

В. В. КОРШАК, Г. Н. ЧЕЛНОКОВА и Г. И. ДИСТЛЕР

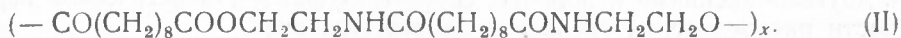
О ЗНАЧЕНИИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 XII 1951)

Наличие обменных реакций в процессе поликонденсации и их выдающаяся роль были открыты на примерах взаимодействия дикарбоновых кислот с диаминами ⁽¹⁾ и гликолями ⁽²⁾. Отдельные закономерности этих реакций были изучены на ряде превращений модельных веществ, в качестве которых были применены низкомолекулярные эфиры, кислоты и гликоли ^(3, 4). Наличие этих обменных реакций, которые являются по преимуществу деструктивными, приводит к тому, что распределение по молекулярным весам у продуктов поликонденсации имеет резко выраженный максимум, как это было установлено на примере полиамидов ⁽⁵⁾ и полиэфиров ⁽²⁾. Однако оставался еще неясным вопрос о том, насколько эти обменные реакции могут влиять на строение цепи образующейся макромолекулы, т. е. насколько глубоко затрагивают они каждое звено образующейся цепи. Эти реакции могли затрагивать лишь часть звеньев или каждое звено цепи должно было подвергаться их воздействию. В первом случае строение цепи должно определяться кинетическими факторами, а во втором — положением равновесия данной системы.

С целью получить ответ на этот вопрос мы изучали продукты поликонденсации себациновой кислоты с моноэтаноламином и с N,N'-ди-(β-гидроксиэтил-)себацинамидом, который является продуктом взаимодействия двух молекул моноэтаноламина с одной молекулой себациновой кислоты.

При наличии обменных реакций в обоих случаях, независимо от различия в исходных продуктах, должен получиться полиамидоэфир одинакового строения, соответствующий формуле (I). В случае же отсутствия обменных реакций должны были образоваться два полиамидоэфира с различным строением цепи: из моноэтаноламина должен был получиться продукт с регулярным строением цепи, соответствующий формуле (I), а из N,N'-ди-(β-гидроксиэтил-)себацинамида должен был получиться продукт с нерегулярным строением цепи, соответствующий формуле (II):



Полиамидоэфиры, полученные нами путем поликонденсации себациновой кислоты с моноэтаноламином или с N,N'-ди-(β-гидроксиэтил-)себацинамидом в одинаковых условиях оказались веществами, имевшими одинаковые физические свойства (температуру плавления, раствори-

мость), что уже говорило об их одинаковом строении. Однако для того, чтобы иметь более достоверные данные о строении полученных полиамидоэфиров, последние были подвергнуты электронографическому исследованию в лаборатории электронографии Института кристаллографии Академии наук СССР. Исследованы были нерастянутые и растянутые пленки из полиамидоэфиров, полученных из различных исходных веществ, как это описано ранее.

Оказалось, что электронограммы обоих исследованных полиамидоэфиров были совершенно одинаковы.

Электронограммы от нерастянутых пленок полиамидоэфиров (см. рис. 1, *A* и *B* на вклейке) состоят из 8 резких дифракционных колец, из которых два первых кольца отличаются от остальных наибольшей интенсивностью. Резкость дифракционных колец и их сравнительно большое число свидетельствуют о высокой упорядоченности структуры пленок. Пленки построены из больших по размерам упорядоченных областей («кристаллитов»). Присутствующее на электронограммах слабое внутреннее аморфное кольцо указывает на наличие, наряду с кристаллической, некоторого количества менее упорядоченной, аморфной структуры.

Характерной особенностью дифракционной картины от полимеров является отсутствие дифракционных максимумов при больших углах рассеяния. Эти максимумы отсутствуют и на электронограммах от исследованных полиамидоэфиров. Очевидно, что даже в высокоупорядоченных кристаллических полимерах, таких, как полиамидоэфиры, имеет место несовершенство, дефектность структуры.

Дифракционная картина на электронограммах от растянутых пленок полностью изменяется по сравнению с электронограммами от нерастянутых пленок. Анализ электронограмм от нерастянутых пленок, снятых под углом к электронному пучку (рис. 1, *B*), позволил установить, что упорядоченные области в нерастянутой пленке расположены определенным образом относительно плоскости пленки, а именно, их ось *C* (совпадающая с осью молекулы) почти перпендикулярна плоскости пленки.

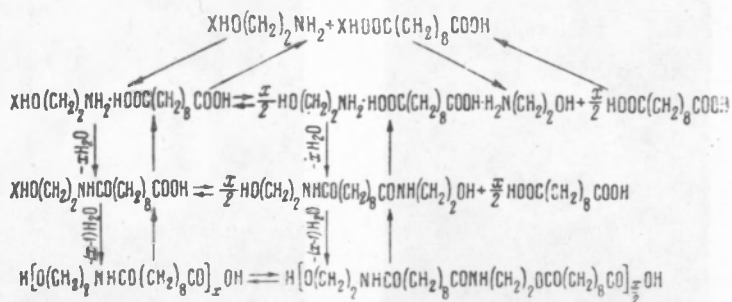
При растяжении происходит перегруппировка упорядоченных областей, заключающаяся в том, что упорядоченные области частично разрушаются, частично переориентируются, и в результате возникает новая ориентация упорядоченных областей, когда оси молекул направлены параллельно направлению растяжения.

