

УДК 541.64 : 547.415

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ  
ФЛУОРЕНОВОГО РЯДА*О. Я. Федотова, В. В. Коршак, Е. И. Нестерова*

Известно, что ароматические полиамиды, полученные на основе двухъядерных диаминов и ароматических дикарбоновых кислот, отличаются сравнительно высокой стойкостью к термической и термоокислительной деструкции. Однако в связи с тем, что температуры размягчения подобных полимеров лежат близко к температурам разложения или даже выше их, а также в связи с ограниченной растворимостью таких полиамидов в доступных органических растворителях переработка их сильно затруднена.

Поэтому определенный интерес представляет получение ароматических полиамидов на основе диаминов флуоренового ряда, обладающих повышенной растворимостью в растворителях амидного типа и высокими термическими характеристиками [1]. Синтез таких полимеров в растворе, с одной стороны, позволил бы решить проблему их переработки, а с другой,— наличие активных групп в цикле диамина обусловливало бы возможность структурирования полимера в процессе переработки его в изделие.

В данной работе были изучены условия синтеза полиамидов на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и следующих диаминов флуоренового ряда: 2,7-диаминофлуорена (2,7-ДАФ), 2,7-диаминофлуоренона (2,7-ДАФО) и 2,5-диаминофлуоренона (2,5-ДАФО).

## Обсуждение результатов

Синтез полимеров проводили в аprotонных растворителях: диметил-ацетамиде (DMAA) и N-метил-2-пирролидоне (N-МП). Учитывая возможность взаимодействия дихлорангидрида изофталевой кислоты с растворителем амидного типа, ограничивающем образование высокомолекулярного продукта [2], дихлорангидрид добавляли в твердом виде к раствору диамина. Исходные компоненты для синтеза полиамидов брали в эквимольном соотношении.

Как видно из рис. 1, *a*, оптимальной концентрацией для синтеза полимеров является концентрация 0,2 моль/л. Увеличение ее, так же как и понижение, приводит к значительному уменьшению удельной вязкости раствора полимера.

Существенное влияние на молекулярный вес образующихся полимеров оказывает температура проведения реакции (рис. 1, *b—г*); зависимость удельной вязкости раствора полиамида от температуры имеет довольно необычный вид: на кривых ясно прослеживаются два максимума — один в области отрицательных, а другой в области положительных температур.

Учитывая многочисленные данные ряда авторов о протекании реакции ацилирования ароматических аминов в аprotонных растворителях, этому явлению можно дать следующее предположительное объяснение. При низких температурах с большой скоростью происходит реакция ацилирования ароматического амина. Как по-

