

ность и жесткость покрытия, а следовательно, и работа, необходимая для выдергивания «заклепок», образующихся при затекании пластизола в поры и дефекты поверхности субстрата [4].

Поступила в редакцию
1 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

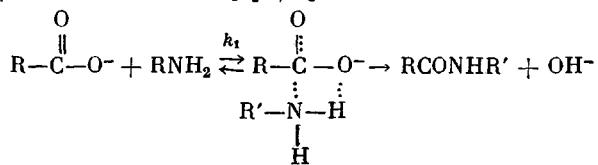
1. В. В. Гузеев, В. Б. Мозжухин, Ф. Д. Нозрина, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., В20, 612, 1978.
2. Г. В. Бенис, Ненасыщенные полиэфиры, «Химия», 1968, стр. 227.
3. Заявка ФРГ 2409800, 1974.
4. В. Б. Мозжухин, В. В. Гузеев, Пласт. массы, 1977, № 8, 28.
5. Г. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, «Химия», 1973, стр. 37.
6. Г. Д. Андреевская, Высокопрочные ориентированные стеклопластики, «Наука», 1966.
7. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Т. А. Макарова, Высокомолек. соед., 1, 962, 1959.
8. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, «Химия», 1964.

УДК 541.64:542.954

АКТИВИРОВАННАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Жубанов Б. А., Любченко Н. П.

Известно, что реакции конденсации карбоновых кислот с аминами являются ионными процессами, скорость которых определяется первой стадией реакции с константой k_1 [1, 2]



Как следствие, протекание реакций нуклеофильного замещения зависит от ряда внутренних (строение мономеров) и внешних (характер растворителя) факторов.

В связи с этим в последние годы значительное внимание уделяется поиску новых путей активации мономера введением в его структуру новых групп и связей. Реакции поликонденсации могут инициироваться светом, путем фосфорилирования [3, 4].

В работах [3–5] показана возможность активации диэфиров дикарбоновых кислот введением в диэфиры в α - или β -положения к карбонильной группе гетероатома или гетероцикла. Показано, что активированные диэфиры вступают в реакции нуклеофильного замещения в мягких условиях — в ряде случаев при комнатной температуре.

В настоящей статье на примере взаимодействия сложных эфиров пиридинкарбоновых кислот и диаминов изучено влияние строения гетероциклического диэфира, концентрации исходных компонентов, продолжительности реакции, природы растворителя и активирующих добавок на выход и молекулярную массу образующихся в мягких условиях полимеров.

Дихлорангидрид 3,5-пиридиндикарбоновой кислоты* получали по методикам [6, 7] с использованием в качестве хлорирующего агента тионилхлорида и пятихлористого фосфора. После перекристаллизации из сухого гексана он имел т. пл. 67–68°. Выход 66,5%.

* Авторы выражают благодарность Б. В. Суворову, А. Д. Кагарлицкому, Н. А. Беловой за предоставленные пиридиндикарбоновые кислоты.

Синтез 3,5-дикарбофеноксиридины осуществляли сплавлением дихлорангидрида 3,5-пиридин-дикарбоновой кислоты с фенолом. Продукт реакции перекристаллизовывали из сухого этилового спирта. Выход 50%, т. пл. 120–121°.

Найдено, %: С 71,74; 71,68; Н 4,68; 4,22; N 4,04; 4,40. Вычислено для $C_{19}H_3NO_4$, %: С 71,47; Н 4,07; N 3,73.

2,6-Дикарбометоксиридин получали кипячением 5 г кислоты в 10 мл метилового спирта в присутствии 1,5 мл концентрированной серной кислоты в течение 3 час. По окончании реакции раствор охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и промывали метанолом. Выход 67%, т. пл. 119–120°.

Найдено, %, С: 53,58; Н 4,18; N 7,14. Вычислено для $C_9H_9NO_4$, %: С 54,80; Н 4,57; N 7,12.

Синтез 2,5-дикарбометоксиридины проводили взаимодействием свободной кислоты с метиловым спиртом в присутствии в качестве катализатора концентрированной серной кислоты. Выход 42%. После перекристаллизации из этилового спирта продукт имел т. пл. 162–163°.

