

УДК 541.64:678.675:678.01:53

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ
НА ОСНОВЕ 2,4- И 2,2'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВ

Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашивили,
Е. В. Гуцалюк

Ароматические полиамиды представляют собой обширную группу гетероцептных полимеров, имеющих большое научное и практическое значение. Благодаря своим отличным физико-химическим свойствам, главным образом высокой термостойкости, ароматические полиамиды в настоящее время являются объектом интенсивных исследований.

Изучение основных закономерностей и особенностей образования ароматических полиамидов высокого молекулярного веса и усовершенствование методов их синтеза позволили значительно расширить ассортимент этой группы полимеров.

Значительные успехи в области синтеза ароматических полиамидов были достигнуты с применением новых методов их синтеза (поликонденсация на поверхности раздела фаз, низкотемпературная поликонденсация в растворе), позволяющих в мягких условиях получить полимеры высокого молекулярного веса.

Однако синтез ароматических полиамидов, а также изучение их свойств до настоящего времени встречает серьезные затруднения, которые обусловлены как некоторыми специфическими свойствами полиамидов, так и характером исходных соединений.

В настоящее время синтезирован большой ряд полиамидов, содержащих различные моноядерные, двухъядерные и конденсированные ароматические системы [1—12].

Следует отметить, что большинство этих ароматических полиамидов при достаточно высоких температурах размягчения характеризуются ограниченной растворимостью в доступных органических растворителях или не растворяются совсем, что сильно затрудняет их переработку.

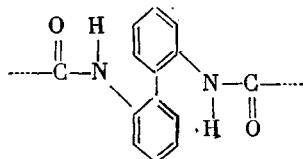
Из диаминодифенилов для синтеза полиамидов до настоящего времени использован лишь 4,4'-диаминодифенил (бензидин), на основе которого были получены как жирноароматические [13—15], так и полностью ароматические полиамиды [2, 5]. Именно в этих полимерах особенно сильно выражены присущие ароматическим полиамидам свойства — ни жирноароматические, ни полностью ароматические полиамиды нерастворимы в органических растворителях, а температуры их размягчения превышают 400° и часто лежат выше температур разложения самих полимеров. По этим причинам переработка и применение полиамидов на основе бензидина в настоящее время затруднены.

Другие изомерные бензидину диаминодифенилы для синтеза полиамидов не использовались, и полиамиды на их основе не известны.

Естественно было предполагать, что на основе любого из изомерных бензидину диаминодифенилов возможно получение полиамида такой структуры, в котором, в зависимости от расположения аминогрупп в ядре дифенила, в той или иной степени были бы устранены недостатки, свойственные полиамидам на основе бензидина.

Для синтеза ароматических полиамидов нами были выбраны 2,4- и 2,2'-диаминодифенилы, структура которых позволяла предполагать возможность синтеза растворимых ароматических полиамидов. В частности, мы предполагали, что фенильные ядра, своеобразно расположенные относи-

тельно амидных групп в полиамидах на основе 2,2'-диаминодифенила (2,2'-ДАД)



будут затруднять плотную упаковку цепей макромолекул и создадут частичное экранирование амидных групп, препятствуя тем самым образованию межмолекулярных водородных связей. Наличие в элементарных

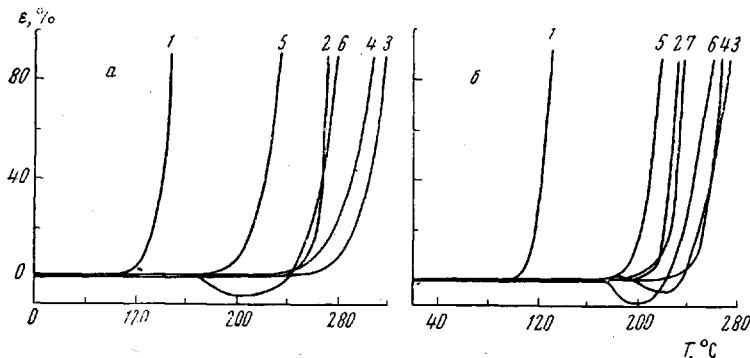
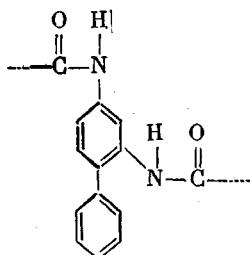


Рис. 1. Термомеханические свойства полидифениламидов на основе 2,4-ДАД (а) и 2,2'-ДАД (б) и хлорангидридов дикарбоновых кислот:

- 1 — себациновой; 2 — изофталевой; 3 — терефталевой; 4 — 2,6-пиридидин-дикарбоновой;
- 5 — дифеновой; 6 — 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой;
- 7 — 4,4' — бензофенондикарбоновой

звеньях полиамидов на основе 2,4-диаминодифенила (2,4-ДАД) объемного фенильного заместителя и несимметричное расположение в них амидных групп



также могут привести к модификации свойств полиамидов подобной структуры.

