обычно проводили химическим методом. Однако химический метод имеет ряд недостатков: большая трудоемкость, недостаточно высокая точность.

Значительный интерес представляет динамический термогравиметрический метод изучения кинетики процессов в изотермических условиях, сопровождающихся изменением веса реагирующих веществ. В связи с отсутствием совершенной аппаратуры этот метод не использовали, и лишь недавно с его помощью была изучена кинетика поликонденсации в расплаве солей октадекандикарбоновой и октадека-9,10-диоксидикарбоновой кислот с этилендиамином и 1,6-гексаметилендиамином [1].

Этот метод имеет ряд преимуществ перед химическим методом: значительно упрощается методика проведения эксперимента, повышается точность, для записи кинетической кривой по количеству выделившейся воды в процессе полиамидирирования требуется только один образец соли.

Нами в качестве объекта исследования были выбраны средние соли дикарбоновых эфирикислот и алифатических диаминов общей формулы [2, 3]



Температурные режимы для снятия кинетических характеристик были выбраны с учетом возможности протекания побочных реакций декарбоксилирования и дезаминирования солей. Как показали наши опыты, дезаминирование протекает в пределах $220-240^\circ$, а декарбоксилирование — при $320-400^\circ$ (в зависимости от химического строения исходных веществ). Исходя из этих данных, кинетику полиамидирирования изучали в интервале $120-180^\circ$. На основании диаграмм, отражающих количество выделившейся в процессе полиамидирирования воды, строили кинетические кривые (рис. 1, a).

На приведенных кривых четко наблюдаются периоды индукции $\tau_{\text{инд}}$, которые уменьшаются с повышением температуры реакции и уменьшением числа метиленовых групп как в аминном, так и кислотном компоненте.

Как было показано в [4, 5], взаимодействие средних солей дикарбоновых кислот и алифатических диаминов протекает как реакция второго порядка. Поэтому обработку полученных нами кинетических данных мы проводили по уравнению, которое для случая равенства начальных концентраций имеет вид

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{(a-x)a},$$

где x — концентрация выделившейся воды, мин. моль/г реакционной смеси, a — начальная концентрация воды, моль/г реакционной смеси. Не-

обходимо отметить, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые в координатах $x/(a-x)$ — $a = f(\tau)$ (рис. 1, б), что подтверждает правильность выбора порядка реакции полиамидирования на изучаемых системах. Отклонение от этой зависимости наблюдалось лишь через некоторое время (30–120 мин.) (излом на кривой зависимости $x/(a-x)$ — $a = f(\tau)$), соответствующее полному израсходованию исходных компонентов и изменению фазового состояния системы, вследствие чего на более поздних стадиях реакция протекает в твердой фазе.

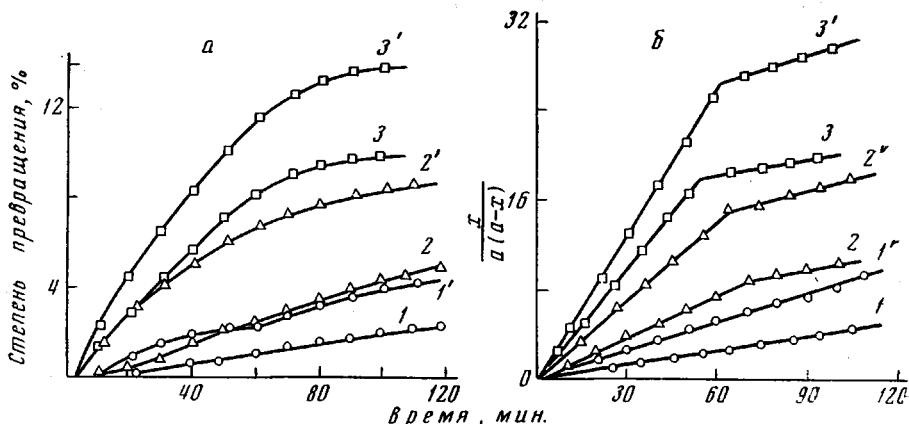


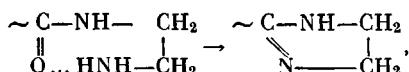
Рис. 1. Кинетические кривые (а) и зависимость x/a ($a-x$) от времени (б) при поликонденсации этилендиамина с 2,2-ди-(4- χ -карбоксиоктоксифенил)пропаном (1—3) и 2,2-ди-(4- σ -карбоксибутоксифенил)пропаном (1'—3') при различных температурах:

1,1'—120; 2,2'—140; 3,3'—160°

Сравнение вычисленных констант скорости и найденной степени превращения, которое составляло от 3—20% (невысокая степень превращения обусловлена затвердеванием реакционной массы), позволило сделать выводы о сравнительной реакционной способности дикарбоновых эфирикислот и алифатических диаминов от их строения (таблица).