Найдено, %: С 54,95; Н 4,48; N 7,10. Вычислено для $C_9H_9NO_4$, %: С 54,80; Н 4,57; N 7,12.

Гексаметилендиамин очищали перегонкой в токе аргона при 198°, т. пл. 42°.

Ж-Ксилидендиамины очищали перегонкой в вакууме при 125°/5 тор.

Гексан очищали перегонкой над Na, т. кип. 66°.

Пиридин очищали перегонкой (115°/760 тор).

Гексаметилфосфотриамид сушили CaO и перегоняли при 66°/0,5 тор.

Используемые растворители – N,N' -диметилацетамид (ДМАА), N -мethyl-2-пирролидон (N-МП), ДМСО – сушили гидридом кальция и перегоняли. Их константы соответствовали справочным данным.

Поликонденсацию диэфиров различных пиридинкарбоновых кислот (динicotиновой, дипиколиновой, изоцинхомероновой) с диаминами проводили в апротонных растворителях – ДМАА, N-МП, ДМСО, гексаметилфосфотриамиде (ГМФТА), смеси их с пиридином и в водном пиридине при эквимольном соотношении исходных компонентов и комнатной температуре.

В этих условиях исходные вещества и выделяющиеся в ходе реакции спирты оставались в растворе; полиамиды же в большинстве примеров выпадали в осадок.

По истечении заданного времени реакционную смесь выливали в избыток ацетона и осадок отмывали от непрореагировавших продуктов ацетоном.

В табл. 1 приведены результаты исследований поликонденсации 2,5-, 2,6-дикарбометокси- и 3,5-дикарбофеноксиридинов с гексаметилендиамином. Из таблицы видно, что в заметной степени на выход и вязкость полиамидов оказывает влияние строение гетероциклического диэфира и

Таблица 1
Поликонденсация сложных диэфиров с ГМДА при 25°

Диэфир	Растворитель	Вре- мя, часы	С, моль/л	Полимер	
				выход, %	$\eta^* \text{ д.л./г}$ (0,5 г на 100 мл)
2,6-Дикарбометоксиридин	ДМАА	48	0,50	80,0	0,15
	ДМАА	48	0,50	78,0	0,19 **
	ДМСО	96	0,50	78,0	0,12
	N-МП	48	0,50	74,0	0,18 ***
2,5-Дикарбометоксиридин	ГМФТА	72	0,50	44,5	0,08
	N-МП : пиридин	120	0,50	57,5	0,10
	ДМСО : пиридин	120	0,33	33,0	0,12
3,5-Дикарбофеноксиридин	N-МП	20	0,50	90,5	0,35
	ДМАА	20	0,50	83,0	0,33
	ДМСО	96	0,50		0,18

* Здесь и в табл. 2–4 вязкость определяли в *Ж*-крезоле при 30°.

** С добавкой 15 мол.% ацетамида.

*** С добавкой 35 мол.% *ε*-капролактама.

выделяющегося при конденсации спирта. Полиамиды с наибольшим выходом и вязкостью были получены при взаимодействии гексаметилендиамина с 3,5-дикарбофеноксициридином. Это может быть связано с большей электрофильностью карбонильного углеродного атома такого эфира по сравнению с аналогичным центром в диметиловых эфирах [8].

Реакционная способность диметиловых эфиров (2,6-дикарбометоксициридина, 2,5-дикарбометоксициридина) довольно низка, хотя даже при комнатной температуре реакция практически заканчивается в течение 2 суток.

Природа используемого растворителя в пределах одной и той же реакции не оказывает существенного влияния на выход и вязкостные характеристики полиамидов, но влияет на состав полимера, давая различные соотношения получаемых в результате реакции растворимой и нерастворимой фракций полимера. Так, в гексаметилфосфортиамиде реакция протекает в гомогенных условиях. В присутствии растворителей, имеющих основной характер (N-МП), образование гетерогенной фазы наблюдается уже в первые 4–5 час. реакции. При проведении процесса в ДМСО течение реакции в гетерогенных или гомогенных условиях определяется строением используемого гетероциклического диэфира. Так, поликонденсация 3,5-дикарбофеноксициридина протекает в гомогенной фазе. В тех же условиях реакция 2,6-дикарбометоксициридина с ГМДА протекает в гетерогенных условиях, выход нерастворимой фракции полимера 20%. Сравнение температур плавления растворимой и нерастворимой фракций показало их значительное различие. Нерастворимый в ДМСО продукт не плавился до 420°, в то время как растворимая фракция переходила в вязкотекучее состояние при 195–198° и была идентифицирована как поли-2,6-циридиленамид [9].

