

УДК 541.64:542.954:547.553

**СТРОЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОДУКТОВ
НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНЫХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ
С ИЗО- И ТЕРЕФТАЛОИЛХЛОРИДАМИ**

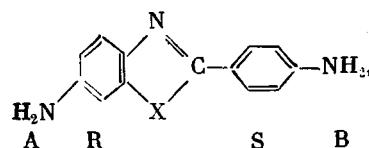
*Гельмонт М. М., Акулин Ю. И., Еремеева Г. И.,
Никулин Д. А., Стрелец Б. Х., Эфрос Л. С.*

Исследована относительная реакционная способность аминогруппы ряда несимметричных гетероциклических диаминов в реакции ацилирования. Определена степень взаимозависимости функциональных групп дихлорангидридов тере- и изофталевых кислот в условиях, близких к условиям проведения поликонденсации. На основании полученных данных теоретически исследован характер распределения звеньев в шести поликонденсационных полимерах и его зависимость от способа дозировки мономеров.

При полимеризации или поликонденсации несимметричных мономеров образуются полимеры, содержащие звенья симметричного и несимметричного строения. Соотношение этих звеньев определяет регулярность строения полимера, которая в свою очередь отражается на его физико-химических свойствах. В связи с этим изучение микроструктуры подобных полимеров представляет значительный интерес.

Большая часть таких работ посвящена изучению продуктов полимеризации несимметричных мономеров [1], продукты поликонденсации изучены в меньшей степени. Теоретическое рассмотрение строения таких полимеров представлено в работах [2, 3]. В работах [4, 5] впервые исследована и количественно охарактеризована регулярность строения полиэфиров несимметричных гликолей и дикарбоновых кислот. Строение полиамидов из несимметричных дихлорангидридов и этилендиамина изучено в работе [6].

В настоящей работе рассмотрено строение шести полиамидов получаемых из несимметричных гетероциклических диаминов I–III (ARSB)¹ и дихлорангидридов тере- и изофталевых кислот (CYC). Некоторые из этих полимеров применяют в промышленности для получения высокопрочных волокон [7, 8].



где $X = NH$ (I), S (II), O (III).

В результате поликонденсации указанных мономеров образуются полимерные цепи, которые содержат как гомотриады ($RS - Y - SR$ и $SR - Y - RS$), отвечающие соединениям «голова к голове» и «хвост к хвосту», так и гетеротриады ($RS - Y - RS$), соответствующие соединениям типа «голова к хвосту».

Для простейшего описания характера распределения звеньев в полимерной цепи можно использовать доли триад этих трех типов: P_{RR} , P_{SS} и P_{RS} . Для количественной характеристики микрогетерогенности образующихся полимеров мы, как и авторы работ [4, 9], использовали коэффициент микрогетерогенности K_m , связанный с долей-

¹ Использованы обозначения работы [2].

ми различных триад следующим соотношением:

$$K_m = \frac{P_{RS}}{P_{RS} + 2P_{RR}} + \frac{P_{RS}}{P_{RS} + 2P_{SS}} \quad (1)$$

Если в полимере имеются триады только типа «голова к голове» и «хвост к хвосту», это регулярный полимер с периодом регулярности $\sim RSY SRY \sim$ или $\sim SRY SRY \sim$ и K_m в этом случае равен нулю. Если полимерные цепи построены только из гетеротриад «голова к хвосту», полимер является также регулярным, но с периодом регулярности $\sim RSY \sim$ или $\sim SRY \sim$ и $K_m=2$. Между этими двумя крайними значениями, отвечающими полностью упорядоченному распределению звеньев в цепях, лежит область всех возможных значений K_m , причем наименее упорядоченному статистическому распределению звеньев отвечает $K_m=1$. При $K_m > 1$ в полимере преобладают звенья «голова к хвосту», а при $K_m < 1$ — звенья типа «голова к голове» или «хвост к хвосту».