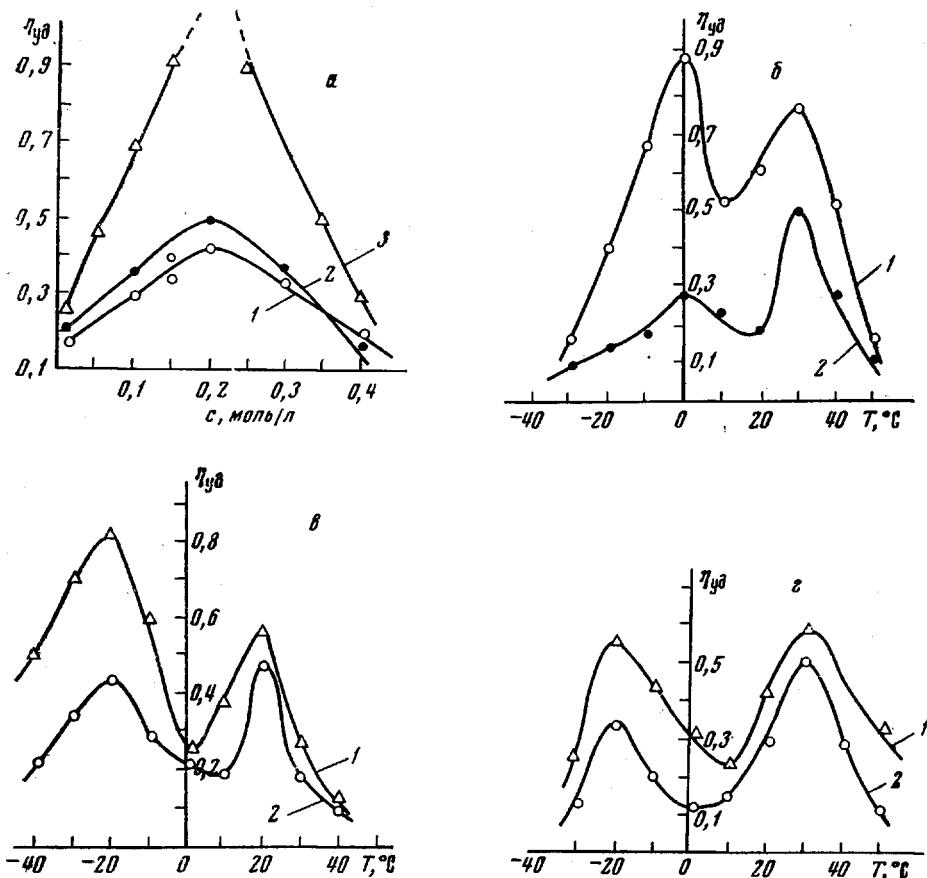
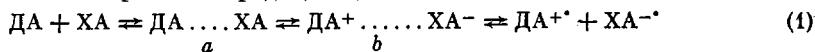
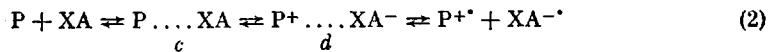


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости полиамидов от концентрации реагирующих веществ (а), начальной температуры (б – г) и продолжительности реакции (д); а – начальная температура реакции 0°, продолжительность 2,5 часа; 1 – 2,5-ДАФО, 2 – 2,7-ДАФО, 3 – 2,7-ДАФ; пунктир – полимер не растворился; б – полимер на основе 2,7-ДАФ, в – 2,7-ДАФО, г – 2,5-ДАФО (1 – растворитель ДММА, 2 – Н-МП). Концентрация реагирующих веществ 0,15 моль/л, продолжительность реакции 2,5 часа; д – при оптимальных положительных температурах (см. б – г) и концентрации реагирующих веществ 0,15 моль/л; 1 – 2,5-ДАФО, 2 – 2,7-ДАФО, 3 – 2,7-ДАФ

лагают авторы [3, 4], эта реакция идет через образование электроно-донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ) по схеме



В то же время в системе диамин – дихлорангидрид – амидный растворитель возможно образование другого КПЗ по схеме



Авторы [3] отмечают, что образование комплекса хлорангидрида с электроно-донорным реагентом, имеющим нуклеофильность меньшую, чем у ароматического амина, должно происходить в условиях более жестких, чем образование комплекса хлорангидрид – ароматический амин. Таким образом, наличие двух максимумов на

рис. 1, б—г можно объяснить следующим образом. Уже при очень низких температурах происходит реакция ацилирования диамина с образованием полиамида, тогда как донорно-акцепторного взаимодействия дихлорангидрида с растворителем в этих условиях еще нет. С повышением температуры увеличивается вероятность образования комплекса *c*, в котором доля переноса заряда очень незначительна. За счет того, что дихлорангидрид в таких условиях будет участвовать не только в реакции ацилирования амина, но и в конкурирующей с ней реакции образования неактивного комплекса *c*, молекулярный вес полимера резко уменьшается. При дальнейшем повышении температуры происходит более полный перенос заряда в комплексе *c*, что приводит к образованию биполярного аддукта *d*. В то же время известно, что подобные аддукты ведут себя как сильные ацилирующие агенты [5] и, следовательно, способны вступать в реакцию ацилирования амина. Этим можно объяснить второй максимум на рис. 1, б—г в области положительных температур. Последующее повышение температуры, по-видимому, вызывает возрастание роли побочных реакций, конкурирующих с реакцией ацилирования амина, поскольку при этом резко понижается и молекулярный вес и выход полимера.

