

УДК 541.64 : 542.954

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В БОКОВОЙ
ЦЕПИ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ГРУППИРОВКИ

С. Н. Харьков, Л. П. Гречушникова, А. С. Чеголя,
Е. П. Краснов, К. К. Преображенский, Р. Н. Грибов,
Е. А. Воробьев

Ароматические полиамиды обладают высокими термическими и физико-механическими свойствами [1, 2], однако большинство из них является неплавкими и плохо растворимыми продуктами, переработка которых в различные изделия (волокна, пленки, покрытия и др.) сильно затруднена, а подчас и невозможна. Кроме того, ограниченная растворимость ароматических полиамидов является серьезным препятствием для получения высокомолекулярных полимеров. В этой связи несомненный интерес представляют недавно синтезированные ароматические полиамиды с объемистыми заместителями в боковой цепи [3, 4], которые наряду с высокой термостойкостью обладают хорошей растворимостью во многих органических растворителях.

В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния химического строения бокового заместителя на свойства ароматических полиамидов: тепло- и термостойкость, структуру, молекулярно-весовое распределение (МВР), стабильность концентрированных растворов и способность к волокнообразованию.

Термические свойства. Для получения полимеров был использован метод поликонденсации в растворе, основные закономерности синтеза которого описаны в работах [3, 4]. В табл. 1 приведены термические свойства политефталамидов, полученных низкотемпературной поликонденсацией в диметилацетамиде. Для сравнения аналогичным образом были получены и изучены свойства ароматических полиамидов, не содержащих боковых циклических группировок.

Из этой таблицы видно, что наилучшими термическими свойствами обладает полиамид, в котором фенильные ядра связаны между собой амидной связью, т. е. политефталамид на основе бензидина. Введение в полимерную цепь метиленовых групп и особенно объемистых боковых группировок приводит к заметному снижению термических свойств; при этом большое значение имеет строение вводимой группировки. Наименьшей термической устойчивостью, особенно на воздухе, обладают полимеры, содержащие в полимерной цепи метиленовые группы (полиамиды II, III, VII), что, по-видимому, связано с окислением этих групп кислородом воздуха. Подтверждением этого является тот факт, что при нагревании полимеров II, III и VII на воздухе на кривой ДТА при 350—355° наблюдается интенсивный экзотермический пик, а на кривой ТГА — заметное увеличение веса. В отличие от них полиамиды с анtronовыми (VII) и флуореновыми (VI) заместителями обладают высокими температурами разложения на воздухе и в вакууме. Примечательно, что на воздухе эти полимеры оказались более стабильными, чем в вакууме. Из сравнения свойств поли-

Таблица 1

Термические свойства политефталамидов

Поли- мер	Основное звено	Фазовое состоя- ние *	Т. раз- мягч., °C	Temperatura начала разложения, °C	
				на воздухе	в вакууме
I		с. к	>480	470	500
II		к	>480	410	435
III		ч. к	305	340	395
IV		а	285	400	405
V		а	360	430	400
VI		а	400	440	400
VII		ч. к	420	460	420
VIII		а	410	390	400

* с. к — сильно кристаллическое, к — кристаллическое, а — аморфное, ч. к — частично кристаллическое.

амидов IV и V, отличающихся наличием у полиамида V полярной лактонной группировки, видно, что полярность заместителя не оказывает заметного влияния на термостойкость полимеров и резко влияет на теплостойкость. Введение в полимерную цепь боковой лактонной группировки повышает температуру размягчения полиамида V по сравнению с полиамидом IV на 75°. Такое резкое увеличение теплостойкости полимера обусловлено, по-видимому, не только полярностью лактонной группировки, но и увеличением жесткости макромолекул полиамида V благодаря тому, что лактонное кольцо входит одним из своих углеродных атомов в основную полимерную цепь и затрудняет вращение фенильных ядер вокруг связи C—C.

