

УДК 541.64:678.675:678.01:53

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ В БОКОВОЙ ЦЕПИ ФЕНИЛЬНЫЕ
И ЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

С. Н. Харьков, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов,
Л. П. Гречушникова, Г. А. Кураков, В. А. Пантаев

Ароматические полиамиды представляют большой интерес как полимеры, обладающие высокой термической стабильностью [1, 2]. Однако высокие температуры их плавления и размягчения, ограниченная растворимость, значительная жесткость макромолекул затрудняют переработку этих полимеров в изделия. В настоящее время существует три основных способа модификации свойств полиамидов: 1) нарушение регулярности построения полимерных звеньев [2, 3]; 2) введение в основную полимерную цепь различных гетероатомов и функциональных групп [3]; 3) введение объемных боковых заместителей [4]. Если первые две возможности модификации полиамидов относительно подробно изучены [2, 3], то третий путь модификации почти не исследован. На эффективность последнего способа модификации свойств ароматических полиамидов впервые указали Коршак с сотр. [4]. Было установлено, что введение в полимерную цепь боковых фталидных и фталимидиновых группировок, обладающих значительным объемом и полярностью, приводит к изменению многих свойств ароматических полиамидов, в частности, к резкому улучшению растворимости.

В этой связи представлялось интересным изучить основные закономерности синтеза и свойства не описанных ранее ароматических полиамидов, содержащих в боковой цепи неполярные фенильные и циклогексильные заместители.

Полимеры такого строения получали методами низкотемпературной поликонденсации в растворе и межфазной поликонденсации терефталоилхлорида с 4,4'-диаминодифенил-1,1-циклогексаном и 4,4'-диаминотрифенилметаном.

Поликонденсация в растворе. С целью нахождения оптимальных условий синтеза было изучено влияние различных факторов на выход и вязкость полимеров. Наиболее подробно исследовали реакцию поликонденсации в диметилацетамиде (ДМА), выполняющем роль как акцептора хлористого водорода, так и растворителя полимера.

Исследование влияния температуры на выход и вязкость полимеров показало (рис. 1), что повышение температуры от -20 до $+20^\circ$ не оказывает существенного влияния на выход полимеров и в то же время сильно влияет на вязкость. Интересно отметить, что в отличие от полидифенилциклогексантерефталамида (ПДЦТА), вязкость которого с повышением температуры уменьшается, политрифенилметантерефталамид (ПТМТА) с максимальной вязкостью получен при 10° . По-видимому, это связано с тем, что аминогруппы в 4,4'-диаминотрифенилметане менее реакционноспособны, чем NH_2 -группы в 4,4'-диаминодифенилциклогексане, и поэтому для протекания поликонденсации на достаточную глубину требуется более

К статье Б. А. Фоменко и др.

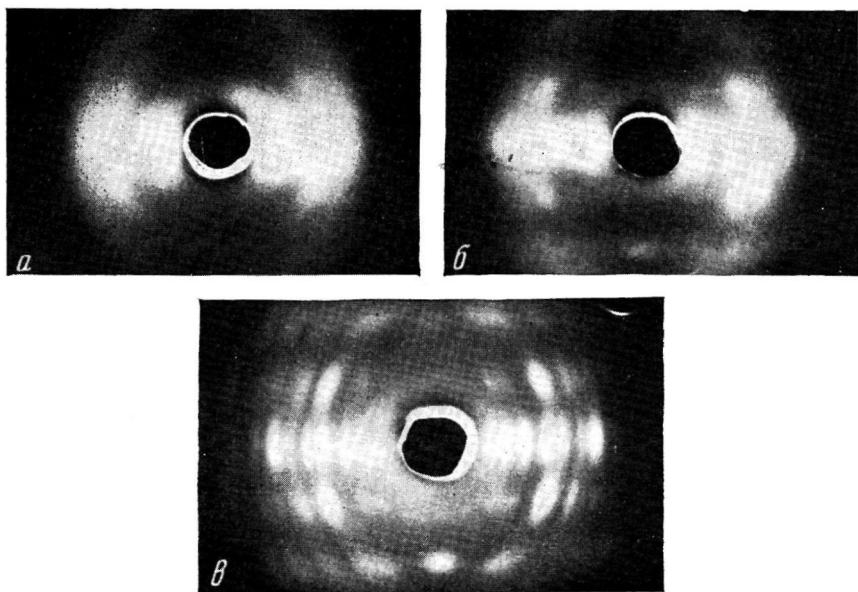


Рис. 3. Характерные рентгенограммы ТАЦ-волокна, имеющие аксиальную текстуру:

α — в области ближнего; *β* — дальнего порядков; *γ* — рентгенограммы, характерные для нижней границы области кристаллизации

К статье С. Н. Харькова и др., к стр. 2062

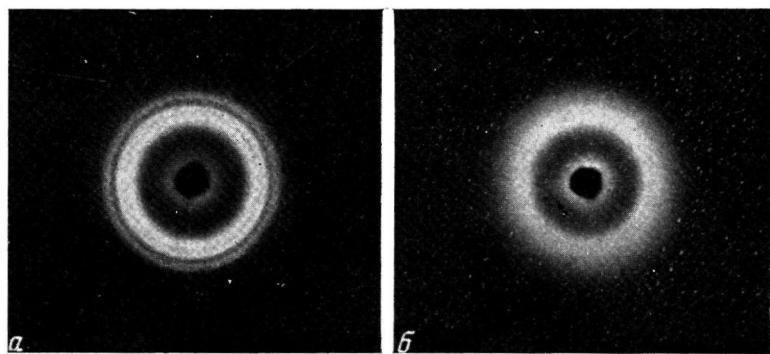


Рис. 3. Рентгенограммы ПДЦТА, полученного межфазной поликонденсацией в циклогексаноне (*α*) и низкотемпературной поликонденсацией в ДМА (*β*)

высокая температура. Понижение вязкости полимера при повышении температуры более чем на 10° , очевидно, обусловлено значительным ускорением скоростей побочных реакций терефталоилхлорида с растворителем и примесями.

На рис. 2, а представлена зависимость приведенной логарифмической вязкости растворов полимеров от продолжительности реакции при 0° , из которой видно, что скорость поликонденсации наиболее значительна в течение первых 15 мин., затем реакция сильно замедляется, и для полного ее завершения необходимо 60 мин. в случае синтеза ПДЦТА и 90 мин.— при получении ПТМТА.

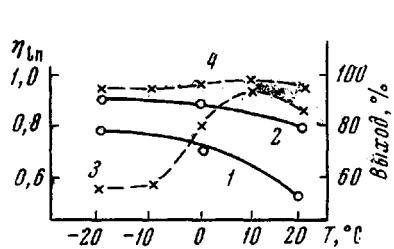


Рис. 1. Зависимость выхода и приведенной логарифмической вязкости полимеров от температуры:
1, 3 — вязкость ПДЦТА и ПТМТА соответственно; 2 — выход ПДЦТА;
4 — выход ПТМТА

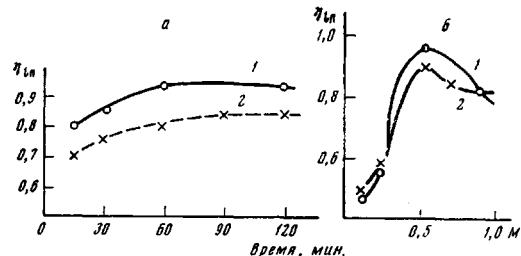


Рис. 2. Зависимость вязкости полимеров от продолжительности реакции (а) и концентрации мономеров (б):
1 — ПДЦТА; 2 — ПТМТА. M — число молей дихлорангидрида на 1 л растворителя

При изучении влияния концентрации мономеров на вязкость полимеров (рис. 2, б) было установлено, что с увеличением концентрации дихлорангидрида терефталевой кислоты вязкость полимеров сначала растет до определенного предела, после чего наблюдается заметное ее понижение. Область максимальных значений вязкости лежит в пределах концентраций, наиболее пригодных для формования волокон (18—22%).