В качестве кислотных компонентов были выбраны одноядерные и двухъядерные дикарбоновые кислоты. Некоторые свойства полиамидов, синтезированных на основе 2,4- и 2,2'-диаминодифенилов, приведены в таблице.

Наиболее высокомолекулярные полиамиды нами были получены низкотемпературной поликонденсацией в растворе в диметилацетамиде (ДМАА). Некоторые закономерности и особенности низкотемпературной поликонденсации нами были предварительно исследованы на примере взаимодействия 2,4-ДАД с дихлорангидридами некоторых дикарбоновых кислот в среде ДМАА [16].

Параллельное изучение зависимости свойств синтезированных нами

групп полиамидов — поли-2,4- и поли-2,2'-дифениламидов — от их структуры дало возможность показать влияние строения исходных соединений и структуры элементарных звеньев образующихся макромолекул на основные свойства полимеров, главным образом вклад структуры диаминодифенилов, в основном определяющей характер межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия в полимерах и, следовательно, их основные свойства.

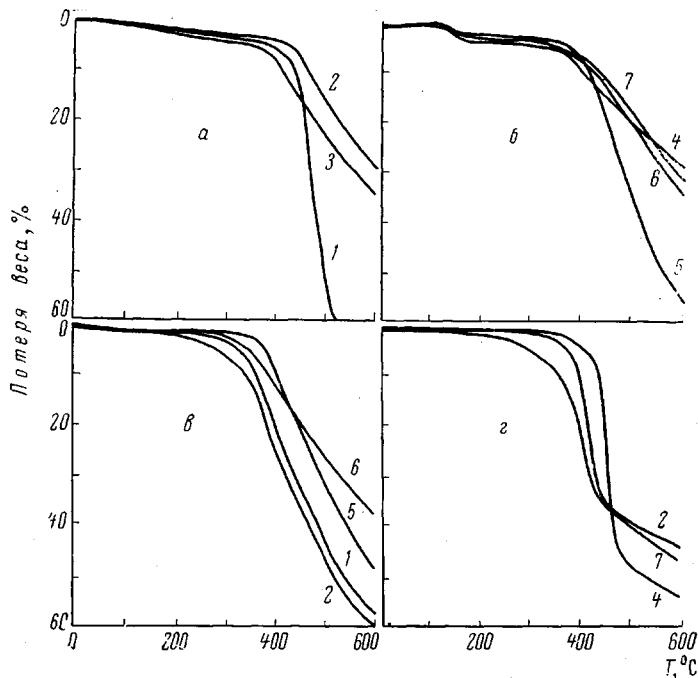
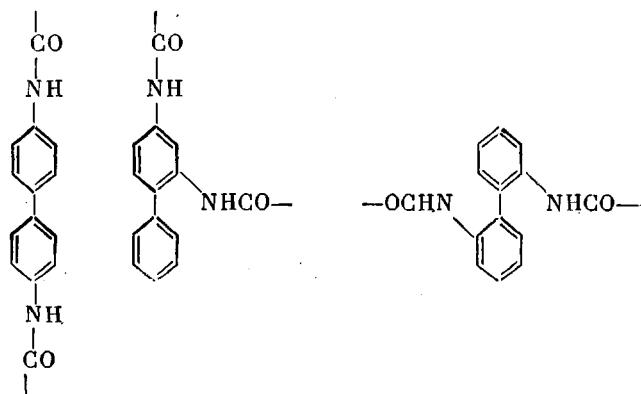


Рис. 2. Термостойкость полидифенилиламидов в аргоне:
а, б — поли-2,4-дифенилиламидов, в, г — поли-2,2'-дифенилиламидов.