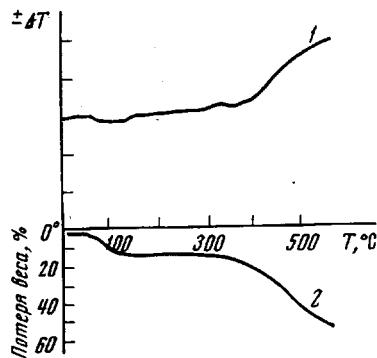


Рис. 2. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) полиамида на основе 2,7-ДАФ при скорости нагревания на воздухе 6 град/мин

( $\varepsilon = 32,9$ ), то можно предположить, что диссоциация комплексов происходит в большей степени в первом растворителе. Авторам [3] удалось зафиксировать присутствие катион-радикала амина наряду с КПЗ (изофталоилхлорид- $N,N,N',N'$ -тетраметилфенилендиамин) в среде DMAA, что указывает на диссоциацию комплекса в этих условиях. Однако, поскольку DMAA, являясь аprotонным растворителем, может предоставить только электроны для стабилизации радикал-катионов, то способствовать стабилизации радикал-аниона  $X\dot{A}^-$  он не может. Поэтому образующийся анион-радикал будет обладать очень высокой энергией и будет стремиться стабилизоваться за счет единственно возможной реакции ацилирования амина. По-видимому, именно этими соображениями можно объяснить тот факт, что значения удельных вязкостей полимеров на основе одного и того же диамина (рис. 1, б—г) больше в среде DMAA, чем в среде N-МП.

Найденная нами зависимость удельной вязкости от продолжительности реакции (рис. 1, *δ*) показывает, что время, необходимое для получения полимера с максимальным молекулярным весом при оптимальной положительной температуре, составляет 1,5–2 часа в зависимости от природы диамина, что свидетельствует об относительно небольших скоростях протекания реакции в этих условиях. Уменьшение удельной вязкости полиамида при дальнейшем увеличении времени синтеза, по-видимому, связано с протеканием обменных деструктивных реакций между полиамидом и амидным растворителем. Таким образом, проведенные исследования позволили выяснить, что оптимальными условиями для синтеза полимеров на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и 2,7-ДАФ, 2,7-ДАФО и 2,5-ДАФО являются концентрация исходных реагентов 0,2 моль/л, температура 30, 20 и 30° и продолжительность реакции соответственно 1,5, 2 и 2 часа.

Интересно отметить, что, как правило, полiamиды, синтезированные по обычной методике и высушенные до постоянного веса при 80° в вакууме  $3 \cdot 10^{-2}$  мм, получались с выходом, на 5–12% превышающий теоретически возможный. В работе [6] отмечалось образование прочных аддуктов нуклеофильного растворителя с концевыми ангидридными группами. Комплексы эти разрушались лишь при достаточно высоких температурах в узком диапазоне (120–150°), и разрушение их сопровождалось появлением характерного эндотермического эффекта на кривых ДТА. Естественно поэтому было бы предположить, что и в данном случае завышение зна-

чений выхода полимера связано с образованием прочных комплексов растворителя с концевыми хлорангидридными группами. Но если считать, что 5–10% растворителя химически связано с полимером, то в этом случае мы бы имели дело с олигомерами, степень конденсации которых не превышала бы 3–5. Однако высокие значения удельных вязкостей растворов полимеров позволяют считать, что мы имеем дело с достаточно высокомолекулярным веществом. Исходя из этих соображений, можно предположить, что растворитель связан с полимером не химически, а адсорбционно. Действительно, на кривых ДТА (рис. 2) потери в весе в интервале температур 80–140° сопровождаются появлением очень слабого, размытого эндотермического эффекта, что подтверждает предположение об адсорбционной природе связи растворителя с полимером. При дальнейшем подъеме температуры потери в весе не наблюдаются вплоть до начала деструкции.

