ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XV *1973* *№ 4*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 542.954

СВЯЗИ МЕЖДУ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ ПОЛИАМИДОВ И ЭЛЕКТРОННЫМ СТРОЕНИЕМ АМИДНОЙ ГРУППЫ

В. К. Беляков, В. А. Кособуцкий, Г. И. Каган, А. А. Кособуцкая, Л. Б. Соколов

В работах [1, 2] было показано, что при термической деструкции полиамидов одновременно могут протекать радикальные и гидролитические процессы распада амидной связи. При этом во многих полиамидах выход продуктов радикального распада даже в области низких температур превышает выход продуктов гидролиза. Это обстоятельство не позволяет использовать для оценки гидролитической устойчивости полиамидов обычные кинетические методы исследования, основанные на измерении количества продуктов деструкции. Однако сведения по гидролитической устойчивости амидной связи в полиамидах различного строения являются крайне необходимыми, так как наряду с данными по термической и термоокислительной деструкции позволяют определить условия эксплуатации каждого конкретного полимера.

Исходя из этого, мы изучили гидролитическую устойчивость полиамидов различного строения. Параллельно было проведено квантово-химическое исследование их электронного строения с тем, чтобы в случае обнаружения корреляции между макроскопическими и электронными характеристиками полимерной молекулы в дальнейшем иметь возможность прогнозировать гидролитическую устойчивость полиамидов на основании квантово-химических расчетов.

Экспериментальная часть

Исследовали алифатические, жирноароматические и ароматические полиамиды на основе адипиновой (А), терефталевой (Т), изофталевой (И) кислот и диаминов: гексаметилендиамина (ГМДА), *п*-(*п*-ФДА) и *м*-фенилендиаминов (*м*-ФДА), 4,4′-диаминодифенилоксида (О); 4,4′-диаминодифенилсульфида (С); 4,4′-(4-Б) и 3,3′-диаминобензофенона (3-Б); 4,4′-диаминодифенилметана (М); 4,4′-(4-СН) и 3,3′-диаминодифенилсульфонов (3-СН). Далее по тексту полимеры обозначены по индексам исходных компонентов, например, полигексаметиленадипинамид — ГМДА-А и т. д. Синтез полимеров проводили по методикам, описанным в работах [3, 4]. Гидролитическую устойчивость полимеров оценивали по изменению удельной вязкости их 0,5%-ных растворов в 94%-ной H_2SO_4 после прогревания при 130°. Вязкость измеряли при 30°. В качестве параметра, характеризующего гидролитическую устойчивость полиамидов, использовали скорость изменения вязкости $\partial\eta / \partial\tau$, которую определяли во всех полимерах при минимальной исходной удельной вязкости $\eta = 0{,}35$.

Квантово-химические расчеты молекул проводили в рамках полуэмпирического метода Паризера — Парра — Попла (ППП) [5, 6]. Подробности расчета представлены в [7].

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что по устойчивости к гидролизу исследованные полимеры можно расположить в ряд: ГМДА-Т ⩾ ГМДА-И > ГМДА-А > >*п*-ФДА-Т > *п*-ФДА-И > *м*-ФДА-Т ⩾ *м*-ФДА-И > *п*-ФДА-А > *м*-ФДА-А.

Следовательно, ароматизация аминного компонента приводит к снижению гидролитической устойчивости полиамидов, а ароматизация кислотного компонента — к повышению их гидролитической устойчивости. Эта закономерность сохраняется как для *мета*- (рис. 1, *а*), так и для *пара*-изомеров (рис. 1, *б*). Обращает на себя внимание также то, что *пара*-изомеры более устойчивы к гидролизу, чем *мета*-изомеры, причем изменение изомерии присоединения в аминном компоненте приводит к существенному изменению гидролитической устойчивости полиамидов, а в кислотном — к едва заметному. Обработка полимеров кипящей 10%-ной HCl, несмотря на гетерофазное протекание процесса, не приводит к изменению наблюдаемых закономерностей (рис. 1, *в*).

