

УДК 541.64:542.954

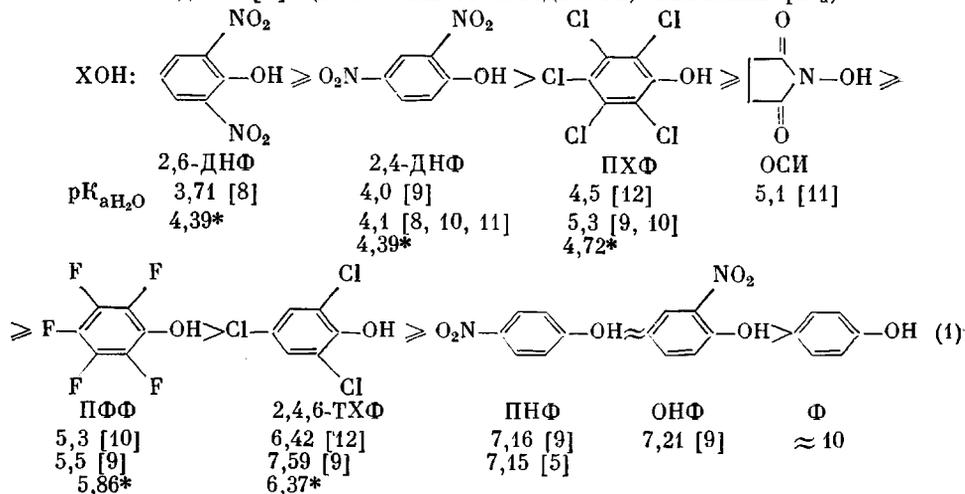
О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АКТИВИРОВАННЫХ ДИЭФИРОВ С ДИАМИНАМИ. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УХОДЯЩИХ ГРУПП НА ВЯЗКОСТЬ ПОЛИАМИДОВ

Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М.,
Заалишвили М. М.

Изучена поликонденсация активированных диэфиров адипиновой и изофталевой кислот с алифатическими и ароматическими диаминами в среде гексаметилфосфортриамида. Определены оптимальные «уходящие» группы для различных пар мономеров в зависимости от природы дикарбоновой кислоты и диамина. Установлено отсутствие корреляции между ожидаемой реакционной способностью диэфиров и вязкостью полиамидов на их основе.

Продолжая начатые ранее исследования по синтезу полиамидов методом активированной поликонденсации [1–3], в настоящей работе мы попытались установить связь между ожидаемой реакционной способностью диэфиров и вязкостью полиамидов, полученных на их основе.

Из литературы известно, что существует хорошая гамметовская корреляция ($\rho=2,7-6,24$ в зависимости от строения уходящей группы [4]) между реакционной способностью (константой скорости аминолиза) активированных эфиров в среде апротонных растворителей и σ -константами *para*-заместителей в уходящих феноксидных группах, определяющими одновременно и кислотность pK_a соответствующих фенолов [5]. Иначе говоря, с понижением основности уходящей группы резко возрастает реакционная способность сложного эфира, что можно связать с лучшей стабилизацией отходящего аниона. С другой стороны, известно, что при отсутствии факторов, препятствующих росту цепи, с повышением реакционной способности мономеров достигаются более высокие степени завершенности и, соответственно, более высокие молекулярные массы полимеров [6, 7]. Используемые в настоящей работе уходящие группы XO^- по уменьшению кислотности сопряженных кислот составляют ряд (наиболее вероятный с учетом известных, иногда расходящихся, а также рассчитанных по методике [5] (величины со звездочкой) значений pK_a):