При взаимодействии 2,5-дикарбометоксициридина с ГМДА независимо от типа применяемого растворителя и продолжительности синтеза с выходом, не превышающим 60%, образуется продукт с вязкостью 0,08–0,12 дL/g и температурой размягчения 178–180°. ИК-спектр его содержит наряду с полосами поглощения, ответственными за амид, характеристические полосы сложноэфирной группы; это свидетельствует о том, что в реакцию вступает только одна реакционноспособная метоксигруппа, находящаяся в α -положении к гетероатому.

Таблица 2
Поликонденсация 3,5-дикарбофеноксициридина с ГМДА при 25°

Растворитель *	C, моль/л	Время, часы	Полимер	
			выход, %	η , дL/g (1 г на 100 мл)
N-МП	0,50	20	95	0,38
ДМАА	0,50	3	90	0,33
»	0,50	5,5	90	0,37
»	0,50	20	83	0,35
»	0,25	20	59	0,16
»	1,00	20	95	0,37
ДМСО	0,50	20	99	0,28
»	0,33	48	80	0,18
»	0,33	120	85	0,19
Диоксан	0,50	20	89	0,30
ГМФТА	0,33	50	99	0,25
ДМСО : пиридин (2 : 1)	0,33	48	100	0,19
N-МП : пиридин (1,2 : 0,8)	0,50	20	83	0,35
N-МП : пиридин (2 : 1)	0,33	120	54	0,30
H ₂ O : пиридин (1 : 2)	0,33	36	74	0,20
Пиридин	0,50	20	97	0,24
То же	0,50	40	100	0,14

* В скобках указано объемное соотношение растворителей.

Таблица 3
Поликонденсация 3,5-дикарбофеноксиридицина с различными диаминами
в ДМАА при 25°

Диамин	<i>C</i> , моль/л	Время, часы	Полимер		
			выход, %	η , дл/г (1 г на 100 мл)	т. размягч., °C
Гексаметилендиамин	0,5	20	83,0	0,35	230
Декаметилендиамин	0,5	20	46,0	0,20	186–188
<i>m</i> -Ксилилендиамин	0,5	20	100,0	0,19	200–202

Таблица 4
Поликонденсация 3,5-дикарбофеноксиридицина с ГМДА при 25°
(Время процесса 20 час., концентрация 0,5 моль/л в присутствии добавок)

Активатор	Количество добавки, мол. %	Растворитель	Полимер	
			выход, %	η , дл/г (1 г на 100 мл)
Уксусная кислота	1,5	N-МП	83,0	0,39
Пропионовая кислота	30	N-МП	91,9	0,37
2,2-Диметилтетрагидропирано-4-фосфовая кислота	5	N-МП	86,0	0,25
Уксусная кислота	30	ДМАА	80,0	0,21
Аминоуксусная кислота	30	ДМАА	99,5	0,40
ϵ -Капролактам	30	ДМАА	90,5	0,43
To же	15	ДМАА	90,5	0,42
»	30	ДМАА	86,5	0,37 *
»	30	N-МП	93,1	0,42
Без активатора	—	N-МП	95,1	0,38
To же	—	ДМАА	83,0	0,35

* Продолжительность реакции 5,5 часа.

Результаты исследований поликонденсации гексаметилендиамина с 3,5-дикарбофеноксиридицином представлены в табл. 2. Показано, что высокая концентрация исходных компонентов способствует образованию относительно высокомолекулярного полиамида (закономерность прослежена до концентрации исходного вещества 1 моль/л).

Наиболее эффективными растворителями являются N-МП и ДМАА. Поликонденсация в этих растворителях протекает довольно быстро, реакция практически завершается при комнатной температуре в течение 5–6 час.