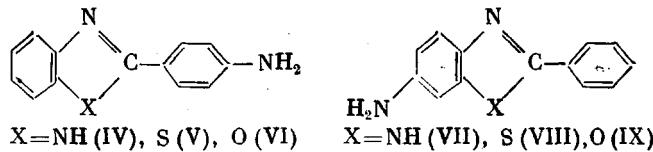
Основными факторами, влияющими на характер распределения звеньев в цепи полимера, являются сравнительная реакционная способность функциональных групп в мономерах, ее изменение в ходе реакции и, наконец, способ загрузки мономеров. Влияние всех этих факторов изучено в настоящей работе.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции ацилирования аминов в диметилацетамиде при 20°

Амин	Кинетические параметры			
	для бензоилхлорида		для <i>n</i> -карбметоксибензоилхлорида	
	метод измерения абсолютных скоростей		метод конкурирующих реакций	
	<i>k</i> , л/моль·с	<i>r</i>	<i>r</i>	<i>r</i>
IV	70	5,9	5,3	3,8
VII	410	—	5,2	—
I	—	—	6,4	4,5
V	4,5	6,7	6,1	—
VIII	30	—	11,4	8,1
II	—	—	10,8	—
VI	2,3	—	10,7	—
IX	25	—	—	—
III	—	—	—	—

Сравнительная реакционная способность аминогрупп. Для определения отношения констант ацилирования двух аминогрупп $r=k_A/k_B$ использовали реакцию бензоилирования аминов бензоилхлоридом и *n*-карбметоксибензоилхлоридом в условиях, близких к условиям проведения поликонденсации. Величину r определяли из найденных абсолютных констант скоростей второго порядка ацилирования модельных соединений IV–IX



Кроме того, величину r определяли методом конкурирующих реакций как на моделях IV–IX, так и на диаминах I–III; анализ реакционной смеси проводили по спектрам ПМР. Полученные данные приведены в табл. 1.

Как показывают полученные результаты, скорость ацилирования при переходе от бензимидазольных производных к соответствующим бензтиазольным и бензоксазольным заметно понижается. Это, очевидно, связано с уменьшением основности аминогрупп вследствие увеличения электроноакцепторных свойств гетероциклической части молекул при замене NH на O и S. Отношение реакционной способности аминогрупп при переходе к диамину бензоксазольного ряда несколько увеличивается, что по-видимому, связано с увеличением селективности ацилирования при уменьшении скорости реакции. Хорошее совпадение значений r , полученных при использовании модельных соединений и диаминов, свидетельствует о том,

что электронное влияние аминогрупп слабо передается по цепи сопряжения. Это можно объяснить некомпланарностью π -электронных систем фенильного кольца и гетероциклических фрагментов.

Таким образом, изучаемые диамины можно отнести к классу мономеров с независимыми функциональными группами, не изменяющими свою реакционную способность в ходе поликонденсации. Это позволило нам в дальнейших исследованиях использовать для определения величины r простой метод конкурирующих реакций на модельных соединениях.

На примере модельных соединений IV и VII исследовали возможность изменения относительной реакционной способности аминогрупп r при варьировании концентрации исходных реагентов, природы растворителя и хлорангидрида, температуры (табл. 2).

Таблица 2
Влияние условий реакции и природы хлорангидрида на сравнительную реакционную способность аминогрупп соединений IV и VII

Хлорангидрид	Растворитель	r (20°)
<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1C(=O)Cl</chem>	DMAA	2,5 (10°)
	DMAA	2,3
	DMAA	2,2 (30°)
	N-Метилцирролидон	2,3
	Гексаметилфосфортриамид	2,2
	DMAA + 3% LiCl	2,4
	Гексаметилфосфортриамид + 3% LiCl	2,1
<chem>CC(=O)c1ccccc1C(=O)Cl</chem>	Ацетонитрил	2,5
	DMAA	3,8
<chem>c1ccccc1C(=O)Cl</chem>	DMAA	5,3