Из электронограмм от растянутых пленок (рис. 1, *Г* и *Д*) был определен период идентичности по оси молекулы, который оказался равным 16,9 Å, что соответствует структурной единице, указанной в формуле (I) (теоретически рассчитанный период идентичности для нее равен 17,2 Å). Для структурной единицы, указанной в формуле (II), период идентичности должен быть вдвое больше, т. е. 34,4 Å, но такой период идентичности обнаружен не был.

Таким образом, полученные результаты доказывают, что в обоих случаях образуется один и тот же полиамидоэфир, а именно, имеющий регулярную структуру (формула (I)), независимо от различия взятых в реакцию исходных веществ. Отсюда следует, что в процессе поликонденсации имеет место обмен, который приводит к тому, что каждое звено ведет себя как бы совершенно свободно и вступает в сочетание с другими звеньями в порядке, соответствующем статистической вероятности распределения звеньев в данных условиях.

Обменные реакции создают то «поликонденсационное равновесие», которое определяет строение образующихся макромолекул⁽²⁾. Поликонденсационное равновесие складывается из суммы реакций, схема которых для случая поликонденсации моноэтаноламина с себациновой кислотой имеет следующий вид:

Схема поликонденсационного равновесия для реакции моноэтаноламина с себациновой кислотой



Отсутствие на электронограммах интерференций, соответствующих формуле (II), указывает на то, что в реакционной схеме равновесие сдвинуто влево. При этом нужно учесть, что если вещество с иной структурной единицей присутствует в малых количествах, электронограмма может его не констатировать.

Отсутствие в заметных количествах нерегулярной структуры, соответствующей формуле (II), свидетельствует о том, что в процессе поликонденсации имеет место обмен, приводящий к равномерному распределению амидных и эфирных связей и к образованию регулярной структуры, соответствующей формуле (I), как это обнаруживается на электронограммах. Отметим кстати, что подобный процесс предпочтителен и с термодинамической точки зрения, так как образование регулярной структуры связано с наиболее равномерным рассеянием амидных и эфирных связей и должно приводить к росту энтропии.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 609 (1945).
- ² С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, ДАН, 57, 357 (1947).
- ³ В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 63 (1951).
- ⁴ В. В. Коршак и С. В. Виноградова, там же, 179 (1951).
- ⁵ В. В. Коршак и В. А. Замятина, ДАН, 59, 909 (1948).

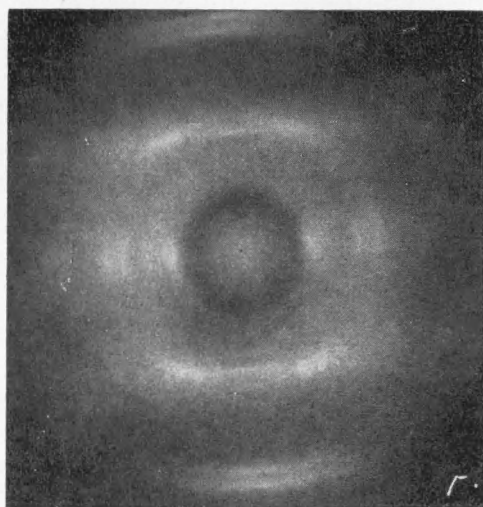
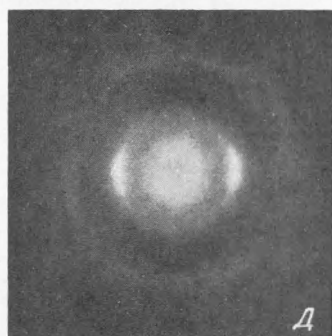
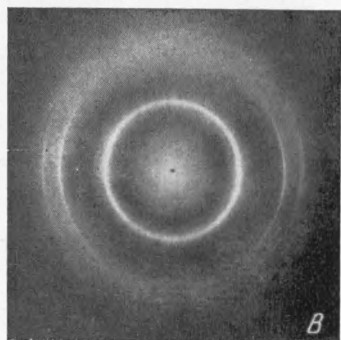
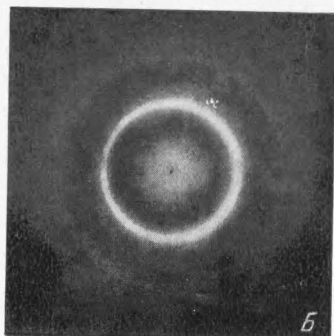
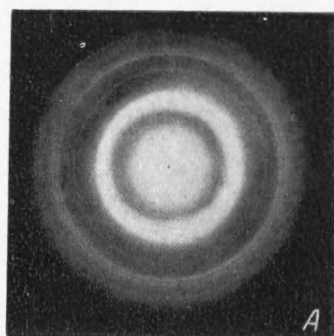


Рис. 1. Электронограммы: *A* — от нерастянутой пленки полиамидоэфира, полученного из себаценовой кислоты и моноэтаноламина; *Б* — от нерастянутой пленки полиамидоэфира, полученного из себаценовой кислоты и N,N' -ди-(β -гидроксиэтил)-себацинамида; *В* — от нерастянутой пленки полиамидоэфира, снятой под углом к электронному пучку; *Г* — от растянутой пленки полиамидоэфира, полученного из себаценовой кислоты и моноэтаноламина; *Д* — от растянутой пленки полиамидоэфира, полученного из себаценовой кислоты и N,N' -ди-(β -гидроксиэтил)-себацинамида