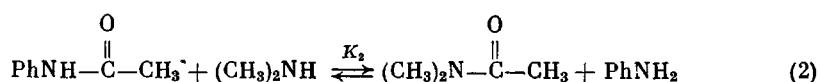
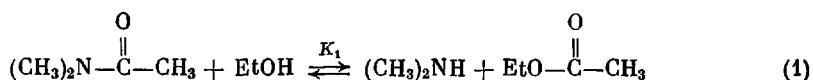


**О КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ОБРАТИМОГО
СВЯЗЫВАНИЯ АМИНА С ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПЬЮ
В ПРОЦЕССЕ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

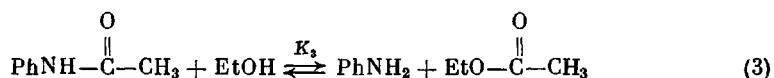
*Маслош В. З., Замацкиков В. В., Мижуленко Л. И.,
Кудюков Ю. П., Литвиненко С. Л.*

В последние годы разработаны эффективные методы [1–3] синтеза структурно-окрашенных полимеров, в том числе полиэфирамидов, роль красителя в которых выполняют ароматические амины. Можно ожидать, что степень внедрения этих соединений в полимерную цепь регулируется конкуренцией амidoобразования и деструктивных процессов — алкоголиза и гидролиза амидной связи. В этой связи возникает задача оценки равновесия алкоголиза амидов и изучения кинетических закономерностей реакции образования и деструкции амидов при полиэтерификации. Необходимость учета деструктивных реакций следует из работ Коршака и сотр. по теории поликонденсации [4].

Ранее показано, что в синтезе полиэфиров, окрашенных диаминоантрахинонами, амин внедряется в молекулу полимера только на поздних стадиях [1]. Этот факт позволяет предположить, что накоплению амида в начальный момент препятствует его быстрый алкоголиз. Предварительная оценка на основании известных термодинамических данных [5, 6] для двух реакций



показывает, что равновесие модельного этанолиза фенилацетамида



при 473 К сильно сдвинуто в сторону образования амина ($K_3 = 20$). Следовательно, алкоголиз ароматических амидов действительно должен играть важную роль.

Цель настоящей работы — изучение реакций образования и деструкции амидной связи в процессе полиэтерификации адипиновой кислоты (АК) и диэтиленгликоля (ДЭГ) в присутствии α -аминоантрахинона (ААХ) как модели мономера-красителя и его ацетамида (АД).

Выбор этой системы обусловлен следующими соображениями. Полиэтерификация АК и ДЭГ хорошо изучена [7]; кинетика этой реакции отвечает простому уравнению второго порядка вплоть до высоких степеней превращения. ААХ и амиды адипиновой и уксусной кислот имеют характерные спектры поглощения в видимой области (для ААХ $\lambda_{\max} = 480$ нм, $\epsilon_{480} = 6,8 \cdot 10^3$, $\epsilon_{410} = 1,85 \cdot 10^3$; для амидов АК и уксусной кислоты $\lambda_{\max} = 410$ нм, $\epsilon_{480} = 0,6 \cdot 10^3$, $\epsilon_{410} = 4,85 \cdot 10^3$ соответственно). Последнее позволяет определить концентрации амина и амидов в одном растворе без предварительного разделения. В исследованиях использовали АК и ДЭГ квалификации ч. без дополнительной очистки; технический ААХ (ТУ 6-14-308-82) очищали перекристаллизацией из серной кислоты (т. пл. 525 К); АД получали из очищенного ААХ (т. пл. 483 К), что совпадает с литературными данными.

Реакцию проводили в четырехгорлой колбе при перемешивании и пропускании осущененного азота; температуру реакционной массы (463 К) поддерживали с точностью $\pm 0,5$ К. Во всех опытах использовали эквимольное соотношение АК и ДЭГ.

Концентрацию карбоксильных групп определяли потенциометрическим титрованием раствором KOH с применением блока автоматического титрования БАТ-15 и pH-метра pH-121. Для определения концентрации амина и амида из колбы отбирали 0,05 мл реакционной массы. Пробу растворяли в 25 мл предварительно охлажденного ДМФ и полученный раствор анализировали на спектрофотометре СФ-18.

Пример изменения спектров в ходе опыта приведен на рис. 1. Поскольку суммарная концентрация амина и амида в каждом опыте постоянна, спектры имеют изобистическую точку при $\lambda_{\text{макс}} = 435 \text{ нм}$.

