СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИАМИДОЭФИРНЫХ СТРУКТУР ПО АНИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

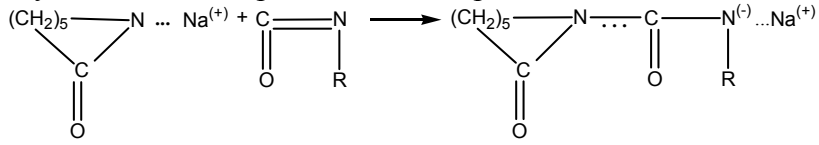
И.Л. Беилин

Казанский государственный технологический университет
Казанский государственный финансово – экономический институт
e-mail: Beilinigor@rambler.ru

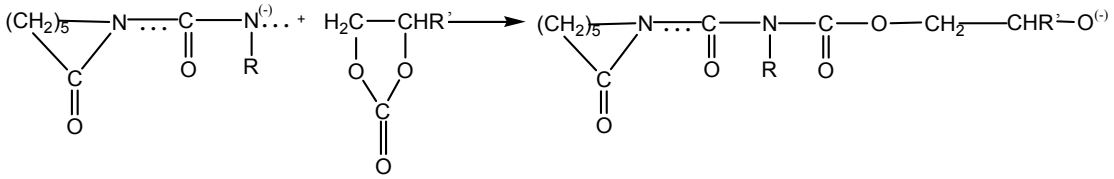
Впервые изучена сополимеризация циклических карбонатов с изоцианатами различного строения в условиях анионного инициирования. Синтез осуществлялся при различных анионных катализаторах, температурах, растворителях и соотношениях мономеров в исходной смеси.

На основании кинетических, спектроскопических, ЯМР высокого разрешения, элементного анализа и других исследований доказано, что в результате образуются высокомолекулярные соединения с преимущественным чередованием звеньев. Циклокарбонаты не подвержены гомополимеризации в условиях проведения эксперимента, однако, высокая активность аниона, образующегося при раскрытии изоцианатной группы, обуславливает атаку им карбонатного цикла с последующим его раскрытием.

На первой стадии происходит нуклеофильное присоединение анионного катализатора, например, капролактамата натрия к электрофильному атому углерода изоцианатной группы с образованием комплекса с переносом заряда. За счет такого взаимодействия происходит смещение электронной плотности кумулированных связей и образуется анион с отрицательным зарядом на азоте:



, где R-заместитель в изоцианате. Образующийся изоцианатный анион способен к раскрытию карбонатного цикла и присоединению его по электрофильному атому углерода:



,

где R’- заместитель в циклокарбонате. Рост цепи может осуществляться путем чередующихся актов нуклеофильного присоединения изоцианата к аниону, образовавшемуся при раскрытии карбонатного цикла и циклического карбоната к аниону, образующемуся при раскрытии изоцианатной группы. Таким образом, впервые показана принципиальная возможность получения сополимеров циклических карбонатов с изоцианатами и установлено, что механизм, по которому осуществляется такое взаимодействие, справедлив для сополимеризации циклокарбоната, как с моно-, так и диизоцианатами, имеющими, как алифатический, так и ароматический заместитель.

Работа поддержана Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно – технической сфере и Инвестиционно – венчурным фондом Республики Татарстан.