

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ ДИЭФИРОВ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Жубанов В. А., Любченко Н. П.

Изучена возможность и некоторые закономерности синтеза высокомолекулярных полиамидов в мягких условиях аминоллизом *бис*-нитрофениловых эфиров пиридиндикарбонновых кислот. Получены полиамиды с приведенной вязкостью 0,634–0,095 м³/кг. Активация сложнэфирных группировок в этих диэфирах достигается введением в фенольный остаток электроноакцепторной группы NO₂. Проведено сравнительное исследование влияния строения ряда гетероциклических диэфиров на выход и вязкостные характеристики образующихся полиамидов. Установлена корреляция между электрофильностью карбонильной группы сложного эфира и рK_a спиртов, выделяющихся при аминоллизе; как и в случае ароматических диэфиров [1, 2], с увеличением кислотности спиртов растет активность диэфира. Исследованы термомеханические свойства синтезированных полиамидов и показано, что они плавятся в узком интервале температур.

Дихлорангидриды 2,6- и 3,5-пиридиндикарбонновых кислот получали по методам работ [3, 4] с использованием в качестве хлорирующего агента тионилхлорида и PCl₅. После перекристаллизации из сухого гексана они имели т. пл. 62–63 и 68–69° соответственно. Выход 2,6-дихлорангидрида составил 60%, 3,5-дихлорангидрида – 70%. *o*-Нитрофенол получали по методике работы [5].

Таблица I

Некоторые свойства гетероциклических диэфиров

Диэфир	Т° пл	Выход, %	Растворитель для перекристаллизации	Элементный анализ, %					
				найдено			вычислено		
				С	Н	N	С	Н	N
3,5-Дикарбофеноксинитробензол	160 – 162	52	Толуол	66,10	4,29	–	66,11	3,86	–
2,5-Дикарбометокси-пиридин	162 – 163	42	Этанол	54,95	4,48	7,10	54,80	4,57	7,12
2,6-Дикарбометокси-пиридин	119 – 120	67	»	53,58	4,18	7,14	54,80	4,57	7,12
3,5-Дикарбофеноксипиридин	126 – 128	50	Толуол	71,74	4,68	4,04	71,47	4,07	3,73
			Этанол	71,68	4,22	4,40	–	–	–
3,5-Дикарбо- <i>o</i> -нитрофеноксипиридин	139 – 140	51,7	Толуол	54,45	3,08	10,22	54,40	2,93	10,26
			Этанол	54,08	2,86	9,99	–	–	–
2,6-Дикарбо- <i>o</i> -нитрофеноксипиридин	179 – 180	34	»	56,67	3,23	10,61	54,40	2,93	10,26

Диметилловые эфиры 2,5- и 2,6-пиридиндикарбонновых кислот получали взаимодействием соответствующих кислот с метиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора [6]. Фениловые эфиры 3,5- и 2,6-пиридиндикарбонновых кислот, а также нитроизофталевой кислоты получали сплавлением хлорангидридов соответствующих кислот с фенолом или *o*-нитрофенолом [4].

Характеристика синтезированных диэфиров представлена в табл. 1.

Гексаметилендиамин (ГМДА) очищали перегонкой в токе аргона при 198°; т. пл. 42°; *m*-ксилилендиамин – в вакууме при 125°/675 Па; гексан – перегонкой над Na, т. кип. 66°; пиридин и триэтиламин – перегонкой; т. кип. 115 и 87° соответственно. Гексаметилфосфортриамид сушили CaO и перегоняли при 66°/67 Па.

Используемые растворители (N,N'-диметилацетамид (ДМАА), N-метил-2-пирролидон (N-МП), ДМСО) сушили гидридом кальция и перегоняли. Их константы соответствовали справочным данным. Хлористый метилен сушили CaCl₂ и перегоняли, т. кип. 37°. Диоксан сушили KOH и перегоняли, т. кип. 98°.

