

УДК 541(64+127):532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАМИДОВ В РАСТВОРЕ

**|Хардин А. П., Новаков И. А., Кулев И. А., Орлинсон Б. С.,
Радченко С. С., Шерман Ф. Б.**

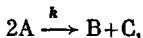
Исследована кинетика реакции высокотемпературной поликонденсации алициклических аминокислот в растворе. Установлено, что аминокислоты ряда адамантана обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с ϵ -аминокапроновой и 1,4-*цис*, *транс*-аминоциклогексанкарбоновой кислотами.

Изучению реакции поликонденсации аминокислот в твердой фазе [1, 2] и в растворе [3] посвящено значительное число работ; меньше исследована реакционная способность алициклических аминокислот.

В настоящей статье методом реакционной микроАКВАМЕТРИИ изучена кинетика реакции поликонденсации адамантансодержащих аминокислот: 1-амино-3-карбоксиадамантана (I), 1-амино-3-карбоксиметиладамантана (II), 1-аминометил-3-карбоксиадамантана (III), 1-аминометил-3-карбоксиметиладамантана (IV), 1-аминоэтил-3-карбоксиадамантана (V), 1-аминоэтил-3-карбоксиметиладамантана (VI), 1,3-диметил-5-амино-7-карбоксиадамантана (VII), 1,3-диметил-5-амино-7-карбоксиметиладамантана (VIII), 1-(*n*-аминофенил)-3-карбоксиадамантана (IX), а для сравнения ϵ -аминокапроновой (X), 1,4-*цис*, *транс*-аминоциклогексанкарбоновой (XI) и *n*-аминометилбензойной (XII) кислот.

Исследование кинетики образования полиамидов осуществляли методом прямого титрования выделяющейся воды реагентом Фишера (титр 0,8–1,05 мг/мл) в соответствии с методикой работ [4, 5]. Концентрация исходного реагента 0,03 моль/л, расход инертного газа 0,5 мл/с. Растворителем служила смесь октилфенолов (т. кип. 280–285°), в которой хорошо растворимы многие алифатические и ароматические полиамиды. Выбор данного растворителя обусловлен его высокой температурой кипения и малой степенью гидратации [5]. Синтез и очистку адамантансодержащих аминокислот осуществляли в соответствии с методиками работ [6, 7]. Образцы исследуемых аминокислот предварительно высушивали в вакууме при 60–80°. Содержание влаги в них по Фишеру составляло 0,1%.

Контрольными опытами было показано, что используемый растворитель практически не взаимодействует с карбоксильными группами аминокислот ряда адамантана. Также установлено, что скорость выделения воды из указанного растворителя при 230–260° и расходе инертного газа 0,5 мл/с на 1–2 порядка выше скорости выделения реакционной воды в процессе поликонденсации. Погрешность экспериментальных данных не превышает 10%. Реакцию поликонденсации аминокислот схематически можно представить следующим образом:



где A – аминокислота, B – продукт реакции, C – вода.

На рис. 1 представлена зависимость выхода образующейся в реакции поликонденсации воды от продолжительности процесса. Как видно из рис. 1, конверсия при 260° за $100 \cdot 10^2$ с находится в интервале 5–100%.

Контрольными опытами также показано, что при проведении процесса при 250–260° и постоянном отводе образующейся воды из зоны реакции током инертного газа конверсия аминокислот ряда адамантана через определенный промежуток времени приближается к 100%. Поэтому расчет констант скоростей осуществляли в соответствии с уравнением для необратимых реакций [8].