Температуры размягчения поли-2,4-дифениламидов лежат в интервале 270—310° и изменяются в зависимости от структуры кислотного компонента, в то время как соответствующие изомерные поли-2,2'-дифениламиды размягчаются на 50—60° ниже (рис. 1). Полиамиды на основе 4,4'-диаминодифенила (бензидина) размягчаются в области 450—500° [2, 5]; при переходе от 4,4'-диаминодифенила к 2,4-ДАД и к 2,2'-ДАД температура размягчения полiamидов понижается. Рассматривая структуры элементарных звеньев этих полiamидов



можно заключить, что условия для развития всех факторов, обуславливающих высокую температуру размягчения полидифенииламидов (межмолекулярные водородные связи, межцепное взаимодействие и т. д.) максимально реализованы в поли-4,4'-дифенииламидах, в то время как в поли-2,2'-дифенииламидах развитие этих факторов сильно ограничено. Закономерности изменения температур размягчения полидифенииламидов в пределах одной из рассматриваемых групп в зависимости от структуры кислотного радикала находится в соответствии с литературными данными о влиянии природы различных структурных элементов, входящих в состав макромолекул полiamидов, на их физические свойства [17—19].

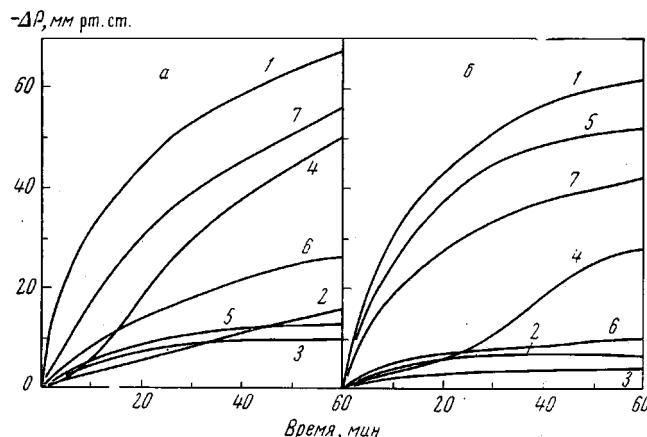


Рис. 3. Термоокислительная деструкция полидифенииламидов (300° , $P_{O_2} = 500$ мм рт. ст.)

a — поли-2,4-дифенииламиды, *b* — поли-2,2'-дифенииламиды.
Обозначения полiamидов те же, что и на рис. 1

Интересно отметить, что температуры размягчения полидифенииламидов на основе 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, являющейся гетероаналогом изофталевой кислоты, выше, чем соответствующих полидифенииламидов (рис. 1). Сопоставление литературных данных также показывает, что переход от полизофталамидов к поли-2,6-пиридинамидам сопровождается повышением температуры размягчения полiamидов [20—24]. Это явление, по-видимому, вызвано наличием в полимерной цепи пиридинового кольца с атомом азота с неподеленной парой электронов, который, как известно [25], может участвовать в образовании водородных связей типа $>NH \dots N<$, благодаря чему число межмолекулярных водородных связей может возрастать.

Термогравиметрический анализ поли-2,4- и поли-2,2'-дифенииламидов показывает, что эти полiamиды обладают высокой термостойкостью и в инертной атмосфере устойчивы до 380 — 400° . Как видно из приведенных на рис. 2 термогравиметрических кривых, поли-2,4-дифенииламиды более устойчивы к термическому воздействию, чем изомерные им поли-2,2'-дифенииламиды.

Известно, что термическая устойчивость полимеров уменьшается с повышением подвижности и гибкости цепей макромолекул. В силу структурных особенностей 2,2'-ДАД макромолекулы поли-2,2'-дифенииламидов проявляют большую гибкость и подвижность, чем макромолекулы поли-2,4-дифенииламидов, и следовательно, полiamиды из 2,2'-ДАД должны характеризоваться меньшей стабильностью к термическим воздействиям, чем изомерные им поли-2,4-дифенииламиды, что и наблюдается в действительности. Следует отметить, что это находится в качественном соответствии с результатами термомеханических исследований полидифенииламидов, на основании которых можно оценить степень подвижности макро-

молекул полиамидов. Полидифенилиламиды одной группы, отличающиеся структурой кислотного радикала, по термостойкости отличаются незначительно.

Поли-2,4- и поли-2,2'-дифенилиламиды характеризуются сравнительно высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции. Особенно высокой устойчивостью отличаются полидифенилиламиды на основе терефталевой и изофтальевой кислот, а также 4,4'-дифенилоксидкарбоновой кислоты (рис. 3). Интересно отметить, что к термоокислительной деструкции более устойчивы поли-2,2'-дифенилиламиды, в то время как к термическому распаду большую стойкость проявляют поли-2,4-дифенилиламиды. Это свидетельствует о том, что процессы, протекающие при термическом распаде и термоокислительной деструкции полидифенилиламидов, имеют различный характер.