Наибольшей реакционной способностью обладает кислота 2,2-ди-(σ -карбоксибутоксифенил)пропан, что, вероятно, объясняется меньшим числом метиленовых групп в ее молекуле по сравнению с другими дикарбоновыми эфирикислотами этого ряда, и, следовательно, большей подвижностью в условиях высоковязкой среды. С другой стороны, обращает на себя внимание более низкая реакционная способность дикарбоновых эфирикислот, имеющих в своей молекуле 2,2-пропиленовые группы (таблица), по сравнению с дикарбоновыми эфирикислотами, не содержащими этой группы между ароматическими ядрами. Это можно объяснить большей подвижностью таких кислот в выбранных условиях реакции полиамидирования.

С увеличением числа метиленовых групп в алифатическом диамине наблюдается незначительное понижение констант скорости реакций при различных температурах. Понижение реакционной способности этилендиамина по сравнению с 1,6- и 1,10-диаминами в реакции с дикарбоновыми эфирикислотами, видимо, обусловлено водородной связью между водородом аминогруппы и атомом кислорода соседней пептидной группы с возможным образованием на конце имидного цикла



что в значительной мере понижает реакционную способность этилендиамина при умеренно высоких температурах. Повышенная реакционная

Константы скорости и энергии активации реакций арилаллифатических дикарбоновых эфирокислот с алифатическими диаминами

Исходные вещества		Кинетические параметры										Еа, ккал/моль	
кислота	диамин	$k_2 \cdot 10^8$, моль·кГ ⁻¹ ·сек ⁻¹					т _{инд.} мин.						
		температура, °С											
		120	140	160	170	180	120	140	160	170	180		
2,2-Ди-(4- σ -карбоксибутоксифенил)-пропан	Этилендиамин	1,120	3,1	6,80	—	—	10	6	—	—	—	15	
2,2-Ди-(4- ζ -карбоксифенил)пропан	»	0,892	2,5	5,82	—	—	25	—	—	—	—	16	
2,2-Ди-(4- ζ -карбоксиэтоксифенил)-пропан	»	0,644	1,94	4,77			28	20	3	—	—	17	
2,2-Ди-(4- χ -карбоксиэтоксифенил)-пропан	»	0,435	1,4	4,20	—	—	30	20	—	—	—	19	
1,4-Ди-(ζ -карбоксигексокси)бензол	»	—	—	3,06	4,22	7,60	—	—	29	11	0	18	
1,4-Ди-(ζ -карбоксигексокси)бензол	1,6-Гексаметилендиамин	—	—	5,8	7,80	10,69	—	—	8	6,0	0	11	
1,3-Ди-(ζ -карбоксигексокси)бензол	То же	—	—	2,26	2,89	4,62	—	—	21	12	4	14	
1,2-Ди-(ζ -карбоксигексокси)бензол	»	—	—	1,80	2,51	3,84	—	—	28	13	11	15	
1,4-Ди-(ζ -карбоксигексокси)бензол	1,10-Декаметилендиамин	—	—	3,62	5,38	7,77	—	—	22	16	7	15	

способность дикарбоновых эфирокислот такого строения (высокие значения констант скоростей, низкие значения энергии активации реакции полиамидирования) с алифатическими диаминами связана с наличием простых эфирных связей в молекуле дикарбоновой кислоты, которые облегчают конформационные превращения алифатических участков молекулы кислоты вокруг связей $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ [6] и, следовательно, повышают вероятность столкновения функциональных групп.

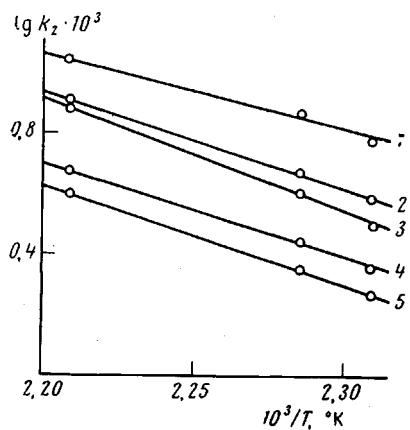


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость $\lg k_2$ реакции поликонденсации 1,4-(1—3), 1,3-(4) и 1,2-ди-(ξ -карбоксигексокси)бензола (5) и алифатических диаминов:

1,4,5 — 1,6-гексаметилендиамин; 2—1,10-декаметилендиамин; 3—этилендиамин

Рис. 3. Схема установки для изучения кинетики поликонденсации (пояснения см. в тексте)