Совпадение результатов, полученных методом измерения абсолютных скоростей с использованием концентраций веществ 10^{-2} – 10^{-6} г-моль/л и методом конкурирующих реакций (концентрация 10^{-4} – 10^{-2} г-моль/л), показало полное отсутствие влияния концентрации на величину r . Несущественным оказалось и влияние природы растворителя (табл. 2). Это совпадает с результатами исследований, проведенных на мостиковых диаминах в достаточно широком диапазоне растворителей [10]. Незначительное уменьшение величины r наблюдали при увеличении температуры в пределах, допустимых при проведении низкотемпературной поликонденсации. Большее влияние на величину r оказывает природа хлорангидрида. Увеличение электрофильности хлорангидридных групп уменьшает значение r . Это обусловлено уменьшением селективности ацилирования при возрастании скорости реакции в случае использования более электроноакцепторных хлорангидридов.

Таким образом, изменение концентрации исходных реагентов, температуры и природы растворителя практически не влияет на относительную реакционную способность аминогрупп в исследуемых диаминах.

Реакционная способность дихлорангидридов. В отличие от диаминов исследуемые дихлорангидриды дикарбоновых кислот относятся к мономерам с зависимыми функциональными группами. Для характеристики взаимозависимости функциональных групп использовали величину χ , показывающую во сколько раз изменяется реакционная способность второй хлорангидридной группы после вступления в реакцию первой. В литературе имеются данные по определению χ для некоторых модельных соединений [11]. Мы находили величину χ по соотношению моно- и дизамещенных продуктов реакции дихлорангидридов кислот с соответствующими модельными соединениями в DMAA с 3% LiCl. Значения χ находили при решении транспондентного уравнения для последовательно-параллельных реакций [12]. Как показывают результаты, представленные в табл. 3, для терефталоилхлорида наблюдается уменьшение реакционной способ-

ности второй хлорангидридной группы после вступления в реакцию первой. Это связано с уменьшением электроноакцепторных свойств хлорангидридной группы после ее превращения в амидную. В изофталоилхлориде, где отсутствует сопряжение между заместителями, реакционная способность второй хлорангидридной группы незначительно возрастает. Этот результат можно было бы отнести к неточности эксперимента или расчета, однако он совпадает с данными, полученными в работах [11, 13] иными методами.

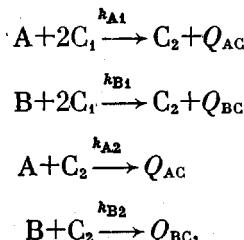
Расчет коэффициентов гетерогенности. Используя результаты кинетических измерений, мы рассчитали коэффициенты гетерогенности K_m для двух способов синтеза: одновременной стехиометрической загрузки дихлорангидрида и постепенного его добавления к раствору диамина.

Таблица 3

Коэффициент взаимозависимости хлорангидридных групп
(Растворитель – ДМАА, 20°)

Дихлорангидрид	Амин	κ	Дихлорангидрид	Амин	κ
<chem>O=C(Cl)c1ccccc1C(=O)Cl</chem>	IV V VI	2,50 2,45 2,50	<chem>O=C(Cl)c1ccccc1C(=O)Cl</chem>	IV V VI	0,80 0,75 0,75

Одновременная загрузка. Как было показано выше, используемые диамины относятся к мономерам с независимыми функциональными группами, а дихлорангидриды кислот – к мономерам с зависимыми группами. Такой процесс можно охарактеризовать следующей схемой реакций между функциональными группами:



где А, В, С₁ – амино- и хлорангидридные группы в исходных мономерах; С₂ – концевые хлорангидридные группы в олигомерах; Q_{AC} и Q_{BC} – амидные связи.

Безразмерные кинетические уравнения для концентраций концевых групп различного типа имеют вид

$$\frac{d[A]}{d\tau} = -[A](\kappa[C_1] + [C_2]) \quad (2)$$

$$\frac{d[B]}{d\tau} = -r[B](\kappa[C_1] + [C_2]) \quad (3)$$

$$\frac{d[C_1]}{d\tau} = -2[C_1]([A] + r[B])\kappa \quad (4)$$

$$\frac{d[C_2]}{d\tau} = ([C_1]\kappa - [C_2])([A] + r[B]) \quad (5)$$

$$\frac{d[RC_2]}{d\tau} = \kappa r[B][C_1] - [RC_2]([A] + r[B]) \quad (6)$$

$$[SC_2] = [C_2] - [RC_2], \quad (7)$$

где квадратные скобки обозначают безразмерность соответствующей концевой группы; $r = k_A/k_B$; $\kappa = \frac{k_{A1}}{k_{A2}} = \frac{k_{B1}}{k_{B2}}$; $\tau = k_{A2}[A]_0 t$ – безразмерное время

