

УДК 541.64:678.675

## СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИТЕРЕФТАЛАМИДОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В АМИДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

*А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов*

Среди поликонденсационных полимеров, содержащих карбо- или гетероциклы в основной цепи, большой интерес представляют полностью ароматические полиамиды, у которых высокая устойчивость к действию высоких температур сочетается с благоприятным набором других физических и химических свойств. Поскольку трудности получения высокомолекулярных ароматических полиамидов обусловлены их плохой растворимостью в органических растворителях, высокими температурами плавления и недостаточной термической стабильностью некоторых исходных соединений, наиболее приемлемыми способами получения таких полимеров являются гетерофазная поликонденсация и низкотемпературная поликонденсация в растворе. Однако и этими способами получить некоторые высокомолекулярные политефталамиды затруднительно вследствие их особо плохой растворимости, обусловленной повышенной жесткостью полимерной цепи.

В настоящее время наметились два направления синтеза высокомолекулярных политефталамидов. Первое заключается в повышении растворимости полимера путем введения в состав его макромолекул боковых циклических заместителей, содержащих полярные группы. По данным [1] эти боковые заместители в ряде случаев не уменьшают термостойкости модифицированного полимера. Второй путь состоит в повышении растворяющей способности реакционной среды амидного типа при введении в нее солей металлов. Это направление в последнее время используется при синтезе высокомолекулярных теплостойких полимеров методом низкотемпературной поликонденсации в растворе с применением двухкомпонентных растворителей, таких как растворители амидного типа в сочетании с растворенными в них солями.

В настоящей работе изучены основные закономерности синтеза ряда высокомолекулярных политефталамидов — типичных представителей класса жесткоцепных полимеров — поликонденсацией ароматических диаминов с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в амидно-солевых системах, а также рассмотрен механизм растворимости полимеров в амидно-солевых системах.

### Результаты и их обсуждение

Основные закономерности получения жесткоцепных полимеров в амидно-солевых системах исследовали на примере синтеза поли-*n*-фенилентерефталамида (*П-n*-ФТА) в системе N,N-диметилацетамид (ДМАА) — LiCl.

Закономерности синтеза *П-n*-ФТА в системе ДМАА — LiCl. Были изучены зависимости вязкости (молекулярного веса) *П-n*-ФТА от концентрации мономеров и LiCl в растворе, влажности и природы растворителя, а также от температуры и времени синтеза. Данные по зависимости молекулярного веса полимера от концентрации мономеров и LiCl в растворе были приведены [2]. Было отмечено резкое возрастание вязкости полимера в области определенных концентраций LiCl. Оптимальные концентрации мономеров составляли 0,125—0,25 моль/л, а LiCl в зависимости от концентрации мономеров — 0,1—0,5 моль/л.

Остальные из перечисленных зависимостей изучали при концентрации мономеров и LiCl, равных 0,25 моль/л (рис. 1). Из рис. 1, *a* видно, что со-

держание влаги в растворителе оказывает существенное влияние на величину молекулярного веса полимера. Резкое падение вязкости П-*n*-ФТА при малых концентрациях влаги в растворе обусловлено гидролизом дихлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК), а также концевых хлорангидридных групп растущих макромолекул. Данные этого же рисунка свидетельствуют о том, что в исследованном интервале температур от

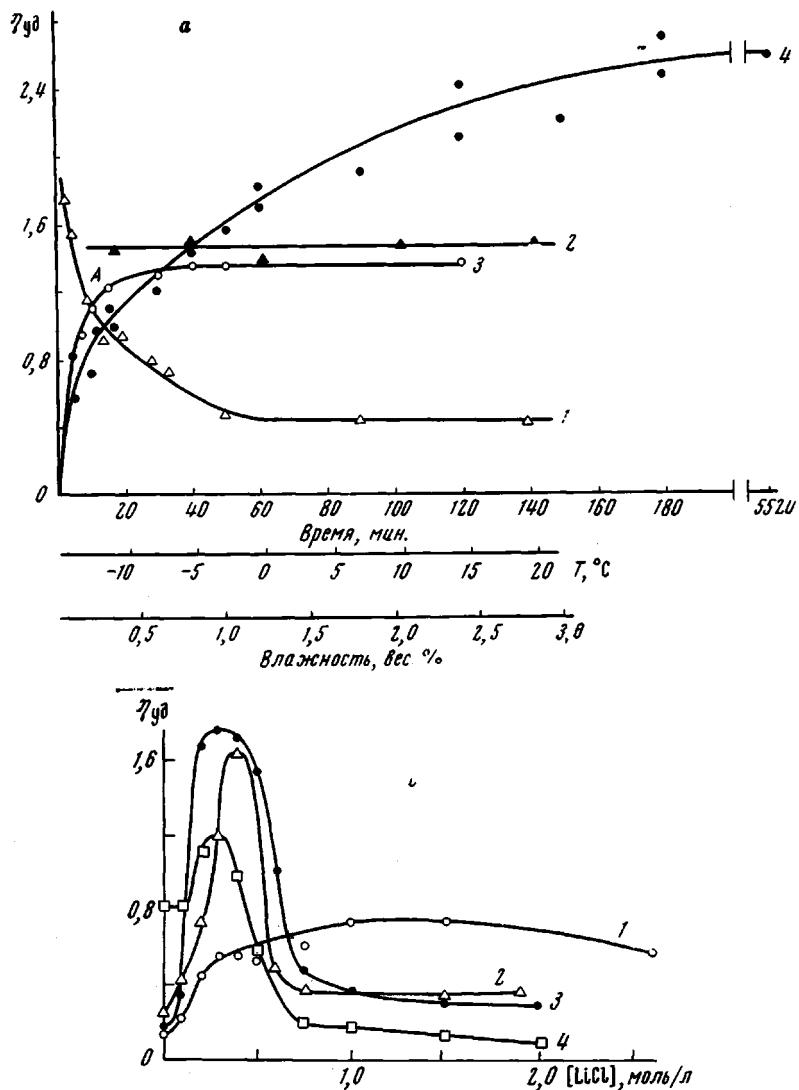


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости П-*n*-ФТА от различных факторов:  
а: 1 — от влажности растворителя; 2 — температуры синтеза; 3, 4 — времени синтеза (3 — LiBr, 4 — LiCl). Точка А — начало выпадения полимера в осадок при синтезе; б — от природы растворителя: 1 — ТММ, 2 — МП, 3 — ДММА, 4 — ГМФТА

—11 до 20° изменения молекулярного веса полимера при его получении в амидно-солевой системе не наблюдается.