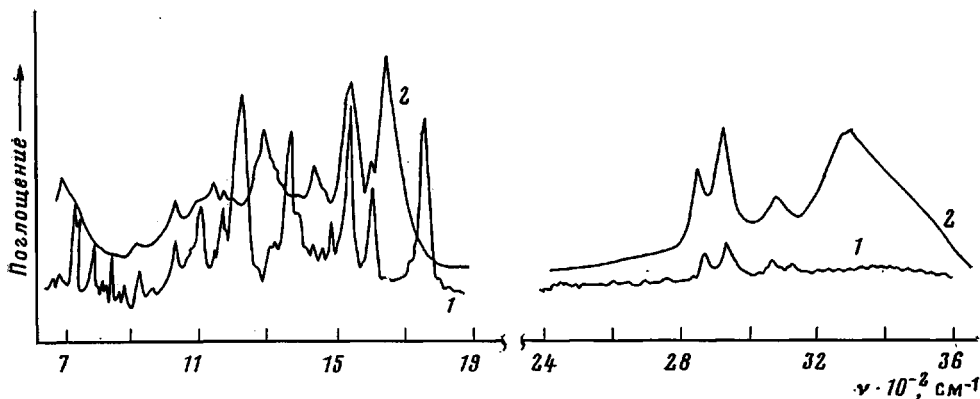
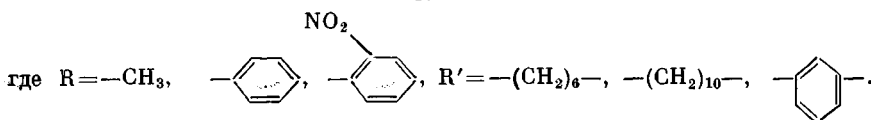
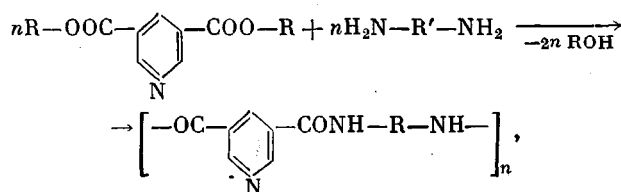


Рис. 1. ИК-спектры 3,5-дикарбо-*o*-нитрофенокси-пиридина (1) и полиамида на его основе (2)

Синтез полиамидов осуществляли взаимодействием эквимольных количеств диэфира и диамина при комнатной температуре в различных органических растворителях по схеме



В условиях поликонденсации исходные вещества и выделяющиеся в ходе реакции низкомолекулярные соединения оставались в растворе; полиамиды через 0,5 ч от начала реакции высаживались из раствора. После тщательной промывки полимеров от непрореагировавших продуктов ацетоном и сушки выход полимера в большинстве примеров был количественным. Образование полиамида подтверждается данными ИК-спектроскопии. На спектре полиамида (рис. 1) имеются полосы поглощения в области 1645 и 1550 см^{-1} , характерные для валентных колебаний C=O и деформационных колебаний NH-амидной группы, а также полоса в области 3300 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям NH-амида, и отсутствуют полосы, характерные для сложноэфирных групп.

Для нахождения оптимальных условий синтеза полиамидов предпринято изучение влияния некоторых факторов — природы растворителя, температуры и продолжительности реакции, концентрации и соотношения исходных мономеров на выход и приведенную вязкость полиамидов.

Известно, что ионные реакции являются чувствительными к диэлектрической постоянной среды [1]. При исследовании природы растворителя на величину приведенной вязкости найдено, что менее полярные растворители, такие как хлористый метилен, пиридин, диоксан, являются наряду с полярными удобными растворителями для поликонденсации изучаемых мономеров (табл. 2). Полиамид с наибольшей вязкостью образуется при проведении реакции в ДМАА. Поликонденсация во всех исследуемых растворителях протекает довольно быстро; реакционная система достигает равновесного состояния в течение 3–5 ч (рис. 2).

При исследовании влияния соотношения исходных мономеров на приведенную вязкость полиамидов установлено, что для достижения высокой молекулярной массы необходимо строгое соблюдение эквимольности исходных соединений в растворе.

