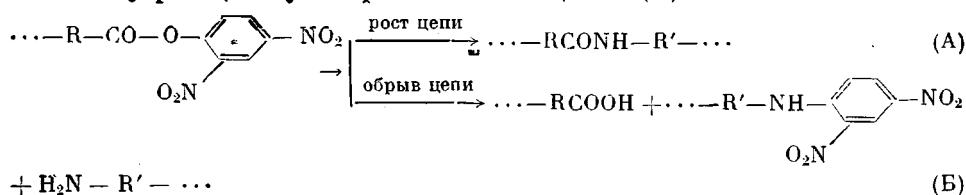


**ОБ ОДНОЙ ПОБОЧНОЙ РЕАКЦИИ
В «АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ»**

Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М.,
Картвелишвили Т. М.

Ранее нами при синтезе ПА поликонденсацией активированных диэфиров с диаминами было найдено, что 2,4-динитрофениловые эфиры дикарбоновых кислот — наиболее реакционноспособные среди использованных, вопреки ожидаемому, приводят к синтезу полимеров лишь со средними вязкостными характеристиками [1]. Это наводило на мысль о существенном вкладе побочных реакций обрыва при аминолизе динитрофениловых эфиров. Одна из возможных причин обрыва — конкурентная аминолизу **реакция нуклеофильного замещения (Б)**



Реакция (А) (аминолиз) основная и приводит к росту цепи, а реакция (Б) (арилирование аминов) — к образованию нереакционноспособных функциональных групп — карбоксильной и N-замещенной 2,4-динитроанилинной (ДНА) и соответственно к остановке роста цепи. Аналогичные реакции ранее наблюдали Зухр при аминолизе *n*-нитрофенилацетата [2], Такемото и сотр. при поликонденсации 4-ацил-2-нитрофениловых эфиров α -аминокислот [3], Кирби и Дженкс при аминолизе *n*-нитрофенилфосфата [4], а также Ульман и Надай [5] и Визгерт [6] при взаимодействии аминов с ариловыми эфирами ароматических сульфокислот.

Известно, что N-замещенные ДНА имеют характерное поглощение в области 390—400 нм [7], поэтому были исследованы спектры полимеров, синтезированных на основе фениловых эфиров. Исследуемые образцы полимеров подвергали тщательной очистке, поскольку после обычной экстракции в полимере, например в полигексаметиленизофтalamиде (ПГИА), полученном на основе бис-2,4-динитрофенилизофталаата в среде гексаметилфосфортриамида (ГМФА), остается значительная часть 2,4-динитрофенола (рис. 1, кривая 3). В спектрах очищенных полимеров (как в среде ГМФА, так и в среде гексафторизопропанола (ГФИП)¹) отсутствуют полосы, характерные для 2,4-динитрофенола — 380 и 430 нм (рис. 1, кривая 1) и 345 нм (рис. 2, кривая 8), что подтверждает полноту их очистки. В то же время спектры полимеров полностью совпадают со спектрами модельных N-алкилзамещенных ДНА в области 355—365 нм, что свидетельствует о наличии концевых ДНА-группировок в исследованных образцах полимеров. Содержание этих группировок в ПГИА, рассчитанное из спектральных данных, достигает 1,1—1,3 мол. %. Отметим, что введение триэтиламина (ТЭА) несколько снижает содержание концевых ДНА (~0,6 мол. %; рис. 2, кривая 3).

В образце, синтезированном в инертном диоксане (на рисунках не приводится), содержание концевых ДНА приблизительно на порядок ниже, чем в образце, полученном в ГМФА. Аналогично более чем на порядок ниже содержание концевых ДНА в образцах ПА, полученных

¹ УФ-спектры модельных ДНА в указанных растворителях мало отличаются друг от друга, в то время как различие в спектрах ДНФ существенное, что позволяет однозначно отнести наблюдаемые в полимерах полосы поглощения.

поликонденсацией алифатических 2,4-динитрофениловых диэфиров (сукцината и адипината) с гексаметилендиамином (ГМДА) в ГМФА, что, вероятно, связано с возрастанием скорости основной реакции аминолиза (как известно, активированные алифатические эфиры приблизительно на порядок реакционноспособнее своих ароматических аналогов [8]).

