

6. H. D. Keith, F. J. Paddeп, J. Appl. Phys., 35, 1270, 1286, 1964.
 7. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 1, 549, 1959.
 8. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Г. В. Дралюк, М. Б. Нейман,
 Высокомолек. соед., 6, 1885, 1964.

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА В СМЕСЯХ АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

**А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов,
М. Л. Златогорский, В. С. Гречишник**

Ранее нами был изучен синтез в амидно-солевых системах высокомолекулярных политетрафталамидов, обладающих плохой растворимостью [1]. Было показано, что введение некоторых солей в амидные растворители приводит к повышению растворимости полимеров в них и, как следствие, к получению высокомолекулярных продуктов. Однако, как известно [2], имеется и другая возможность повышения растворяющей способности реакционной среды, которая состоит в том, что жидкости, порозныне растворяющие полимер, в смеси приобретают растворяющую способность.

В данной работе нами продолжены исследования по получению высокомолекулярных труднорасстворимых термо- и теплостойких полимеров. С этой целью для синтеза поли-*n*-фенилентерефталамида (П-*n*-ФТА) были использованы бинарные смеси следующих амидных растворителей: гексаметилфосфортриамида (ГМФТА), N,N-диметилацетамида (ДМАА), N-метил-2-пирролидона (МП). Данные о применяемых мономерах и растворителях, а также по способам их очистки приведены в [1]. Методики синтеза полимеров, их моделей, а также определения растворимости модельных соединений в амидных растворителях описаны

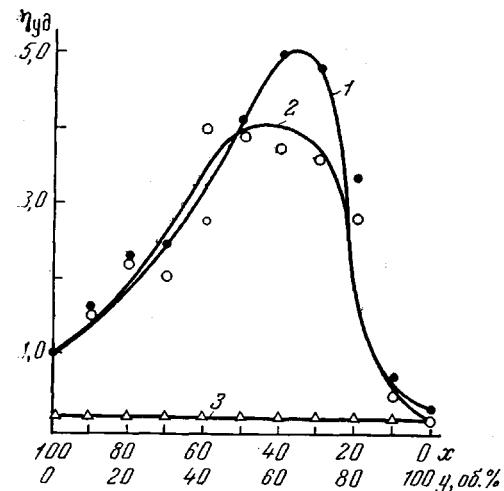


Рис. 1. Зависимость η_{sp}/c П-*n*-ФТА от соотношения амидных растворителей в бинарных смесях:

1 — ГМФТА — МП ($x - y$), 2 — ГМФТА — ДМАА ($x - y$), 3 — МП — ДМАА ($x - y$)

ранее [1]. В качестве величины, характеризующей молекулярный вес полимера, определяли удельную вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл H_2SO_4 . Методика снятия спектров ЯМР бензилида в смесях амидных растворителей (эталонное вещество — гексаметилдисилоксан, концентрация бензилида в смесях 0,5 моль/л) аналогична приведенной в [3].

Были изучены зависимости удельной вязкости П-*n*-ФТА от соотношения и природы амидных растворителей в бинарных смесях, концентрации мономеров и времени синтеза (рис. 1 и 2). Из рис. 1 видно, что при определенных соотношениях компонентов в бинарных смесях ГМФТА — МП и ГМФТА — ДМАА наблюдается резкое возрастание удельной вязкости полимера, в то время как в смеси МП — ДМАА этого не происходит. Необходимо отметить, что для первых двух смесей максимумы удельной вяз-

жности полимера находятся при одном и том же соотношении компонентов, причем в смеси ГМФТА — МП получается более высокомолекулярный полимер. Однако в смеси ГМФТА — DMAA зависимость удельной вязкости полимера от соотношения компонентов в смеси характеризуется несколько более широким максимумом.

