

КИНЕТИКА СОВМЕСТНОГО ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ В РАСПЛАВЕ

Б. А. Жубанов, Л. В. Пивоварова, Л. В. Ким

Ранее были получены сополимеры на основе алифатических аминокислот и *m*-ксилилендиаммонийадипината [1]. Температура плавления их, как обычно, по мере увеличения доли одного из компонентов понижалась и достигала минимума при эквимолекулярном соотношении исходных веществ.

Цель настоящей работы — изучение кинетики смешанного полиямидирования тех же мономеров в расплаве. Следует заметить, что в области степени завершенности реакции 0,2—0,3 наблюдается самоускорение процесса, обусловленное активирующим действием амидных групп образующихся олигомеров [2]. Явление амидного катализа было также обнаружено рядом авторов в реакциях между хлорангидридами карбоновых кислот и ароматическими аминами [3].

Обсуждение результатов

В качестве объектов исследования использовали *m*-ксилилендиаммонийадипинат (соль АМК) с аминоэнантовой (АЭ) и аминоундекановой (АУ) кислотами. Мономеры были взяты в мольных соотношениях 20 : 80; 35 : 65; 50 : 50; 65 : 35 и 80 : 20. Изучение кинетики процесса проводили термогравиметрическим методом в интервале температур 180—210°.

Ввиду того, что характер кинетических кривых одинаков для всех соотношений обеих систем, приводим кинети-

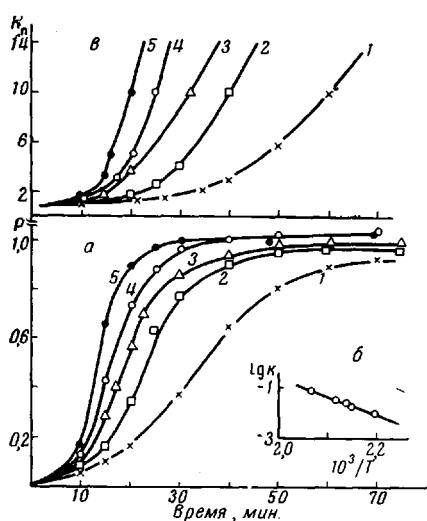


Рис. 1. Кинетические кривые реакции совместной поликонденсации *m*-ксилилендиаммонийадипината с аминоундекановой кислотой:
а — степень завершенности реакции ρ ;
б — зависимость константы скорости реакции от температуры;
в — изменение K_p во времени: 1 — 180, 2 — 190, 3 — 195, 4 — 200, 5 — 210°

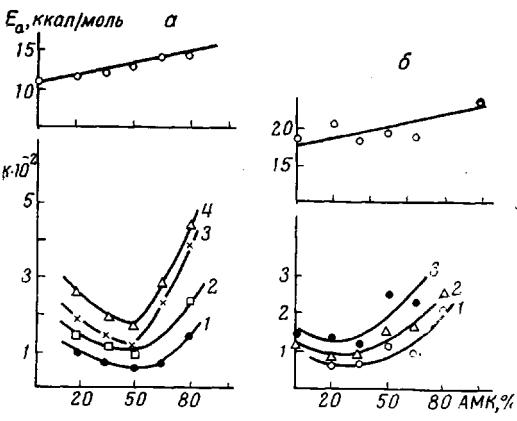


Рис. 2. Зависимость константы скорости k и энергии активации E_a от соотношения исходных компонентов при совместной поликонденсации *m*-ксилилендиаммонийадипината с аминоундекановой (а) и аминоэнантовой кислотами (б)

Температура: 1 — 180, 2 — 190, 3 — 200, 4 — 210°

ческие кривые процесса совместной поликонденсации только для мольного соотношения смеси АМК : АУ = 1 : 4 (рис. 1). Реакция в начальный период протекает с относительно небольшой скоростью. После 20—30%-ного завершения реакции так же, как и в случае гомополиконденсации,

происходит заметное ускорение процесса, что характеризуется перегибом на кривой зависимости коэффициента полимеризации K_p от продолжительности поликонденсации (рис. 1, б). Такой характер кривых наблюдается для обеих исследованных систем при всех температурах и соотношениях сомономеров. Константы скорости совместного полиамидирования были рассчитаны до степени завершенности, равной 0,5, т. е. когда K_p линейно зависит от времени реакции.

Величина константы скорости реакции совместного полиамидирования изменяется в зависимости от состава смеси (рис. 2). С увеличением содержания *m*-ксилилендиаммонийадипината до 50 мол. % скорость процесса уменьшается. При эквимолекулярном соотношении компонентов константа скорости процесса имеет наименьшее значение. При дальнейшем повышении доли АМК в смеси компонентов реакция протекает с большей скоростью, т. е. кривая зависимости величины константы скорости от соотношения компонентов проходит через минимум. Следует отметить, что для смеси *m*-ксилилендиаммонийадипината и аминоэнантовой кислоты минимум выражен менее заметно, чем в случае смеси АМК и АУ.

С увеличением доли *m*-ксилилендиаммонийадипината наблюдается некоторый рост энергии активации совместного полиамидирования, однако величина ее для каждой системы не превышает величины энергии активации поликонденсации соли АМК, равной 24 ккал/моль.

Таким образом, изучение кинетики совместной поликонденсации АЭ и АУ с солью АМК позволило заметить, что во всех случаях в ходе реакции так же, как и при гомополиконденсации, резко изменяется скорость процесса. Это подтверждает особенности реакции полиамидирования в расплаве вне зависимости от природы применяемых мономеров. Для процесса совместного полиамидирования в расплаве, в отличие от поликонденсации в растворе, кинетические кривые зависимости величины константы скорости от состава проходят через минимум.

Выводы

1. Изучена кинетика совместной поликонденсации *m*-ксилилендиаммонийадипината с аминоэнантовой и аминоундекановой кислотами в расплаве. Показано, что в области степени завершенности 0,2—0,3 наблюдается самоускорение процесса.

2. Рассчитаны кинетические константы. Найдено, что кривая зависимости величины константы скорости от соотношения исходных мономеров проходит через минимум, приходящийся на равномолярное соотношение исходных компонентов.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступило в редакцию
23 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, К. З. Гумаргалиева, Л. В. Павлентенко, Высокомолек. соед., 5, 1321, 1963.
2. Б. А. Жубанов, Диссертация, 1967.
3. Л. М. Литвиненко, Г. Д. Тицкий, Докл. АН СССР, 177, 127, 1967.