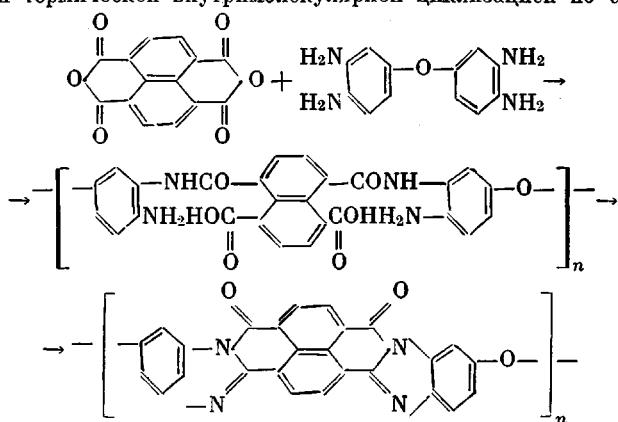


УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИАМИНОАМИДОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ  
ДИАНГИДРИДА 1,4,5,8-НАФТАЛИНТЕТРАКАРБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ*С. И. Белых, Э. Ф. Зимбовская, Б. И. Лигонький,  
А. А. Берлин*

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу термостойких полимеров, в частности поли-(ацрилен-бис-бензимидазолов) [1–3]. Полимеры на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинитетракарбоновой кислоты (ДАНТК) получают либо одностадийным методом в полифосфорной кислоте, либо в среде аprotонных растворителей через стадию образования форполимера — полиаминоамидокислоты (ПААК) с последующей термической внутримолекулярной циклизацией по схеме



Однако, несмотря на достаточно подробные данные о закономерностях образования форполимеров [4],  $\eta_{\text{пр}}$  синтезированных ПААК на основе ДАНТК не превышает 0,7–0,9 дL/g, что недостаточно для получения механически прочных пленок. К тому же увеличение молекулярного веса ПААК при достижении высоких глубин превращения сопровождается процессами гелеобразования, что в значительной степени усложняет задачу регулирования молекулярного веса форполимеров.

В данной работе предпринята попытка получения высокомолекулярных, растворимых в органических растворителях ПААК на основе ДАНТК с одновременным изучением влияния добавок неорганических солей и других факторов на молекулярный вес.

## Результаты и их обсуждение

Как известно, для синтеза труднорастворимых ароматических полиамидов с высокими значениями  $\eta_{\text{пр}}$  было успешно использовано введение в реакционную среду неорганических солей [5].

Учитывая малую растворимость ДАНТК в аprotонных растворителях, а также ограниченную совместимость ПААК с диметилсульфоксидом (ДМСО) при значениях  $\eta_{\text{пр}} > 0,9$  дL/g, для синтеза форполимеров мы использовали систему растворитель — неорганическая соль. При этом в качестве растворителя был выбран ДМСО, так как он позволяет получать в отсутствие неорганической соли полимеры более высокого молекулярного веса.

Прежде всего рассмотрен вопрос о влиянии количества LiCl на изменение молекулярного веса полимера. Как видно из рис. 1, а, при синтезе ПААК нет экстремальной зависимости молекулярного веса форполимера от концентрации LiCl. При постоянной концентрации исходных мономеров процессы гелеобразования проявляются на примерно одинаковых глубинах превращения, однако время достижения этих глубин превращения умень-

