

Diss. ETH No. 6639

STUDY OF THE STRUCTURAL ISOMERISM OF SOME AROMATIC POLYAMIDES

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

Doctor of Technical Sciences

presented by

Jose A. Quiroga

Dipl. Ing. Chem.

born 22d. Feb. 1947

citizen of Bolivia

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P.Pino

Prof. Dr. P.Luisi

1980

SUMMARY

The structural isomerism of polyamides prepared from an unsymmetric diamine and a symmetric diacid derivative was studied. The diamine chosen was 4,4'-diamino-2,6-dimethyl-bis-(benzyl)sulfide (XXVI). Only after several trials with different procedures, was it possible to obtain the diamine by way of the basic hydrolysis of its N,N'-diacetyl- and N,N'-diformyl precursors, (XXIV) and (XXV). Attempts to obtain the pure diamine through selective catalytic reduction of the 2,6-dimethyl-4,4'-dinitro-bis-(benzyl)sulfide (XV) and by the acid hydrolysis of the named precursors (XXIV) and (XXV), gave only mixtures of disproportionation products.

These products were identified and for the purpose of comparison they were separately synthesized or isolated from the reaction mixture.

The disproportionation reaction was studied in detail and the results were compared with similar reactions reported in the literature. It appeared that the disproportionation takes place through protonation of the sulfur in case of the hydrolysis or by formation of a coordination complex with the metal in case of the catalytic reduction of the sulfide (XV). The composition of the disproportionation products seemed to approach the ratio (XXVIa):(XXVI):XXVIb) = 1:1:1, contrary to a ratio of 1:2:1 calculated for a statistical disproportionation.

Kinetic measurements were performed to determine the reactivity ratio of the ester groups of the symmetric monomer, bis-(4-nitrophenyl)dimethylmalonic acid diester (L). The calculated rate constants showed a small difference in the reactivity of both groups. The amide group formed after reaction of the first reacting ester group of the symmetric derivative did not accelerate the reaction of the second reacting ester group in this solvent, as could be expected from the vicinity of both groups.

The best experimental conditions to be used in the polycondensation reactions with the unsymmetric diamine and in the cleavage of the polyamides were found from polymerizations of different dicarboxylic acid derivatives with bis-(4-aminobenzyl)sulfide (XXVIa) used as a model diamine.

The accuracy of the method chosen for the quantitative evaluation of

the cleavage reactions (HPLC) was carefully tested and was found to be in the range of $\pm 2\%$.

Two polyamides from the diamine (XXVI) and dimethylmalonic acid dichloride (XXXVIII) were prepared by the solution polycondensation method.

The slow addition of either the diamine or the acid dichloride into the reaction medium gave polymers with an almost statistical distribution of head-tail arrangements.

Theoretical calculations under the assumption of the absence of any group interaction in the symmetric monomer suggest, together with the obtained results, that the reactivity ratio of both amine groups in the unsymmetric monomer is not very high, giving values between 0.5 and 1.0.

The accuracy in the experimental determination of the different arrangements did not allow for a better estimation of this ratio.

A kinetic model considering the presence of group interaction in the symmetric monomer was developed in order to analyze the influence of the above mentioned interactions and the reactivity ratio of the unsymmetric monomer on the value of s . These calculations showed a considerable influence of the interaction between the groups of the symmetric monomer on the value of s only if the symmetric monomer had reactive groups with considerable difference in reactivity. For smaller differences, the calculated values of s were not very different and again they were in the range of the experimental accuracy for its determination.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Strukturisomerie von Polyamiden hergestellt aus einem unsymmetrischen Diamin und einem symmetrischen Säurederivat wurde untersucht. Das gewählte Diamin war das 4,4'-diamino-2,6-dimethyl-bis-(benzyl)sulfid (XXVI). Nach Untersuchung verschiedener Synthesewegen, wurde das genannte Diamin nur durch die basische Hydrolyse seines N,N'-diacetyl- und N,N'-diformyl-Vorgängers (XXIV) und (XXV) in reinem Zustand erhalten. Versuche zur selektiven katalytischen Reduktion des 2,6-dimethyl-4,4'-dinitro-bis-(benzyl)sulfids (XV) und zur sauren Hydrolyse der genannten Verbindungen (XXIV) und (XXV), ergaben nur Mischungen von Disproportionierungsprodukten, welche identifiziert und für Vergleichszwecke hergestellt oder vom Reaktionsgemisch getrennt wurden.

