

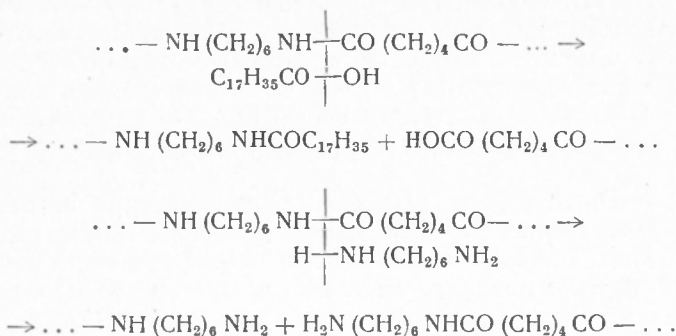
Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ОБ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЯХ МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛИАМИДОВ

Наличие обменных реакций между макромолекулами полиамидов и низкомолекулярными исходными веществами, такими как моно- и дикарбоновые кислоты или диамины, было обнаружено давно одним из нас совместно с С. Р. Рафиковым (^{1, 2}), В. А. Замятиной (³) и др.

Обменные реакции в этом случае представляют деструктивный процесс, приводящий к разрыву макромолекулы полиамида в результате реакции ацидолиза в случае дикарбоновой кислоты или аминолиза в случае диамина. Закономерности этих реакций были изучены одним из нас совместно с В. А. Замятиной на примере полигексаметиленадипинамида, который подвергался ацидолизу под действием адипиновой или стеариновой кислоты и аминолизу под действием гексаметилендиамина (³).

Процесс ацидолиза и аминолиза представляет реакцию, в которой активная карбоксильная или аминогруппа взятой кислоты или амина реагирует с амидной группой полимера по схеме



При этом степень деструкции полиамида оказалась пропорциональной количеству примененной кислоты или амина.

Обменной реакции амидолиза, протекающей между двумя амидными группами, до сих пор еще исследовать не удалось, однако возможность подобного превращения не вызывает сомнений. Так, одному из нас совместно с С. В. Виноградовой (^{4, 5}), а также с Д. Н. Курсановым и С. В. Виноградовой (⁶) удалось показать наличие обменной реакции эфиринолиза, протекающей между двумя сложноэфирными группами, как на примере низкомолекулярных эфиров, так и в случае полиэфиров.

Большая роль обменных реакций в процессе полиамидирования видна также из результатов исследования реакции моноэтаноламина с себацовой кислотой, проведенного одним из нас совместно с Г. Н. Челноковой и Г. И. Дистлером (⁷). При этом было показано, что в процессе образования полиамидоэфира имеет место перераспределение большого количества звеньев макромолекулы.

Взаимодействие двух фракций полиамида различного молекулярного веса приводит, как показал один из нас совместно с С. Е. Бреслером, С. А. Павловой и П. А. Финогеновым⁽⁸⁾, к образованию полиамида с молекулярным весом, лежащим между молекулярными весами исходных фракций, что доказывает наличие поликонденсационного равновесия и реакций между макромолекулами полиамида. Однако непосредственного доказательства обменных реакций между макромолекулами полиамида, которые приводили бы к значительному обмену звеньев между макромолекулами и к «усреднению» их состава, еще не было дано. Между тем установление такой реакции представляет большой интерес с точки зрения правильного понимания механизма процессов полиамидирования, а также и вообще процессов поликонденсации. Для установления возможности протекания подобных реакций и их глубины нами было исследовано поведение полиамидов различного строения при их совместном нагревании в расплавленном состоянии.

С этой целью были приготовлены полиамиды из соли гексаметилендиамина с азелаиновой и себаценовой кислотами порознь. Полигексаметиленазелаинамид плавился при температуре 205° и совершенно не растворялся в этиловом спирте и метилцеллозольве. Полигексаметиленсебацинамид плавился при температуре 210° и также был нерастворим в этиловом спирте и метилцеллозольве.

Сначала мы выяснили, насколько хорошо растворяются взятые нами исходные полиамиды друг в друге, находясь в расплавленном состоянии. Работой Я. Э. Бернацкой и Г. И. Кудрявцева⁽⁹⁾ было показано, что поликапролактam и полигексаметиленадипинамид смешиваются друг с другом в любых отношениях; следовало ожидать такого же поведения и в нашем случае.

Смеси полученных нами полиамидов были нагреты при перемешивании в атмосфере азота при 250°. Оказалось, что будучи взяты в любых соотношениях, они дают гомогенный сплав, нерастворимый в спирте.

Сплав полигексаметиленазелаинамида и полигексаметиленсебацинамида, взятых в молярном отношении 2 : 3, был подвергнут длительному нагреванию в растворе крезолa в течение 24 час. сначала при 150—180°, а последние 8 час. при 240°. Полученный полиамид плавился при 180—183° и растворялся при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольве.

Этот же смешанный полиамид был получен при нагревании 15 г полигексаметиленазелаинамида с 23,6 г полигексаметиленсебацинамида (молярное отношение 2 : 3) в автоклаве в атмосфере азота при 240—250° в течение 30 час. Он плавился при температуре 178—183° и растворялся при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольве.