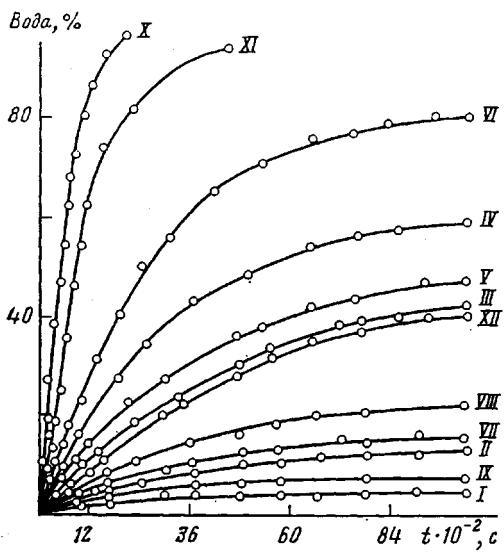


Рис. 1

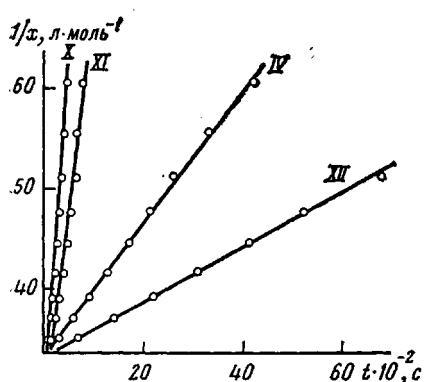


Рис. 2

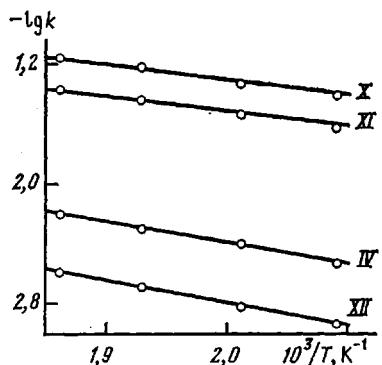


Рис. 3

Рис. 1. Образование воды в процессе поликонденсации. Температура реакции 265°, t — продолжительность процесса

Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых поликонденсации аминокислот

Рис. 3. Аррениусовская зависимость констант скоростей реакции образования полимеров на основе аминокислот

При построении графика $1/x-t$ экспериментальные точки укладываются на прямую, и поэтому эффективные константы скорости реакции были определены как тангенс угла наклона прямых в координатах $1/x-t$, что соответствует необратимым бимолекулярным реакциям второго порядка (рис. 2).

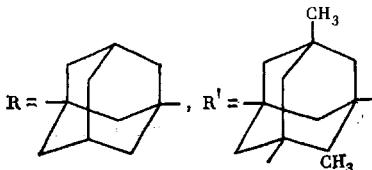
Найденные значения констант скорости реакции исследуемых аминокислот представлены в табл. 1. Из анализа данных следует, что адамантанодержащие аминокислоты в условиях высокотемпературной поликонденсации в растворе обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с ϵ -аминокапроновой и 1,4-*цис*, *транс*-аминоциклогексаникарбоновой кислотами. Введение в молекулу аминокислоты электроноакцепторного фениленового фрагмента заметно уменьшает ее реакционную способность. Сравнение констант скоростей реакции для адамантанодержащих аминокислот и реакции поликонденсации *n*-аминометилбензойной кислоты свидетельствует о том, что реакционная способность аминокислот ряда адамантана, в молекулах которых функциональные группы непосредственно связаны с фрагментом адамантана или отделены от него од-

Таблица 1

Константы ионизации и кинетические характеристики реакции поликонденсации аминокислот

Исходные аминокислоты *	pK_{a1}	pK_{a2}	$k \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
H ₂ NRCOOH	4,10	10,30	0,5
H ₂ NRCH ₂ COOH	4,30	10,35	0,6
H ₂ NH ₂ CRCOOH	4,55	10,30	2,9
H ₂ NH ₂ CRCH ₂ COOH	4,55	10,55	6,2
H ₂ N(H ₂ C) ₂ RCOOH	4,70	10,80	4,2
H ₂ N(H ₂ C) ₂ RCH ₂ COOH	4,75	11,00	12,0
H ₂ NR'COOH	4,10	10,35	1,0
H ₂ NR'CH ₂ COOH	4,35	10,45	1,6
H ₂ N—  —RCOOH	—	—	0,7
H ₂ N(CH ₂) ₆ COOH	4,40	10,60	65,0
H ₂ N—  —COOH	—	—	40,0
H ₂ NH ₂ C—  —COOH	3,80	9,30	2,5

*



ной метиленовой группой, несколько ниже или сравнима с реакционной способностью *n*-аминометилбензойной кислоты. Введение этильных групп между ядром адамантана и реакционными центрами приводит к повышению реакционной способности адамантансодержащих аминокислот.