Влияние времени синтеза на величину молекулярного веса П-*n*-ФТА исследовали на примере получения полимера с использованием LiCl и LiBr. Выбор этих солей обусловлен тем, что при указанных выше концентрациях соли и мономеров в растворе (0,25 моль/л) для первой соли выпадения полимера из растворов осадок не наблюдается, в то время как при использовании LiBr полимер выпадает из раствора уже через 15 мин.

после добавления ХАТК к раствору диамина. Из рис. 1, а (кривые 3 и 4) видно, что зависимость вязкости П-*n*-ФТА от времени синтеза имеет различный характер для этих двух солей. Замедление реакции в системе с LiBr связано с выпадением полимера в осадок во время синтеза.

Влияние органического растворителя на молекулярный вес П-*n*-ФТА, получаемого в амидно-солевой системе. С целью выбора наиболее подходящего растворителя был изу-

Таблица 1  
Влияние природы амидного растворителя на удельную вязкость П-*n*-ФТА  
и растворимость модельного соединения

| Растворитель | Дипольный момент, дебар | Удельная вязкость полимера * |          |                 | Растворимость ДТК ** при 25°, г/100 мл |      |         |
|--------------|-------------------------|------------------------------|----------|-----------------|--|------|---------|
|              |                         | $\eta_0$                     | $\eta_1$ | $\eta_1/\eta_0$ | $S_0$                                  | $S$  | $S/S_0$ |
| ТММ          | 3,28—3,66<br>[3]        | 0,15                         | 0,79     | 5,3             | 0,8                                    | 13,1 | 16,4    |
| ДММА         | 3,8 [3]                 | 0,18                         | 1,80     | 10,0            | 0,8                                    | 11,5 | 14,4    |
| МП           | 4,09 [4]                | 0,25                         | 1,63     | 6,5             | 1,6                                    | 10,5 | 6,5     |
| ГМФТА        | 5,39 [5]                | 0,82                         | 1,14     | 1,4             | 9,2                                    | 10,0 | 1,1     |

\*  $\eta_0$ ,  $\eta_1$  — удельные вязкости П-*n*-ФТА, полученного в отсутствие и в присутствии LiCl.  
\*\*  $S_0$ ,  $S$  — растворимости ДТК соответственно в отсутствие и в присутствии LiCl (концентрация LiCl 1 моль/л).

чен синтез П-*n*-ФТА в следующих растворителях: ДМАА, N-метил-2-пирролидоне (МП), тетраметилмочевине (ТММ) и гексаметилфосфортиамиде (ГМФТА) (рис. 1, б). Во всех случаях введение соли в растворитель приводит к увеличению молекулярного веса полимера, причем существенное влияние на его величину оказывает применяемый растворитель. Наибольшее увеличение молекулярного веса П-*n*-ФТА происходит при введении LiCl в ДМАА и МП, однако применение ДМАА позволяет получать более высокомолекулярные полимеры и в более широком интервале концентраций LiCl. Зависимость удельной вязкости П-*n*-ФТА от концентрации LiCl в ТММ характеризуется размытым максимумом и незначительным понижением вязкости при концентрации LiCl, соответствующей насыщенному раствору. В отличие от других растворителей в ГМФТА получается довольно высокомолекулярный полимер, но введение соли в этот растворитель дает незначительный эффект. Как правило, во всех растворителях полимеры с максимальными значениями вязкости к концу синтеза из раствора не выпадают, причем в случае использования ТММ полимер остается в растворе в области концентраций LiCl от 0,2 до 2,6 моль/л, что соответствует широкому максимуму на кривой.

Использованные растворители можно расположить по их растворяющей способности в следующий ряд: ГМФТА > МП > ДМАА > ТММ. Этот

Таблица 2  
Растворимость солей в ДМАА и их влияние  
на вязкость П-*n*-ФТА

| Соль                 | Растворимость соли при ~20°, моль/л | Концентрация соли, обеспечивающая максимальную вязкость, моль/л | $\eta_{уд}$ максимальная |
|----------------------|-------------------------------------|---|--------------------------|
| Без соли             | —                                   | —   | 0,19                     |
| CaCl <sub>2</sub>    | 0,30                                | 0,15—0,20   | 1,48                     |
| CaBr <sub>2</sub>    | 0,32                                | 0,23  | 0,70                     |
| CaI <sub>2</sub>     | 0,09                                | 0,05  | 0,23                     |
| MgCl <sub>2</sub>    | 0,23                                | 0,10  | 1,20                     |
| SrCl <sub>2</sub>    | 0,17                                | 0,08  | 0,45                     |
| CoCl <sub>2</sub>    | 0,52                                | Максимума нет   | 0,23                     |
| NiCl <sub>2</sub>    | 0,10                                | »   | 0,20                     |
| CdCl <sub>2</sub>    | 0,18                                | 0,08  | 0,22                     |
| ZnCl <sub>2</sub>    | 0,55                                | 0,15  | 0,22                     |
| AlCl <sub>3</sub>    | 0,21                                | 0,21  | 0,79                     |
| Ba(SCN) <sub>2</sub> | 0,87                                | 0,35  | 0,61                     |
| SbCl <sub>3</sub>    | 1,37                                | Максимума нет   | 0,20                     |

ряд подтверждается также данными растворимости модельного соединения — дианилида терефталевой кислоты (ДТК) в указанных растворителях (табл. 1). Из табл. 1 видно, что наблюдается четкая связь между полярностью растворителя и растворимостью в нем модельного соединения: чем выше полярность растворителя, тем лучше растворимо в нем модельное соединение. Подобная же связь наблюдается и между полярностью растворителя и удельной вязкостью получаемого в нем полимера.