Кинетические характеристики некоторых модельных реакций

Эфир	Амин	Растворитель	$pK_{\text{НВ}}$ растворителя *	μ	ϵ	T°	n^{**}	k_1 , мин ⁻¹
ПНФ-ацетат	<i>трет</i> -Бутил-амин	ДМСО	2,53	3,96	49	22	—	3,3 ***
ПНФ-ацетат	Анилин	ДМСО	2,53	3,96	49	30	4	$0,85 \pm 0,07 \cdot 10^{-2}$
ПНФ-ацетат	Анилин	ГМФА	3,56	5,37	30	30	3	$3,31 \pm 0,11 \cdot 10^{-2}$
ПНФ-бензоат	Анилин	ГМФА	3,56	5,37	30	30	2	$2,19 \pm 0,12 \cdot 10^{-3}$
ПНФ-ацетат	<i>n</i> -Бутиламин	C_6H_5Cl	<1	1,69	5,62	25	—	14,88 ****
ПНФ-ацетат	Анилин	C_6H_5Cl	<1	1,69	5,62	30	2	$2,82 \pm 0,13 \cdot 10^{-5}$
ПНФ-ацетат	Анилин	CH_3CN	1,05	3,92	36,2	30	2	$3,11 \pm 0,12 \cdot 10^{-5}$

* Значения $pK_{\text{НВ}}$ (параметра, характеризующего склонность соединения образовывать водородные связи) взяты из работы [15].

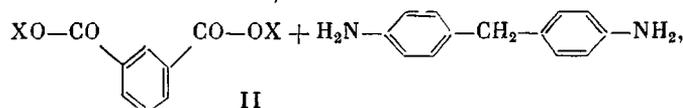
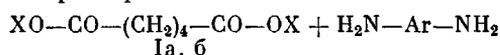
** Число параллельных опытов; исходная концентрация эфиров 0,05, анилина — 2 моль/л.

*** k_1 — константа скорости реакции псевдопервого порядка; рассчитана из уравнения $k_1 = k_2[A]$ для $A = 2$ моль/л ($[A]$ — концентрация амина); k_2 рассчитана из значения $\tau_{1/2}$ приведенного в работе [13].

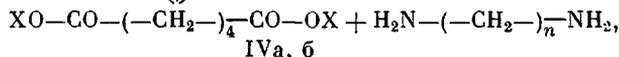
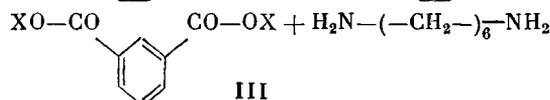
**** Рассчитана по данным работы [14] для $[A] = 2$ моль/л.

Следовало ожидать, что и соответствующие активированные диэфиры по реакционной способности и склонности к полимерообразованию будут составлять аналогичный ряд.

Согласно кинетическим данным, приведенным в табл. 1, аминолиз активированных эфиров ароматическим амином (анилином) протекает значительно медленнее, чем алифатическим (даже стерически затрудненным *трет*-бутиламином), а ароматический эфир уступает в реакционной способности алифатическому аналогу. С учетом этих обстоятельств мономеры были разбиты на четыре пары



где а: $Ar = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (ДДМ), б: $Ar = \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (ДДО).



где а: $n=6$ (ГМДА), б: $n=12$ (ДМДА).

Влияние природы уходящих групп на вязкость конечных полиамидов в пределах каждой пары мономеров изучали в среде гексаметилфосфортриамида (ГМФА), являющегося хорошим растворителем полиамидов ожидаемой структуры (за исключением полностью алифатических). Кроме того, ГМФА является одним из наилучших растворителей и по кинетическим соображениям. Так, согласно данным табл. 1, скорость аминолиза активированных эфиров в полярных с высокой диэлектрической проницаемостью растворителях протоноакцепторного характера, таких как ГМФА и ДМСО, значительно выше, чем в нейтральных растворителях: как в слабополярном хлорбензоле, так и в высокополярном ацетонитриле, сопоставимом с ГМФА и ДМСО по значениям μ и ϵ (табл. 1). Аналогично Овербергер и Шебенда установили, что в ДМСО аминолиз протекает более чем на три порядка быстрее, чем в хлороформе ($\mu=1,87$, $\epsilon=4,70$) [16].