процесса; $[RC_2]$ и $[SC_2]$ — концевые хлорангидридные группы в олигомерах с предконцевой амидной связью Q_{AC} и Q_{BC} соответственно.

В качестве масштаба изменения концентраций выбрана концентрация концевых групп А в начальный момент времени, в качестве масштаба констант скоростей k_{A2} . Учитывая слабое влияние природы хлорангидрида на относительную реакционную способность аминогрупп, во всех расчетах мы использовали r , найденные при взаимодействии соответствующих модельных соединений с *n*-карбометоксибензоилхлоридом. Из всех изученных хлорангидридов он ближе всех подходит по реакционной способности к дихлорангидридам изо- и терефталевой кислот. Решение системы (2)–(7) с начальными условиями $[A]=1$, $[B]=1$, $[C_2]=0$, $[RC_2]=0$, $[C_1]=2$ и определение концентраций триад различного типа $[T_{RR}]$, $[T_{ss}]$, $[T_{Rs}]$ позволяет найти коэффициенты микрогетерогенности

$$[T_{RR}] = \int_0^t [RC_2][B]r d\tau$$

$$[T_{ss}] = \int_0^t [SC_2][A]d\tau \quad (8)$$

$$[T_{Rs}] = \int_0^t ([RC_2][A] + r[SC_2][B])d\tau$$

Как показывают данные табл. 4, при одновременной загрузке мономеров в случае использования терефталоилхлорида, для которого $\kappa > 1$, образуются полимеры с K_m от 1,11 до 1,21, т. е. в этом случае присоединение по типу «голова к хвосту» и «хвост к голове» встречается чаще, чем этого требует статистическое распределение. В случае проведения поликонденсации с изофтталоилхлоридом ($\kappa < 1$) немного чаще встречается присоединение по типу «голова к голове» и «хвост к хвосту» ($K_m < 1$). Причем для $\kappa > 1$ и для $\kappa < 1$ степень регулярности возрастает с увеличением относительной реакционной способности аминогрупп.

Постепенная загрузка. В случае постепенной дозировки хлорангидридов, когда скорость их введения в реакционную зону оказывается малой по сравнению со скоростью вступления в реакцию с диаминами, K_m вычисляется по формуле [2]

$$K_m = 2 \int_0^1 \frac{rx^{r-1} dx}{1+rx^{r-1}} \quad (9)$$

Отсутствие в вышеприведенном соотношении параметра κ свидетельствует о том, что при таком способе проведения процесса свойства симметричного мономера не важны. Как показывают результаты расчетов, представленные в табл. 4, значения $K_m < 1$ (0,5–0,72), т. е. образуются полимеры с некоторым преобладанием соединений «голова к голове» и «хвост к хвосту». Это связано с тем, что при медленном введении хлорангидрида в реакционную зону создаются условия для реализации разницы в реакционной способности групп А и В у несимметричного мономера. При этом чем больше это различие, тем ближе к нулю коэффициент гетерогенности. Следует отметить, что при чрезвычайно большой скорости реакции поликонденсации и достаточно медленном растворении хлорангидридов (особенно терефталоилхлорида) при их загрузке в твердом виде данный случай является более реальным при проведении низкотемпературной неравновесной поликонденсации.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что полимеры, получаемые из несимметричных диаминов I–III и дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот, имеют нерегулярное строение и ни условия ни спо-

соб проведения процесса не могут существенно увеличить их регулярность. Для получения полимерных материалов регулярного строения, по-видимому, следует исходить из специально полученных симметричных диаминов типа триад.