Растворимость. В табл. 2 приведены результаты изучения растворимости ароматических полиамидов, полученных низкотемпературной поли-

Таблица 2

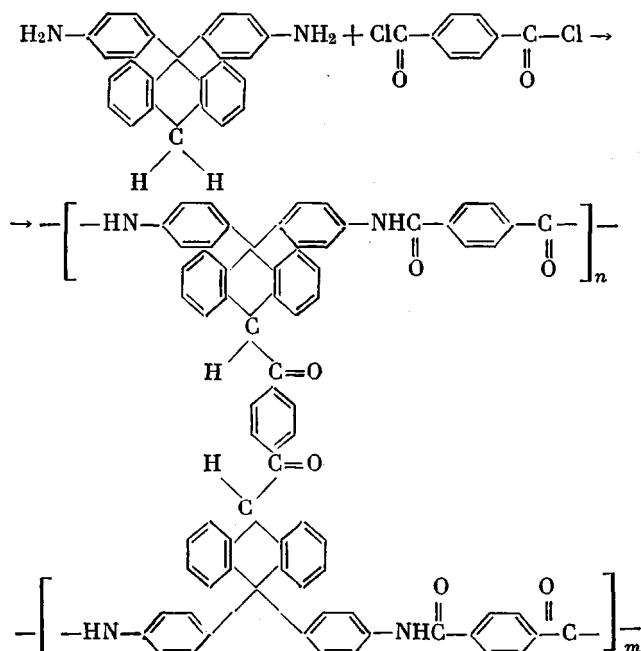
Растворимость политефталамидов

Полимер	η_{sp}	Растворитель **							
		H ₂ SO ₄	ДМФА	ДМФА + 5% LiCl	ДМАА	МП	ДМСО	АП	Циклогексион
I	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	0,60	+	—	—	—	—	—	—	—
III	1,58	+	—	+	+	+	—	+	—
IV	1,60	+	+	+	+	+	+	±	+ (при нагревании)
V	2,08	+	+	+	+	+	+	+	—
VI	1,20	±	+	±	+	+	+	+	—
VII	0,95	±	+	—	+	+	+	—	—
VIII	—	—	—	—	—	—	—	—	—

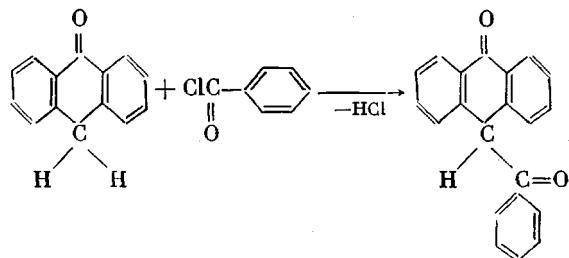
* Определяли вязкость 0,5%-ных растворов полимера в ДМФА, содержащем 5% LiCl при 25° (II — в H₂SO₄, VII — в ДМФА без соли).

** ДМФА — N,N-диметилформамид; ДМАА — N,N-диметилацетамид; МП — N-метилпирролидон; ДМСО — диметилсульфоксид; АП — N-ацилпиперидин; + — растворяется; — — не растворяется.

конденсацией в диметилацетамиде. Из таблицы видно, что введение в полимерную цепь боковых циклических группировок резко улучшает растворимость ароматических полиамидов в различных растворителях, при этом строение бокового заместителя и его полярность не играют существенной роли. Исключение составляет полиамид VIII с дигидроантраценовыми заместителями, который, в отличие от других полиамидов с объемистыми заместителями, не растворяется ни в одном исследовании растворителе. Причина этого заключается в том, что метиленовая группа дигидроантраценового кольца обладает высокой реакционной способностью и в условиях синтеза реагирует с терефталоилхлоридом с образованием «сплитого» полимера



Возможность протекания этой реакции была изучена нами на примере взаимодействия антранона-9 с бензоил- и бензилхлоридами в ДМАА при -5° ; показано, что при этом происходит ацилирование метиленовой группы антранона с образованием 10-бензоилантранона-9 и 10-бензилантранона-9



Несколько лучшая растворимость неполярного полиамида IV по сравнению с полярным полиамидом V, по-видимому, обусловлена большей жесткостью и более сильным межмолекулярным взаимодействием макромолекул последнего. Более заметное влияние оказывает строение боковой циклической группировки на стабильность концентрированных растворов полиамидов. Изучение изменения вязкости (по шарику) 15%-ных растворов в органических растворителях показало, что растворы полиамидов III и VI стабильны в течение месяца при хранении при 20° во всех изученных растворителях, тогда как растворы IV и VII в некоторых растворителях отличаются нестабильностью (рис. 1).