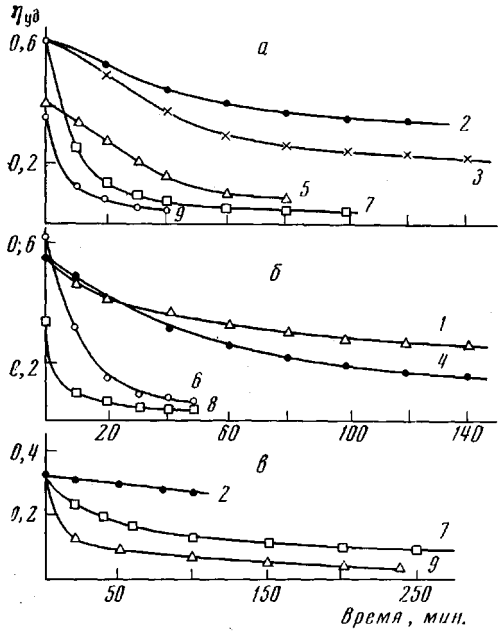

Рис. 1. Изменение $\eta_{уд}$ полиамидов при гидролизе в H_2SO_4 (*а*, *б*) и в HCl (*в*). Цифры у кривых — номера полимеров в табл. 1

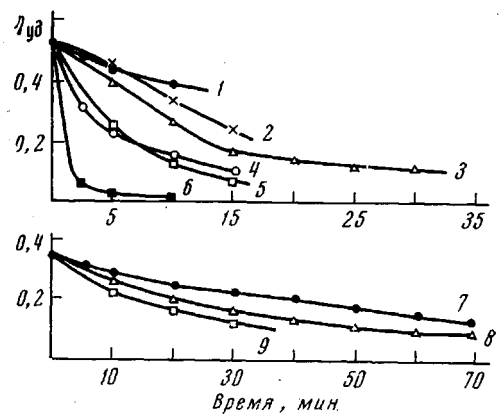

Рис. 2. Изменение $\eta_{уд}$ полиамидов с гетерогруппами в дифениловых фрагментах аминного компонента при гидролизе в H_2SO_4:

1 — О-И; *2* — М-И; *3* — С-И; *4* — 3-Б-И; *5* — 4-СН-И; *6* — 4-Б-И; *7* — 3-СН-Т; *8* — 3-СН-И; *9* — 4-СН-Т

Рассмотрим связь полученных результатов с характеристиками электронного распределения в полимерных молекулах.

Обычно склонность к гидролизу соединений с карбонильными группами связывают с определяемой по величине эффективного положительного заряда электрофильностью атома углерода δ_C^+. Известно также [8], что кислотный гидролиз полиамидов проходит через протонированную по атому кислорода карбонильной группы форму. Способность протонироваться должна быть тем большей, чем большим окажется эффективный отрицательный заряд на кислороде δ_O^-. Последний в соединениях с амидными группами увеличен благодаря наличию в α-положении к группе C=O атома N с π-неподеленной парой электронов и должен зависеть от способствующих миграции этой пары на карбонильную связь или от конкурирующих электронных эффектов.

Итак, в полиамидах каждая амидная группа содержит два электрофильных атома — C^+ и N^+. Склонность связи C—N к гидролитическому разрыву должна коррелироваться с δ_O^- и электрофильностью самой гид-

Таблица 1

Сопоставление эффективных зарядов δ на атомах с $\partial\eta/\partial\tau$

Полимер, №	Структура мономерного звена	δ_C^+	δ_N^+	δ_O^-	Σδ+	$\left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)$
1	ГМДА-Т	0,223	0,244	0,502	0,467	0,1
2	ГМДА-И	0,224	0,244	0,507	0,468	0,15
3	ГМДА-А	0,238	0,253	0,491	0,491	0,4
4	*п*-ФДА-Т	0,214	0,312	0,484	0,526	0,6
5	*п*-ФДА-И	0,215	0,312	0,489	0,527	0,7
6	*м*-ФДА-Т	0,217	0,313	0,486	0,530	3,3
7	*м*-ФДА-И	0,218	0,313	0,491	0,531	3,4
8	*п*-ФДА-А	0,231	0,316	0,469	0,547	4,0
9	*м*-ФДА-А	0,234	0,319	0,467	0,553	4,8

Таблица 2

Суммарные эффективные положительные заряды в полиамидах с мостиковыми группами

Дифениловый фрагмент	Σδ+		Дифениловый фрагмент	Σδ+	
	в амине	в кислоте		в амине	в кислоте
п-C_6H_4 — *п*-C_6H_4—	0,528	0,526	*п*-C_6H_4 — CO — *п*-C_6H_4	0,531	0,527
п-C_6H_4 — O — *п*-C_6H_4	0,525	0,524	*м*-C_6H_4 — CO — *м*-C_6H_4	0,527	—

ролизуемой связи, которую можно оценить $\Sigma\delta^+$ — суммарным эффективным положительным зарядом на C и N. Поскольку характеристикой гидролизуемой связи, мерой ее «двуположительности» [9] является величина $\Sigma\delta^+$, корреляция с ней нам кажется более оправданной.