Зависимости удельной вязкости Π -*n*-ФТА от концентрации мономеров и времени синтеза были получены при синтезе полимера в смеси ГМФТА — МП (4 : 6). На рис. 2 для сравнения представлена также кинетическая кривая, полученная при синтезе Π -*n*-ФТА в системе DMAA — LiCl [1]. В исследованном диапазоне концентраций мономеров (0,125—1,0 моль/л) молекулярный вес полимера растет с их понижением. Данные по зависимости удельной вязкости полимера от времени синтеза позволяют

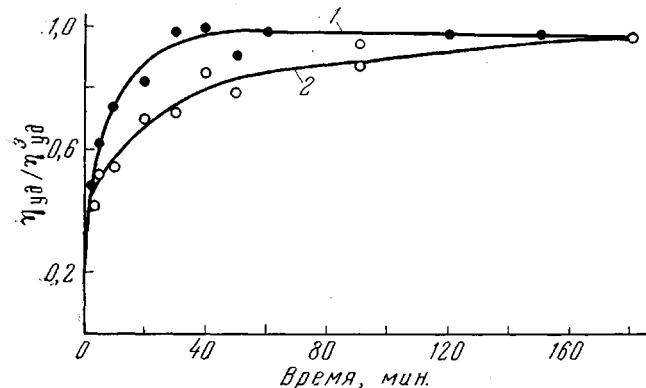


Рис. 2. Относительное увеличение η_{ud} Π -*n*-ФТА во времени:

1 — в смеси ГМФТА — МП (4 : 6 по объему), 2 — в системе DMAA — LiCl ($c_{LiCl} = 0,3$ моль/л). η_{ud} — удельная вязкость полимера в данный момент времени, η_3 — удельная вязкость полимера через 3 часа

сделать следующие выводы: во-первых, синтез Π -*n*-ФТА в бинарной смеси амидных растворителей позволяет получать по сравнению с синтезом в амидно-солевой системе более высокомолекулярные полимеры; во-вторых, наблюдается более быстрое нарастание удельной вязкости полимера в смеси растворителей. Так, если в смеси ГМФТА — МП полимер с максимальной вязкостью получается через 30 мин., то в системе DMAA — LiCl удельная вязкость растет в течение 3 час. и более.

Получение высокомолекулярного полимера в смесях амидных растворителей можно объяснить их более высокой растворяющей способностью по сравнению с растворяющей способностью компонентов смеси. Об этом свидетельствуют как визуальное наблюдение за процессом синтеза, так и данные по растворимости в этих смесях модельных соединений, отражающих строение звена полимера: дианилида терефталевой кислоты и

Растворимость модельных соединений в смесях ГМФТА — МП

Модельное соединение	Растворимость модельного соединения (г/100 мл) при содержании ГМФТА в смеси (об. %)										
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Дианилид терефталевой кислоты	9,2	22,9	20,1	18,1	10,1	6,4	4,7	3,8	2,6	1,8	1,6
N,N-Дibenзоил- <i>n</i> -фенилендиамин	7,2	9,2	10,3	11,1	12,8	18,8	16,8	14,1	9,6	8,0	5,5

N,N-дibenзоил-*n*-фенилендиамина (таблица). Во всех случаях при синтезе полимера в бинарных смесях наблюдается выпадение его из раствора в осадок, причем время пребывания полимера в растворе для смесей ГМФТА — МП и ГМФТА — ДМАА зависит от соотношения компонентов (в точках максимума вязкости на кривых рис. 1 время пребывания полимера в растворе максимально). Как было показано в [1], данные по растворимости модельных соединений могут служить качественной характеристикой растворяющей способности растворителя по отношению к поли-

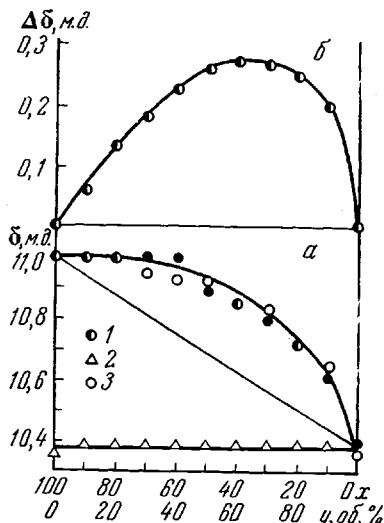


Рис. 3

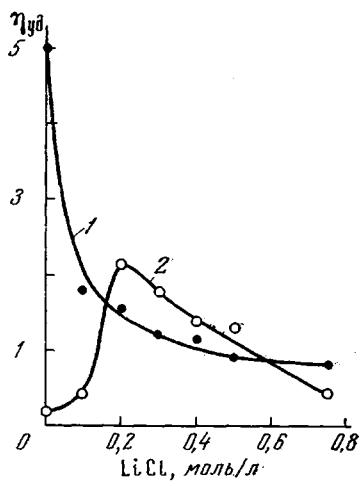


Рис. 4

Рис. 3. Химический сдвиг протонов амидной группы бензанилида (а) и отклонения его от аддитивности (б) в зависимости от состава смеси амидных растворителей:

1 — ГМФТА — МП ($x - y$) (черные точки); 2 — ДМАА — МП ($x - y$), 3 — ГМФТА — ДМАА ($x - y$)

Рис. 4. Зависимость $\eta_{уд}$ П-*n*-ФТА от концентрации LiCl в бинарных смесях растворителей:

1 — ГМФТА — МП (4 : 6), 2 — МП — ДМАА (1 : 1)

меру. Действительно, данные таблицы свидетельствуют о более высокой растворяющей способности смесей определенного состава.

