

УДК 541.64

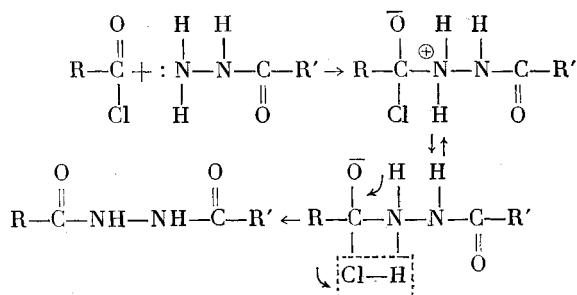
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*E. C. Кронгауз, A. П. Супрун, A. Л. Русанов,
B. B. Коршак, E. C. Тамбовцева, T. A. Дубова*

Низкотемпературная поликонденсация в растворе находит все более широкое применение для синтеза различных гетероцепочных полимеров [1]. В частности, значительное внимание исследователей привлекает низкотемпературная поликонденсация в полярных растворителях амидного типа: диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, гексаметилфосфорамиде и т. д. [2–5].

Тремя из нас [6] ранее было сообщено о синтезе полигидразидов взаимодействием дигидразидов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в гексаметилфосфорамиде (ГМФА).

Возможно, в данном случае реакция образования гидразидной связи инициируется обычно, а именно — атакой нуклеофильным атомом азота карбонильного атома кислорода:



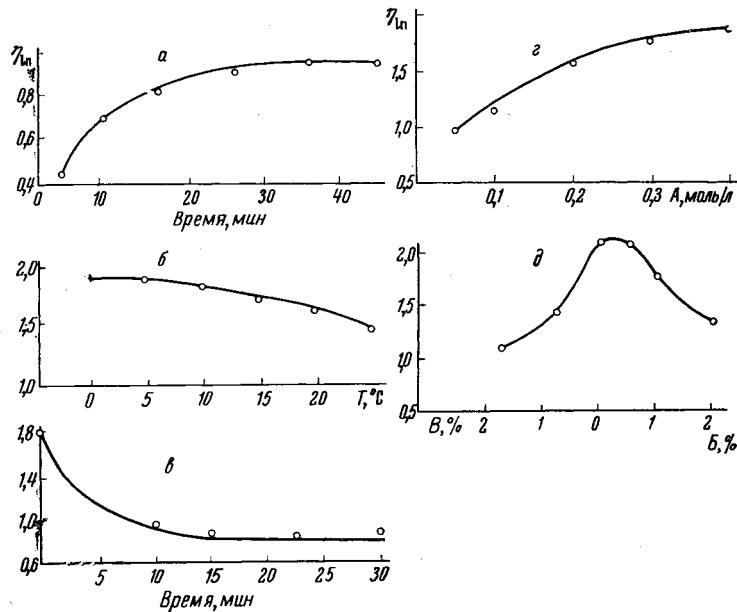
Другим возможным путем протекания данной реакции является образование на первой стадии процесса комплекса хлорангидрида с амидным растворителем, подверженного действию нуклеофильных реагентов и, в частности, дигидразидов дикарбоновых кислот.

Нам казалось интересным возможно подробнее изучить некоторые закономерности и особенности синтеза полигидразидов в амидных растворителях. В качестве объекта для исследования был выбран полигидразид на основе дигидразида и дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксида фенилого эфира [7], обладающий хорошей растворимостью в диметилсульфоксиде и диметилацетамиде.

В процессе работы мы исследовали зависимость вязкости растворов полигидразида и, как следствие, его молекулярного веса, от продолжительности и температуры реакции поликонденсации, от концентрации

реагентов в реакционной смеси, избытка одного из компонентов и способа введения дихлорангидрида в реакционную смесь.

По данным Моргана [1], в процессе синтеза полиамидов методом низкотемпературной поликонденсации в растворе протекают реакции, константа скорости которых порядка 10^2 — 10^6 л/моль·сек. Процессы, протекающие с такими скоростями, должны быть завершены при комнатной температуре практически мгновенно. Поскольку процессы образования



Зависимость вязкости полигидразида:

а — от продолжительности реакции; б — от температуры реакции; в — от времени пребывания дихлорангидрида в гексаметилфосфорамиде; г — от концентрации исходных соединений в реакционной среде (A — концентрация хлорангидрида в ГМФА); д — от соотношения исходных реагентов (B — избыток дигидразида, B — избыток дихлорангидрида)

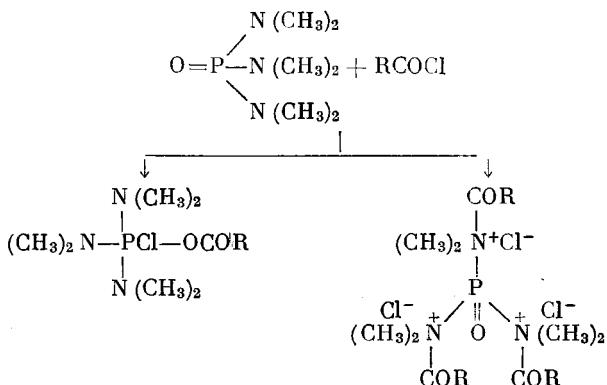
полиамидов и полигидразидов очень близки, можно было ожидать, что, даже несмотря на несколько меньшую основность дигидразида по сравнению с диамином, процесс будет завершаться за несколько минут. Наши данные, однако, показали, что взаимодействие дигидразида с дихлорангидридом протекает значительно медленнее. При концентрации раствора по одному из исходных реагентов 0,125 моль/л, температуре реакции $15 \pm 1^\circ$ и введении дихлорангидрида в реакционную смесь в виде раствора в ГМФА, нарастание вязкости реакционной массы прекращалось через 30—40 мин. после прибавления раствора дихлорангидрида к дигидразиду, как показано на рисунке, а.