Интересной особенностью обладает полиамид VII, который в отличие от других полиамидов выпадает из растворов в ДМФА и ДМАА при добавлении к ним хлористого лития. Как известно [5], добавление минеральных солей, в частности LiCl, к амидным растворителям обычно улучшает их растворяющую способность по отношению к полиамидам. Можно предположить, что выпадение полиамида VII из растворов при добавлении LiCl связано либо с фазовым превращением полимера, либо с агрегацией макромолекул под действием неорганической соли. Исследованием структуры образцов VII, высажденных из раствора в ДМАА водой и LiCl, мето-

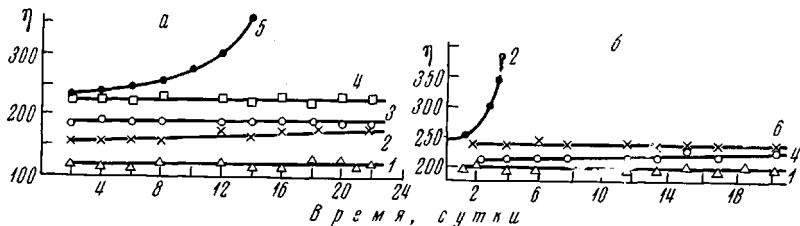


Рис. 1. Стабильность 15%-ных растворов IV (a) и VII (b) в органических растворителях при 20° :

1 — ДМФА, 2 — ДМАА, 3 — ДМСО, 4 — МП, 5 — ДМФА + 5% LiCl, 6 — АП

дами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии не удалось обнаружить каких-либо различий, так же как и изучением растворимости. В то же время плотности образцов полимера, высажденных водой и LiCl, довольно сильно различаются (соответственно 1,3997 и 1,3673), поэтому более вероятно, что высаждение полиамидов I, II, V под действием LiCl обусловлено агрегацией макромолекул полимера вследствие взаимодействия карбонильной группы антранового заместителя с ионом лития.

Влияние способа получения полиамидов на их свойства. Кроме химического строения, большое влияние на свойства жесткоцепных полимеров оказывает способ их получения [4, 6, 7], поэтому нами было изучено влияние способа синтеза на растворимость, структуру и МВР полиамидов

с объемистыми заместителями. Кроме низкотемпературной поликонденсации в амидных растворителях, синтез полимеров осуществляли межфазной поликонденсацией с использованием в качестве органической фазы циклогексанона, диоксана, тетрагидрофурана и хлороформа. При использовании метода межфазной поликонденсации вязкость полученных полимеров была обычно в 2–3 раза меньше, чем в случае использования низкотемпературной поликонденсации в DMAA или МП.

Исследование структуры синтезированных полиамидов методом рентгеноструктурного анализа показало, что наилучшей кристаллизуемостью обладает полибензидинтерефталамид. Введение между фенильными ядрами метиленовых и особенно боковых циклических группировок сильно затрудняет кристаллизацию, но не исключает ее. Оказалось, что полиамиды IV, VI, V независимо от способа получения обладают аморфной структурой. В отличие от них полиамиды III, VII в зависимости от способа синтеза содержат значительную долю кристаллической фазы. Большое влияние оказывает способ синтеза полимеров на их МВР. Как было показано в [7], полиметафениленизофталамид, полученный поликонденсацией в растворе, отличается от полимера, полученного эмульсионной поликонденсацией, меньшим содержанием низкомолекулярных фракций (3–7 вместо 13–17 %), отсутствием фракций с очень высоким молекулярным весом и меньшей полидисперсностью.

