

В. В. КОРШАК и В. А. ЗАМЯТИНА

О СТЕПЕНИ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИАМИДОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 XII 1947)

В ходе изучения реакции поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой ⁽¹⁾ было установлено, что при избытке последней молекулярный вес получаемого полиамида определяется величиной этого избытка ⁽²⁾: чем больше избыток, тем меньше молекулярный вес образующегося полиамида ⁽⁴⁾. По этой причине для получения полиамидов с большим молекулярным весом необходимо применение строго эквивалентных соотношений исходных веществ ⁽³⁾. Причину влияния избыточного компонента авторы видят в деструктивных реакциях «ацидолиза», или «аминолиза», протекающих в этих случаях ⁽⁵⁾. При этом было высказано предположение, что полиамид, образовавшийся в таком процессе, должен обладать значительной гомогенностью в том смысле, что в нем не должно содержаться полиамидных цепей более длинных, чем средняя длина цепи, свойственная этому образцу полиамида ⁽⁶⁾. В развитие этого взгляда авторы пришли к мысли, что полиамиды вообще, в том числе и полученные даже при строго эквивалентном соотношении исходных веществ, должны быть не очень полидисперсными веществами, и можно ожидать, что они вообще будут значительно более однородными продуктами, чем другие синтетические высокомолекулярные соединения — продукты реакции полимеризации.

Однако прямых опытных данных в пользу этого предположения еще не было. Некоторым косвенным подтверждением его являлось наличие резкой температуры плавления у полиамидов, что обычно характерно для чистых веществ, а также довольно близкое совпадение величин молекулярных весов, найденных по методу вязкости и методу концевых групп ⁽⁷⁾.

Для установления степени полидисперсности полиамидов мы подвергли фракционированию ряд различных образцов этих веществ. С этой целью мы готовили смеси двух резко различающихся по величине молекулярного веса полиамидов, охарактеризовывали их, а затем подвергали фракционированию из крезольного раствора, осаждая метанолом. Эти опыты показали нам, что полиамиды являются веществами, могущими хорошо разделяться на фракции. Попытки провести фракционирование из растворов в 20% соляной кислоте осаждением водой не привели к успеху, так как оказалось, что в этих условиях происходит значительная деструкция полиамида. Поэтому мы остановились на крезоле и произвели фракционирование ряда образцов полиамидов, полученных как при эквимолекулярном соотношении исходных веществ, так и с избытком адипиновой кислоты или гексаметилендиамина.

Результаты фракционирования показали, что, независимо от соотношения исходных веществ, кривая распределения фракций у различных полиамидов одинакова. Это позволяет нам ограничиться подробным изложением лишь двух достаточно типичных случаев фракционирования, приведенных в табл. 1

Таблица 1

| Название продукта | Выход в % по весу | Удельная вязкость 0,45% раствора в крезоле | Молекулярный вес по вязкости | Название продукта | Выход в % по весу | Удельная вязкость 0,45% раствора в крезоле | Молекулярный вес по вязкости |
|-----------------------|-------------------|--|------------------------------|-----------------------|-------------------|--|------------------------------|
| | | | | | | | |
| Полиамид № 3 * | | 0,6513 | 19 413 | Полиамид № 4 ** | | 0,3101 | 9 260 |
| 1-я фракция | 15,2 | 0,7123 | 21 237 | 1-я фракция | 28,6 | 0,3627 | 10 811 |
| 2-я » | 56,2 | 0,6866 | 20 473 | 2-я » | 28,8 | 0,3647 | 9 680 |
| 3-я » | 6,4 | 0,6352 | 18 930 | 3-я » | 28,5 | 0,3186 | 9 500 |
| 4-я » | 19,7 | 0,5568 | 16 600 | 4-я » | 4,7 | 0,2520 | 7 514 |
| 5-я » | 2,5 | 0,2845 | 8 481 | 5-я » | 7,3 | 0,1913 | 5 701 |
| | | | | 6-я » | 2,1 | 0,0940 | 2 803 |

- * Фракционирование производилось из 1,5% раствора в крезоле.
- ** Фракционирование производилось из 2,5% раствора в крезоле.