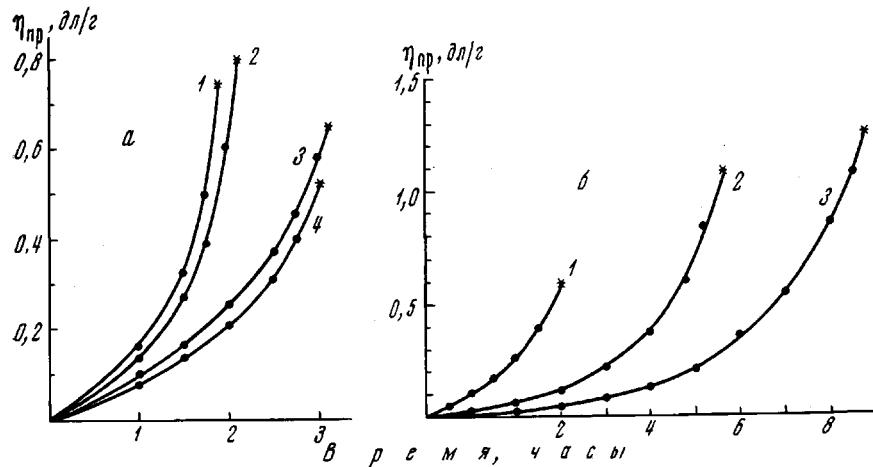
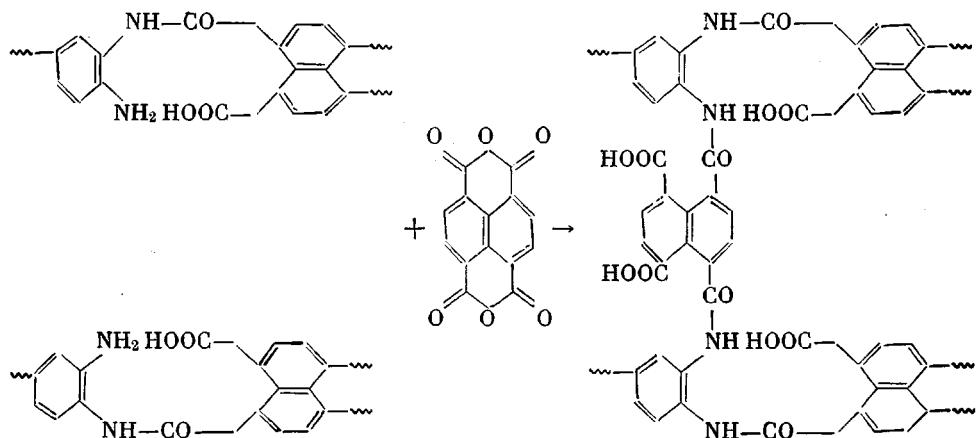


Рис. 1. Изменение  $\eta_{sp}$  1%-ного раствора ПААК в процессе синтеза:

а: температура 80°, концентрация мономеров 10%, концентрация LiCl (моль/л):  
1 — 0,12; 2 — 0,06; 3 — 0,03; 4 — 0; б: концентрация LiCl 0,06 моль/л, концентрация мономеров 8%, температура: 1 — 80; 2 — 60; 3 — 50°. Здесь и на рис. 2—4  
\* — за 10 мин. до гелеобразования

шается с увеличением концентрации LiCl, что свидетельствует о влиянии ее на активность исходных компонентов.

Ранее нами было показано, что гелеобразование обусловлено протеканием в процессе поликонденсации побочных реакций, заключающихся во взаимодействии свободного ДАНТК с аминогруппами ПААК [4]. Хотя основность, а следовательно, и реакционноспособность, последних несколько ниже, чем у концевых аминогрупп, вероятность их взаимодействия с диангидридом увеличивается на глубоких стадиях превращения вследствие низких концентраций свободного тетрамина и концевых аминогрупп



Способность к гелеобразованию зависит от активности компонентов, а именно, повышается с увеличением реакционной способности диангидрида и уменьшением основности тетрамина, т. е. при нивелировании разни-

цы между активностями концевых аминогрупп и тех же групп в цепи ПААК. Таким образом, каждая пара компонентов имеет собственную специфику гелеобразования.