В [3] сообщено о возможности использования метода ЯМР для оценки взаимодействия растворителя с полимером, т. е. для характеристики качества растворителя. С этой целью в данной работе нами было изучено взаимодействие смесей растворителей амидного типа с бензанилидом, взятым в качестве модели П-*n*-ФТА. На рис. 3, а изображена диаграмма состав смеси — химический сдвиг протона амидной группы бензанилида. Как видно из рис. 3, а, для смесей ГМФТА — МП и ГМФТА — ДМАА наблюдается положительное отклонение химического сдвига протона от аддитивности, в то время как для смеси ДМАА — МП отклонения от аддитивности не наблюдается. На рис. 3, б приведена зависимость отклонения химического сдвига протона от аддитивности от состава смесей ГМФТА — МП и ГМФТА — ДМАА.

При сопоставлении данных по синтезу П-*n*-ФТА в этих смесях (рис. 1) с данными по химическим сдвигам протона амидной группы бензанилида можно обнаружить связь между ними: если в смесях нет отклонения химического сдвига протона от аддитивности, то такие смеси непригодны для синтеза высокомолекулярных полимеров и, наоборот, чем больше отклонение химического сдвига протона от аддитивности в смеси, тем выше молекулярный вес полимера, получаемого в ней. Таким образом, сделан-

ный в [3] вывод о том, что о качестве растворителя можно судить по величине химического сдвига протона амидной группы модельного соединения, справедлив и в данном случае.

Полученные результаты как по синтезу полимера, так и по химическим сдвигам протона в смесях растворителей можно, по-видимому, объяснить тем, что компоненты в смесях ГМФТА — МП и ГМФТА — ДМАА образуют комплексные соединения, обладающие более высокой растворяющей способностью, в то время как в смесях МП — ДМАА таких соединений не образуется. Этим, вероятно, объясняются также данные по синтезу П-*n*-ФТА в смесях амидных растворителей с добавлением хлористого лития (рис. 4). Введение соли в смеси ГМФТА — МП и МП — ДМАА приводит к противоположным результатам, причем в первой смеси, являющейся «хорошим» растворителем для полимера, увеличение содержания LiCl вызывает уменьшение удельной вязкости полимера, в то время как «плохой» растворитель МП — ДМАА позволяет получать полимер с более высоким молекулярным весом. По-видимому, введение LiCl в смесь ГМФТА — МП приводит к разрушению комплексного соединения, обладающего высокой растворяющей способностью, в результате чего молекулярный вес полимера при синтезе уменьшается. Введение же соли в смесь МП — ДМАА, в которой отсутствует взаимодействие, приводит к образованию сольватов амидных растворителей, обладающих, как было показано в [1], более высокой растворяющей способностью и, как следствие, к получению более высокомолекулярных полимеров.

В экспериментальной части работы принимала участие О. В. Дружбина.

Выводы

1. Изучен синтез поли-*n*-фенилентерефталамида в смесях амидных растворителей и показана возможность получения в них полимеров с высоким молекулярным весом, величина которого определяется природой амидных растворителей и их соотношением в бинарных смесях.

2. Методом ЯМР высокого разрешения исследовано взаимодействие смесей амидных растворителей с бензанилидом. Показана корреляция величин химических сдвигов протона амидной связи бензанилида в различных смесях с молекулярными весами полимера, синтезируемого в них.

3. Показано, что возможность получения высокомолекулярного полимера в смесях амидных растворителей обусловлена более высокой растворяющей способностью смесей определенного состава.

Бессознанный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
5 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
2. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, изд-во «Химия», 1971, стр. 135.
3. А. А. Федоров, Л. Б. Соколов, М. Л. Златогорский, В. С. Гречишник, В. И. Прошутинский, Высокомолек. соед., Б12, 205, 1970.