Таблица 2

Поликонденсация сложных диэфиров пиридиндикарбоновых кислот с ГМДА при 25° в различных растворителях

Диэфир	Растворитель	ϵ растворителя	Условия реакции		Полимер	
			c , моль/л	время, ч	выход, %	$\eta_{\text{пр}} \cdot 10^{-1}$, м ² /кг (1%-ный р-р)
3,5-Дикарбофеноксипиридин	N-МП		0,5	20	95	0,28
	DMCO	45,0	0,5	20	99	0,28
	ДМАА	37,8	0,5	20	83	0,35
	CH ₂ Cl ₂	8,9	1,0	3,0	90	0,20
	Диоксан	2,21	0,5	20	89	0,30
3,5-Дикарбо- <i>o</i> -нитрофеноксипиридин	N-МП		0,5	3	95	0,53
	DMCO	45	0,5	3	84	0,73
	ДМАА	37,8	0,5	3	97	0,93
	ГМФТА *	—	0,5	3	81	0,62

* Гексаметилфосфотриамид.

Таблица 3

Поликонденсация сложных эфиров R''OOC-R-COOR'' с различными диаминами в ДМАА при 25°

Диэфир	Диамин	Условия реакции		pK_a уходящего R''OH	Полимер			
		c , моль/л	время, ч		выход, %	$[\eta] \cdot 10^{-1}$, м ² /кг	T° размягч	T°c
3,5-Дикарбофеноксипиридин	ГМДА	1,0	3,5	9,95	55	0,085		
2,5-Дикарбометоксипиридин	»	0,5	72	15,5	44	0,08	178	180
2,6-Дикарбометоксипиридин	»	0,5	48	15,5	80	0,15	195	200
2,6-Дикарбо- <i>o</i> -нитрофеноксипиридин	»	1,0	4	7,23	81	0,58	185	200
	ДМДА	1,0	4	7,23	98	0,93		120
	<i>m</i> -КДА	1,0	4	7,23	66	0,28		
3,5-Дикарбофеноксипиридин	ГМДА	1,0	4	9,95	97,5	0,32	230	
	»	0,5	20	9,95	83	0,35	230	198
	ДМДА	0,5	20	9,95	46	0,20	186	188
3,5-Дикарбо- <i>o</i> -нитрофеноксипиридин	<i>m</i> -КДА	0,5	20	9,95	99	0,19	200	202
	ГМДА	1,0	4,0	7,23	94	0,68	230	214
	ДМДА	1,0	4,0	7,23	96	0,58		204
	<i>m</i> -КДА	1,0	4,0	7,23	86	0,34		

Примечание. ДМДА — дексаметилендиамин; *m*-КДА — *m*-ксилилендиамин.

Результаты исследования поликонденсации гексаметилендиамина с эфирами изомерных пиридиндикарбоновых кислот показали, что зависимость приведенной вязкости полимера от концентрации описывается кривой с максимумом (рис. 3). В случае 2,6-дикарбо-*o*-нитрофеноксипиридина, например, максимум приходится на концентрацию исходных компонентов 1 моль/л, для 3,5-дикарбо-*o*-нитрофеноксипиридина — 0,5 моль/л. Дальнейшее повышение концентрации приводит к понижению молекулярной массы из-за повышения вязкости среды, а также выпадения в осадок образующегося полиамида [7]. Сравнительно невысокие вязкости полиамидов в случае проведения поликонденсации при низких концентрациях связаны с низкими скоростями полиамидирования в разбавленных растворах [7].

На рис. 2 приведена зависимость приведенной вязкости полиамида от

температуры, из которой видно, что повышение температуры реакции от 10 до 25° приводит к увеличению приведенной вязкости от 0,06 до 0,093 м³/кг. Дальнейшее повышение температуры до 80° не приводит к существенному изменению вязкости.