В ПУ, синтезированном взаимодействием ГМДА с активированным бис-карбонатом – бис-(2,4-динитро(карбофенокси)пропандиолом-1,3, содержание концевых ДНК ($\approx 1,8$ мол.%) сопоставимо с их содержанием в ПГИА (рис. 1, кривая 5 и рис. 2, кривая 5). Это можно объяснить меньшей, по сравнению с соответствующими алифатическими эфирами,

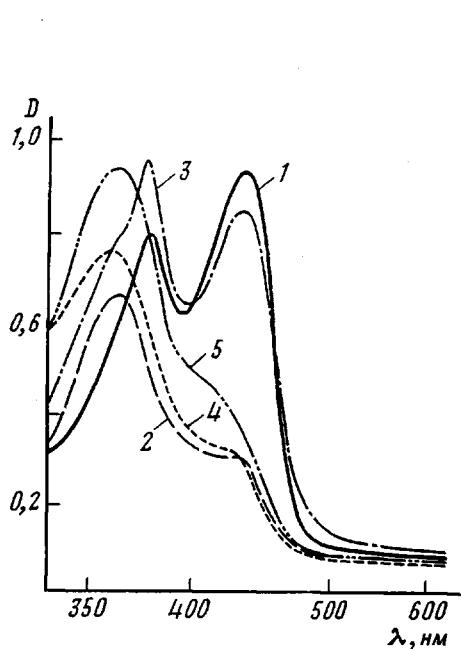


Рис. 1

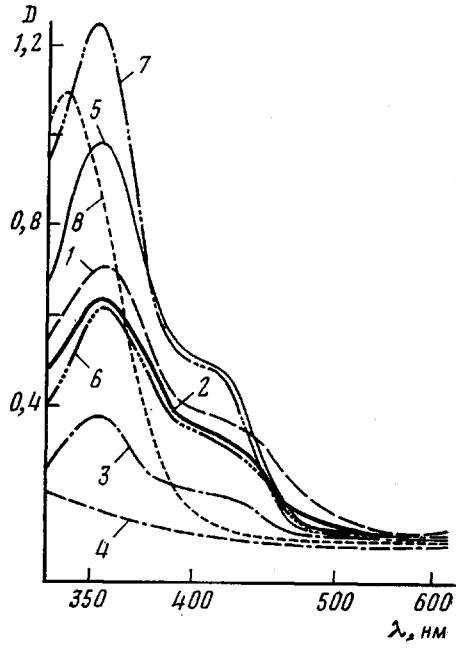


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры в ГМФА: 1 – 2,4-динитрофенол; 2 – модельный N-(n-гексил)ДНК ($c=10^{-4}$ моль/л); 3, 4 – образец ПГИА ($\eta_{уд}/c=0,52$ дл/г) до (3) и после (4) тщательной очистки; 5 – ПУ ($\eta_{уд}/c=0,58$ дл/г); ($c=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в пересчете на элементарные звенья)

Рис. 2. УФ-спектры в ГФИП: 1–3 – образцы ПГИА, полученные на основе бис-2,4-динитрофенилизофталата и чистого ГМДА ($\eta_{уд}/c=0,52$ дл/г) (1), солянокислого ГМДА в присутствии 2,2 молей (на 1 моль диамина) ТЭА ($\eta_{уд}/c=0,44$ дл/г) (2), чистого ГМДА в присутствии 2 молей ТЭА ($\eta_{уд}/c=0,54$ дл/г) (3); 4 – образец ПГИА, полученный на основе изофталоилхлорида и ГМДА ($\eta_{уд}/c=0,4$ дл/г); 5 – ПУ ($\eta_{уд}=0,58$ дл/г, $c=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в пересчете на элементарные звенья); 6 – N-(n-гексил)-ДНК; 7 – N,N'-гексаметилен-бис-ДНК, ($c=0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л); 8 – 2,4-динитрофенол ($c=10^{-4}$ моль/л)

активностью алкил-ароматических карбонатов в реакциях аминолиза [9], хотя не последнюю роль в данном случае может играть и высокая температура синтеза (110°), стимулирующая в большей степени более медленную реакцию, т. е. нуклеофильное замещение.