Введение соли в растворители разной полярности приводит к повышению растворимости ДТК и увеличению вязкости получаемых в них поли-

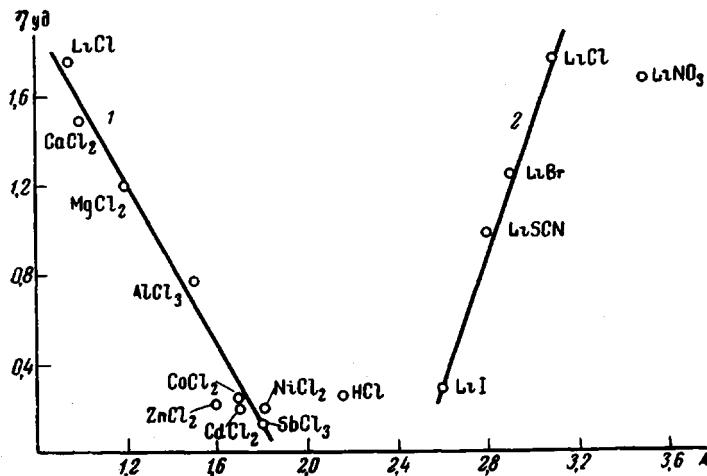


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости П-*n*-ФТА от электроотрицательности (A) катионов (1) и анионов (2) солей

меров. Однако величина этого эффекта выше в случае менее полярных растворителей.

Влияние природы соли на молекулярный вес П-*n*-ФТА, получаемого в амидно-солевой системе. Ранее [6] на примере синтеза П-*n*-ФТА в присутствии солей металлов I группы было показано, что природа соли оказывает большое влияние на величину молекулярного веса полимера, получаемого в двухкомпонентном растворителе. Например, соли лития по эффективности влияния на величину молекулярного веса полимера располагаются в ряде:  $\text{LiCl} > \text{LiNO}_3 > \text{LiBr} > \text{LiSCN} > \text{LiI}$ . Данные по влиянию солей металлов других групп периодической системы приведены в табл. 2 совместно с данными по растворимости их в DMAA.

Из табл. 2 видно, что введение в DMAA многих солей приводит к увеличению удельной вязкости полимера в определенной области концентраций соли (0,1—0,4 моль/л). Величина максимума вязкости полимера и его положение меняется в зависимости от природы соли. Галогениды кальция по своему действию на величину молекулярного веса полимера располагаются в следующем порядке:  $\text{CaCl}_2 > \text{CaBr}_2 > \text{CaI}_2$ , что аналогично данным для галогенидов лития.

Результаты по синтезу П-*n*-ФТА в присутствии различных солей позволяют сделать вывод, что наиболее высокомолекулярный полимер получается в присутствии солей металлов со слабо выраженной способностью к комплексообразованию (соли щелочных и щелочноземельных металлов), в то время как использование  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{SbCl}_3$ , являющихся сильными комплексообразователями [7], не оказывает влияния на величину молекулярного веса полимера.

Сопоставление данных по синтезу П-*n*-ФТА в присутствии различных солей с величинами электроотрицательности атомов или групп атомов [8], входящих в состав этих солей, позволяет обнаружить четкую связь между

ними (рис. 2): чем выше электроотрицательность анионов и чем ниже электроотрицательность катионов солей, тем выше молекулярный вес полимера, получаемого в их присутствии.

Синтез политетрафталамидов на основе бензидина и его производных.

Основные закономерности, найденные для синтеза П-*n*-ФТА в системе ДМАА — LiCl, были использованы при получении политетрафталамидов на основе бензидина и его производных: *o*-толидина и *o*-дианизидина. Зави-

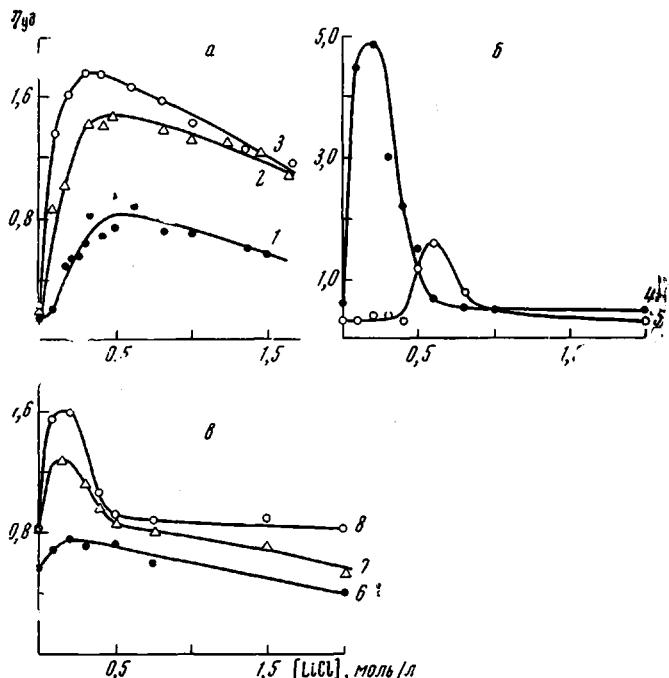


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости политетрафталамидов на основе бензидина (а), *o*-толидина (б), *o*-дианизидина (в) от содержания LiCl в ДМАА при концентрациях мономеров (моль/л):

1 — 0,125; 2 — 0,0625; 3 — 0,0312; 4 — 0,375; 5 — 0,750; 6 — 0,375; 7 — 0,125;  
8 — 0,0625

симость удельной вязкости этих полiamидов от концентрации мономеров и LiCl в системе приведены на рис. 3. Характер кривых рис. 3 аналогичен описанным ранее кривым для П-*n*-ФТА. Положение максимумов на кривых находится в интервале концентраций LiCl от 0,1 до 0,6 моль/л (0,4—2,5%). На форму кривых и на величину вязкости получаемого полимера большое влияние оказывает природа мономера. Для полимера на

### Таблица 3

Оптимальные условия синтеза высокомолекулярных политетрафталамидов в системе ДМАА — LiCl

| Исходный диамин         | $\eta_0$ | Концентрация исходных веществ, моль/л |         | $\eta_1$ | $\eta_1/\eta_0$ |
|-------------------------|----------|---------------------------------------|---------|----------|-----------------|
|                         |          | мономеры                              | LiCl    |          |                 |
| <i>n</i> -Фенилендиамин | 0,20     | 0,12—0,25                             | 0,1—0,5 | 1,7—1,8  | 9               |
| Бензидин                | 0,18     | 0,03—0,06                             | 0,3—0,6 | 1,4—1,7  | 9               |
| <i>o</i> -Толидин       | 0,70     | 0,375                                 | 0,1—0,2 | 4,8      | 7               |
| <i>o</i> -Дианизидин    | 0,80     | 0,06                                  | 0,1—0,2 | 1,6      | 2               |

основе бензидина не наблюдается резкого падения вязкости при высоких концентрациях LiCl, как для других полимеров. Наличие метильных и метоксильных групп в политефталамидах на основе *o*-толидина и *o*-дианизидина приводит к повышению растворимости полимеров в DMAA, что позволяет получать их более высокомолекулярными. Так, например, полимер на основе *o*-дианизидина даже в DMAA получается с удельной вязкостью 0,8.