Как видно из табл. 1, происходит довольно четкое разделение полиамида на различные фракции. Кроме того, оказалось, что количество и природа концевых групп у различных фракций близкого молекулярного веса довольно заметно отличаются. Это является любопытным примером заметного влияния концевых групп длинной нитевидной молекулы на ее растворимость.

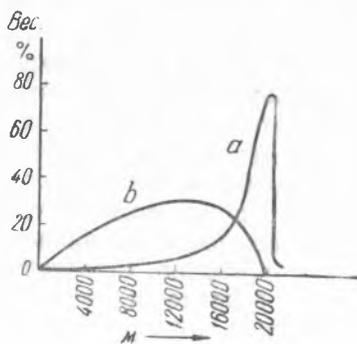


Рис. 1

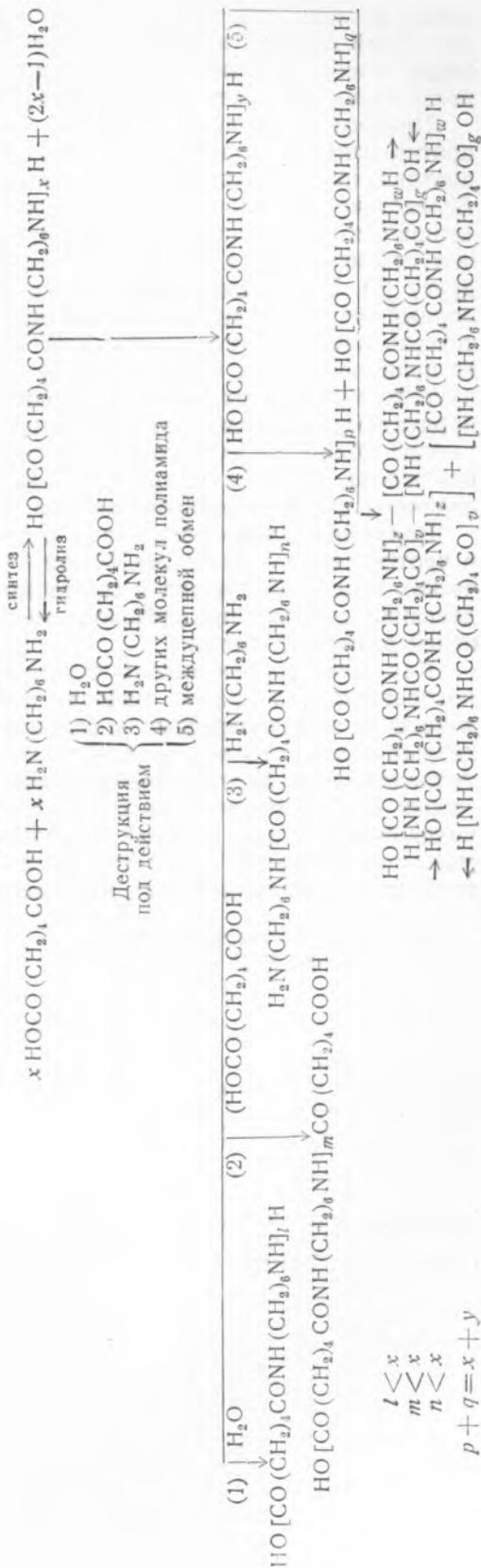
Разделение по концевым группам при фракционировании имеет место, очевидно, вследствие того, что наибольшую растворимость полиамиду придают аминогруппы, наименьшую — углеводородные группы. Карбоксильные группы занимают среднее положение.

Обсуждение результатов. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, основная масса полученных фракций (78—85% по весу) очень мало отличается по своему весу от исходного полиамида и, следовательно, представляет смесь молекул, длина цепей которых является величиной одного и того же порядка. Эта однородность является действительным фактом, так как мы на ряде примеров наблюдали одинаковое распределение как у образцов полиамидов с молекулярным весом до 10 000, так и с молекулярным весом 20 000 и выше. На искусственно приготовленных смесях мы убедились, что полиамиды с различными молекулярными весами могут быть легко и полно разделены на фракции. Поэтому мысль о том, что выпадающая вначале фракция может увлечь с собой более низкомолекулярную часть, приходится отвергнуть как не соответствующую наблюдаемым фактам.