Введение в макромолекулярную цепь полимера ароматических циклов приводит к значительному повышению термостойкости полимеров. Повышение термостойкости циклоцепных полимеров этого типа, как правило,

является следствием образования жестких макромолекулярных цепей, их способности к плотной упаковке и развития значительных сил межцепного взаимодействия. Однако эти же факторы обусловливают существенный недостаток таких полимеров, заключающийся в том, что большинство этих полиамидов обладает ограниченной растворимостью в доступных органических растворителях или нерастворимы вообще. В ряде случаев улучшение растворимости полимеров без значительного понижения их термостойкости достигается введением в полимерную цепь некоторых гетероатомов и групп [4, 26, 27] или введением в элементарные звенья макромолекул объемных заместителей [28].

Синтезированные нами полиамиды обладают хорошей растворимостью в ряде органических растворителей, при этом лучшей растворимостью характеризуются поли-2,2'-дифенилиламиды

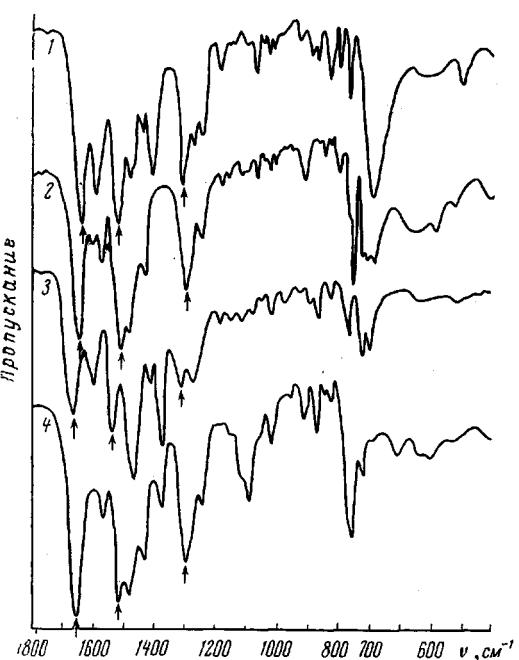


Рис. 4. ИК-спектры:

1 — 2,4-дифенилдиамида; 2 — 2,2'-дифенилдиамида; 3 — поли-2,4-дифенилтерефталамида; 4 — поли-2,2'-дифенилтерефталамида

(см. таблицу), в которых внутреннее пластифицирующее влияние структуры исходного 2,2'-ДАД выражено сильнее, чем в случае 2,4-ДАД. Все полидифенилиламиды хорошо растворимы в ДМФА, ДМАА, ДМСО, НМП, серной кислоте.

Повышенная растворимость синтезированных нами полидифенилиламидов в сочетании с их высокой термостойкостью является большим достоинством этих полиамидов, позволяющим осуществлять их переработку из раствора. В данном случае растворимость полиамидов определяется структурными особенностями сравнительно доступных изомерных бензидину диаминодифенилов, получение которых не сопряжено с большими трудностями, возникающими при синтезе исходных соединений, содержащих различные пластифицирующие группы.

Из растворов некоторых полиамидов в ДМФА были получены прозрач-

Свойства поли-2,4- и поли-2,2'-дифениламидов

Полиамиды *	η_{inh} (в H_2SO_4)	Т раз- мягч., $^{\circ}C$	Растворимость ** в							Свойства пленок
			ДМФА	ДМАА	ДМСО	NMP	CHCl ₃	HCOOH	H ₂ SO ₄	
2,4-ДАД + ХСК	0,80	130	р	р	р	нб	нб	р	р	500—600
2,4-ДАД + ХИК	0,60	260	р	р	р	ир	ир	р	ир	—
2,4-ДАД + ХТК	0,92	300	р	р	р	ир	ир	р	ир	700—800
2,4-ДАД + ХПК	0,58	290	р	р	р	ир	ир	р	ир	—
2,4-ДАД + ХДК	0,48	220	р	р	р	р	ир	р	р	—
2,4-ДАД + ХДОК	0,75	250	р	р	р	ир	ир	р	ир	600—750
2,4-ДАД + ХБК	0,42	255	р	р	р	ир	ир	р	р	20—25
2,2'-ДАД + ХСК	0,76	110	р	р	р	р	р	р	р	400—450
2,2'-ДАД + ХИК	0,45	220	р	р	р	ир	ир	р	р	—
2,2'-ДАД + ХТК	0,82	250	р	р	р	р	ир	р	ир	600—730
2,2'-ДАД + ХПК	0,40	250	р	р	р	р	ир	р	р	10—15
2,2'-ДАД + ХДК	0,38	200	р	р	р	р	нб	р	р	—
2,2'-ДАД + ХПОК	0,72	230	р	р	р	ир	ир	р	р	650—750
2,2'-ДАД + ХБК	0,32	225	р	р	р	р	но	р	р	12—18

