

Г. Н. ЧЕЛНОВА, С. Р. РАФИКОВ и В. В. КОРШАК

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ

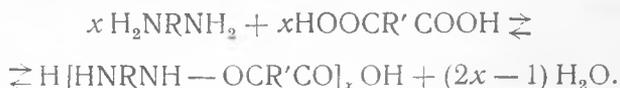
(Представлено академиком А. А. Баландиным 18 XI 1948)

Реакции образования и гидролиза амидов относятся к числу реакций, которые мало исследованы с кинетической стороны. Наиболее изученной является реакция образования ацетамида, для которого еще Н. А. Меншуткиным⁽¹⁾ были установлены „исходные скорости“ реакции и пределы. Имеются также работы, относящиеся к изучению гидролиза ацетамида в присутствии различных кислот и изучению влияния различных кислот на скорость образования ацетамида⁽²⁾.

Кинетика реакции образования полиамидов никем не исследована. Имеется лишь работа по изучению скорости гидролиза полиамидов, полученных полимеризацией капролактама⁽³⁾. Однако достоверность результатов этой работы весьма сомнительна из-за методических соображений. Достаточно указать, что в качестве критерия для суждения о степени гидролиза автор применил метод определения аминокрупп по Ван-Слейку. Как и следовало ожидать, результаты параллельных определений при этом сильно отличались, и автор вынужден был брать средние значения из 16 определений. Мы также испытывали разные модификации методов Ван-Слейка для определения аминокрупп в полиамидах, однако ни в одном случае не могли получить сходящиеся результаты.

Нами изучалась кинетика реакции взаимодействия себациновой кислоты с гексаметилендиамином при различных условиях (температура и катализ).

Как известно⁽⁴⁾, эта реакция при определенных условиях приводит к образованию полиамидов линейного строения:



Степень завершенности реакции нами контролировалась количественным определением аминокрупп путем титрования растворов полиамида в *m*-крезоле, 0,1 *N* раствором крезолсульфокислоты в смеси хлороформа и *m*-крезола (1:1). Наиболее подходящим индикатором, как было найдено, является крезолрот.

Предварительно нами было установлено, что в исследуемом интервале температур (140—185°) и в условиях наших опытов не протекают побочные реакции и не происходит улетучивания одного из компонентов. Это условие является весьма важным; так например, В. В. Коршак и В. А. Замятина⁽⁵⁾ нашли, что при известных условиях происходит отщепление концевых карбоксильных групп полиамидов и тем

самым нарушается эквивалентное соотношение реакционноспособных групп. С. Р. Рафиков и В. В. Коршак⁽⁶⁾ показали, что аналогичный эффект может проявляться также вследствие улетучивания диамина из реакционной среды в ходе реакции полиамидирования.

Для поликонденсации бралась средняя соль гексаметилендиамина и себациновой кислоты. Реакция проводилась в среде *m*-крезола, взятого в отношении 1:1 к весу исходной соли. Результаты исследования реакции поликонденсации гексаметилендиаминсебацата при разных температурах приведены в табл. 1 и показаны графически на рис. 1 и 2.

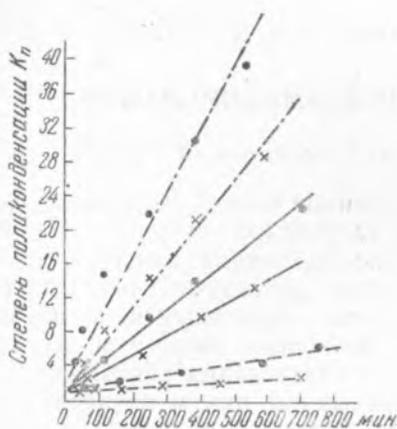


Рис. 1. Поликонденсация гексаметилендиамина с себациновой кислотой

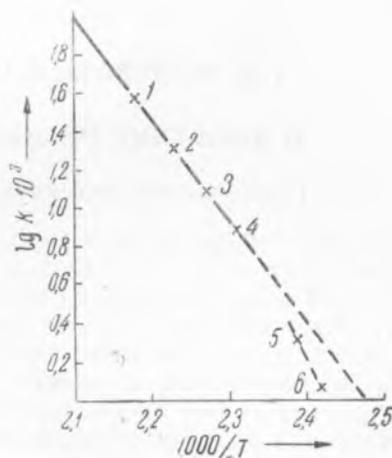


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции полиамидирования от температуры

Таблица 1

№№ опытов	Т-ра в °С	Продолжительность в мин.	Степень заверш. реакции p^*	Коэффициент поликонденсации $K_{п}^{**}$	Молекулярный вес M_n^{***}	K_2 г/моль·мин.
1	185	570	0,97	38,5	5200	0,0590
2	175	600	0,95	28,6	4100	0,0337
3	167	720	0,95	21,3	2200	0,0192
4	160	570	0,92	13,2	1900	0,0121
5	145	765	0,80	5,0	720	0,0032
6	140	710	0,62	2,7	300	0,0018

* Степень завершенности реакции p определялась как $p = \frac{N_0 - N}{N_0}$, где N_0 —число исходных аминогрупп, N —число свободных аминогрупп к моменту t .

** Коэффициент поликонденсации вычислен по формуле: $K_{п} = \frac{1}{1-p}$.

*** Приведено числовое среднее значение молекулярного веса, вычисленное по формуле: $M_n = K_{п} (M_0 - 1) + 18$, где M_0 —среднее арифметическое молекулярных весов исходных кислоты и диамина.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 1, коэффициент поликонденсации в широких пределах растет пропорционально времени. Было также установлено, что на исследованном участке реакция протекает по бимолекулярному механизму.

Аналогичная картина наблюдалась нами ранее для реакции полиэтерификации (7).

Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что лишь в известном интервале температур (160° и выше) константа скорости реакции полиамидирования изменяется в согласии с уравнением Аррениуса. При более низких температурах имеется значительное отклонение от уравнения Аррениуса. Этот факт мы склонны объяснить влиянием резкого повышения вязкости реакционной среды при температуре ниже 160°.

Энергия активации реакции полиамидирования, вычисленная на основании того участка кривой рис. 2, где применимо уравнение Аррениуса, равна 24000 кал/моль.

Температурный коэффициент реакции понижается с повышением температуры (табл. 2).

Таблица 2

Температурный интервал	Температурный коэффициент
145—155°	2,78
165—175°	1,91
175—185°	1,75

Далее нами была определена скорость этой реакции при 145° в присутствии хлористого цинка и фосфорной кислоты. Оказалось, что упомянутые катализаторы лишь незначительно ускоряют реакцию.

Поступило
8 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Меншуткин, J. pr. Chem., 29, 422 (1884). ² W. Ostwald, *ibid.*, 27, 1 (1883); W. A. Noeyes and W. F. Goebel, J. Am. Chem. Soc., 44, 2286 (1922); J. A. Christiansen, Z. phys. Chem., 113, 35 (1924). ³ A. Matthes, J. pr. Chem., 162, 245 (1943). ⁴ В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ЖОХ, 14, 977 (1944). ⁵ В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 609 (1945). ⁶ С. Р. Рафиков и В. В. Коршак, ЖОХ, 14, 983 (1944). С. Р. Рафиков и В. В. Коршак, ДАН, 64, № 1 (1949).