При аминолизе активированных эфиров, по-видимому, существенное значение имеют не только высокая полярность и диэлектрическая прони-

Поликонденсация активированных диазфиров с диаминами в среде ГМФА
(Концентрации исходных растворов (по каждому мономеру) 0,6 (пары I—III)
и 0,3 моль/л (пара IV))

Пара мономеров	Уходящая группа XO-	T°	Продолжительность реакции, ч	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г
Ia	ПФФ	80	4	100	2,20
	ПНФ	80	18	100	1,67
	2,4-ДНФ	80	4	99	1,21
	2,6-ДНФ	80	7	99	1,14
	ОНФ	80	30	96	0,92
	ОСИ	80	23	94	0,84
	ПХФ	80	12	94	0,45
	2,4,6-ТХФ	80	35	72	0,25
	Ф	80	40	68	0,10
Iб	ПФФ	80	4	99	2,08
	ПНФ	80	18	100	1,45
	2,4-ДНФ	80	4	99	1,30
	ОНФ	80	30	98	1,12
II	ПФФ	80	4	98	1,05
	ПНФ	80	40	93	0,76
	2,4-ДНФ	80	5	94	0,75
	2,6-ДНФ	80	10	94	0,70
	ПХФ	80	15	91	0,56
	ОНФ	80	40	72	0,27
	2,4,6-ТХФ	80	40	71	0,26
	ОСИ	80	40	73	0,24
III	ПНФ	30	6	100	1,42
	ПФФ	30	4	97	0,98
	2,4,6-ТХФ	30	6	92	0,63
	2,4-ДНФ	30	3	90	0,51
	2,6-ДНФ	30	5	91	0,48
	ОНФ	30	5	89	0,48
	ОСИ	30 **	10	90	0,53
	ПХФ	30 **	8	97	0,31
	Ф	30	12	75	0,25
	IVa	ОСИ	30	6 ***	99
ПНФ		30	6	99	1,02
ОНФ		30	6	98	1,01
ПФФ		30	6	97	0,87
2,4,6-ТХФ		30	6	96	0,83
2,4-ДНФ		30	6	92	0,54
2,6-ДНФ		30	6	92	0,51
ПХФ		30	6	88	0,30
IVб	ПФФ	30	6	100	1,02
	2,4-ДНФ	30	6	93	0,61

* Вязкость полиамидов на основе пар I—III измерена в ГМФА, пары IV — в смеси тетрахлорэтан : фенол=3 : 1.

** При 30° реакция не идет.

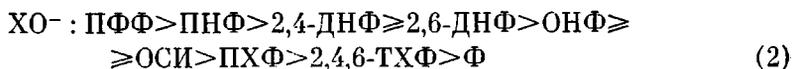
*** В случае пары IV реакцию смесь оставляли на ночь при комнатной температуре.

цаемость среды, но и каталитическое влияние молекул растворителя на процесс аминолиза: было установлено, что слабые основания, образующие прочные водородные связи [15] (такие, как ДМСО ($pK_{\text{HВ}}=2,53$), диметил-ацетамид ($pK_{\text{HВ}}=2,38$), тремитилфосфиноксид ($pK_{\text{HВ}}=3,16$) и др.), эффективно катализируют реакции аминолиза, превосходя в этом отношении высокоосновные амины [17, 18]. С полным основанием можно предположить, что близкостоящий по природе и строению к указанным соединениям ГМФА, имеющий более высокое значение $pK_{\text{HВ}}$ (3,56), также оказывает существенное каталитическое влияние на аминолиз активированных эфиров. Сказанное подтверждается данными табл. 1: в ГМФА аминолиз протекает в 4 раза быстрее, чем в ДМСО, и приблизительно в тысячу раз быстрее, чем в ацетонитриле, имеющем низкое значение $pK_{\text{HВ}}$ и не катализирующем реакции аминолиза [14]. Таким образом, интересной

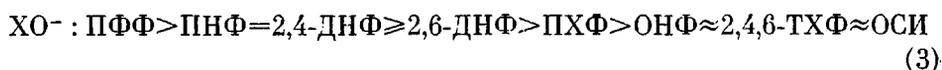
особенностью апротонных растворителей слабоосновного характера является их каталитическое воздействие на процесс активированной поликонденсации.