* ХСК — Хлорангидрид себациновой кислоты; ХИК — хлорангидрид изофталевой кислоты; ХТК — хлорангидрид терефталевой кислоты, ХПК — хлорангидрид 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты; ХДК — хлорангидрид дифеновых кислот, ХДОК — хлорангидрид 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты, ХБК — хлорангидрид 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты.

** ДМФА — Диметилформамид, ДМАА — диметилацетамид, ДМСО — диметилсульфоксид, НПМ-N-метилпирролидин, ГМФА — гексаметилфосфамид, р — растворим, нр — нерастворим, нб — набухает.

ные гибкие пленки с хорошими физико-механическими показателями (см. таблицу).

Результаты рентгеноструктурного анализа позволяют судить о степени упорядоченности надмолекулярной структуры полидифениламидов. Дифрактограммы, полученные при исследовании поли-2,4 и поли-2,2'-дифениламидтерефталамидов, свидетельствуют о малоупорядоченной, аморфной структуре полиамидов, являющейся следствием неспособности макромолекул поли-2,4- и поли-2,2'-дифениламидов к высокой степени ориентации.

ИК-спектры полидифениламидов, в которых идентифицированы все характерные для полиамидов полосы, находятся в соответствии как с литературными данными об ИК-спектрах полиамидов [6, 29], так и с ИК-спектрами синтезированных нами модельных соединений (рис. 4; см. также [30]).

Экспериментальная часть

2,4-Диаминодифенил синтезировали по описанному нами ранее методу [31].

2,2'-Диаминодифенил синтезировали восстановлением 2,2'-динитродифенила гидразингидратом в присутствии никеля Ренея; т. пл. 80°.

Хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот. Хлорангидриды изофталевой, терефталевой, 2,6-пиридиндикарбоновой и дифеновой кислот были синтезированы из соответствующих кислот и хлористого тионила в присутствии каталитического количества диметилформамида [32]. Хлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот очищали многократным фракционированием в вакууме с последующей перекристаллизацией из петролейного эфира и гексана соответственно и дополнительной перегонкой в вакууме. Хлорангидрид 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты был очищен фракционированием в вакууме с последующей трехкратной кристаллизацией из гексана. Хлорангидрид дифеновой кислоты многократно перекристаллизовывали из гептана. Указанным выше методом [32] были синтезированы также хлорангидриды 4,4'-дифенилоксидикарбоновой и 4,4'-бензофенондикарбоновой кислот, которые очищали многократной перекристаллизацией из гексана и гептана соответственно. Свойства синтезированных дихлорангидридов дикарбоновых кислот отвечают литературным данным.

Синтез полиамидов. Все поли-2,4- и поли-2,2'-дифениламиды были синтезированы из соответствующих диаминодифенилов и хлорангидридов дикарбоновых кислот методом низкотемпературной поликонденсации в среде ДМАА. Методика синтеза полидифениламидов приведена в предыдущей работе [16].

Термомеханические измерения. Зависимость механической деформации полиамидов от температуры определяли на приборе Хенцлера при периодических прилагаемой нагрузке, величина которой составляла $2,5 \text{ кГ/см}^2$.

Термогравиметрический анализ полиамидов. Термогравиметрические исследования полидифенилиламидов были проведены на дериватографе в атмосфере аргона и на воздухе в интервале температур $20-800^\circ$ при скорости повышения температуры $4,5 \text{ град/мин}$.

Термоокислительная деструкция полиамидов. Термоокислительную деструкцию полидифенилиламидов характеризовали изменением давления в изолированной системе в результате поглощения кислорода испытуемым образцом при его нагревании. Все образцы исследовали в одинаковых условиях: 100 мг вещества нагревали при 300° в атмосфере кислорода, давление которого в системе составляло 500 мм рт. ст.

Авторы выражают благодарность Б. М. Коварской и В. В. Родз за помощь в исследованиях, связанных с термической и термоокислительной деструкцией полиамидов.