Естественно, что для достижения высоких молекулярных весов необходимо свести к минимуму процессы гелеобразования. Это возможно либо за счет понижения температуры реакции, так как энергия активации образования поперечных связей выше энергии активации роста цепи, либо за счет уменьшения концентрации компонентов, а следовательно, увеличения расстояния между растущими полимерными цепями. Как видно из

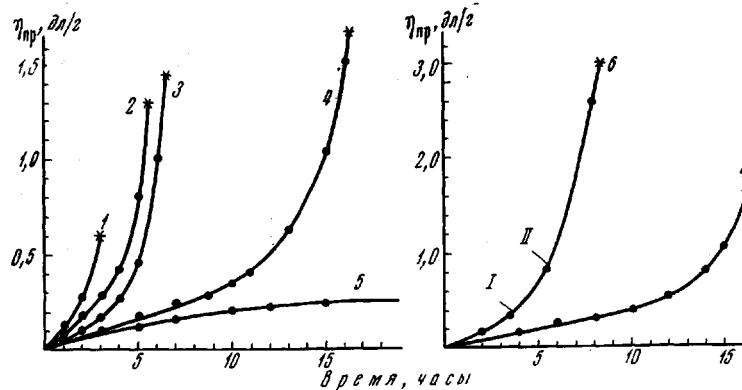


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости 1%-ного раствора ПААК в процессе синтеза при  $80^\circ$  и концентрации  $\text{LiCl}$  0,06 моль/л; концентрация мономеров 10 (1); 8 (2); 6 (3); 4,5 (4); 3% (5) при уменьшении концентрации в процессе синтеза с 8 до 6% в точке I и до 4,5% в точке II (6)

рис. 1, б, уменьшение температуры реакции приводит к увеличению времени до начала гелеобразования и позволяет достичь более высоких молекулярных весов. Следует отметить, что в отсутствие  $\text{LiCl}$  при  $65^\circ$  за 6 час.  $\eta_{sp}$  составляет 0,35 дЛ/г, а при  $50^\circ$  за 24 час. не превышает 0,12 дЛ/г. Одновременно с этим при значениях  $\eta_{sp}$  выше 0,8 дЛ/г полимеры переходят в гель.

В присутствии  $\text{LiCl}$  понижение температуры реакции вызывает увеличение молекулярного веса ПААК до точки начала гелеобразования. Однако эффективность этого воздействия невелика и уменьшается с понижением температуры. По-видимому, положительное влияние понижения температуры компенсируется увеличением продолжительности синтеза, что повышает вероятность образования поперечных спивок.

Более эффективным способом предотвращения процессов гелеобразования оказалось уменьшение концентрации исходных компонентов (рис. 2). Понижение концентрации мономеров сдвигает начальную точку гелеобразования в область более высоких молекулярных весов. Однако уменьшение концентрации ниже 3% вообще не приводит к образованию высокомолекулярных полимеров и в этом случае даже при продолжительности реакции в 40 час. не наблюдается гелеобразования. Несколько иная картина наблюдается при поликонденсации в отсутствие  $\text{LiCl}$ , когда уменьшение концентрации мономеров ниже 10% приводит к резкому уменьшению молекулярного веса, а при концентрации ниже 5%  $\eta_{sp}$  за 6 час. достигает лишь 0,2 дЛ/г, и времена гелеобразования становятся очень большими.

При проведении синтеза с постепенным разбавлением в процессе реакции от 8 до 4,5% удалось достичь максимального значения  $\eta_{sp} = 2,64 \text{ дЛ/г}$ . Преимущество этого способа проведения реакции по сравнению с использованием пониженных начальных концентраций реагентов (рис. 2) связано с уменьшением времени реакции до начала гелеобразования за счет более высоких скоростей реакции. Уменьшение времени

достижения высоких глубин превращения понижает количество поперечных сшивок, образование которых носит статистический характер.

Наряду с LiCl использовали также целый ряд неорганических солей. Все они оказывают влияние, аналогичное LiCl, причем их активность зависит как от природы катиона, так и аниона. По активности катионы рас-