Спектры ПМР снимали на приборе «Tesla BS 487 С». Стабилизация резонансных условий — внутренняя. В качестве опорного сигнала использовали синглет ДМАА ($\delta = 1,96$ м.д.).

Исходные 2-(*n*-аминофенил)-6-аминопроизводные бензимидазола (I), бентиазола (II) и бензоксазола (III) получены по методике работы [14]. 2-(*n*-Аминофенил) производные бензимидазола (IV), бензоксазола (VI) и бентиазола (V) — по методике работы [15]. 2-Фенил-6-аминобензимидазол (VII) и 2-фенил-6-аминобензоксазол (VIII) синтезированы по методике работы [16], 2-фенил-6-аминобензоксазол (IX) — по методике работы [17]. *n*-Карбметоксибензоилхлорид получен по методике работы [18]. Хлорангидриды кислот очищены перекристаллизацией из *n*-гептана.

Таблица 4

Доля триад различных типов и величина K_M при различных способах введения мономеров в зону реакции

Диамин	Хлорангидрид	P_{RR}	P_{RS}	P_{SS}	K_M	K_M
		одновременная загрузка				постепенная загрузка
I		0,226	0,554	0,219	1,109	0,720
II		0,221	0,565	0,214	1,130	0,669
III		0,200	0,605	0,195	1,210	0,500
I		0,264	0,484	0,252	0,969	0,720
II		0,268	0,476	0,256	0,952	0,669
III		0,273	0,466	0,261	0,933	0,500

Реакционная способность диаминов. Метод измерения абсолютных скоростей. К 5 мл раствора модельных соединений IV–IX в ДМАА (концентрация 10^{-6} – 10^{-2} г-моль/л), помещенному в термостатируемую кювету спектрофотометра СФ-16, при перемешивании впрыскивают 0,05 мл раствора бензоилхлорида в CCl_4 (концентрация 10^{-6} – 10^{-2} г-моль/л). Все измерения проводят при 50–100-кратном избытке одного из реагентов. Изменение оптической плотности во времени, измеренное на длине волны соответствующей максимуму поглощения продуктов ацилирования, после усиления регистрировали на ленте самописца КСП-4. Полученные константы скорости псевдопервого порядка пересчитывали в константы второго порядка. Ошибка в определении констант обычно не превышала 5–10%.

Метод конкурентных реакций. В термостатируемый сосуд помещали 2–3 ммоля диамина (либо смесь 4–6 ммолов модельных соединений) в 10 мл исследуемого растворителя. При перемешивании добавляли 1–3 ммоля хлорангидрида. Раствор перемешивали 10 мин и снимали его спектр ПМР, предварительно упарив растворитель при комнатной температуре до получения 5–8%-ного раствора. Сигнал протонов амидной группы, образованной аминогруппой В, находится в более слабом поле по сравнению с соответствующими сигналами другой амидной группы (A). Разница в их химических сдвигах $\Delta\delta = 0,4$ – $0,6$ м.д. По отношению интенсивностей этих сигналов находили концентрации конечных продуктов реакции. По формуле [11]

$$\frac{k_A}{k_B} = \lg \left(1 - \frac{[D_1]_\infty}{[A]_0} \right) / \lg \left(1 - \frac{[D_2]_\infty}{[B]_0} \right), \quad (10)$$

расчитывали отношение констант скоростей параллельных реакций ацилирования аминогрупп А и В ($[A]_0$ — исходная концентрация аминогруппы А; $[B]_0$ — исходная концентрация аминогруппы В; $[D_1]_\infty$ — конечная концентрация продукта ацилирования по аминогруппе А; $[D_2]_\infty$ — конечная концентрация продукта ацилирования по аминогруппе В; k_A — константа скорости ацилирования аминогруппы А; k_B — константа скорости ацилирования аминогруппы В). Ошибка в определении констант 10–15%.