В спектрах образцов ПГИА, полученных из различных активированных изофталатов, в том числе бис-*p*- и бис-*o*-нитрофенилизофталатов, при концентрации раствора полимера 10^{-2} моль/л полосы в области 390–470 нм, характерные для N-алкилзамещенных мононитроанилинов [10], не наблюдаются, и их спектры практически совпадают со спектром чистого ПГИА (рис. 2, кривая 4) (наблюдается лишь незначительное поглощение, характерное для соответствующих фенолов). Это

согласуется с данными Зухра [2], нашедшего, что при аминолизе *n*-нитрофенилацетата выход продукта замещения составляет всего $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль %.

Таким образом, согласно полученным данным, одна из возможных причин довольно интенсивного обрыва цепи при поликонденсации 2,4-динитрофениловых диэфиров с диаминами заключается в значительном вкладе конкурентной реакции нуклеофильного замещения по сравнению с соответствующими монозамещенными аналогами.

ПА синтезировали в среде ГМФА и диоксана при 30° ($c=0,6$ моль/л), как описано в работе [1], ПУ — в среде ДМФА при 110° , как описано в работе [11]. Полученные полимеры экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета (12 ч), растворяли в ГМФА, обрабатывали хлористым бензоилом в присутствии ТЭА (0,5 моль + 0,5 моль/моль звеньев) вновь экстрагировали и переосаждали 2 раза из раствора в ГМФА в ацетон.

Модельные 2,4-динитроанилины получали взаимодействием 2,4-динитрофторбензола с соответствующими аминами в среде ДМФА при 30° .

УФ-спектры снимали на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР). Приведенные вязкости ПГИА измерены в ГМФА, ПУ — в *м*-крезоле при 25° , $c=0,5$ г/дл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кацарава Р. Д., Харадзе Л. П., Авалишвили Л. М., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1980, т. 6, № 3, с. 215.
2. Suhr H. Ber., 1964, v. 97, № 12, p. 3268.
3. Hanabusa K., Miwa Y., Kondo K., Takemoto K. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1980, B, 1, № 7, S. 433.
4. Kirby A. J., Jencks W. P. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 14, p. 3217.
5. Ullman F., Nadai G. Ber., 1908, v. 41, № 9, p. 1870.
6. Визгергт Р. В. Журн. общ. химии, 1960, т. 30, № 10, с. 3440.
7. Kumler W. D. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 7, p. 1184.
8. Menger F. M., Smith J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 11, p. 3824.
9. Bond P. M., Moodie R. B. J. Chem. Soc. Perkin II, 1976, № 3, p. 679.
10. Bannet J. F., Morath R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 19, p. 5051.
11. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 460.

Институт молекулярной биологии
и биологической физики АН ГССР

Поступила в редакцию
18.VII.1985

УДК 532.72:541.64:546.212

СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В АРОМАТИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ

Чалых А. Е., Краков В. Э.

Несмотря на схожесть элементного состава и природы полярных групп, ароматические и алифатические ПА резко отличаются по структуре, релаксационным, реологическим и другим физико-химическим свойствам [1]. Очевидно, что для этих классов ПА должны наблюдаться определенные различия и в сорбционно-диффузационном поведении по отношению к воде, которая всегда присутствует в окружающей среде и существенно влияет на прочностные и деформационные свойства материалов. Однако до настоящего времени изучению сорбции и диффузии воды в ароматических ПА в отличие от алифатических [2] уделялось недостаточное внимание. Известны лишь отрывочные данные о коэффициентах диффузии D воды при 298 и 373 K ($\bar{D}=10^{-15}$ и $10^{-12}\text{ m}^2/\text{с}$ соответственно) и заключение о том, что «равновесное количество поглощенной влаги не зависит от температуры и составляет для всех фенилонов 9—10 вес. %» [1].