

УДК 541(64+127):547(553+46+584)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СОЛЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ДИАМИНОВ В РАСТВОРЕ

[Хардин А. П.], Новаков И. А., Радченко С. С., Кулев И. А.,
Орлинсон Б. С., Шерман Ф. Б., Воскресенская И. А.,

Бирзниекс К. А.

Впервые исследована кинетика реакции высокотемпературной поликонденсации солей бифункциональных алициклических производных в растворе методом реакционной микроакваметрии. Определены кинетические и термодинамические характеристики процесса. Установлено, что реакционная способность солей производных адамантана находится на уровне или несколько ниже по сравнению с солью адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

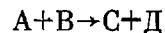
Изучению реакции поликонденсации солей дикарбоновых кислот и диаминов в твердой фазе [1, 2] и в растворе [3] посвящено значительное число работ. Существенно меньше изучена реакционная способность алициклических дикарбоновых кислот и диаминов.

В настоящей работе методом реакционной микроакваметрии изучена кинетика реакции поликонденсации адамантансодержащих солей следующих дикарбоновых кислот и диаминов: 1,3-бис-(карбокси)адамантана и 1,6-гексаметилендиамина (I), 1,3-бис-(карбоксиметил)адамантана и 1,6-гексаметилендиамина (II), 1-карбокси-3-карбоксиметиладамантана и 1,6-гексаметилендиамина (III), адипиновой кислоты и 1,3-бис-(аминометил)адамантана (IV), адипиновой кислоты и 1,3-бис-(аминоэтил)адамантана (V), терефталевой кислоты и 1,3-бис-(аминометил)адамантана (VI), изофталевой кислоты и 1,3-бис-(аминометил)адамантана (VII), а для сравнения были взяты соли следующих соединений: адипиновой кислоты и 1,6-гексаметилендиамина (VIII), 1,4-цис, транс-бис-(карбокси)циклогексана и 1,6-гексаметилендиамина (IX), адипиновой кислоты и 1,3-цис, транс-бис-(аминометил)циклогексана (X), 2,2-бис-(карбокси)-1,1-дициклогексана и 1,6-гексаметилендиамина (XI), изофталевой кислоты и 1,3-бис-(аминометил)бензола (XII), изофталевой кислоты и 1,6-гексаметилендиамина (XIII), терефталевой кислоты и 1,6-гексаметилендиамина (XIV).

Кинетику образования полiamидов исследовали методом прямого титрования выделяющейся воды реагентом К. Фишера (титр 0,7–0,95 мг/мл) в соответствии с методикой [4, 5]. Концентрация исходного реагента 0,03 моль/л, расход инертного газа 0,5 мл/с. В качестве растворителя использовали смесь октилфенолов с температурой кипения 280–285°, в которой хорошо растворимы многие алифатические и ароматические полiamиды. Синтез и очистку адамантансодержащих диаминов и дикарбоновых кислот осуществляли в соответствии с методиками [5–7]. Образцы исследуемых соединений предварительно высушивали в вакууме при 50–60°. Содержание влаги в них по Фишеру составляло менее 0,1%.

Контрольными опытами было показано, что используемый растворитель практически не взаимодействует с карбоксильными группами карбоновых кислот. Также установлено, что скорость выделения воды из указанного растворителя при 230–260° и расходе инертного газа 0,5 мл/с на один-два порядка выше скорости выделения реакционной воды в процессе поликонденсации. Погрешность экспериментальных данных не превышает 10%.

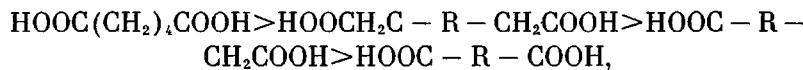
Реакцию поликонденсации названных выше соединений можно представить в виде



где А — диамин, В — дикарбоновая кислота, С — полиамид, Д — вода.

В табл. 1 приведены степени конверсии солей дикарбоновых кислот и диаминов. Как видно из представленных данных, конверсия при 260° за $132 \cdot 10^2$ с находится в интервале 73,5—98%. Учитывая, что процесс проводится при 230 — 260° , образующаяся реакционная вода постоянно отводится из зоны реакции током инертного газа и степень конверсии через определенный промежуток времени для всех исследуемых нами исходных соединений приближается к 100%, константы скорости рассчитываются в соответствии с уравнением для необратимых реакций [8].