Реакционная способность дихлорангидридов. В 10 мл ДМАА с 3% LiCl, помещенный в термостатируемый сосуд, быстро растворяли 2–3 ммоля модельных соедине-

ний IV–VI. В спектре ПМР реакционной смеси обнаруживаются два сигнала амидных протонов. Добавление продуктов с заведомо известной структурой показало, что как для терефталоилхлорида, так и для изофталоилхлорида амидный сигнал протонов дизамещенного хлорангидрида находится в более сильном поле, чем сигнал протонов монозамещенного продукта. Для терефталоилхлорида разница в химических сдвигах $\Delta\delta=0,2\text{--}0,4$ м.д., для изофталоилхлорида – 0,3–0,5 м.д. По интенсивностям этих сигналов рассчитали концентрации продуктов, а по формуле (11) для системы параллельно-последовательных реакций [11] – соотношение констант скоростей κ

$$[P_1]_\infty = \frac{[C]_\infty}{\frac{1}{\kappa} - 1} - \frac{[C]_\infty^{\frac{1}{\kappa}} / [C]_0^{\frac{1}{\kappa}} - 1}{\frac{1}{\kappa} - 1}, \quad (11)$$

где $[C]_0$ – начальная концентрация хлорангидридных групп дихлорангидрида; $[C]_\infty$ – конечная концентрация хлорангидридных групп дихлорангидрида; $[P_1]_\infty$ – конечная концентрация монозамещенного дихлорангидрида. Ошибка в определении констант 10–15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 15.
2. Кучанов С. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1125.
3. Кучанов С. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2140.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Кучанов С. И., Васнецов В. А., Маркова Г. Д., Тарасов А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 1992.
5. Слоним И. Я., Васнецов В. А., Булат А. Х., Урман Я. Г., Маркова Г. Д., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2792.
6. Pino P., Lorenzi G. P., Suter U. W., Cazartelli P. G., Steinmann A., Bonner F. G., Qwiroga G. A. Macromolecules, 1978, v. 11, № 3, p. 624.
7. Pat. 2530875 (Germany Offen). – Printed in Chem. Abstrs, 1976, v. 85, 34555 с.
8. Серков А. Т., Соколовский Б. М., Глазунов В. Б., Бова В. Г., Шевляков Л. П., Рудова Г. А. В кн.: II Междунар. симп. по хим. волокнам.– Калинин, 1977. 26 с. (Препринт / ВНИИСВ).
9. Yamadera R., Murano M. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 9, p. 2259.
10. Курицын Л. В., Соколов Л. Б., Савинов В. М., Иванов А. В. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 532.
11. Курицын Л. В., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2028.
12. Эмануэль Н. М., Кноппе Д. Г. Курс химической кинетики. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1974, с. 205, с. 207.
13. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, с. 25.
14. Стрелец Б. Х., Акулина О. Г., Эфрос Л. С., Акулин Ю. И. А. с. 732259 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 17, с. 88.
15. Порай-Кошиц Б. А., Гинзбург О. Ф., Эфрос Л. С. Ж. общ. химии, 1947, т. 17, № 10, с. 1768.
16. Bogert M. T., Abrahamson E. M. J. Amer. Chem. Soc., 1922, v. 44, № 4, p. 826.
17. Stephens F. F., Bower Y. D. J. Chem. Soc., 1949, № 11, p. 2971.
18. Robertson A., Robinson R. J. Chem. Soc., 1926, № 7, p. 1715.

Ленинградский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского
и проектного института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
21.VI.1982

THE STRUCTURE OF HIGH-MOLECULAR PRODUCTS OF NON-EQUILIBRIUM POLYCONDENSATION OF ASYMMETRIC HETEROCYCLIC DIAMINES WITH ISO- AND TEREPHTHALOYLCHLORIDES

Gel'mont M. M., Akulin Yu. I., Yeremeeva G. I.,
Nikulin D. A., Streletz B. Kh., Efros I. S.

Summary

Relative reactivity of aminogroups in an acylation reaction was investigated for a series of asymmetric heterocyclic diamines. The extent of mutual effect of the functional groups of dichlorides of tere- and isophthalic acids under conditions close to that for polycondensation was determined. Relying on the data obtained a theoretical study of the mode of distribution of units in six polycondensation polymers and of its dependence on the way of monomer dosing were performed.