Данные для систем АК – ДЭГ – АД (система I) и АК – ДЭГ – ААХ (система II) приведены на рис. 2. В начальный момент времени концен-

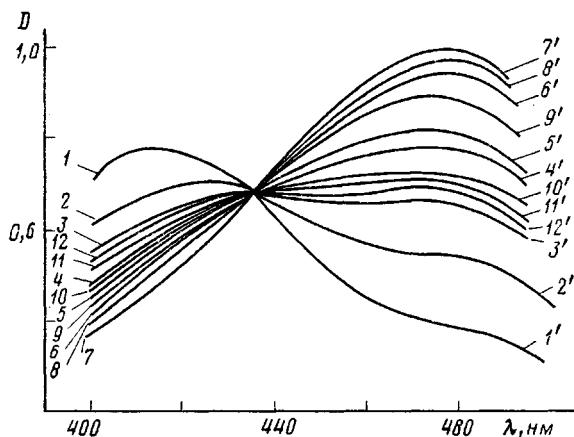
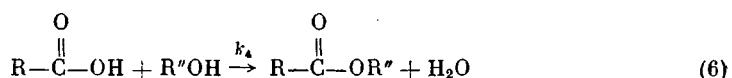
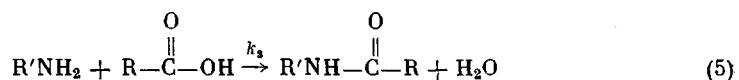
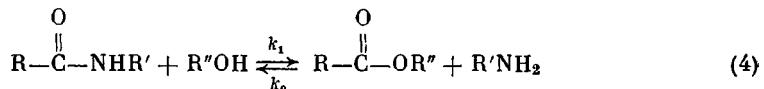


Рис. 1. Изменение оптических плотностей в системе АД – ААХ – АК – ДЭГ в ходе полиэтерификации при 463 К: 1–12 – спектр амида через 15, 30, 45, 75, 105, 135, 195, 255, 315, 375, 435 и 495 мин; 1'–12' – спектр амина. Толщина кюветы 0,999 см

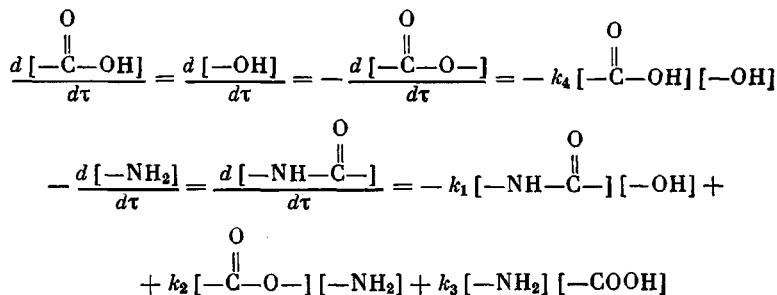
трация амида в системе I (кривая 2) убывает быстро (время полупревращения ~ 30 мин). Минимум концентрации АД ($\sim 20\%$ от исходного) достигается при глубине полиэтерификации $\sim 80\%$. В дальнейшем наблюдается медленный рост концентрации АД. Если в качестве исходного компонента вводить амин (система II, кривые 4, 5), то нарастание концентрации АД и убыль ААХ происходит медленнее. При степенях превращения, отвечающих содержанию ААХ и АД 80 и 20% соответственно, кривые изменения концентраций этих компонентов для систем I и II сливаются. Это указывает на равновесное протекание процесса образования и деструкции амидной связи на поздних стадиях этерификации. При повторении опытов кинетические кривые хорошо воспроизводятся.

Химические процессы в системах I и II можно представить в виде набора одновременно протекающих реакций



Поскольку изменение скорости продувки реакционной системы азотом не влияло на скорость изменения концентрации реагирующих компонен-

тов, обратимостью реакций (5) и (6) можно пренебречь. При условии, что $[AK] \gg [AD]$, реакции (4)–(6) ведут к системе дифференциональных уравнений



Численное интегрирование этой системы проводили по методу Рунге – Кutta на ЭВМ в предположении, что константы скорости не зависят от глубины этерификации. Значение константы полиэтерификации $k_4 = -0,0071$ кг/моль·мин определяли из обычной зависимости в координатах $1/c$ – время, где c – концентрация групп COOH и ROH.