Из литературы известно, [9], что константы ионизации исходных соединений, вступающих в реакцию поликонденсации, коррелируют с их реакционной способностью. Проведенные нами исследования показали, что константы скорости поликонденсации адамантансодержащих аминокислот, представленные в табл. 1, коррелируют с их pK_a . Однако сравнение констант ионизации ε -аминокапроновой кислоты ($pK_{a1}=4,40$, $pK_{a2}=10,60$) и 1-аминометил-3-карбоксиметиладамантана ($pK_{a1}=4,55$, $pK_{a2}=10,55$) с их константами скорости ($k=65,0 \cdot 10^{-3}$ и $6,2 \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно) свидетельствует о том, что при близких значениях pK_a алифатическая аминокислота обладает в ~10 раз более высокой реакционной способностью. Это свидетельствует о том, что на реакционную способность соединений ряда адамантана, вероятно, существенное влияние оказывают стерические затруднения, которые накладывают объемный фрагмент адамантана. Причем в наибольшей степени этот эффект проявляется в том случае, когда реакционные центры адамантансодержащих аминокислот непосредственно связаны с фрагментом адамантана.

Для определения термодинамических характеристик, в частности энергии активации, энтропии и энталпии процесса, нами были найдены константы скорости поликонденсации некоторых аминокислот при различных температурах. Как показали проведенные исследования и расчеты, температурная зависимость констант скоростей образования полiamидов подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 3).

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что эффективные энергии активации используемых аминокислот находятся в пределах 21,03–28,74 кДж/моль, причем меньшее значение энергии активации характерно для ε -аминокапроновой кислоты, в то время как для 1-аминометил-3-карбоксиметиладамантана энергия активации 27,36 кДж/моль. Аналогичная зависимость выявлена нами и в изменении энталпии процесса. Согласно литературным данным [10], бимолекулярные реакции протекают с нормальными скоростями, если $k=10^{11} \cdot \exp(-E/RT)$. Для исследуемых нами аминокислот предэкспоненциальный множитель $10^{2,07}-10^{3,72}$, следователь-

Таблица 2

**Кинетические и термодинамические характеристики реакции
поликонденсации аминокислот**

Исходные амино- кислоты	T°	$k \cdot 10^3$, л/моль·с	E	ΔH_{265}^\neq	ΔS_{265}^\neq , Дж/моль	$\lg A$
			кДж/моль	кДж/моль	Дж/моль	
XII	205	1,1	28,74	24,26	-222,66	3,72
	225	1,4				
	245	2,0				
	265	2,5				
IV	205	2,8	27,36	22,88	-222,49	3,57
	225	4,0				
	245	4,9				
	265	6,2				
XI	205	23,4	22,04	17,18	-215,79	2,24
	225	27,5				
	245	34,8				
	265	40,0				
X	205	38,0	21,03	16,55	-216,54	2,07
	225	46,8				
	245	58,9				
	265	65,0				

но, поликонденсация указанных аминокислот может протекать с достаточно высокими скоростями лишь при высоких температурах.

Анализ данных табл. 2 показывает также, что энтропия активации имеет отрицательное значение и в ряду исследуемых аминокислот составляет $(-215,79) - (-222,66)$ Дж/град·моль.

Таким образом, для получения достаточно высокомолекулярных полимеров на основе аминоадамантанкарбоновых кислот и промышленных мономеров (ϵ -аминокапроновая кислота или ϵ -капролактам) необходимо увеличение продолжительности процесса в сравнении с поликонденсацией, например, только ϵ -аминокапроновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1959, № 5, с. 13.
2. Кудрявцев Г. И., Носов М. П., Волохина А. В. Полиамидные волокна. М.: Химия, 1976, с. 43.
3. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепочные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 120.
4. Виноградова С. В., Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Шерман Ф. Б., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 4, с. 821.
5. Новиков С. С., Хардин А. П., Выгодский Я. С., Шерман Ф. Б., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Радченко С. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 678.
6. Новаков И. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Волгоград: Политехн. ин-т, 1975, 154 с.
7. Бутенко Л. Н., Дербишер В. Е., Хардин А. П., Шрейберт А. И. Журн. орган. химии, 1973, т. 9, № 4, с. 728.
8. Эманэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.
9. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, с. 27.
10. Мелвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975, с. 94.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
25.VI.1984

STUDY OF KINETICS OF FORMATION OF POLYAMIDES IN SOLUTION

Khardin A. P., Novakov I. A., Kulev I. A., Orlinson B. S.,
Radchenko S. S., Sherman F. B.

Summary

Kinetics of high-temperature polycondensation of alicyclic aminoacids in solution has been studied. Aminoacids of the adamanthane range are shown to have the lower reactivity than ϵ -aminocaproic and $1,4$ -*cis*, $trans$ -aminocyclohexane carboxylic acids.