Die Disproportionierungsreaktion wurde gründlich untersucht und mit bekannten, in der Literatur berichteten Reaktionen, verglichen.

Die Disproportionierung findet möglicherweise entweder durch Protonierung des Schwefels im Falle der sauren Hydrolyse der Verbindungen (XXIV) und (XXV), oder durch die Bildung eines Koordinationskomplexes mit dem Metall im Falle der katalytischen Reduktion des Sulfids (XV), statt. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte schien sich einem Verhältnis (XXVIa):(XXVI):(XXVIb) = 1:1:1 zu nähern, im Gegensatz zu einem Verhältnis von 1:2:1 berechnet für eine statistische Disproportionierung.

Kinetische Messungen mit dem bis-(4-nitrophenyl)dimethylmalonsäure-diester (L) zeigten kleine Unterschiede in den Reaktivitäten beider Estergruppen. Die Amidgruppe, welche nach Reaktion der ersten reagierenden Estergruppe des symmetrischen Derivats entsteht, bewirkte keine Beschleunigung der Reaktion der zweiten reagierenden Estergruppe in diesem Lösungsmittel, wie erwartet aus der Nähe beider Gruppen.

Die besten Versuchsbedingungen für die Polykondensationen mit dem unsymmetrischen Diamin (XXVI) und für die katalytische Spaltung der entstandenen Polyamiden wurden durch Polykondensationen des bis-(4-aminobenzyl)sulfids (XXVIa), welches als Modell Diamin verwendet wurde, ermittelt.

Die Genauigkeit für die quantitative Auswertung der Spaltungspro-

Die Genauigkeit der für die quantitative Auswertung der Spaltungsprodukte gewählten Methode (HPLC) wurde gründlich untersucht und betrug $\pm 2\%$.

Zwei Polyamiden wurden aus dem Diamin (XXVI) und dem Säuredichlorid (XXXVIII) durch Lösungsmittelpolykondensation hergestellt. Durch die langsame Zugabe vom Diamin oder vom Säuredichlorid zum Reaktionsgemisch wurden Polyamide mit einer fast statistischen Verteilung der Kopf-Schwanz Strukturen erhalten.

Theoretische Berechnungen unter der Annahme der Abwesenheit jeglicher Wechselwirkung zwischen beider Gruppen des symmetrischen Monomeren, zusammen mit den experimentellen s -Werte lassen vermuten, dass das Verhältnis der Reaktivitäten beider Aminogruppen des Diamins (XXVI) nicht sehr klein ist, und zwischen 0.5 und 1.0 liegt. Die Genauigkeit der experimentellen Bestimmung der verschiedenen Strukturen erlauben keine genauere Abschätzung dieses Verhältnisses.

Ein kinetisches Modell wurde vorgeschlagen, welches die Anwesenheit von Wechselwirkungen zwischen beider Gruppen des symmetrischen Monomers berücksichtigt. Der Einfluss der verschiedenen Reaktivitätsverhältnisse auf dem Wert von s wurde anhand diese Modelles untersucht. Diese Berechnungen zeigten einen nennenswerten Einfluss auf dem Wert von s , nur für grosse Unterschiede in den Reaktivitäten der Gruppen beider Monomere. Kleinere Unterschiede bewirkten nur kleine Aenderungen im Wert von s . Diese Aenderungen lagen innerhalb der experimentellen Genauigkeit seiner Bestimmung.