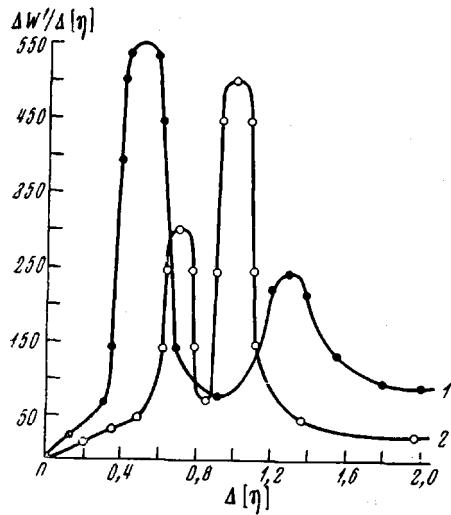


Рис. 2

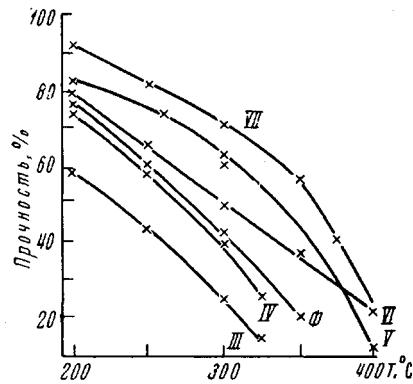


Рис. 3

Рис. 2. Кривые МВР полиамида III, синтезированного эмульсионной поликонденсацией (1) и поликонденсацией в растворе в DMAA (2)

Рис. 3. Сохранение прочности волокон при повышенных температурах (Ф — фенилон). Цифры у кривых — номера полимеров табл. 1

В настоящей работе на примере полимеров III и IV было изучено влияние способа синтеза на их МВР. Фракционирование полимеров проводили методом фракционного осаждения с распределением фракций между двумя жидкими фазами по методике [7]. В качестве растворителя применяли DMAF, содержащий 5 % LiCl, а осадителем служил диоксан. Образцы указанных полимеров, синтезированных методом поликонденсации в растворе в DMAA и эмульсионной поликонденсации с использованием в качестве органической фазы тетрагидрофурана, были расфракционированы на 15–20 фракций. О молекулярных весах полученных фракций судили по их характеристическим вязкостям. Обработку экспериментальных данных проводили по методу Марка и Раффа [8].

На рис. 2 приведены кривые МВР для полиамида III, синтезированного указанными выше методами.

Как видно из рис. 2, МВР полиамида III характеризуется широким интервалом. Обе кривые имеют одинаковый бимодальный характер, в то же время они существенно отличаются. Максимум дифференциальной кривой МВР образца, полученного эмульсионной поликонденсацией, смешен в сторону меньших молекулярных весов, что несомненно ухудшает волокнообразующие свойства полимера.

Полимер, синтезированный методом эмульсионной поликонденсации, обладает большей неоднородностью и содержит до 10% низкомолекулярных фракций, в то время как их содержание в полимере, полученном поликонденсацией в растворе, не превышает 3—4%. Полидисперсность, рассчитанная по Шульцу для полимера, синтезированного в растворе, оказалась меньше (0,76), чем для эмульсионного (1,34). Данные, полученные при изучении влияния способа синтеза на МВР политрифенилметантерефталамида, аналогичны приведенным выше. Таким образом, и в этом случае поликонденсация в растворе обеспечивает получение более однородного по МВР полимера, чем эмульсионная поликонденсация.

Хорошая растворимость полиамидов с объемистыми заместителями и стабильность концентрированных растворов дает возможность перерабатывать их в различные изделия. Исследование волокнообразующей способности полученных политефталамидов показало, что все они являются волокнообразующими и могут перерабатываться в соответствующие волокна непосредственно из реакционных сиропов.

Наличие объемистых боковых заместителей в полимерной цепи затрудняет ориентацию и кристаллизацию полимеров, что в значительной мере препятствует получению высокопрочных волокон. Очевидно, по этой причине прочность волокон, полученных по мокрому способу, не превышала 30 *р.км*. Несмотря на аморфную структуру, полученные волокна обладают высокой теплостойкостью и, как видно из рис. 3, некоторые из них (V, VI, VII) по этому показателю заметно превосходят хорошо кристаллизующееся термостойкое волокно фенилон.