Поликонденсацию выбранных пар мономеров в зависимости от их природы проводили при различных температурах и концентрациях исходного реакционного раствора. Завершенность гомогенных реакций (пары I—III) контролировали измерением вязкости реакционного раствора. Поликонденсацию полностью алифатических мономеров (пара IV), которая, как было показано в работе [2], практически завершается за 2 ч, продолжали 6 ч. Условия поликонденсации и характеристики синтезированных полиамидов приведены в табл. 2. Исходя из полученных значений вязкости полиамидов, уходящие группы ХО^- по склонности образовывать высокомолекулярные полиамиды (в чистом растворителе, без каталитических добавок) располагаются в следующие ряды:

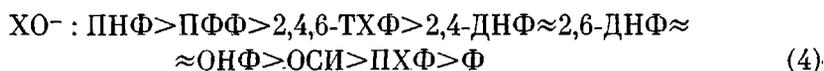
I пара мономеров



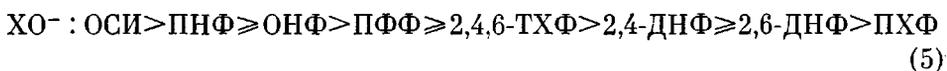
II пара мономеров



III пара мономеров



IV пара мономеров



Отметим, что в пределах каждой пары мономеров ряды не зависят от структуры диамина (пары I, а, б и IV, а, б). Согласно полученным данным, наилучшая уходящая группа при синтезе полиамидов на основе ароматических диаминов — пентафторфеноксидная, являющаяся одной из наиболее активных и при поликонденсации диэфиров с алифатическими диаминами. При синтезе полностью алифатических диаминов наилучшей уходящей группой оказалась N-оксисукцинимидная.

Для наглядности в табл. 2 представлены результаты поликонденсации диаминов с незамещенными дифениловыми эфирами. Как и следовало ожидать, по вязкости полученные полиамиды значительно уступают полимерам, синтезированным через соответствующие активированные аналоги, что подтверждает важность активации сложноэфирной группировки для достижения высоких молекулярных масс полиамидов. Анализ полученных данных показывает, что во многих случаях поликонденсация хоть и завершается в определенном соответствии с ожидаемой активностью вытекающей из ряда (1), однако имеются значительные расхождения между указанным рядом и рядами (2) — (5).

Отсутствие однозначной зависимости между ожидаемой реакционной способностью диэфиров и вязкостью полиамидов на их основе можно связать как с различной склонностью диэфиров к побочным реакциям, так и с отсутствием корреляции между pK_a использованных уходящих групп и активностью диэфира. Отметим также, что уменьшение основности уходящей группы наряду с увеличением реакционной способности соответствующего диэфира означает увеличение кислотности сопряженной кислоты ХОН и, соответственно, вероятности протонирования диаминов (алифатических) и торможения реакции, как это наблюдалось, например, при поликонденсации пентахлорфениловых [1] и N-оксисукцинимидных [2] диэфиров с алифатическими диаминами.

ГМФА сушили P_2O_5 и перегоняли дважды в вакууме в точке аргона над свежими порциями P_2O_5 . Диметилсульфоксид сушили KOH и перегоняли трижды в вакууме в токе аргона над свежими порциями KOH .

Способы очистки и характеристики использованных эфиров карбоновых кислот

Эфир	Растворители для перекристаллизации	T _{пл.} * °C
Ди-Ф-адипинат	Этанол	104-105
Бис-ОНФ-адипинат	Бензол	95-97
Бис-ПНФ-адипинат	Этилацетат + гексан	124-125
Бис-2,4-ДНФ-адипинат	Этилацетат + петролейный эфир, ТГФ	116-117
Бис-2,6-ДНФ-адипинат	Этилацетат	170-171
Бис-2,4,6-ТХФ-адицинат	Петролейный эфир	107-108
Бис-ПХФ-адипинат	Хлорбензол + циклогексан	193-194
Бис-ПФФ-адицинат	Петролейный эфир	97-98
Бис-ОСИ-адипинат	1,4-Диоксан	172-174
Ди-Ф-изофталат	Толуол + петролейный эфир	133-134
Бис-ОНФ-изофталат	Бензол	166-168
Бис-ПНФ-изофталат	1,4-Диоксан	247-248
Бис-2,4-ДНФ-изофталат	1,4-Диоксан + циклогексан	204-205
Бис-2,6-ДНФ-изофталат	o-Дихлорбензол	258-259
Бис-2,4,6-ТХФ-изофталат	Толуол + петролейный эфир	166-168
Бис-ПХФ-изофталат	Хлорбензол	312-314
Бис-ПФФ-изофталат	Этанол	136-137
Бис-ОСИ-изофталат	Этилацетат	156-158
ПНФ-ацетат	Петролейный эфир	79-80
ПНФ-бензоат	Ацетон + циклогексан	141-142

* После трех-четырёхкратной перекристаллизации.