При построении графика зависимости $\lg x - \tau$ экспериментальные точки не укладывались на прямую, следовательно, реакция образования полиамидов из солей дикарбоновых кислот и диаминов не подчиняется кинетическим закономерностям для необратимых реакций первого порядка. Эффективные константы скорости реакции были определены как тангенс угла наклона прямых, построенных в координатах $1/x - \tau$ (τ — продолжительность процесса), что соответствует необратимым бимолекулярным реакциям второго порядка. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых поликонденсации солей представлены на рис. 1. Найденные значения констант скоростей k указанного процесса представлены в табл. 1. Из анализа данных следует, что дикарбоновые кислоты ряда адамантана обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с адипиновой кислотой и в порядке уменьшения k их можно расположить в ряд



где $R =$  , и, следовательно, с удалением карбоксильной

группы от ядра адамантана реакционная способность солей в этом ряду возрастает.

В ряду алициклических дикарбоновых кислот (1,3-бис-(карбокси)-адамантана, 2,2-бис-(карбокси)-1,1-дициклотексана и 1,4-цис, транс-бис-(карбокси)циклогексана) наименьшая реакционная способность характерна для второго соединения ($k=0,64 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с).

Как свидетельствуют данные, представленные в табл. 1, введение фениленовых радикалов между реакционными центрами приводит к снижению реакционной способности дикарбоновых кислот. Так, например, k для соединения XIV составляет $0,91 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с, в тех же условиях для соединения IX $k=1,18 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с.

Таблица 1

Константы скорости реакции поликонденсации солей дикарбоновых кислот и диаминов

Исходные соединения для синтеза полиамидов	Конверсия соли *, %	$k \cdot 10^2$, л/моль·с	Исходные соединения для синтеза полиамидов	Конверсия соли *, %	$k \cdot 10^2$, л/моль·с
I	73,5	0,69	VIII	98,0	3,10
II	97,0	1,64	IX	88,5	1,18
III	84,5	0,92	X	97,6	6,44
IV	97,5	3,92	XI	76,4	0,64
V	97,2	3,22	XII	94,9	1,67
VI	80,0	0,82	XIII	86,0	1,22
VII	95,0	2,37	XIV	81,0	0,91

* При 260° и продолжительности синтеза $132 \cdot 10^2$ с.

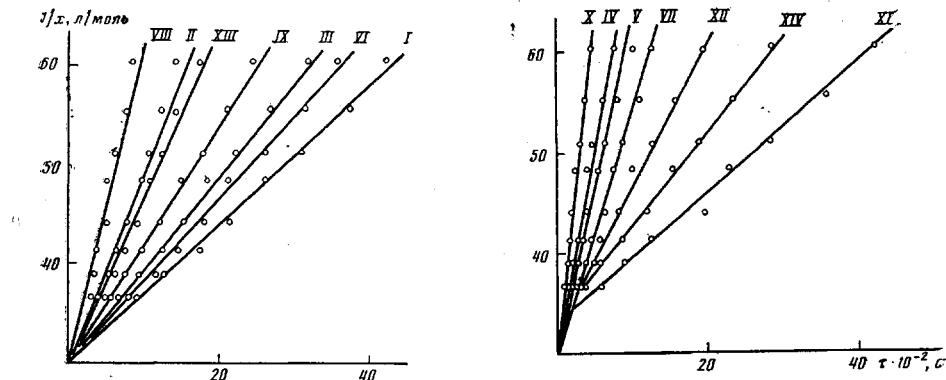


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых поликонденсации солей дикарбоновых кислот и диаминов. Температура реакции 260°. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам исходных соединений в таблицах

Сопоставление реакционной способности в ряду выбранных диаминов (1,6-гексаметилендиамина, 1,3-бис-(аминометил)адамантана, 1,3-бис-(аминоэтил)адамантана и 1,3-цикло-транс-бис-(аминометил)циклогексана показывает, что данные диамины по реакционной способности различаются несущественно.