Экспериментальная часть

Синтез мономеров. Диамины (кроме VIII) получали конденсацией анилина с соответствующими альдегидами или кетонами в присутствии кислых катализаторов. После вакуумной перегонки или перекристаллизации использовали вещества со следующими константами: 1,4-бис-(4-аминофенил)циклогексан — т. пл. 117—119° (по данным [9] т. пл. 111°); 4,4'-диаминотрифенилметан — т. пл. 135—136° (по данным [10] т. пл. 139°); 3,3-бис-(4-аминофенил)фталид — т. пл. 202—203° (по данным [11] т. пл. 204°); 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорен — т. пл. 234—236° (по данным [12] т. пл. 233°); 9,9-бис-(4-аминофенил)антрон-10 — т. пл. 302—304° (по данным [13] т. пл. 298°).

При конденсации анилина с анtronом вместо ожидаемого 9,9-бис-(4-аминофенил)-дигидроантрацена получали вещество, которое по физическим константам, данным ИК-спектроскопии и элементарного анализа соответствовало 9-анилдигидроантрацену: т. пл. 206—208° (по данным [14] т. пл. 203°).

Найдено, %: С 89,86; 89,62; Н 5,50; 5,56; N 4,95, 4,90. C₂₀H₁₅N. Вычислено, %: С 89,23; Н 5,57; N 5,20.

Поэтому 9,9-бис-(4-аминофенил)дигидроантрацен, не описанный в литературе, получали восстановлением по Клеменсену [15] 9,9-бис-(4-аминофенил)-антрона-10 по следующей методике. Смесь 100 г порошкообразного цинка, 7 г хлорной ртути, 5 мл конц. HCl и 130 мл воды энергично перемешивали в течение 10 мин. Затем водный раствор декантировали, а амальгамированный цинк заливали 175 мл разбавленной HCl (1 : 1) и постепенно в течение 30 мин. добавляли суспензию 40 г 9,9-бис-(4-аминофенил)антрона-10 в 200 мл диоксана. Массу кипятили в течение 12 час., постепенно в течение этого времени прибавляя конц. HCl (400 мл). Амальгамированный цинк отфильтровывали, промывали диоксаном и фильтрат при энергичном перемешивании выливали в разбавленный (1 : 4) водный раствор амиака. Выпавший белый осадок отфильтровывали и промывали водой. Для очистки от примесей и ненеорганических солей диамин растворяли в 150 мл DMAA, осаждали водой и перекристаллизовывали из водного ацетона.

После сушки получали 26 г (68%) белого порошка с т. пл. 245—248°.

Найдено, %: C 86,26; 86,20; H 6,31; 6,22; N 8,13; 8,07. $C_{26}H_{22}N_2$. Вычислено, %: C 86,19; H 6,07; N 7,77.

На рис. 4 представлены ИК-спектры 9,9-бис-(4-аминофенил)антрона-10, 9,9-бис-(4-аминофенил)дигидроантрацена и 9-анилдигидроантрацена.

Синтез полимеров низкотемпературной поликонденсацией в растворе и межфазной поликонденсацией проводили по общепринятым методикам, подробно описанным в работе [4].

Фракционирование полимеров проводили по методу распределения между двумя жидкими фазами следующим образом: 5 г полимера растворяли в ДМФА, содержащем 5% LiCl. Полученный 16%-ный раствор разбавляли до 1,5%-ной

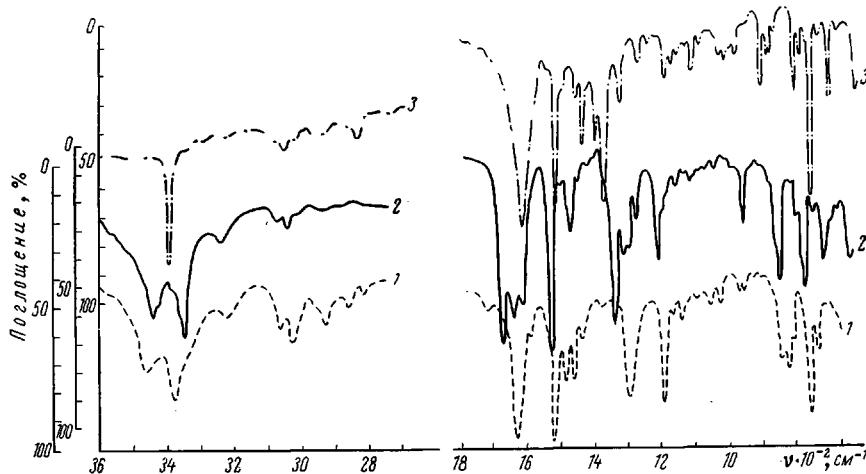


Рис. 4. ИК-спектры 9,9-бис-(4-аминофенил)дигидроантрацена (1), 9,9-бис-(4-аминофенил)антрона (2) и 9-анилдигидроантрацена (3)