В табл. 3 дана сравнительная характеристика полиамидов, полученных при взаимодействии сложных гетероциклических диэфиров и диаминов различного строения. Видно, что имеется корреляция между реакционной способностью диэфира и природой уходящей группы OR: как и в случае ароматических диэфиров [1, 2], с увеличением кислотности спиртов растет активность диэфира.

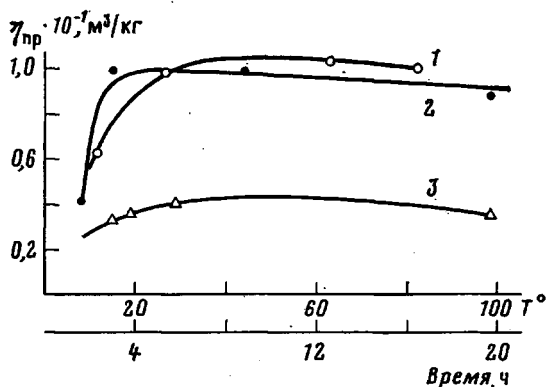


Рис. 2. Влияние температуры (1) и продолжительности реакции (2, 3) на приведенную вязкость 1%-ного раствора полиамида на основе ГМДА и 3,5-дикарбо-*o*-нитро-феноксипиридина (1, 2) и 3,5-дикарбо-феноксипиридина (3)

Полиамиды с наибольшими выходом и вязкостью были получены при взаимодействии диаминов с диэфирами, содержащими электроноакцепторную группу NO₂ в фенольном остатке. Это может быть связано с большей электрофильностью карбонильного углеродного атома этих эфиров по сравнению с аналогичным центром в диметилловых эфирах. Реакционная способность диметилловых эфиров (2,6-дикарбометокси- и 2,5-дикарбометоксипиридинов) довольно низка, хотя даже при комнатной температуре реакция практически заканчивается в течение 2 сут. Наличие электроноакцепторной группы NO₂ в кислотном остатке оказывает незначительное

Таблица 4

Поликонденсация сложных эфиров кислот с ГМДА

Диэфир	Активатор	Количество активатора, мол. %	Время, ч	Растворитель	Полимер	
					выход, %	$\eta_{пр} \cdot 10^{-1}$, м ³ /кг
2,5-Дикарбометоксипиридин	Пиридин	200	120	N-МП	57,8	0,10
	Без добавки	—	72	N-МП	44,5	0,08
Дикарбофенокси-3-нитробензол	Триэтиламин	200	4	ДМАА	60	0,168
	Без добавки	—	4	То же	55	0,085
3,5-Дикарбофеноксипиридин	То же	200	4	»	90	0,336
	»	—	4	»	90,5	0,32
3,5-Дикарбо- <i>o</i> -нитрофеноксипиридин	»	200	4	»	99	0,30
	»	—	4	»	99	0,71

активирующее действие, вязкость полиамидов на основе дифенилового эфира 5-нитроизофталевой кислоты не превышает 0,01 м³/кг (полиамид на основе дифенилизофталата имеет вязкость 0,004 м³/кг).

Известно, что аминолиз активных диэфиров ускоряется при использовании бифункциональных катализаторов и третичных аминов [8, 9]. Поэтому исследовано поведение сложных диэфиров пиридиндикарбоновых

кислот в присутствии катализаторов реакции — третичных аминов, взятых в эквимольных количествах. Полученные результаты показывают (табл. 4), что триэтиламин не оказывает каталитического влияния при аминолизе диэфиров, содержащих гетероциклические ядра с атомами N. При использовании, например, 3,5-дикарбо-*o*-нитрофеноксипиридина в присутствии триэтиламина образуются сравнительно низкомолекулярные полиамиды. По-видимому, в присутствии триэтиламина эфирная группа расходуется на образование не только полиамида, но и побочных продуктов реакции, например кетеновых соединений [1], что приводит к нарушению эквимольности исходных соединений и понижению вязкостных характеристик полиамида.