Выводы

1. Для синтеза ароматических полиамидов впервые использованы изомерные бензидину 2,4- и 2,2'-диаминодифенилы. На основе этих диаминов и хлорангидридов ряда одно- и двухъядерных ароматических дикарбоновых кислот синтезированы высокомолекулярные ароматические полиамиды — поли-2,4- и поли-2,2'-дифенилиламиды.

2. Изучены свойства синтезированных полидифенилиламидов (термомеханические свойства, устойчивость к термической и термоокислительной деструкции, растворимость). Сопоставление основных свойств поли-2,4- и поли-2,2'-диаминодифенилов позволило выяснить зависимость их свойств от структуры исходного диаминодифенила.

3. Установлено, что поли-2,4- и поли-2,2'-диаминодифенилы характеризуются повышенной устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции и отличаются от других ароматических полиамидов хорошей растворимостью в доступных органических растворителях.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, **158**, 4139, 1964.
- О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская, Высокомолек. соед., **2**, 899, 1960.
- О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., **3**, 1528, 1961.
- О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Г. К. Генкина, Л. Б. Дынина, Высокомолек. соед., **3**, 1524, 1961.
- R. Dine-Hart, B. Mooge, W. Wright, J. Polymer Sci., **B2**, 369, 1964.
- В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. В. Иванов, С. С. Гитис, Е. П. Краснов, Г. А. Кузнецов, А. Г. Ушаков, Пласт. массы, 1967, № 6, 25.
- I. Preston, F. Dobinson, J. Polymer Sci., **B2**, 1171, 1964.
- I. Preston, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, **6**, 42, 1965.
- I. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., **B3**, 845, 1965.
- I. Preston, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 529, 1966.
- Л. Б. Соколов, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Н. Фоменко, Т. В. Кудим, В. М. Савинов, А. Д. Саенко, М. М. Гудимов, Н. В. Хрусловая, Э. Я. Бойдер, А. Н. Трофимович, О. Г. Приходько, Пласт. массы, 1967, № 9, 21.
- С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., **A9**, 658, 1967.
- И. П. Лосев, О. Я. Федотова, К. М. Мордкович, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 18, 1954, стр. 198.
- И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 20, 1955, стр. 153, 158.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, Ж. общ. химии, **27**, 1600, 1957.

16. Г. С. Матвелашили, О. Я. Федотова, В. М. Гудашева, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., Б10, 461, 1968.
17. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, Ж. общей химии, 27, 1600, 1957.
18. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 6, 452, 1964.
19. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 2, 1020, 1960.
20. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, А. Ю. Алыбина, Высокомолек. соед., 2, 673, 1960.
21. K. Hoff, A. Kriegel, Makromolek. Chem., 47, 93, 1961.
22. В. П. Саржевская, К. А. Корнев, Укр. химич. ж., 30, 217, 1964.
23. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. Я. Краснянская, Высокомолек. соед., 1, 495, 1959.
24. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, В. В. Трэззов, В. Н. Кузьмичева, Высокомолек. соед., А10, 2248, 1968.
25. Дж. Пиментал, О. Мак-Клеллаи, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964, стр. 198, 244, 247.
26. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
27. I. K. Stille, I. R. Williamson, F. E. Arnold, J. Polymer Sci., A3, 1013, 1965.
28. I. K. Stille, F. E. Arnold, J. Polymer Sci., 4, A-1, 551, 1966.
29. H. E. Mark, S. M. Atlas, N. Ogata, J. Polymer Sci., 61, 49, 1962.
30. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Высокомолек. соед., Б9, 819, 1967.
31. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, Hch. Zollinger, Helv. chim. acta, 42, 1653, 1959.
32. Г. С. Матвелашили, С. Ф. Белевский, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Химия гетероциклич. соед., 1969, 845.

SYNTHESIS OF AROMATIC POLYAMIDES ON THE BASIS
OF 2,4- AND 2,2'-DIAMINODIPHENYLES

**[H. S. Kolesnikov], O. Ya. Fedotova, G. S. Matvelashvili,
E. V. Gutsaluk**

Summary

Novel high molecular weight aromatic polyamides (poly-2,4- and poly-2,2'-diphenylamides) have been synthesized from 2,4- and 2,2'-diaminodiphenyles and chlorides of mono- and dinuclei aromatic dicarboxylic acids. Thermomechanical behavior, heat resistance and solubility of the polymers have been studied in relation to the structure of the initial diaminodiphenyl. Poly-2,4- and poly-2,2'-diaminodiphenyles show good heat resistance and are easily soluble in usual organic solvents.