Исследование зависимости молекулярного веса полигидразида от температуры реакции показало, что оптимальной температурой процесса при концентрации исходных веществ 0,2—0,4 моль/л и введении дихлорангидрида в реакционную смесь в твердом состоянии является температура $0—5^\circ$ (рисунок, б). В этих условиях, с одной стороны, возможно довольно интенсивное перемешивание реакционной среды, а с другой — возможно получение полигидразида высокого молекулярного веса.

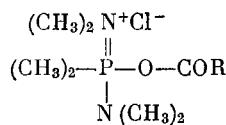
Некоторое понижение молекулярного веса полимера с повышением температуры реакции объясняется, по-видимому, увеличением удельного веса побочных реакций. Поскольку реакция хлорангидридов с дигидразидами сопровождается выделением значительного количества тепла, для получения возможно более высокомолекулярного продукта требуется применение интенсивного охлаждения.

Особенно интересные результаты были получены при исследовании зависимости молекулярного веса полигидразида от способа введения дихлорангидрида в реакционную смесь. Независимо от температуры реакции и концентрации реагирующих веществ при введении в реакционную смесь твердого дихлорангидрида получались полимеры значительно более высокого молекулярного веса, чем при введении в реакционную смесь дихлорангидрида, предварительно растворенного в ГМФА. Изучение влияния времени пребывания дихлорангидрида в ГМФА на молекулярный вес полимера показало, что с увеличением этого времени от 0 до 15 мин. молекулярный вес полимера заметно падает. На рисунке, в приведена графическая зависимость молекулярного веса полигидразида от времени пребывания дихлорангидрида в растворе в ГМФА при концентрации исходных реагентов 0,2 моль/л и температуре реакции $15 \pm 1^\circ$.

Реакциями, ведущими к понижению молекулярного веса полигидразида, может быть взаимодействие дихлорангидрида с возможными примесями, находящимися в ГМФА — с водой и диметиламином. Помимо гидролиза и аминолиза дихлорангидрида, к понижению молекулярного веса полигидразида может вести и взаимодействие дихлорангидрида с растворителем. В ряде работ было показано, что растворители амидного типа образуют аддукты с галоидангидридами кислот [8, 9]. Возможно, ГМФА, аналогично диметилформамиду и диметилацетамиду, способен образовать с дихлорангидридом аддукты, которые ориентировочно можно представить в следующем виде:



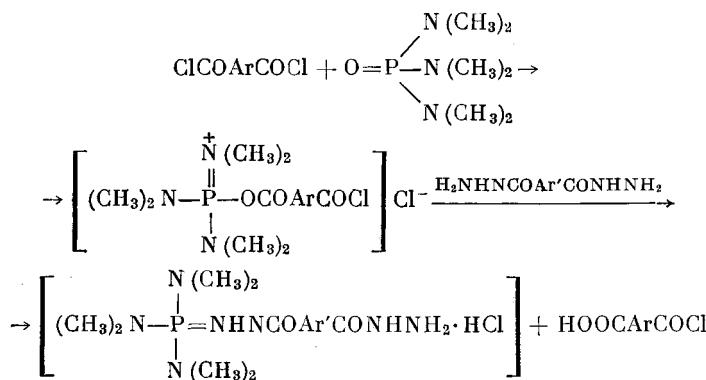
По мнению Холла [9] для диметилформамида наиболее вероятным является образование такого аддукта, в котором присоединение идет по кислороду, а не по азоту. Для ГМФА подобное соединение, возможно, может быть выражено формулой:



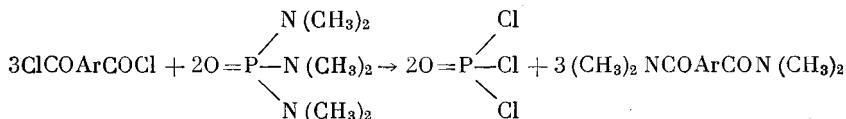
По имеющимся данным [9], способность к образованию подобных аддуктов выражена у ГМФА в значительно меньшей степени, чем у диметилацетамида или диметилформамида, но следует учитывать, что связывание самого незначительного количества дихлорангидрида в результате образования подобного аддукта может привести к значительному уменьшению молекулярного веса полимера вследствие нарушения эквимолярности исходных реагентов.