Характерная особенность синтезированных полиамидов – проявление тиксотропных свойств 0,5%-ными растворами полимеров в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При длительном стоянии (1–2 суток) эти растворы почти полностью теряют текучесть, превращаясь в малоподвижные гелеобразные системы. При интенсивном встряхивании или небольшом нагревании (30–40°) система обратимо разжижается, причем удельная вязкость растворов полимеров близка к исходной вязкости. При дальнейшем стоянии растворы вновь утрачивают свою текучесть. Тиксотропия растворов полиамидов на основе диаминов флуоренового ряда, имеющая релаксационный характер, по-видимому, обусловлена разрушением и восстановлением внутри- и межмолекулярных связей, образующихся благодаря наличию в цепи макромолекулы активных кетонных и метиленовых групп, способных участвовать в образовании водородных связей с амидными группами.

Синтезированные полиамиды после высыпания их из реакционных растворов водой представляли собой порошкообразные вещества: на основе 2,7-ДАФ – серого, а на основе 2,5-ДАФО и 2,7-ДАФО – красного цвета. После высыпания из раствора полимеры на основе 2,5-ДАФО были растворимы в DMAA, DMFA, N-MP, DMSO и гексаметилфосфорамиде, а также частично растворялись в ацетоне. Полимеры на основе 2,7-ДАФ и 2,7-ДАФО были нерастворимы в указанных растворителях. Из реакционных растворов методом полива на стекло были получены достаточно прочные пленки. Как показал термогравиметрический анализ, проведенный на дериватографе в атмосфере воздуха (скорость подъема температуры 6 град/мин), полиамиды на основе 2,5-ДАФО при 400° теряют 5% своего веса, а полиамиды на основе 2,7-ДАФ и 2,7-ДАФО соответственно 13 и 15%.

### Экспериментальная часть

Дихлорангидрид изофталевой кислоты синтезирован по методике [7]. После вакуумперегонки дихлорангидрид имел т. пл. 41–42°.

2,7-Динитрофлуорен, 2,5-динитрофлуоренон, 2,7-динитрофлуоренон были синтезированы по методике [10] и имели соответственно т. пл. 315, 241 и 290°.

Найдено, %: C 61,4; H 3,3; N 11,0. C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 61; H 3,4; N 10,9.

Найдено, %: для изомера 2,5: C 57,4; H 2,4; N 10,1; для изомера 2,7: C 57,7; H 2,0; N 10,6. C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 57,7; H 2,2; N 10,3.

2,7-Диаминофлуорен был получен восстановлением соответствующего динитросоединения; 10 г (~0,04 моля) 2,7-динитрофлуорена небольшими порциями добавляли к кипящей смеси 23 г (~0,4 моля) железных опилок, 55 мл воды и 3 мл 40%-ной CH<sub>3</sub>COOH. Реакцию вели в фарфоровом стакане при перемешивании. Реакционную смесь кипятили в течение 4 час., добавляя воду по мере ее выкипания. Затем реакционную смесь разбавляли 2-кратным объемом воды, нагревали до кипения и осаждали железо небольшим количеством соды. Горячий раствор быстро отфильтровывали и медленно охлаждали. Из раствора выпадали кристаллы диамина в виде бесцветных пластинок с т. пл. 165°. Для более полного извлечения диамина осадок, оставшийся на воронке Бюхнера, помещали в прибор Сокслета и подвергали экстракции ацетоном. Затем к ацетоновой вытяжке добавляли небольшое количество воды, после чего полностью отгоняли ацетон. Выпавшие из раствора кристаллы имели т. пл. 165°. По литературным данным, т. пл. 165° [8]. Суммарный выход диамина составляет 80% от теоретич.