Кроме ДМА в качестве растворителей в процессе поликонденсации в растворе были использованы и другие электронодонорные растворители: диметилформамид (ДМФ), N-метилпирролидон (МП) и N-ацетилпиперидин (АП). Оказалось, что высокая вязкость полимеров может быть до-

Таблица 1

Приведенная логарифмическая вязкость * полiamидов, полученных поликонденсацией в растворе и межфазной поликонденсацией в различных органических средах

Полимер	Поликонденсация в растворе		Межфазная поликонденсация			
	ДМА	МП	тетрагидрофuran	циклогексанон	диоксан	хлороформ
ПДЦТА	1,26	0,91	0,92	0,83	0,74	0,43
ПТМТА	1,60	0,41	0,46	0,40	0,96	0,40

* Измеряли вязкость 0,5%-ного раствора полимера в ДМФ + 5% LiCl при 25° .

стигнута при проведении реакции в МП ($\eta_{\text{sp}} 0,9—1,0$). Использование АП дает худшие результаты ($\eta_{\text{sp}} 0,2—0,4$) и реакция совсем не идет в ДМФ; о причинах непригодности последнего уже сообщалось [5].

Межфазная поликонденсация. В связи с эффективностью использования метода межфазной поликонденсации для синтеза ароматических полiamидов [6] представлялось интересным использовать этот метод для синтеза ПДЦТА и ПТМТА. В качестве органической фазы при-

меняли тетрагидрофуран, диоксан, циклогексанон и хлороформ. Как видно из табл. 1, использование этого метода также позволяет получать с высокими выходами (90—98%) высокомолекулярные полимеры.

Свойства полиамидов. Были изучены растворимость полученных полиамидов, их структура, термо- и теплостойкость. Оказалось, что ПДЦТА и ПТМТА хорошо растворяются во многих органических растворителях (табл. 2) и образуют в них вязкие концентрированные растворы

Таблица 2
Растворимость * ароматических полиамидов в различных растворителях

Полимер	Растворитель						
	ДМА	МП	АП	ДМФ + 5% LiCl	ДМФ	диметилсульфоксид	циклогексанон
ПДЦТА	+	+	+	+	-	-	-
ПТМТА	+	+	+	+	+	+	+

* + — растворим; — — нерастворим.

(18—20%). Исследование стабильности этих растворов показало, что даже в отсутствие стабилизирующих солей вязкость растворов не изменялась в процессе хранения при 20° в течение 20 дней.

Таким образом, введение фенильных и циклогексильных заместителей в полимерную цепь ароматических полиамидов существенно улучшает их растворимость, причем фенильные заместители оказывают более сильное влияние на растворимость, чем циклогексильные.

Кроме химического строения заметное влияние на растворимость полиамидов оказывает метод синтеза. Оказалось, что растворимость ПТМТА в указанных выше растворителях не зависела от способа его получения, а образцы ПДЦТА, полученные различными способами, имели различную растворимость (табл. 3).

Подобный эффект наблюдали ранее [7] при синтезе фенилона и связывали его с различиями в структуре полученных полимеров, в частности, с различной степенью кристалличности. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что в образцах ПДЦТА, полученных межфазной по-

Таблица 3
Растворимость * ПДЦТА, полученного поликонденсацией
в растворе и межфазной поликонденсацией

Растворитель, используемый для синтеза	Растворитель				
	ДМФ	ДМФ + 5% LiCl	ДМА	МП	диметилсульфоксид
Диметилацетамид	-	+	+	+	-
Тетрагидрофуран	-	+	-	+	-
Циклогексанон	-	+	-	+	-
Диоксан	+	+	+	+	-
Хлороформ	+	+	+	+	-

* + — растворим; — — нерастворим.