ГМДА и ДМДА перегоняли в вакууме. Диаминодифенилметан и диаминодифенилоксид перекристаллизовывали из бензола; их константы соответствовали литературным. Анилин перегоняли дважды в вакууме. Очистку аминов проводили под током аргона.

Синтез активированных диэфиров описан ранее [1-3]. Характеристики использованных диэфиров, а также модельных эфиров, приведены в табл. 3.

Поликонденсацию осуществляли под аргоном в колбе, снабженной вискозиметром. К раствору диамина добавляли диэфир в твердом виде, колбу с вискозиметром опускали в баню, разогретую до необходимой температуры, и включали мешалку. Время от времени мешалку останавливали и измеряли время истечения раствора. По окончании реакции (прекращении роста вязкости) раствор выливали в воду, выпавший полимер отфильтровывали, экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета в течение 24 ч и сушили в вакууме при 30-50°. η_{sp} определяли при 25° и концентрации 0,5 г/дл.

Скорость аминолита анилином изучали ИК-спектроскопически по уменьшению оптической плотности полосы карбонильного валентного колебания сложного эфира. Реакцию проводили в термостатируемой кювете из CaF₂ ($l=0,26$ мм) при 40-кратном избытке анилина (табл. 1). Спектры снимали с компенсацией растворителя и избытка анилина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кацарава Р. Д., Кунчулия Д. П., Авалишвили Л. М., Андроникашвили Г. Г., Заалишвили М. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2696.
2. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1489.
3. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. B., Zaalishvili M. M. // Makromolekul. Chem. Rapid Commun. 1984. V. 5. № 9. S. 585.
4. Menger F. M., Smith J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. T. 94. № 11. P. 3824.
5. Barlin G. B., Perrin D. D. // Quart. Rev. 1966. V. 20. № 1. P. 75.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., 1972. P. 41.
7. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., 1966. С. 59.
8. Davis M. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 19. P. 3623.
9. Фишер Л., Фишер М. Органическая химия. Т. 2. М., 1966. С. 271.
10. Przybylski J. // Polish J. Chem. 1979. V. 53. № 12. P. 2627.

11. Ueda M., Okada K., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 11. P. 2665.
12. Пилюгин В. С., Уманский Ю. И., Васин С. В., Смирнова С. Л., Хрусталева Л. Я. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 6. С. 1220.
13. Labsky J., Kalal J. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 2. P. 167.
14. Menger F. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 13. P. 3081.
15. Taft R. W., Gurka D., Joris L., von Schleyer P., Rakshys J. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 17. P. 4801.
16. Overberger C. G., Sebenda J. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 10. P. 2875.
17. Олейник Н. М., Литвиненко Л. М., Садовский Ю. С., Иголкина Б. Г., Попкова А. А., Терехова С. Е. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 2. С. 390
18. Su C. W., Watson J. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 6. P. 1854.

Институт молекулярной биологии
и биологической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.IV.1986

**ON REGULARITIES OF POLYCONDENSATION OF ACTIVATED
DIESTERS WITH DIAMINES. EFFECT OF THE NATURE
OF GROUPS GOING AWAY ON POLYAMIDES VISCOSITY**

**Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M.,
Zaalishvili M. M.**

S u m m a r y

Polycondensation of activated adipic and isophthalic diesters with aliphatic diamines in the hexamethyl phosphorustriamide medium has been studied. The optimal groups going away were determined for various pairs of monomers and various nature of dicarboxylic acid and diamine. The absence of correlation between predicted reactivity of diesters and viscosity of polyamides synthesized from them was shown.