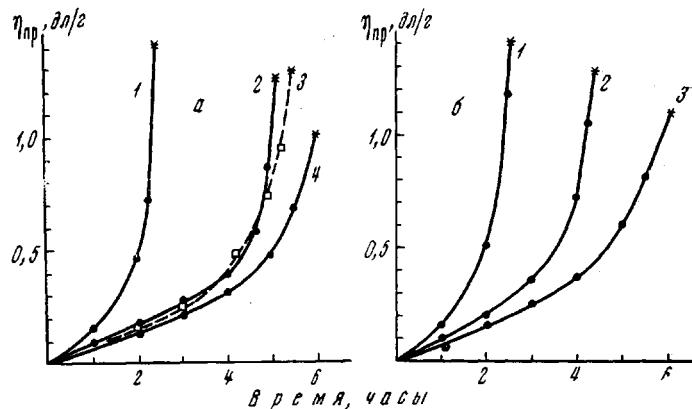


Рис. 3. Изменение приведенной вязкости 1%-ного раствора ПААК в процессе синтеза при 80° и концентрации мономеров 8% с добавками солей (0,06 моль/л):

a: 1 — KCl; 2 — NaCl; 3 — LiCl; 4 — CaCl<sub>2</sub>; б: 1 — KCl; 2 — KBr; 3 — KI

полагаются в следующий ряд: K > Li, Na > Ca (рис. 3, а), а анионы: Cl > Br > I (рис. 3, б). При этом активность соли при переходе от щелочного металла к щелочно-земельному изменяется настолько существенно, что CaCl<sub>2</sub> не проявляет способность связывать выделяющуюся при побочных реакциях воду, которая, как известно, вызывает существенное понижение молекулярного веса.

В работе [6] показано, что в случае синтеза труднорастворимых ароматических полiamидов в присутствии LiCl увеличение молекулярного веса полимера связано лишь с увеличением времени нахождения полимера в сфере реакции за счет лучшей растворимости в системе органический растворитель — неорганическая соль. Повышение растворимости связано с образованием водородных связей аниона соли с атомом водорода амидной группы. Катион может образовывать комплексы с кислородом, что ухудшает растворимость, но чаще он сольватирован растворителем.

При синтезе ПААК также происходит улучшение растворимости диангидрида и высокомолекулярных цепей. Однако увеличение скорости реакции при введении LiCl и протекание процесса до более высоких глубин превращения при меньших температурах и концентрациях свидетельствуют о том, что положительное влияние неорганической соли связано не только с увеличением растворимости, но и с активирующим действием на молекулу ПААК ионов, образующихся при диссоциации соли. Можно предположить, что это активирующее действие неорганической соли связано как с образованием водородных связей между анионом и атомами водорода амино- и амидогрупп, так и с взаимодействием катиона либо с диангидридом, способствующим его раскрытию, либо со свободными карбоксильными группами. Взаимодействие катиона со свободными кислотными группами, по-видимому, также понижает вероятность образования поперечных сшивок, что позволяет избегать гелеобразования при высоких глубинах превращения.

Таким образом, в результате проведенных исследований показаны пути регулирования молекулярных весов форполимеров и предотвращения ге-

леобразования в зависимости от концентрации соли, природы катиона и аниона и способа проведения процесса.

Несомненный интерес представляет вопрос устойчивости растворов ПААК с высокими значениями приведенной вязкости при комнатной температуре. ПААК с  $\eta_{sp} = 1,85 \text{ дL/g}$  в 6%-ном растворе образует гель через 6–8 час., а при концентрации 3% наблюдается резкое нарастание вязкости, достигающее значения 5,8  $\text{дL/g}$ , с последующим гелеобразованием (рис. 4). Для 1%-ных растворов характерно вначале ощущимое нарастание вязкости, что не свойственно растворам, в которых неорганическая соль отсутствует, а затем постепенное падение вязкости.

Из 4,5%-ных растворов форпополимеров на основе ДАНТК и 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилового эфира с различными значениями  $\eta_{sp}$  (1,6–2,14  $\text{дL/g}$ ) методом полива на стеклянную подложку с последующей сушкой при 20 и 190° и доциклизацией в вакууме получены пленки.

В настоящее время проводится изучение влияния молекулярных весов поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов) на физико-механические свойства пленок, волокон и связующих на их основе.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** ДАНТК очищали по следующей методике: 74 г технической нафталинтетракарбоновой кислоты, 56 г KOH и 500 мл воды кипятили 2 часа с 7,5 г активированного угля, фильтровали, добавляли 100 г NaCl и снова фильтровали. Осадок 3 часа перемешивали с 26 мл концентрированной серной кислоты и 300 мл воды, фильтровали, промывали водой и сушили. Кислоту переводили в диангидрид нагреванием при 160° в течение 12 час.