ликонденсацией в тетрагидрофурене и циклогексаноне, присутствует значительная часть кристаллической фазы (рис. 3, см. вклейку к стр. 1973), тогда как использование для синтеза диоксана и хлороформа, так же как и ДМА, приводит к образованию полностью аморфных полимеров. ПТМТА в отличие от ПДЦТА во всех случаях получался полностью аморфным. Можно предположить, что различия в растворимости и способности образовывать кристаллическую фазу у образцов ПДЦТА и ПТМТА связаны

с тем, что фенильный заместитель в боковой цепи вследствие своей жесткости в большей степени нарушает плотность упаковки и препятствует кристаллизации, чем менее жесткий циклогексильный заместитель.

Синтезированные полимеры наряду с хорошей растворимостью обладают высокой термостойкостью как в вакууме, так и на воздухе. Из данных термического разложения полимеров в вакууме (рис. 4) и из результатов термогравиметрического анализа на воздухе (рис. 5) видно, что оба полимера интенсивно разлагаются в вакууме и на воздухе в диапазоне температур 350—400°. Следует отметить, что ПДЦТА оказался менее устойчив к термоокислительной деструкции, чем ПТМТА, что, вероятно, связано с реакциями окисления циклогексильного кольца кислородом воздуха.

Были изучены также термомеханические свойства ПДЦТА и ПТМТА. Термомеханические кривые * представлены на рис. 6, откуда видно, что оба полимера обладают высокой температурой размягчения (290—295° для ПТМТА и 300—305° для ПДЦТА).

Таким образом, исследование свойств полученных ароматических полиамидов показало, что введение объемных боковых заместителей (фенильного и циклогексильного) позволяет заметно улучшить растворимость полимеров без существенного снижения их термо- и теплостойкости; такой путь является эффективным способом модификации свойств термостойких полимеров.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка мономеров. 4,4'-Дiamинодифенилметан получали конденсацией анилина с циклогексаноном в присутствии фосфорной кислоты [8]; после перегонки в вакууме и последующей перекристаллизации из гептана он имел т. пл. 117—118°.

4,4'-Дiamинотрифенилметан синтезировали конденсацией анилина с бензальдегидом в присутствии солянокислого анилина [9]; после трехкратной перекристаллизации из бензола он имел т. пл. 135—136°.

Дихлорангидрид терефталевой кислоты очищали перекристаллизацией и вакумной перегонкой, т. пл. 81—82°.

Все растворители сушили щелочью или P_2O_5 и перегоняли. Содержание воды (по Фишеру) составляло 0,03—0,1%.

Поликонденсация в растворе. В трехгорлой колбе с мешалкой и термометром растворяли 10,23 г 4,4'-диаминодифенил-1,1-циклогексана в 72 мл безводного ДМА, охлаждали до 0° и при энергичном перемешивании добавляли 7,80 г терефталоилхлорида. Перемешивание при 0° продолжали 1 час, затем перемешивали 30 мин. при комнатной температуре. Вязкий раствор разбавляли ДМФ и высаждали полимер в воду. Выпавший полимер отфильтровывали и промывали последовательно водой, метанолом, горячей водой и ацетоном. После сушки получали 14,5 г (93%) белого порошкообразного полимера с приведенной логарифмической вязкостью $\eta_{inh} = \ln \eta_{inh}/c = 1,26 \text{ дL/g}$ (вязкость 0,5%-ного раствора полимера в ДМФ, содержащем 5% LiCl при 25°).

Межфазная поликонденсация. В колбе с эффективной мешалкой растворяли 2,66 г 4,4'-диаминодифенил-1,1-циклогексана в 26 мл тетрагидрофурана, приливали раствор 2,12 г соды в 25 мл воды и при интенсивном перемешивании сразу добавляли 2,03 г терефталоилхлорида в 25 мл тетрагидрофурана. Перемешивали в течение 6 мин. и к образовавшейся суспензии добавляли 200 мл воды. Полимер отфильтровывали, промывали и сушили. Получали с почти количественным выходом полимер с $\eta_{inh} 0,92 \text{ дL/g}$.

Рентгеноструктурный анализ полимеров проводили на установке УРС-60 с использованием плоскокассетной камеры. Излучение $CuK\alpha$, отфильтрованное никелевым фильтром. Образцы использовали в виде спрессованных на холода таблеток.

* Термомеханические кривые сняты В. Д. Герасимовым, которому авторы глубоко признательны.