Предполагаемые аддукты по аналогии с аддуктами, образуемыми диметилформамидом и диметилацетамидом с дихлорангидридами, могут обладать высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным реагентам и, в частности, к дигидразидам кислот. Поэтому не исклю-

чено, что при образовании полигидразида может иметь место побочная реакция, аналогичная предложенной Савиновым и Соколовым для реакции полиамидирования в диметилацетамиде [3]:



Не исключено, что связывание хлорангидрида растворителем объясняется реакцией, показанной Коппингером [10] на примере взаимодействия диметилформамида с хлорангидридами кислот. При этом возможная реакция ГМФА с дихлорангидридом может быть выражена следующим образом:



Аналогично сказанному выше можно предполагать, что протекание подобной реакции даже в незначительной степени должно существенно отразиться на молекулярном весе полигидразида. Предположение о возможности реакции хлорангидрида с ГМФА в известной степени согласуется с тем фактом, что наиболее высокомолекулярные полигидразиды были получены при введении хлорангидрида в реакционную смесь в твердом виде; при этом реакция хлорангидрида с ГМФА не исключается, но в значительной степени подавляется конкуртирующей реакцией поликонденсации, являющейся превалирующим процессом.

Исследование зависимости молекулярного веса полимеров от концентрации исходных веществ в реакционной смеси показало, что с увеличением концентрации растут молекулярные веса полигидразидов; это хорошо объясняется изменением соотношения между основной реакцией (поликонденсации) и побочной реакцией (хлорангидрида с растворителем) в сторону еще большего превалирования основного процесса. На рисунке, 2 приведена графическая зависимость молекулярного веса полимеров от концентрации исходных веществ в реакционной смеси при проведении реакции при $15 \pm 1^\circ$ и введении дихлорангидрида в реакционную смесь в твердом состоянии.

Основываясь на высказанных соображениях, можно было предполагать, что введение избытка дихлорангидрида в реакционную смесь должно отразиться на молекулярном весе полимера в значительно меньшей степени, чем введение избытка дигидразида. Изменяя соотношение компонентов в пределах 2% от эквимолярного соотношения, мы получили зависимость молекулярного веса полимеров от соотношения исходных компонентов. При проведении исследования при $15 \pm 1^\circ$, концентрации исходных реагентов около 0,4 моль/л и введении хлорангидрида в реакционную смесь в твердом состоянии полученная зависимость имела вид кривой, приведенной на рисунке, 2.

Как видно, кривая имеет явно несимметричный характер, указывающий на то, что избыток хлорангидрида меньше отражается на молеку-

лярном весе полигидразида и, возможно, в небольших количествах может привести даже к возрастанию молекулярного веса полимера.

Полученные нами данные находятся в хорошем согласии с данными Савинова и Соколова [3].

Экспериментальная часть

Синтез ГМФА, дихлорангидрида и дигидразида 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира осуществляли по описанным методикам [7].

Синтез полигидразида в оптимальных условиях проводили по следующей методике: в трехгорную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и термометром, помещали раствор 2,86 г дигидразида 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира в 30 мл ГМФА. Реакционную смесь охлаждали до 0° и при непрерывном перемешивании и охлаждении добавляли отдельными порциями 2,95 г хлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилового эфира, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5°. Реакционную смесь перемешивали при указанной температуре еще в течение 2 час., после чего переносили в сухой метанол или этанол. Выпавший полимер отделяли, тщательно промывали кипящей дистиллированной водой и экстрагировали метанолом. Полимер сушили в вакууме до постоянного веса при 50—80°, выход 95% от теоретич. $\eta_{in} = 2,0$ (в диметилсульфоксиде).

Выходы

1. На примере синтеза полигидразидов в гексаметилфосфорамиде исследованы некоторые закономерности низкотемпературной поликонденсации в амидных растворителях.

2. Показано влияние температуры и продолжительности поликонденсации, концентрации и соотношения исходных реагентов, а также способа введения дихлорангидрида в реакционную смесь на молекулярный вес полимера.

3. Высказаны некоторые соображения о возможных побочных процессах.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 86.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Хим. волокна, 1965, № 4, 22.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
4. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A3, 1137, 1964.
5. Англ. пат. 871578; Chem. Abstrs, 55, 24113, 1961.
6. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanov, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 726.
7. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanov, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 316.
8. H. Gredereck, R. Gompler, K. Klemm, H. Pempfer, Chem. Ber., 92, 837, 1959.
9. H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2717, 1956.
10. G. M. Copping er, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1372, 1954.

SOME REGULARITIES AND PECULIARITIES OF THE LOW TEMPERATURE SOLUTION POLYCONDENSATION IN AMIDE SOLVENTS

*E. S. Krongauz, A. P. Suprun, A. L. Rusanov, V. V. Korshak,
E. S. Tamboutseva, T. A. Dubova*

Summary

Some regularities and peculiarities of the low temperature solution polycondensation (LTS) in amide solvents were studied at interaction of 4,4'-dicarboxy diphenyl ether dichloride and dihydrazide in hexamethylphosphoramide. The results obtained have shown, that LTS regularities differ remarkably from the ones of the equilibrium and interfacial polycondensation.