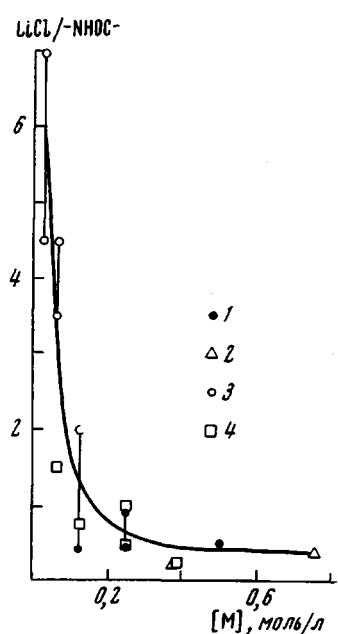


Рис. 4

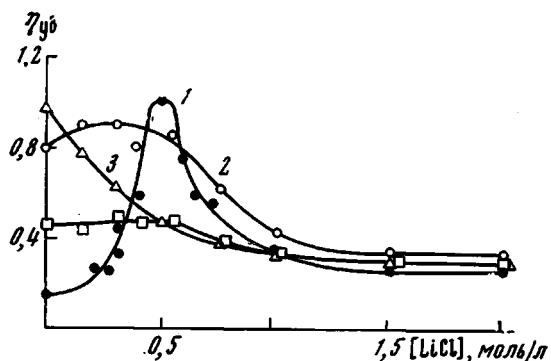


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость соотношения LiCl / NHOC от исходной концентрации мономеров [M] для политефталамидов на основе:

1 — *n*-Фенилендиамина; 2 — *o*-толидина; 3 — бензидина; 4 — *o*-дианизидина. (Отношение LiCl / NHOC — число молекул LiCl, приходящихся на одну амидную связь, — равно половине отношения концентрации LiCl в точке максимума на кривых рис. 3 к концентрации мономера (моль/л))

Рис. 5. Зависимость удельной вязкости изомерных полимеров от концентрации LiCl в DMAA (концентрация мономеров 0,5 моль/л):

1 — П-*n*-ФТА; 2 — П-*n*-ФИА; 3 — П-*m*-ФТА; 4 — П-*m*-ФИА

Однако он не может быть получен с более высоким молекулярным весом при отсутствии соли в системе вследствие выпадения полимера из раствора при добавлении последних порций ХАТК к раствору диамина.

Различие в растворимости полимеров обусловливает различный эффект при введении в DMAA LiCl. В табл. 3 приведены оптимальные условия синтеза полученных нами высокомолекулярных политефталамидов в системе DMAA — LiCl. Как видно из табл. 3, для получения высокомолекулярных политефталамидов в системе DMAA — LiCl необходимо применять низкие концентрации мономеров, порядка 0,03—0,3 моль/л, причем наибольший эффект ( $\eta_1 / \eta_0 \approx 9$ ) наблюдается для наименее растворимых (о растворимости можно судить по величине удельной вязкости полимера, получаемого в DMAA) полимеров в области малых концентраций LiCl, зависящих от концентрации мономеров в растворе (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что чем меньше концентрация мономеров в растворе, тем больше отношение LiCl / NHOC ~, т. е. тем больше молекул LiCl приходится на одно звено образующегося высокомолекулярного полимера. При возрастании концентрации мономеров в растворе вышеуказанное отношение стремится к 0,5, т. е. полимер с наибольшим молекулярным весом получается при содержании в растворе одной молекулы соли на одно звено полимера.

Влияние жесткости цепи полимера, синтезируемого в амидно-солевой системе, на его молекулярный вес.

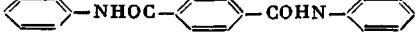
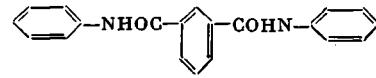
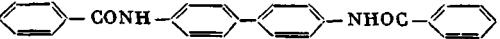
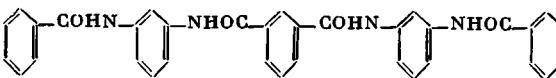
Это влияние хорошо можно проследить на полимерах, изомерных П-*n*-ФТА (рис. 5): поли-*m*-фениленизофталамиде (П-*m*-ФИА), поли-*n*-фениленизофталамиде (П-*n*-ФИА) и поли-*m*-фенилентерефталамиде (П-*m*-ФТА). Полимеры по уменьшению гибкости цепи располагаются в следующий ряд [9]: П-*m*-ФИА, П-*n*-ФИА, П-*m*-ФТА, П-*n*-ФТА. Из рис. 5 видно, что амидно-солевые системы целесообразно использовать для синтеза наиболее жесткоцепных полимеров (П-*n*-ФТА), в то время как их применение для синтеза хорошо растворимых в DMAA полимеров с более гибкими цепями (П-*m*-ФИА) не приводит к повышению молекулярного веса.

К вопросу о механизме растворимости полимеров в амидно-солевых системах. Ввиду того, что наиболее важным эффектом при введении солей в растворитель амидного типа при синтезе является, видимо, увеличение его растворяющей способности, мы ограничились выяснением механизма растворимости полимеров в таких растворителях.

Выше было показано, что введение солей металлов в растворители амидного типа повышает растворимость в них полимеров и, таким образом,

Таблица 4\*

Растворимость ароматических амидов в системе DMAA—LiCl

| Амид, № | Формула амида   | Растворимость амида<br>(г/100 мл) при<br>концентрации LiCl,<br>моль/л |         | $S/S_0$ |
|---------|---|---|---------|---------|
|         |   | 0 ( $S_0$ )   | 1,8 (S) |         |
| I       |   | 49,4  | 74,2    | 1,5     |
| II      |  | 2,1   | 25,5    | 11,9    |
| III     |  | 0,8   | 18,7    | 24,2    |
| IV      |  | 33,7  | 58,8    | 1,7     |
| V       |  | 12,3  | 57,0    | 4,6     |
| VI      |  | 0,2   | 7,3     | 36,5    |
| VII     |  | 4,7   | 33,4    | 7,1     |
| VIII    |  | 2,2   | 4,0     | 1,8     |
| IX      |  | 8,4   | 17,5    | 2,1     |

\* Полностью таблица приведена в работе [11].