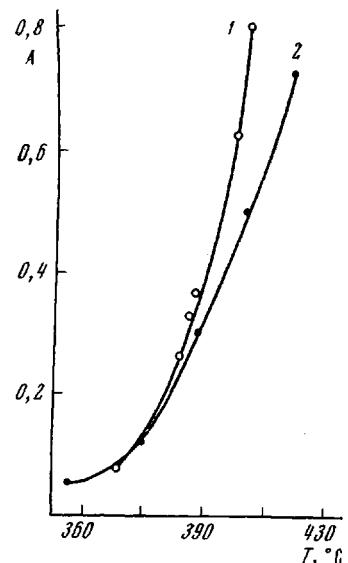


Рис. 4. Зависимость скорости термического разложения (A, моль/(осново-моль)·час) ПДЦТА (1) и ПТМТА (2) в вакууме от температуры

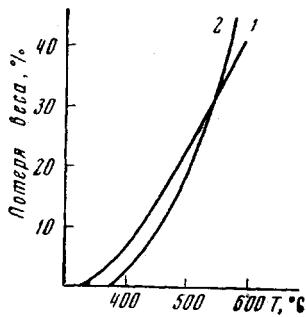


Рис. 5. Термогравиметрические кривые ПДЦТА (1) и ПТМТА (2) на воздухе



Рис. 6. Термомеханические кривые ПДЦТА (1) и ПТМТА (2)

Термостойкость в вакууме определяли по методу газовыделения, описанному в [10]. Термостойкость на воздухе определяли методом термогравиметрического анализа с использованием дериватографа. Скорость подъема температуры составляла 5°/мин.

Термомеханические кривые снимали на приборе, описанном в [11]. Скорость подъема температуры 2°/мин., нагрузка 3 кГ/см².

Выводы

1. Методами низкотемпературной поликонденсации в растворе и межфазной поликонденсации синтезированы высокомолекулярные поли-(4,4'-дифенил-1,1-циклогексан)терефталамид и поли-(4,4'-трифенилметан)терефталамид.

2. Изучены основные закономерности синтеза и свойства полимеров (растворимость, структура, тепло- и термостойкость).

3. Установлено, что оба полимера, наряду с хорошей растворимостью в органических растворителях, обладают высокой тепло- и термостойкостью. Показано, что способ синтеза полимеров оказывает заметное влияние на их растворимость и кристалличность.

Поступила в редакцию
7 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

- R. A. Dine-Hart, R. J. Moore, W. W. Wright, J. Polymer Sci., B2, 369, 1964.
- Е. П. Краснов и др., Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
- К. Кацуаки, М. Синдзи, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 71, 443, 1968.
- С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., А9, 653, 1967.
- В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
- Л. Б. Соколов, С. С. Медведь, Высокомолек. соед., Б10, 514, 1968.
- В. М. Савинов, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б9, 590, 1967.
- Пат. ФРГ, 497 628, 1929; Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 13, II, 127, 1950.
- Н. Weil, E. Sapper, T. Krämer, K. Klöter, H. Selberg, Ber., 61, 1299, 1928.
- Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 275.
- В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецов, Л. Н. Фоменко, Заводск. лаб., 8, 996, 1963.

SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF AROMATIC POLYAMIDES WITH PHENYL AND CYCLOHEXYL SIDE GROUPS

S. N. Khar'kov, A. S. Chegol'ta, E. P. Krasnov,
L. P. Grechushnikova, G. A. Kurakov, V. A. Pantaev

Summary

Highmolecular poly-(4,4'-diphenyl-1,1-cyclohexane)terephthalylamide and poly-(4,4'-triphenylmethane)terephthalylamide have been synthesized by low temperature solution polycondensation and by interphasial polycondensation. Conditions of synthesis and behavior of the polymers (solubility, structure, thermostability) have been studied. Method of synthesis considerably effects crystallinity and solubility of the polymers. Both polymers are soluble in different solvents and the same time possess high thermostability and T_g (they soften at 290—305°C and decompose at 350—400°C).