Найдено, %: С 79,3; Н 6,4; N 14,5.  $C_{13}H_{12}N_2$ . Вычислено, %: С 79,6; Н 6,4; N 14,3. 2,7-Диаминофлуоренон получали восстановлением 2,7-динитрофлуоренона по методике, описанной выше. Полученный диамин представлял собой иглы фиолетового цвета с т. пл. 285—286°. По литературным данным, т. пл. 284—286° [9].  $C_{13}H_{10}N_2O$ . Вычислено, %: С 74,3; Н 4,7; N 13,3. Найдено, %: С 74,7; Н 4,7; N 13,5. Выход 82% от теоретич.

2,5-Диаминофлуоренон получали восстановлением 2,5-динитрофлуоренона по аналогичной методике. Полученный диамин представлял собой иглы красно-коричневого цвета с т. пл. 200°. По литературным данным, т. пл. 200° [10]. Выход 62% от теоретич. Найдено, %: С 74,5; Н 4,9; N 13,5.

Диметилацетамид был высущен  $P_2O_5$  и перегнан. Для работы отбирали фракцию с т. кип. 166—167°.

N-Метил-2-пирролидон перегоняли над гидридом кальция. Для работы отбирали фракцию с т. кип. 92—93°/4 мм.

Синтез полiamидов проводили в трехгорлой колбе в атмосфере аргона. К термостатированному при заданной температуре раствору диамина в ДМАА или N-МП при перемешивании небольшими порциями добавляли равномольное количество твердого дихлорангидрида изофталевой кислоты. После введения дихлорангидрида перемешивание продолжали при заданной температуре в течение 0,5 часа, после чего термостатирование прекращали и продолжали перемешивание при комнатной температуре еще 2 часа.

Полимер высаждали водой, отфильтровывали и промывали последовательно водой (для удаления следов хлора) и этанолом. Обработанный таким образом полимер высушивали до постоянного веса в вакууме при 80°. Удельную вязкость 0,5%-ного раствора в серной кислоте определяли при 25°.

## Выводы

Показана возможность и изучены основные закономерности синтеза достаточно высокомолекулярных полiamидов на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и диаминов флуоренового ряда: 2,5-диаминофлуоренона, 2,7-диаминофлуорена и 2,7-диаминофлуоренона.

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

Поступила в редакцию  
14 V 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3467623, 1969; РЖХим., 1970, 19c290пп.
2. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Т. А. Дубова, Высокомолек. соед., A9, 1369, 1967.
3. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.
4. С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, Докл. АН СССР, 148, 1323, 1963.
5. H. Adkins, Q. E. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2242, 1949.
6. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаум, Высокомолек. соед., A10, 1511, 1968.
7. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A11, 1856, 1969.
8. G. T. Morgen, R. W. Thomason, J. Chem. Soc., 1926, 2691.
9. A. Barker, C. C. Barker, J. Chem. Soc., 1954, 870.
10. Ch. Courtot, J. Moreaus, Compt. rend., 217, 453, 1943.

## SYNTHESIS OF POLYAMIDES ON THE BASIS OF DIAMINES OF THE FLUORENE SERIES

O. Ya. Fedotova, V. V. Korshak, E. I. Nesterova

### Summary

Some regularities of the synthesis of polyamides on the basis of isophthalic acid dichlorides and the following diamines of the fluorene series: 2,7-diaminofluorene, 2,7-diaminofluorenone and 2,5-diaminofluorenone have been studied. Dimethylacetamide and N-methyl-2-pyrrolidone have been used as solvents. It is shown that strong films can be obtained from reaction solutions of polymers. The thermal-oxidative stability and thermomechanical properties of polymers have been investigated.