способствует получению высокомолекулярных продуктов. О повышении растворяющей способности реакционной среды при синтезе в присутствии определенных количеств соли свидетельствует как визуальное наблюдение за ходом синтеза, так и косвенное подтверждение измерением вязкости П-*m*-ФИА в системе DMAA — LiCl [2]. Прямые доказательства этого могут быть получены при изучении растворимости полимеров в амидно-солевых системах. Поскольку рассматриваемые политефталамиды являются высококристаллическими и нерастворимыми в амидно-солевых системах полимерами, эту задачу решали на модельных соединениях, так как существует определенная связь между растворимостью полимеров и растворимостью соответствующих низкомолекулярных модельных соединений [10]. Качественные данные по растворимости амидов различного строения в растворах LiCl в DMAA приведены в табл. 4. Растворяющую способность амидно-солевой системы в сравнении с DMAA оценивали отношением растворимости амида в присутствии соли (при концентрации соли 1,8 моль/л) к растворимости в DMAA ( $S/S_0$ ). Из табл. 4 видно, что во всех случаях введение LiCl в DMAA увеличивает растворимость амида. Как правило, чем меньшей растворимостью обладает амид в растворителе, тем в большей степени возрастает она при введении соли (за исключением амида VIII). Растворимость амида зависит и от длины его молекулы: чем она больше, тем хуже его растворимость (сравнение амидов I, IV, V и IX).

В качестве модельных соединений для П-*m*-ФИА, элементарное звено которого имеет строение



можно принять следующие соединения: дианилид изофталевой кислоты (V) и N,N'-дibenзоил-*m*-фенилендиамин (IV). Для П-*n*-ФТА такими модельными соединениями служат амиды II и III. Для оценки амидно-солевой системы как растворителя полимера мы пользовались средним арифметическим из величин  $S/S_0$  для двух моделей. Для моделей II и III эта величина будет равна 18,0, а для моделей IV и V — 3,2. Из сопоставления данных по синтезу полимеров (для П-*n*-ФТА  $\eta_1/\eta_0 = 9$ , для П-*m*-ФИА  $\eta_1/\eta_0 = 1$ ) с растворимостями их модельных соединений (в первом случае  $S/S_0 = 18,0$ , а во втором — 3,2) можно сделать вывод, что чем меньшей растворимостью обладает полимер, тем в большей степени возрастает она при введении соли в растворитель и тем большая необходимость в использовании амидно-солевой системы для получения такого полимера с высоким молекулярным весом. Такие же выводы можно сделать, несмотря на отсутствие полных данных, и для политефталамидов на основе бензидина и его производных. При переходе от указанных выше амидов к амиду VI видно, что растворимость последнего в DMAA резко падает. Для этого амида наблюдается наибольшее возрастание растворимости при введении соли в растворитель ( $S/S_0 = 36,5$ ) и соответственно большой эффект при синтезе соответствующего полимера ( $\eta_1/\eta_0 = 9$ ).

Метильные группы амида VII приводят к значительному повышению его растворимости в DMAA по сравнению с амидом VI, что существенно сказывается на величинах  $S/S_0$  (7,1) и  $\eta_1/\eta_0$  (7). Введение метоксильных групп в молекулу амида VI также приводит к повышению растворимости. Однако в данном случае введение соли лишь незначительно повышает растворимость амида ( $S/S_0 = 1,8$ ). Это можно объяснить тем, что метоксильные группы расположены в орто-положении к амидным группам вещества (при этом возможно образование внутримолекулярной водородной связи [12]), что затрудняет доступ к ним молекул LiCl. Подобные данные были получены и при синтезе соответствующего полимера ( $\eta_1/\eta_0 = 2$ ).

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что введение солей в растворитель амидного типа приводит к увеличению моле-

кулярных весов политетрафталамидов за счет увеличения растворимости полимера в реакционной среде. Однако присутствие солей влияет, вероятно, не только на растворяющую способность растворителя по отношению к полимеру, но и приводит к изменению растворимости мономеров, изменению скорости реакции мономеров и т. д. Так, например, растворимость *n*-фенилендиамина возрастает при введении LiCl в ДМАА, в то время как растворимый в ДМАА ХАТК (~72 г в 100 мл ДМАА) не растворяется

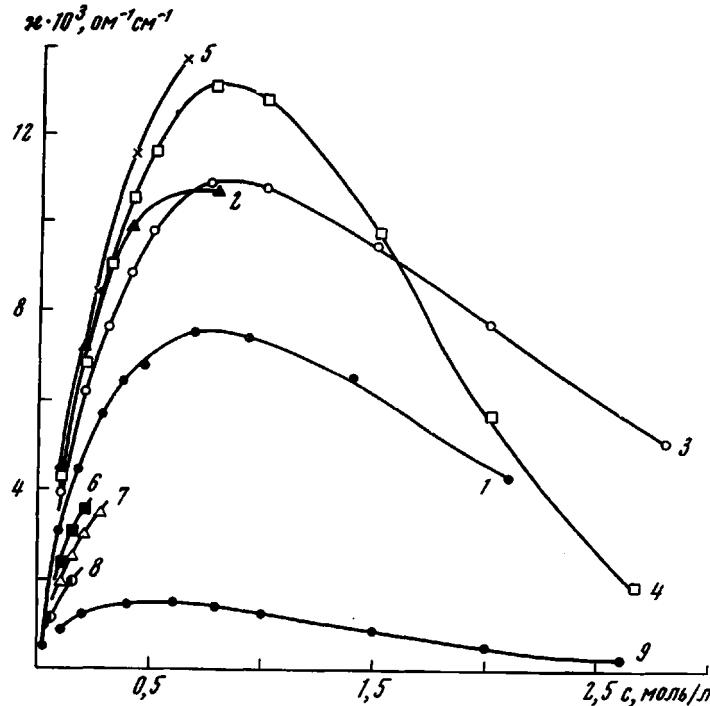


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности  $\kappa$  солей в ДМАА от концентрации раствора при 25°:

1 — LiCl; 2 — LiSCN; 3 — LiNO<sub>3</sub>; 4 — LiBr; 5 — LiI; 6 — CaCl<sub>2</sub>; 7 — MgCl<sub>2</sub>; 8 — SrCl<sub>2</sub>; 9 — LiCl в тетраметилмочевине

в ДМАА уже в присутствии небольших количеств соли. Ниже приведены данные по растворимости *n*-фенилендиамина в системе ДМАА — LiCl при 25°.

| Концентрация LiCl, моль/л     | 0   | 0,49 | 0,98 | 1,47 | 1,96 |
|-------------------------------|-----|------|------|------|------|
| Растворимость амина, г/100 мл | 1,8 | 2,5  | 3,1  | 3,3  | 2,3  |

Для выяснения влияния солей на растворимость полимеров мы изучали амидно-солевые системы методами ЯМР высокого разрешения, ИК-спектроскопии и электропроводности.

На рис. 6 приведены зависимости удельных электропроводностей ряда солей от их концентрации в ДМАА. Зависимости для солей, имеющих растворимость более 0,5 моль/л, характеризуются наличием резких максимумов, которые находятся примерно в тех же областях концентраций солей, что и максимумы удельной вязкости П-*n*-ФТА, получаемого в присутствии этих же солей. Введение бензанилида, взятого в качестве модели полимера, приводит к незначительному уменьшению электропроводности растворов, не изменяя характера этой зависимости. Интересно отметить, что уменьшение и удельной вязкости полимера и электропроводности солей, применяемых для его синтеза, происходит примерно при одних и тех же концентрациях соли в растворе. Как известно [13], понижение электропроводности соли при увеличении ее концентрации в растворе

объясняется либо увеличением степени ассоциации ионов, либо уменьшением их подвижности вследствие повышения плотности ионной атмосферы вокруг ионов, либо тем и другим сразу. Таким образом, можно сделать вывод, что одной из причин уменьшения удельной вязкости полимеров при синтезе в определенной области концентраций соли в растворе является уменьшение количества ионов. От количества ионов в растворе зависит, вероятно, и величина молекулярного веса полимера, получаемого в амидно-солевой системе. Так, например, хлориды металлов по величине их электропроводности в растворе в ДМАА (рис. 6) и по влиянию на молекулярный вес П-*n*-ФТА, получаемого в присутствии этих солей, располагаются в следующий ряд:  $\text{LiCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{SrCl}_2 > \text{CdCl}_2, \text{SbCl}_3, \text{CoCl}_2, \text{ZnCl}_2$ .

Ниже приведены значения удельной электропроводности 0,1 %-ных растворов некоторых солей в ДМАА.

| Соль<br>$\times 10^{-4}$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ | $\text{CoCl}_2$ | $\text{ZnCl}_2$ | $\text{SbCl}_3$ | $\text{CdCl}_2$ |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|   | 2,84            | 1,49            | 10,8            | 12,7            |

Принимая во внимание вышесказанное, можно объяснить результаты, полученные при синтезе П-*n*-ФТА в тетраметилмочевине, более слабой диссоциацией  $\text{LiCl}$  в этом растворителе, причем необходимо отметить идентичный характер зависимостей вязкости и электропроводности от концентрации соли в растворе.

Из данных по электропроводности видно, что соли лития по степени диссоциации располагаются в ряд:  $\text{LiI} > \text{LiBr} > \text{LiNO}_3, \text{LiSCN} > \text{LiCl}$ . Сопоставляя эти данные с результатами по синтезу П-*n*-ФТА в присутствии этих солей, можно сделать вывод, что присутствие определенного количества ионов в растворе является необходимым, но недостаточным условием для получения высокомолекулярных полимеров в амидно-солевых системах.

Известно, что в полярных аprotонных растворителях, к которым относятся и растворители амидного типа, растворение солей происходит вследствие сильной сольватации катионов, в то время как анионы находятся в них в слабосольватированном состоянии [14]. Следует поэтому ожидать, что при растворении в таких двухкомпонентных растворителях соединений с подвижными атомами водорода могут возникать водородные связи. На возможность образования таких связей между анионами и водородсодержащими соединениями указано в работах [15, 16].

Ранее [17] методом ЯМР высокого разрешения было изучено взаимодействие ряда солей металлов с бензанилидом, взятым в качестве модели П-*n*-ФТА, в растворе ДМАА, и полученные результаты были сопоставлены с данными по синтезу этого полимера в присутствии солей. Это позволило сделать вывод об образовании водородных связей между анионами солей и водородом амидной группы бензанилида.

Анионы по своему влиянию на величину химического сдвига протона амидной группы бензанилида, а также на растворимость бензанилида в ДМАА (и, вероятно, на прочность связи анион — водород группы  $\text{NHOC}$ ) располагаются в ряд:  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{I}^-$ . Следовательно, повышение растворимости бензанилида в присутствии солей связано с образованием водородных связей анионов с протонами бензанилида и зависит от их прочности. Однако величина химического сдвига протона существенно зависит и от природы катиона соли. Так как величина химического сдвига протона зависит от взаимодействия сольватированного катиона с анионом, связанным с полимером, то по ней можно судить о силе взаимодействия растворителя с полимером, т. е. о качестве растворителя. Чем больше величина химического сдвига протона, тем сильнее это взаимодействие и, следовательно, выше растворимость полимера. Было показано, что чем больший химический сдвиг протона бензанилида вызывает соль, тем выше молекулярный вес полимера, получаемого в ее присутствии.