концентрации смесью ДМФА и диоксана, взятых в весовом отношении 40 : 60 в случае полимера III и 75 : 25 при фракционировании полимера IV. К разбавленному и термостатированному при 25° раствору при перемешивании добавляли по каплям диоксан до появления устойчивой мутти. После отстаивания в течение нескольких часов гелеобразный осадок полимера отделяли от раствора декантированием и выделяли осаждением водой в виде тонких пленок или порошка. Прозрачный разбавленный раствор переносили в другой стакан, добавляли следующую порцию диоксана и выделяли очередную фракцию полимера. Характеристическую вязкость для построения кривых МВР определяли с помощью вискозиметра Уббелоде с висячим уровнем (диаметр капилляра 0,54 мм). В качестве растворителя использовали ДМФА, содержащий 5% LiCl.

Рентгеноструктурный анализ полимера проводили на установке УРС-60 с использованием плоскокассетной камеры и излучения Си K_α , отфильтрованного никелевым фильтром. Образцы использовали в виде спрессованных на холода таблеток.

Термостойкость в вакууме определяли по методу газовыделения, описанному в работе [16].

Термостойкость на воздухе определяли методом ТГА с использованием деривографа. Скорость подъема температуры составляла 5 град/мин. Термо-механические кривые снимали на приборе [17]; скорость подъема температуры 2 град/мин, нагрузка 3 кг/см².

Выводы

1. Поликонденсацией в растворе и межфазной поликонденсацией получены ароматические полиамиды, содержащие в боковой цепи фенильные, циклогексильные, фталидные, флуореновые, анtronовые и дигидроантраценовые группировки.

2. Изучено влияние химического строения и метода синтеза на растворимость, структуру, термо- и теплостойкость, молекулярно-весовое распределение и другие свойства политефталамидов с боковыми объемистыми заместителями.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
21 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Dine-Hart, B. I. Mooge, W. W. Wright, J. Polymer Sci., B2, 369, 1964.
2. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, Т. А. Полякова, В. К. Беляков, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 653, 658, 1967.
4. С. Н. Харьков, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов, Л. П. Гречушкина, Г. А. Кураков, В. А. Пантаев, Высокомолек. соед., A11, 2053, 1969.
5. Пат. США, 3068188, 1957.
6. В. М. Савинов, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б9, 590, 1967.
7. Р. Н. Грибов, В. А. Мягков, И. Ф. Девнина, Синтетические волокна, изд-во «Химия», 1969, стр. 66.
8. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 64.
9. Герм. пат. 497628, 1928.
10. Н. Weil, E. Sapper, E. Krämer, K. Klöter, H. Selberg, Ber., 61, 1299, 1928.
11. G. Schwarzenbach, M. Branderberger, Helv. chim. acta, 20, 1253, 1937.
12. Англ. пат. 467824, 1935.
13. Герм. пат. 488612, 1926.
14. С. Радова, Compt. rend., 149, 218, 1909.
15. Органические реакции, сб. 1, под ред. Р. Адемса, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 203.
16. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 275.
17. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецов, Л. Н. Фоменко, Заводск. лаб., 29, 256, 1963.

AROMATIC POLYAMIDES CONTAINING CYCLIC GROUPS IN THE SIDE CHAIN

S. N. Khar'kov, L. P. Grechushnikova, A. S. Chegol',
E. P. Krasnov, K. K. Preobrazhenskii, R. N. Gribov,
E. A. Vorob'ev

Summary

Aromatic polyterephthalamides containing phenyl, cyclohexyl, phthalide, fluorene, anthrone and dihydroanthracene substituents in the side chain have been prepared by solution and interphase polycondensation. It is shown that the chemical structure and method of synthesis of polymers affect significantly their heat resistance, thermal stability, structure, molecular weight distribution, stability of concentrated solutions and fiber-forming ability.