Для вычисления термодинамических характеристик процесса нами были определены k поликонденсации некоторых солей при различных температурах. Как показали проведенные исследования и расчеты, температурная зависимость k подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2).

Кинетические и термодинамические характеристики процесса образования полiamидов для исследуемых солей приведены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что эффективная энергия активации используемых солей равна 44,60–65,46 кДж/моль, причем меньшее значение энергии активации характерно для соединений VIII и IV, а большее для соединения II. Аналогичная зависимость выявлена нами и в изменении энталпии активации процесса. Согласно литературным данным [9], бимолекулярные реакции протекают с нормальными скоростями, если $k =$

Таблица 2'

Кинетические и термодинамические характеристики реакции поликонденсации солей дикарбоновых кислот и диаминов

Исходные соединения для синтеза полiamидов	T°	$k \cdot 10^2$, л/моль·с	E	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger , Дж/град·моль	$\lg A$
			кДж/моль			
VIII	260	3,10	44,60	40,17	-208,4	8,28
	250	2,45				
	240	1,95				
	230	1,55				
I	260	0,69	54,17	49,74	-202,9	9,86
	250	0,54				
	240	0,43				
	230	0,33				
II	260	1,64	65,46	61,03	-169,2	12,78
	250	1,12				
	240	0,87				
	230	0,65				
IV	260	3,92	44,60	40,17	-209,1	8,25
	250	3,16				
	240	2,48				
	230	1,95				

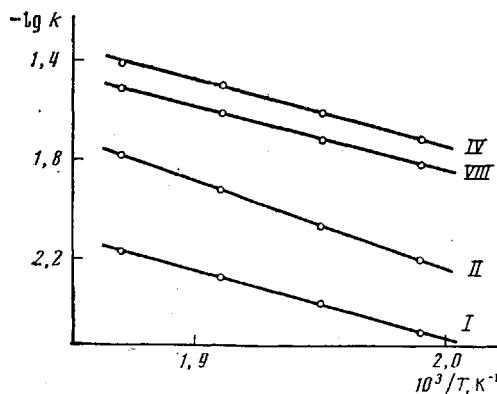


Рис. 2. Аррениусская зависимость констант скоростей реакции образования полиамидов

$=10^{11} \cdot \exp(-E/RT)$. Для исследуемых нами соединений предэкспоненциальный множитель $10^{8,25}-10^{12,78}$ и, следовательно, при $230-260^\circ$ поликонденсация протекает с достаточно высокими скоростями.

Анализ данных табл. 2 показывает также, что энтропия активации имеет отрицательное значение и в ряду названных соединений составляет $-(169,2-209,1)$ Дж/град·моль.

Таким образом, исследованы закономерности поликонденсации солей дикарбоновых кислот и диаминов, определены кинетические и термодинамические характеристики процесса. Для получения высокомолекулярных полиамидов на основе солей, содержащих фрагменты адамантана, необходимо незначительное увеличение продолжительности процесса в сравнении с поликонденсацией промышленного мономера VIII.

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., 1976. С. 43.
3. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепенные полиамиды. М., 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. ... канд. хим. наук. Волгоград, 1975. 154 с.
7. Бутенко Л. Н., Дербишер В. Е., Хардин А. П., Шрейберт А. И. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 728.
8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. 3-е изд., перераб. и доп. М., 1974. 400 с.
9. Мелвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М., 1975. С. 94.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
22.VIII.1985

KINETICS OF POLYCONDENSATION OF DICARBOXYLIC ACIDS SALTS AND DIAMINES IN SOLUTION

[Khordin A. P.], Novakov I. A., Radchenko S. S., Kulev I. A.,
Orlinson B. S., Sherman F. B., Voskresenskaya I. A.,
Birznieks K. A.

Summary

Kinetics of high-temperature polycondensation of salts of bifunctional alicyclic compounds in solution has been studied by reactional microaquometry method. The kinetic and thermodynamic characteristics of the process were determined. The reactivity of adamantine derivatives salts is close or slightly lower than that of the salt of adipic acid and hexamethylene diamine.