Таблица 5

Влияние солей металлов на полосы валентных колебаний ДМАА и бензанилида в ацетонитриле

| Соли                    | Концентрация соли, моль/л. | ДМАА                           |                                | Бензанилид                     |                                |                                |                                |
|-------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                         |                            | $\nu_{C=O}$ , см <sup>-1</sup> | $\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\nu_{C=O}$ , см <sup>-1</sup> | $\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\nu_{N-H}$ , см <sup>-1</sup> | $\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup> |
| Без соли                | —                          | 1646                           | —                              | 1678                           | —                              | 3370                           | —                              |
| LiSCN                   | 3,50                       | 1634                           | —12                            | 1665                           | —13                            | 3340, слабое плечо             | —30                            |
| NaSCN                   | 1,45                       | 1639                           | —7                             | 1670                           | —8                             | 3358, ~3250 *                  | —12, —120                      |
| KSCN                    | 0,80                       | 1642                           | —4                             | 1671                           | —7                             | 3363, 3250 *                   | —7, —120                       |
| Ca(SCN) <sub>2</sub>    | 0,48                       | 1625                           | —21                            | 1646                           | —32                            | 3325, слабое плечо             | —45                            |
| Co(SCN) <sub>2</sub> ** | 1,25                       | 1613                           | —33                            | —                              | —                              | —                              | —                              |
| LiBr                    | 0,66                       | 1637                           | —9                             | 1662                           | —16                            | 3340, 3200                     | —30, —170                      |
| LiI                     | 1,30                       | 1635                           | —11                            | 1658                           | —20                            | 3340, 3220                     | —30, —150                      |
| NaI                     | 1,33                       | 1641                           | —5                             | 1668                           | —10                            | 3358, 3240                     | —12, —130                      |
| CdI <sub>2</sub> **     | 1,38                       | 1609                           | —37                            | 1629                           | —49                            | —                              | —                              |

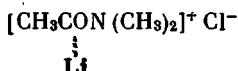
\* Полоса в виде плеча. \*\* В этих солях сильно взаимодействие катионов с анионами, поэтому некоторые частоты в спектрах соединений не проявляются.

Большое влияние природы катиона на величину молекулярного веса полимера, получаемого в амидно-солевой системе, является, видимо, следствием взаимодействия катионов солей с присутствующими в растворе компонентами. Так как и ДМАА и полимер содержат карбонильные группы, с которыми могут образовывать комплексы катионы солей, представляло интерес изучить эти взаимодействия. Поскольку по данным ЯМР невозможно судить о комплексообразовании катионов с ДМАА и бензанилидом, эту задачу решали с помощью ИК-спектроскопии. Спектры этих соединений снимали в растворе в ацетонитриле, так как ИК-спектр бензанилида невозможна снять в растворе ДМАА из-за наложения полос поглощения валентных колебаний C=O-связей. Вследствие ограниченной растворимости солей в ацетонитриле использовали лишь роданиды K, Na, Li, Ca, Co, иодиды Na, Li, Cd и бромид Li. Данные по влиянию солей на полосы валентных колебаний ДМАА и бензанилида в ацетонитриле представлены в табл. 5. Данные табл. 5 с учетом данных по влиянию перхлоратов и галогенидов металлов на ИК-спектры амидов и аминов [18, 19] позволяют сделать вывод об образовании в растворе двух типов комплексов. Первый тип комплексов обязан своим происхождением связи катиона с неподеленной парой электронов атома кислорода ДМАА или бензанилида. Их взаимодействие смещает полосу C=O бензанилида и ДМАА в сторону меньших частот. Этому же типу комплекса в области валентных колебаний бензанилида соответствует смещенная полоса поглощения, расположенная для солей калия при 3363 см<sup>-1</sup>, натрия при 3358 см<sup>-1</sup>, лития при 3340 см<sup>-1</sup> и кальция при 3325 см<sup>-1</sup>. Наряду с этим в области валентных колебаний N—H возникает с низкочастотной стороны еще одна полоса поглощения, принадлежащая второму типу комплекса, в котором молекула бензанилида одновременно связана с катионом (через атом кислорода) и анионом (через атом водорода за счет водородной связи). Данные табл. 5 свидетельствуют о том, что катионы взаимодействуют с бензанилидом сильнее, чем с ДМАА. Это взаимодействие зависит также и от аниона соли. По прочности связи с кислородом ДМАА и бензанилида катионы можно расположить в следующий ряд: Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>. Сопоставление этих данных с результатами по синтезу П-*n*-ФТА в присутствии тех

же солей позволяет сделать вывод, что необходимым условием для получения высокомолекулярных полимеров в амидно-солевых системах является минимальное по силе взаимодействие катионов с растворителем или полимером. Действительно, использование хлоридов Cd и Co, образующих наиболее прочные связи, не приводит к получению П-*n*-ФТА с высоким молекулярным весом, в то время как применение LiCl позволяет получить высокомолекулярный полимер.

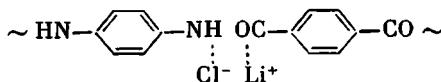
Данные по влиянию солей на ИК-спектры бензанилида и ДМАА в ацетонитриле позволяют сделать косвенное заключение, что, если в ДМАА будет растворен бензанилид в соизмеримой с количеством растворителя концентрации, то катионы будут предпочтительно взаимодействовать с бензанилидом. Однако при малых концентрациях соли и бензанилида в ДМАА большая часть катионов будет связана с ДМАА. По мере увеличения их концентрации будет возрастать и количество катионов, связанных с бензанилидом. Естественно, что подобные выводы будут справедливы и для растворов полимеров в ДМАА с той лишь разницей, что при этом необходимо учитывать отличие полимеров от их моделей, связанное с длиной цепи.

Обобщая изложенные результаты, можно предположить следующий механизм растворимости полимеров в амидно-солевых системах. При растворении в растворителе амидного типа (например, в DMAA) соли (в качестве примера возьмем LiCl) образуется сольват, который для простоты можно представить следующим образом [20]:



В действительности число сольватации  $\text{Li}^+$  в ДМАА, как это следует из работ [21, 22] равно 2–3. Анион  $\text{Cl}^-$  находится в растворителе в слабо-связанном состоянии. Поэтому при введении в такую систему полимера, содержащего подвижные атомы водорода, анионы образуют с ним водородные связи. При малых концентрациях соли полимера в растворе катионы предпочтительно связаны растворителем. Вероятно, взаимодействие сольватированного растворителя с полимером более сильное, чем в отсутствие соли. Этим можно объяснить возрастание растворяющей способности растворителя при малых концентрациях соли в ДМАА, что приводит к получению высокомолекулярных полимеров в амидно-солевых системах. Помимо этого эффекта, связь анионов с водородом амидных групп полимера будет препятствовать агрегации макромолекул полимера посредством водородных связей, что также будет способствовать пребыванию полимера в растворе.