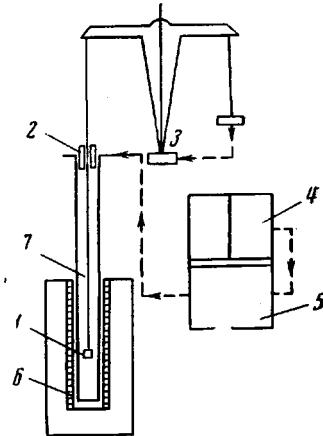


Рис. 3

Даже для наименее реакционноспособной из них — кислоты 2,2-ди-(χ -карбоксидеоксифенил)пропана [2] и этилендиамина энергия активации, вычисленная графически с помощью уравнения Аррениуса (рис. 2) (19,7 ккал/моль), ниже энергии активации диамина подобного типа с обычными дикарбоновыми кислотами, не имеющими простой эфирной связи [4].

Экспериментальная часть

На рис. 3 схематически изображена установка для исследования кинетики поликонденсации солей дикарбоновых эфирокислот с алифатическими диаминами методом изотермического термогравиметрического анализа. Навеску соли 70 мг помещали в кварцевое ведерко 1, подвешенное к одному из плеч аналитических весов АДВ-200, уравновешиваемому с помощью механико-магнитного компенсатора 2. Ведерко опускается в кварцевую камеру 7, в которой печью 6 задается необходимый температурный режим. В процессе поликонденсации выделяется вода. Разбаланс весов, возникающий при этом, фиксируется фотоэлектрическим датчиком 3, а сигнал через усилитель и делитель напряжения 4 подается на самописец 5 ЭПП-09МЗ. Этот сигнал является управляющим для магнитного компенсатора, который восстанавливает равновесие. В кварцевой камере 7 поддерживается инертная атмосфера, в данном случае азот, очищенный от кислорода. Шкала потенциометра 5 проградуирована в миллиграммах потери веса. Чувствительность метода ~5%.

Выходы

1. Изучена кинетика поликонденсации средних солей алифатических дикарбоновых эфирокислот и алифатических диаминов методом дифференциального термогравиметрического анализа.

2. Показана зависимость значений констант скорости и энергии активации от строения исходных веществ; установлено, что с уменьшением числа метиленовых групп как в радикале кислоты, так и в диамине значение энергии активации уменьшается.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
24 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Капп, Compt. rend., C264, 69, 1967; РЖХим., 1967, 14C92.
2. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, И. А. Донецкий, Авт. свид. 246836, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 21.
3. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, И. А. Донецкий, Высокомолек. соед., Б12, 106, 1970,
4. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 64, 354, 1949.
5. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1002.
6. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1249, 1939.

УДК 541.124:542.941.9:541.64:547.678.2:678.746

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ АЦЕНАФТИЛЕНА С БУТАДИЕНОМ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ХЛОРАНИЛОМ

*Н. Д. Сандомирская, Г. Н. Бондаренко,
Н. Н. Стефановская, М. П. Тетерина, Б. А. Долгопольск*

Как было показано ранее [1], процесс дегидрирования полиаценафтилена хлоранилом сопровождается образованием растворимых продуктов, характеризующихся рядом специфических свойств, присущих полисопряженным системам. Однако этот процесс протекает с заметной скоростью лишь при 180° и выше. Дегидрирование хлоранилом полибутадиена [2] происходит с значительной скоростью уже при 100°, однако в результате дегидрирования образуются нерастворимые полимеры, содержащие поливиниловые группировки.

Представлялось интересным изучение процесса дегидрирования сополимеров аценафтилена с бутадиеном. В связи с этим было предпринято настоящее исследование по изучению процесса сополимеризации бутадиена с аценафтиленом с последующим дегидрированием образующихся сополимеров хлоранилом.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Аценафтилен технический очищали возгонкой в вакууме, т. пл. 92—92,5°. Бутадиен, содержащий 99,9% основного вещества, осушали над прокаленной окисью алюминия. Динитрил азоизомасляной кислоты дважды перекристаллизовывали из этилового спирта, т. пл. 102—103°.

Сополимеризацию проводили в ампулах в растворе бензола при 65° в атмосфере аргона в присутствии 0,1 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты. Глубина полимеризации во всех случаях не превышала 20—22%. Полученные сополимеры выделяли осаждением в метаноле, а затем 3—4 раза переосаждали метанолом из бензольного раствора для полного удаления незаполимеризованного аценафтилена.

Состав сополимеров определяли по ИК-спектрам на спектрофотометре UR-10 фирмы Цейсс в таблетках с КВг.

Спектры записывали при щелевой программе 4, скорости регистрации 50 см/сек, времени записи полного отклонения 32 сек., масштабе регистрации 32 м.м./100 см. Для определения весового содержания аценафтилена в составе сополимера выбрана полоса