По своей однородности полиамиды сильно отличаются от продуктов полимеризации винильных соединений, которые не являются столь однородными веществами и состоят из цепей различной длины, как это наглядно можно видеть из сравнения кривой распределения, составленной по нашим данным для полиамида (рис. 1, кривая *a*), с кривой распределения для сополимера винилацетата и винилхлорида, составленной по данным Дугласа и Стопса (8) (рис. 1, кривая *b*). Из сравнения этих кривых отчетливо видно различие в распределении фракций у полиамидов и полимеров.

У полиамидов имеется очень немного низкомолекулярных фракций, отвечающих еще не завершившемуся процессу поликонденсации, и совершенно отсутствуют такие фракции, которые бы очень заметно превосходили среднюю длину цепи, характерную для данного образца полиамида. Отсутствие высокомолекулярных фракций и большую однородность полиамидов можно объяснить тем, что продукт реакции поликонденсации получается в результате двух одновременно идущих противоположных процессов: поликонденсации исходных молекул друг с другом, приводящей к росту цепи полиамида и деструктивного процесса укорочения длинных цепей вследствие реакции «ацидолиза», «аминолиза» и гидролиза, направленных в противоположную сторону. Следует подчеркнуть, что эти процессы происходят не только в том случае, когда специально заранее добавляется избыточная адини-

Схема реакции поликонденсации



новая кислота, гексаметилендиамин или вода. Очевидно, что даже и без такой добавки в процессе реакции поликонденсации все же происходит взаимодействие образовавшегося полиамида с вышеуказанными веществами (см. схему на стр. 911).

Процесс деструкции, очевидно, в первую очередь будет направлен против наиболее длинных цепей и будет приводить к их разрыву и превращению в цепи более короткие, менее подверженные деструкции. Вследствие наличия этого деструктивного процесса в составе образовавшегося полиамида должны отсутствовать молекулы более длинные, чем основная масса молекул полиамида, близких по величине друг к другу⁽⁹⁾. И действительно, как мы видели на опыте, средний молекулярный вес полиамида и молекулярные веса основных фракций практически почти не отличаются друг от друга. В этом заключается одно из принципиальных отличий между полиамидами, а возможно, также и другими продуктами реакции поликонденсации, с одной стороны, и продуктами реакции полимеризации, с другой. Эта особенность полиамидов сближает их с такими природными продуктами, как белки, целлюлоза, крахмал и др., которые, по данным Сведберга⁽¹⁰⁾, отличаются своей монодисперсностью.

Полученные нами результаты и сделанные из них выводы находятся в противоречии с выводами Флори⁽¹¹⁾, который на основании статистических подсчетов пришел к заключению, что продукт реакции поликонденсации должен представлять полидисперсную смесь, состоящую из цепей различной длины.

Как известно, эти выводы Флори еще не были никем экспериментально проверены, и наша работа является первой попыткой внести ясность в этот интересный и важный вопрос. Из изложенных опытных данных видно, что полученные нами результаты эксперимента в случае полиамидов не подтверждают вывода Флори. По нашему мнению, теория Флори может быть справедлива лишь в случае такой реакции поликонденсации, в которой отсутствует деструктивное взаимодействие между исходными веществами и конечным продуктом реакции, так как это взаимодействие им совершенно не учитывается.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
1 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ЖОХ, 14, 974 (1944). ² С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Л. Н. Пинкина, ЖОХ, 14, 1003 (1944). ³ В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ДАН, 48, 36 (1945). ⁴ В. В. Коршак и В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, 185 (1946). ⁵ В. В. Коршак и В. А. Замятина, там же, 609 (1945). ⁶ В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, Доклад на III конференции по высокомолекулярным соединениям, М., 1945. ⁷ В. А. Замятина и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 480 (1945). ⁸ S. V. Douglas and W. N. Stoops, Ind. Eng. Chem., 28, 1152 (1936). ⁹ V. Korshak, S. Raffikov and V. Zamiatina, Acta Phys. Chim. URSS, 21, 723 (1946). ¹⁰ Т. Сведберг, Усп. хим., 4, 711 (1935). ¹¹ P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877 (1936).