Значения эффективных зарядов на атомах приведены в табл. 1. Они получены из расчетов олигомерных соединений и фрагментов, на основе которых построены макромолекулы ароматических полиамидов, поскольку ранее нами была показана [7] независимость характеристик распределения электронной плотности от длины макромолекулы.

Сопоставление экспериментальных значений $(\partial\eta/\partial\tau)$ с рассчитанными $\Sigma\delta^+$ показало, что порядок соединений в ряду по их устойчивости к гидролизу совпадает с порядком в ряду по уменьшению «двуположительности» гидролизуемой связи. При этом наблюдается корреляция с δ_O^-, а корреляции с δ_C^+, как и следовало ожидать, нет.

Поскольку для изменения некоторых свойств ароматических полиамидов широко используется введение мостиковых групп между ядрами дифениловых фрагментов, оценим по величинам «двуположительности» связей гидролитическую устойчивость амидной группы в таком ряде полимеров.

Из табл. 2 видно, что при введении π-электронодонорной мостиковой группы (например O) гидролитическая устойчивость должна несколько увеличиться. В то же время введение электроноакцепторной группы должно снизить гидролитическую устойчивость, причем несколько в бо́льшей степени в случае ее введения в аминный компонент.

Экспериментальные результаты, представленные на рис. 2, находятся в полном соответствии с теоретическими.

Интересно рассмотреть влияние изомерии присоединения мостиковых групп на гидролитическую устойчивость полиамидов. Из результатов расчета видно, что введение, например, группы CO в положение 3,3′ приводит к повышению гидролитической устойчивости полимеров по сравнению с полиамидами на 4,4′-диаминобензофеноне. К сожалению, мы не распо-

лагали изомерными диаминобензофенонами. В нашем распоряжении были изомерные диаминодифенилсульфоны. Но поскольку группа SO_2 по характеру аналогична группе CO, выводы, полученные из расчета изомерных полибензофенонамидов, должны распространяться и на полисульфонамиды. Действительно, из рис. 2 видно, что 3,3′-изомеры более устойчивы к гидролизу, чем 4,4′-изомеры.

Факт установления корреляции квантово-химических характеристик амидной связи с гидролитической устойчивостью полиамидов позволяет надеяться, что метод ППП может быть с успехом применен для прогнозирования последней.

Выводы

1. Исследована гидролитическая устойчивость и электронное строение ряда полиамидов. Установлена корреляция между характеристиками зарядового распределения в амидной связи и ее устойчивостью к гидролизу.

2. Показано, что электронное строение амидной связи, а значит и гидролитическая устойчивость полиамидов мало зависит от изомерии присоединения групп в кислотном компоненте и сильно — в аминном.

3. Установлено, что ароматизация аминного компонента в полиамидах приводит к снижению их гидролитической устойчивости, в то время как ароматизация кислотного — к повышению.

4. Показано, что наличие электроноакцепторных групп между ядрами дифениловых мономеров в цепи полиамидов приводит к снижению их гидролитической устойчивости. Это снижение должно быть незначительным, если использовать 3,3′-изомеры.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию 23 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., **A12**, 610, 1970.
2. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. Ф. Ерин, А. А. Берлин, А. В. Иванов, Высокомолек. соед., **A12**, 2270, 1970.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
4. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, **158**, 1139, 1964.
5. R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **21**, 466, 767, 1953.
6. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., **49**, 1375, 1953.
7. В. А. Кособуцкий, Г. И. Каган, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Ж. структ. химии, **12**, 822, 1971.
8. Н. Г. Зарахани, В. В. Будылина, М. И. Винник, Ж. физ. химии, **39**, 1863, 1965.
9. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, изд-во «Мир», 1968, стр. 538.

УДК 541.64 : 531.7

О ДВУХ ВИДАХ ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

С. Б. Ратнер, Л. О. Бунина

Процессы релаксации, деформации (ползучести) и разрушения полимеров, будучи термофлуктуационными, описываются однотипными формулами вида

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}}, \qquad (1)$$