При замене алифатического диамина на жирноарomaticкий (*m*-ксилилендиамин) был получен полиамид с количественным выходом и вязкостью 0,19 дл/г (табл. 3). В отличие от поликонденсации ГМДА с 3,5-дикарбофеноксиридицином взаимодействие последнего с *m*-ксилилендиамином протекает в гомогенных условиях.

В табл. 4 приведены результаты исследований поликонденсации 3,5-дикарбофеноксиридицина с ГМДА в присутствии различных бифункциональных катализаторов, из которых видно, что органические кислоты, ускоряющие реакции пептидообразования [10], скорее ингибируют реакцию, обусловливая низкую вязкость полимера. Добавки аминоуксусной кислоты и ϵ -капролактама незначительно увеличивают выход и вязкость полиамида.

Таким образом, проведена активированная поликонденсация сложных эфиров дикарбоновых кислот пиридинового ряда с диаминами и показано, что наибольшей реакционной способностью в изученном ряду диэфиров обладает 3,5-дикарбофеноксиридицин, образующий полиамиды с количественным выходом и приведенной вязкостью 0,4 дл/г.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
3 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Брюс, С. Бенкович, Механизмы биорганических реакций, «Мир», 1977.
2. N. Ogata, Polymer Preprints, 17, 151, 1976;
3. Н. Огата, Сумитано Караку, 1974, № 1, 1.
4. Н. Огата, Кобунси, 24, 796, 1975.
5. N. Ogata, K. Sanui, K. Okouchi, Polymer J., 1973, № 5, 186.
6. H. Vogel, C. S. Marvell, J. Polymer Sci., 5, 511, 1961.
7. J. K. Stille, Мономеры для поликонденсации, «Мир», 1976, стр. 394.
8. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, 1954.
9. N. Ogata, K. Shimamura, Polymer J., 7, 72, 1975.
10. Л. М. Литвиненко, Механизмы гетеролитических реакций, «Наука», 1976.

УДК 541.64:539.3

ВЫНУЖДЕННО-ЭЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И РЕЛАКСАЦИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Лодыгина Г. С., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А.

Исследования релаксации вынужденно-эластической деформации полимерных стекол [1–3] показали, что некоторая часть такой деформации релаксирует ниже температуры стеклования, а остальная проявляется в области стеклования. Эта особенность поведения аморфных полимеров была объяснена наличием в них различных уровней структурной неоднородности.

Известно также, что для объяснения влияния некоторых пластифицирующих добавок на механические свойства были привлечены представления о возможной неоднородности распределения пластификатора в объеме полимера, связанной с наличием надмолекулярных образований [4–9].

Мы полагали, что исследование релаксации вынужденно-эластической деформации аморфных полимеров, пластифицированных низкомолекулярными веществами, способными различным образом распределяться в объеме полимера, даст возможность показать влияние характера распределения пластификатора на механизм вынужденно-эластического деформирования.

Объектами для изучения служили пластифицированные полиметилметакрилатные стекла, полученные блочной полимеризацией, и поливинилхлоридные образцы, полученные вальце-прессовым методом. В качестве пластифицирующих добавок были выбраны для ПММА – дибутилфталат (ДБФ), для ПВХ – диоктилфталат (ДОФ) и глицерин. Образцы диаметром 8 и 10 мм и высотой 16 и 20 мм для пластифицированных ПВХ и ПММА соответственно готовили механической обработкой. Деформирование и восстановление проводили в условиях, описанных в [3]. По результатам измерений строили полиграфмы восстановления.

Не приводя полиграфмы восстановления пластифицированного ПММА, отметим только, что их ход подобен релаксационным кривым для непластифицированного ПММА [3]. При малых деформациях релаксация заканчивается ниже температуры стеклования, а температура полного восстановления зависит от степени сжатия. При деформациях выше предела вынужденной эластичности на полиграфмах восстановления четко разделяются два участка релаксации.

Если из полиграфм восстановления пластифицированного полимера выделить составляющие вынужденно-эластической деформации ε_1 и ε_2 и сравнить их с кривыми одноосного сжатия (рис. 1), то можно заметить, что для пластифицированных систем при сжатии до предела вынужденной эластичности релаксация протекает в температурном интервале