При увеличении концентрации соли или полимера в ДМАА возрастает также возможность взаимодействия катионов с полимером. В этом случае макромолекулу полимера можно представить следующим образом:



Такая нейтрально заряженная макромолекула, вероятно, уже не может взаимодействовать с сольватами, и этим, по-видимому, объясняется понижение растворимости полимеров и соответственно их молекулярного веса при получении в амидно-солевых системах при этих условиях. Необходимо также учитывать, что с увеличением концентрации соли в растворе будет возрастать возможность образования ионных пар, которые тоже могут взаимодействовать с растворителем и полимером.

Приведенный выше механизм справедлив, вероятно, для солей металлов со слабо выраженной способностью к комплексообразованию (соли щелочных и щелочноземельных металлов). Для солей металлов, являющихся

сильными комплексообразователями, эти выводы, по-видимому, не пригодны. Такие соли, образуя прочные комплексы с растворителем (причем с большим количеством молекул растворителя), препятствуют взаимодействию молекул растворителя с макромолекулами полимера и понижают растворимость полимера.

Таким образом, в системе растворитель амидного типа — соль — полимер существует сложное взаимодействие всех трех компонентов системы. Сила этого взаимодействия будет меняться в зависимости от соотношения компонентов, а также от их природы, что было показано нами на различных солях, растворителях и полимерах.

### Экспериментальная часть

**Мономеры.** *o*-Толидин (квалификации специальный), *n*- и *m*-Фенилендиамины (ч.д.а.) использовали без предварительной очистки. Бензидин (ч.д.а.) перекристаллизовывали из воды, *o*-дианизидин (ч.) дважды перекристаллизовывали из смеси ацетон — вода (1 : 1) и сушили при 100° в течение 5 час. под вакуумом. Очистка дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот описана ранее [2]; температуры плавления их равны соответственно 84 и 43,7°.

**Растворители.** ГМФТА, МП и ТММ перегоняли под вакуумом, а ДММА — при атмосферном давлении. Влажность используемых для синтеза полимеров растворителей не превышала 0,05% (по Фишеру).

**Соли.** Обезвоживание солей  $\text{CaCl}_2$  (х.ч.),  $\text{CaBr}_2$  (х.ч.),  $\text{CaI}_2$  (х.ч.),  $\text{MgCl}_2$  (х.ч.),  $\text{ZnCl}_2$  (ч.д.а.),  $\text{CdCl}_2$  (ч.д.а.),  $\text{SrCl}_2$  (ч.д.а.),  $\text{NiCl}_2$  (ч.),  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$  (ч.),  $\text{CoCl}_2$  (ч.), а также приготовление растворов их в ДМАА проводили по методикам [2, 6, 17].  $\text{AlCl}_3$  использовали квалификации «безводный очищенный».

**Методика синтеза полимеров и их моделей**, а также определения растворимости модельных соединений в растворах солей приведены в работах [11, 23]. В качестве величины, характеризующей молекулярный вес полимера, определяли удельную вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Физико-химические исследования.** Спектры ЯМР бензанилида в растворах солей в ДМАА приведены в работе [17], ИК-спектры бензанилида и ДМАА в растворах солей в ацетонитриле приведены в [11]. Электропроводности растворов солей в ДМАА определяли с помощью кондуктометра типа ОК-102.

### Выводы

1. Исследованы основные закономерности синтеза ряда политефталамидов в амидно-солевых системах; показано, что возможность получения высокомолекулярных полимеров в таких системах обусловлена повышением растворяющей способности растворителя при введении в него определенных количеств соли.

2. Исследовано влияние природы соли на молекулярный вес поли-*n*-фенилентерефталамида, получаемого в амидно-солевых системах. Показано, что необходимыми условиями для получения высокомолекулярных полимеров являются: достаточная растворимость и диссоциация соли в растворителе, образование анионами соли сильных водородных связей с полимером, а также минимальное по силе взаимодействие катионов с растворителем.

3. Предложен возможный механизм растворимости политефталамидов в амидно-солевых системах.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
23 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., Б10, 111, 1968.
3. A. Lüttringhaus, H. W. Dirksen, Angew. Chemie, 75, 1059, 1963.
4. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, изд-во «Высшая школа», 1965, стр. 92.
5. А. П. Котлобай, О. В. Уткина, Химич. пром-сть за рубежом, 1967, № 8, 30.

6. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, И. Г. Лукьяненко. Высокомолек. соед., Б11, 129, 1969.
7. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, изд-во «Химия», 1966.
8. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд-во СО АН СССР, 1962.
9. В. З. Никонов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1966.
10. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 137.
11. А. А. Федоров, Диссертация, 1970.
12. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, изд-во «Химия», 1968.
13. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, изд-во «Химия», 1966, стр. 119.
14. А. Дж. Паркер, Успехи химии, 32, 1270, 1963.
15. J. Bifulcini, K. H. Stern, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4362, 1961.
16. И. С. Перелыгин, С. В. Изосимова, Ю. М. Кесслер, Ж. структ. химии, 9, 390, 1968.
17. А. А. Федоров, Л. Б. Соколов, М. Л. Златогорский, В. С. Гречишкин, В. И. Прошутинский, Высокомолек. соед., Б12, 205, 1970.
18. И. С. Поминов, Т. Е. Павлова, Ж. прикл. спектроскопии, 11, 277, 1969.
19. Т. Е. Павлова, И. С. Поминов, Ж. прикл. спектроскопии, 11, 538, 1969.
20. P. R. Chand, B. R. Greenathan, Indian J. Chem., 4, 382, 1966.
21. R. Gopal, M. M. Husain, J. Indian Chem. Soc., 40, 981, 1963.
22. A. F. Diorio, E. Lippincott, L. Mandelkern, Nature, 195, 1296, 1962.
23. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.

---

## SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYTEREPHTALAMIDES BY POLYCONDENSATION IN AMIDO-SALT SYSTEMS

*A. A. Fedorov, V. M. Savinov, L. B. Sokolov*

### Summary

Optimum conditions of synthesis of high molecular weight of poly-*p*-phenylene-terephthalamide in system N,N-dimethylacetamide-LiCl (concentration of the monomers and salt, humidity and nature of the solvent, temperature and duration of the reaction) have been studied. The polymers on the basis of benzidine, *o*-tolidine and *o*-dianizidine have been obtained. Chain rigidity and solubility of the polymer influence the molecular weight. The effects of the salt nature on molecular weight of poly-*p*-phenylenediamine at its synthesis in N,N-dimethylacetamide have been studied. The possible mechanism of polymer solubility in amido-salt systems has been proposed.

---