3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир (ч.) сушили в вакууме при 50–60°; т. пл. 148–149°; литературные данные 149–150° [7].

KCl, KBr, KI, NaCl, LiCl (ч.д.а.) сушили при 200° в течение 6–8 час; CaCl<sub>2</sub> (ч.д.а.) сушили при 800° 8 час.

DMSO сушили BaO и перед употреблением перегоняли в вакууме над BaO.

**Синтез ПААК** в присутствии LiCl. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капилляром для ввода аргона, вносили 0,804 г ДАНТК, 0,0416 г LiCl и 15,1 мл DMSO. Смесь нагревали до 80° и в течение 15 мин. прибавляли по каплям раствор 0,69 г 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира в 14,7 мл DMSO при интенсивном перемешивании. Через 975 мин. происходило образование геля. Максимальная вязкость до гелеобразования – 1,61  $\text{дL/g}$ .

**Синтез ПААК** с понижением концентрации реакционной смеси. Аналогично предыдущему к 0,804 г ДАНТК и 0,0233 г LiCl в 10,1 мл DMSO прибавляли 0,69 г тетраамина в 8,6 мл DMSO. Через 3,5 часа ( $\eta_{sp} = 0,33 \text{ дL/g}$ ) вводили 7,8 мл LiCl в 5,6 мл DMSO, а еще через 2 часа ( $\eta_{sp} = 0,86 \text{ дL/g}$ ) – 10,4 мл LiCl в 6,4 мл DMSO. Перемешивание продолжали 3,5 часа, полимер высаживали в метанол, фильтровали и сушили. Выход 1,3 г (87% от теорет.),  $\eta_{sp} = 2,64 \text{ дL/g}$ .

### Выводы

1. Показано, что в присутствии неорганических солей можно получать высокомолекулярные растворимые в органических растворителях полiaminoamidokislotы на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилового эфира.

2. Изучено влияние температуры и способа проведения реакции, концентрации мономеров, количества и природы неорганической соли на молекулярный вес полiaminoamidokislot и на процессы гелеобразования; определена стабильность растворов полiaminoamidokislot.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 IX 1970

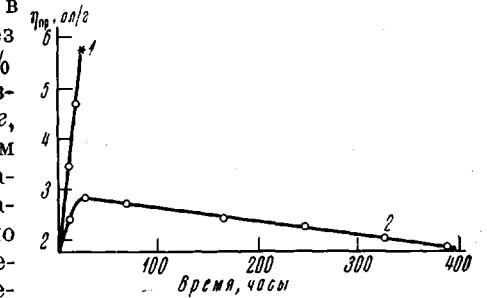


Рис. 4. Изменение приведенной вязкости 3 (1) и 1%-ных (2) растворов ПААК в процессе хранения при 20°

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
  2. F. S. Arnold, R. L. Van Deusen, Macromolecules, 2, 497, 1969.
  3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
  4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А12, 938, 1970.
  5. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б10, 111, 1968.
  6. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б11, 129, 1969.
  7. R. F. Fester, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 417, 1965.
- 

### SYNTHESIS OF SOLUBLE POLY(AMINOAMIDO ACIDS) BASED ON 1,4,5,8-NAPHTHALENE TETRACARBOXYLIC ACID DIANHYDRIDE IN THE PRESENCE OF INORGANIC SALTS

*S. I. Belykh, E. F. Zimbovskaya, B. I. Liogon'kii,  
A. A. Berlin*

#### Summary

By introducing inorganic salts (KCl, KBr, NaCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub>) and changing the synthesis temperature and the monomers concentration during polycondensation of 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic acid dianhydride with 3,3',4,4'-tetraminodiphenyl ether, it is possible to control the molecular weight of poly(aminoamido acids) and prevent gelation at early reaction stages. Dilution of the reaction medium during synthesis in the presence of LiCl gave a pre-polymer with reduced viscosity 2,64 dl/g.

---