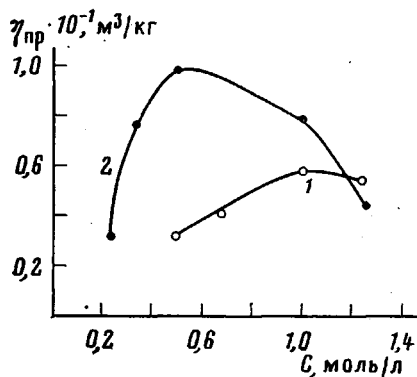


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации исходных компонентов в растворе на приведенную вязкость 1%-ных растворов полиамидов на основе ГМДА и 3,5-дикарбо-*o*-нитро-феноксипиридина (1) и 2,6-дикарбо-*o*-нитро-феноксипиридина (2)

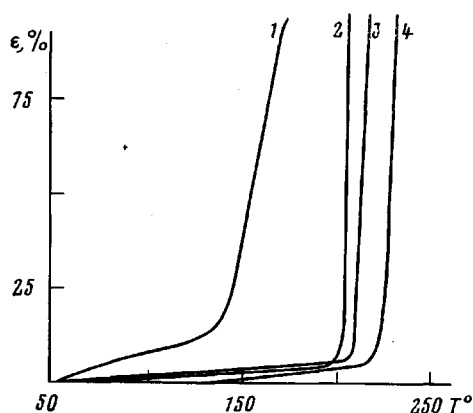


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые полиамидов на основе: 1 — 2,6-дикарбо-*o*-нитро-феноксипиридина и ГМДА; 2 — 3,5-дикарбо-феноксипиридина и ГМДА; 3 — 3,5-дикарбо-*o*-нитро-феноксипиридина и ДМДА; 4 — 3,5-дикарбо-*o*-нитрофеноксипиридина и ГМДА

Исследование термомеханических свойств синтезированных полиамидов показало, что температуры размягчения полиамидов в значительной мере определяются химической структурой, а также их молекулярной массой (рис. 4). Полиамиды на основе эфиров 2,6-пиридиндикарбоновых кислот имеют более низкие температуры размягчения: размягчение их происходит в интервале температур от 120 до 150°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Charles G., Overberger U., Sebenda J. J. *Polymer Sci.*, 1969, v. 7, № 7, p. 2875.
2. Ueda M., Sato A., Imai Y. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1979, v. 17, № 3, p. 783.
3. Стилл Дж. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976.
4. Vogel H., Marvel C. S. *J. Polymer Sci.*, 1961, v. 50, № 154, p. 511.
5. Препаративная органическая химия. М.: Химия, 1964.
6. Жубанов Б. А., Любченко Н. П. *Высокомолек. соед. Б*, 1979, т. 21, № 4, с. 287.
7. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
8. Литвиненко Л. М. Механизмы гетероциклических реакций. М.: Наука, 1976.
9. Кацарова Р. Д., Кунчулия Д. П., Авалешвили Л. М., Андроникашвили Г. Г., Залашвили М. М. *Высокомолек. соед. А*, 1979, т. 21, № 12, с. 2696.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
2.III.1981

**SYNTHESIS OF POLYAMIDES ON THE BASIS OF ACTIVATED
DIESTERS OF PYRIDINECARBOXYLIC ACIDS**

Zhubanov B. A., Lyubchenko N. P.

S u m m a r y

The possibility and some regularities of the synthesis of high-molecular polyamides in mild conditions by aminolysis of *bis*-nitrophenyl esters of pyridinecarboxylic acids have been studied. Polyamides with intrinsic viscosity being equal to 0.034-0.095 m³/kg were prepared. The activation of ester groups in these diesters was realized by introducing of electron-acceptor NO₂ group into phenol residue. The effect of the structure of some heterocyclic diesters on the yield and viscosity characteristics of polyamide products was comparatively studied. The correlation between electrophility of carbonyl group of an ester and pK_a of alcohols being formed in the course of aminolysis was found (an increase of activity of diesters with increasing of acidity of alcohols). The thermomechanical properties of synthesized polyamides were studied, and their melting in the narrow temperature range was shown.