Константы скорости k_1 , k_2 и k_3 находили подбором, используя в качестве исходных величин k_1 и k_2 – значения, найденные по начальным скоростям убыли амида и накопления амина (начальные участки кривых 2 и 3 соответственно).

Хорошее согласование между экспериментом и расчетом (рис. 2) получено при следующем наборе констант: $k_1 = 0,0085$, $k_2 = 0,00053$, $k_3 = 0,00026$ и $k_4 = 0,0071$ кг/моль·мин. Отметим, что изменение этих констант на 15–20% приводит к существенным отклонениям рассчитанных кривых от экспериментальных точек.

Обращают на себя внимание следующие интересные закономерности. Константа k_3 скорости реакции ароматического амина (α -аминоантрахинона) с кислотой намного меньше, чем константа скорости этерификации, тогда как в случае алифатических аминов

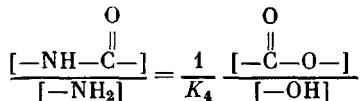
Рис. 2. Изменение во времени концентрации эфира (1), амида (2, 5) и амина (3, 4). $[AD] = 0,078$ моль/л (2) и 0 (5) при $t=0$; $[AAx] = 0,078$ моль/л (4) и 0 (3) при $t=0$. Кривые – расчет на ЭВМ, точки – эксперимент

соотношение констант скоростей обратное (ср., например, системы АК и этиленгликоль и АК и гексаметилендиамин [8]). Образование амида в исследованной системе происходит главным образом за счет реакции амина с эфиrom (k_2 в 2 раза выше чем k_3). Это особенно существенно на начальных стадиях этерификации.

Полученные данные позволяют рассчитать константу равновесия K_4 алкоголиза амида (реакция (4))

$$K_4 = k_1/k_2 = 16$$

Эта величина очень хорошо согласуется с приведенной выше оценкой K для модельной реакции (3) из термодинамических данных. Отметим, что на глубоких стадиях полиэтерификации соотношение концентрации ААХ и АД определяется практически только реакцией (4) и является, как отмечено выше, равновесным. Последнее налагает принципиальное ограничение на степень внедрения амина-красителя в полимерную цепь, которую можно рассчитать по уравнению



Например, при 90%-ной глубине полиэтерификации отношение АД : ААХ=0,56. Это значит, что амин входит в полимерную цепь только наполовину.

В заключение отметим, что для решения прикладных задач представляет большой интерес применить использованную в настоящей работе систему для выяснения влияния структурных факторов, температуры и среды на скорость и равновесие алгоколиза амидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литвиненко Л. М., Маслош В. З., Гончарова Е. М., Семененко С. В., Белобров А. Г. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 5, с. 1152.
2. Литвиненко Л. М., Попов А. Ф., Маслош В. З., Власова Н. М., Белобров А. Г., Миккуленко Л. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 2, № 428.
3. Литвиненко Л. М., Маслош В. З., Жукова Л. Т., Попов П. Ф. Докл. АН УССР, 1980, № 7, с. 57.
4. Коршак В. В. Успехи химии, 1952, т. 21, № 2, с. 121.
5. Огородников С. К. Справочник нефтехимика. Л.: Химия, 1978, т. 1, с. 496.
6. Спасская Р. Н., Хитрин С. В., Зильберман Е. Н. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технол., 1978, т. 23, № 11, с. 1346.
7. Коршак В. В., Голубева В. В. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1948, с. 379.
8. Жубанов Б. А. Введение в химию поликонденсационных процессов. Алма-Ата: Наука, 1974, с. 71.

Рубежанский филиал Ворошиловградского
машиностроительного института

Поступила в редакцию
28.XI.1983

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

УДК 541.64:547.345

РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗВЕТВЛЕНИЙ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

*Брянцева И. С., Хотимский В. С., Дургарьян С. Г.,
Петровский П. В.*

В процессе анионной полимеризации винилтритиометилсилана, инициируемой алкилами лития в массе мономера, образуются разветвленные макромолекулы [1, 2]. Для выяснения реакций в макромолекулярной цепи, ответственных за разветвленность поливинилтритиометилсилана (ПВТМС) в этих процессах, мы изучили взаимодействие соединений, моделирующих строение фрагментов полимерной цепи, с *втор*-С₄H₉Li.