Смешанный полиамид такого же состава был получен из 0,4 моля гексаметилендиаминазелаината (АзГ) и 0,6 моля гексаметилендиаминасебацината (СГ). Он плавился при 170—175° и растворялся при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольве, т. е. представлял тот же продукт, какой был получен при нагревании готовых полиамидов.

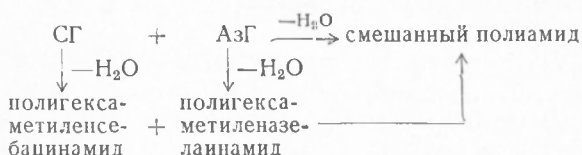
Некоторое различие в температурах плавления, очевидно, может быть объяснено не совсем полным достижением равновесия в первых двух случаях вследствие высокой вязкости расплава исходной смеси двух полиамидов.

Вторым объектом исследования явился трехкомпонентный полиамид, который был получен при нагревании 1 части полигексаметиленазелаинамида, 1 части полигексаметиленадипинамида и 2 частей поликапролактама в автоклаве при 250—260° в атмосфере азота в продолжение 30 час. Полученный продукт плавился при 148—153° и растворялся при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольве, в то время как все три исходных полиамида не растворяются в этих растворителях и плавятся выше 200°. Сплав исходных полиамидов, взятых в вышеуказанных соотно-

шениях, плавится при 240—250° и не растворяется в этиловом спирте и метилцеллозольве.

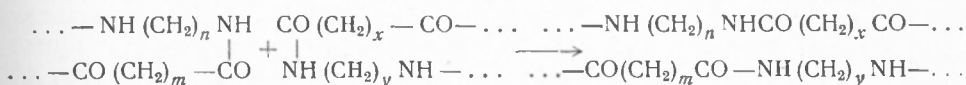
Полиамид того же состава, полученный из гексаметилендиаминдипината (АГ), гексаметилендиаминазелаината (АЗГ) и ε-капролактама, взятых в соотношении 1:1:2, плавится при 140—143° и растворяется при нагревании в этиловом спирте и метилцеллозольве, т. е. представляет тот же продукт, который образуется при нагревании готовых полиамидов, и резко отличается от сплава полиамидов.

Таким образом, нам удалось доказать, что полиамиды одного и того же состава и свойств могут быть получены как непосредственно из соответствующих исходных веществ (солей диаминов с дикарбоновыми кислотами), так и при нагревании предварительно приготовленных из каждой соли в отдельности полиамидов, как это показано на следующей схеме:



Результаты описанных выше опытов доказывают, что при нагревании смеси готовых полиамидов происходит реакция переамидирования, приводящая к тому, что макромолекулы взятых в реакцию различных однородных полиамидов обмениваются составляющими их звеньями и образуются новые макромолекулы смешанного полиамида, содержащие эти звенья в одинаковой пропорции. Ясно, что такой результат может быть получен лишь при наличии обменных реакций между отдельными молекулами полиамида и служит надежным доказательством их наличия.

Эти обменные реакции между макромолекулами являются составной частью поликонденсационного равновесия и, очевидно, происходят как с участием концевых групп макромолекул по механизму ацидолиза или аминолиза (реакция см. выше), так и путем взаимодействия амидных связей различных макромолекул по механизму «амидолиза», по следующей схеме:



Отметим кстати, что подобное «усреднение» состава весьма вероятно и с термодинамической точки зрения, так как равномерное рассеяние различных звеньев должно приводить к росту энтропии.

Следует отметить еще один важный вывод, который вытекает из полученных результатов. Этот вывод состоит в том, что теперь ясно, что строение и состав макромолекулы смешанных полиамидов, а вероятно, и полиэфиров определяются на конечной стадии не кинетикой отдельных элементарных процессов, как это имеет место в случае совместной полимеризации винильных мономеров, а поликонденсационным равновесием и зависят от соотношения отдельных исходных компонентов. Этот вывод подчеркивает еще раз то принципиальное отличие в механизме реакции и закономерностях, ею управляющих, какое имеется между процессами полимеризации и процессами поликонденсации, что много раз указывалось нами ранее (10-12).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ, **14**, 974 (1944); ДАН, **48**, 36 (1945).
- ² С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина, ЖОХ, **14**, 1003 (1944).
- ³ В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 609. ⁴ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, там же, **1952**, 1109. ⁵ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, там же, **1951**, 334. ⁶ Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 140 (1953). ⁷ В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. И. Дистлер, ДАН, **82**, 589 (1952). ⁸ С. Е. Бреслер, В. В. Коршак и др., ДАН, **87**, 961 (1952). ⁹ Я. Э. Бернацкая, Г. И. Кудрявцев, Сборн. Искусственное волокно, **3**, 88 (1952). ¹⁰ В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 307. ¹¹ В. В. Коршак, Усп. хим., **21**, 121 (1952). ¹² В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, **1**, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 481.