

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Harrington, Rubber Age, 81, 971, 1957.
2. K. Polmanteer, J. Appl. Polymer Sci., 1, 3, 1959.
3. К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 1, 613, 1959.
4. С. Н. Борисов, Т. В. Курлова, Тезисы сообщений на международном симпозиуме по химии кремнийорганических соединений, Прага, 1965.
5. O. F. Johansson, пат. США 2994687, 1961.
6. А. И. Пономарев, И. В. Севастьянова, Авт. свид. 223338, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 24.
7. А. И. Пономарев, И. В. Севастьянова, Авт. свид. 283575, 1968; Бюлл. изобретений, 1970, № 31.

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ НАФТАЛИНОВОГО РЯДА

*С. Н. Харьков, Л. И. Миронова, А. С. Чеголля,  
Е. П. Краснов*

К настоящему времени наиболее подробно исследованы свойства ароматических полимеров, содержащих в полимерной цепи бензольные ядра [1, 2]. Значительно менее изучены свойства ароматических полиамидов нафталинового ряда, при этом имеющиеся сведения отличаются краткостью и подчас противоречивостью [3, 4]. Так, Стэрр [3] считает, что введение нафталинового кольца повышает термическую стабильность ароматических полиамидов на 50—80°; отмечено, что интенсивное разложение поли-*m*-фенилен-2,6-нафтиленамида на воздухе наблюдается лишь при 500°. С другой стороны, Дайн-Харт и сотр. [4] отмечают, что поли-1,5-нафтилентерефталамид разлагается уже при 320°. Можно предположить, что введение нафталиновых колец с помощью нафтилендиаминов приводит к резкому ухудшению термических свойств полиамидов. Однако в [5] показано, что ароматические полиамиды на основе 1,4-нафтилендиамина, терефталевой и изофталевой кислот не теряют в весе при нагревании на воздухе до 400° и не обнаруживают заметных деформаций при нагревании до 600°. Можно было ожидать, что использование вместо 1,4-нафтилендиамина более симметричного 1,5-нафтилендиамина позволит получать полимеры с еще более высокими термическими характеристиками.

В настоящей работе исследованы основные закономерности синтеза и свойства ароматических полиамидов на основе 1,5-нафтилендиамина, терефталевой и изофталевой кислот.

Из таблицы видно, что в зависимости от химического строения полимера влияние растворителей проявляется по-разному. Так, при получении поли-1,5-нафтилентерефталамида (ПНТА) способ проведения реакции поликонденсации и исследуемый растворитель оказывают незначительное влияние на вязкость полимера. По-видимому, это обусловлено тем, что ПНТА во всех случаях почти мгновенно выпадает из раствора. Поли-1,5-нафтиленизофтalamид (ПНИА) обладает лучшей растворимостью и в процессе синтеза выпадает только при проведении реакции эмульсионным способом, поэтому влияние растворителей в этом случае проявляется более резко. Наиболее высокомолекулярный ПНИА получали в диметилацетамиде (ДМАА), а полимер с наименьшей вязкостью получали в тетрагидрофуране (ТГФ) и циклогексаноне (ЦГ). Любопытно, что хотя ПНИА медленнее выпадает из реакционной массы при эмульсионной поликонденсации, вязкость его была примерно в 2 раза ниже, чем у ПНТА, выпадающего мгновенно. Очевидно, это связано с тем, что в условиях эмульсионной поликонденсации терефталоилхлорид меньше подвергается гидролизу, чем изофталоилхлорид.

В качестве растворителей были исследованы также DMAA и N-метилпирролидон (МП), содержащие 4% LiCl. Известно [6, 7], что добавление

к амидным растворителям неорганических солей типа  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и др. резко улучшает растворяющую способность растворителей и обычно способствует увеличению молекулярного веса ароматических полиамидов. Однако в нашем случае добавление  $\text{LiCl}$ , хотя и несколько улучшало растворимость полимеров (ПНТА выпадал из раствора не мгновенно), приводило обычно к понижению вязкости. Поскольку концентрация  $\text{LiCl}$  оказывает большое влияние на вязкость полимеров [6], было исследовано

**Влияние способа проведения реакции поликонденсации и используемых растворителей на выход и вязкость \* полиамидов**

Полимер	Показатель	Низкотемпературная поликонденсация в растворе **				Эмульсионная поликонденсация	
		ДМАА	ДМАА + + 4% $\text{LiCl}$	МП	МП + + 4% $\text{LiCl}$	ТГФ	ЦГ
ПНТА	$\eta_{ud}$ Выход, %	0,20 94	0,27 91	0,31 95	0,25 93	0,23 94	0,30 94
ПНИА	$\eta_{ud}$ Выход, %	0,46 96	0,20 92	0,30 93	0,20 95	0,13 95	0,14 96

\* Определяли вязкость 0,5%-ного раствора полимера в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25°.

\*\* Низкотемпературную поликонденсацию в растворе проводили при температуре -5° и концентрации реагентов 10%.

влияние содержания  $\text{LiCl}$  в ДМАА на вязкость ПНИА. Оказалось, что изменение концентрации  $\text{LiCl}$  от 0 до 4% приводит к монотонному понижению удельной вязкости ПНИА с 0,5 до 0,2. Значительно меньшее влияние оказывает природа используемых растворителей на выход полимеров, который во всех случаях был примерно одинаков и составлял 93—96% (таблица). Наиболее подробно влияние других факторов на поликонденсацию в растворе ДМАА было изучено на примере ПНИА. Оказалось, что для получения наиболее высокомолекулярного полимера ( $\eta_{ud} = 0,6$ —0,7) необходимо реакцию проводить при температуре -5° и небольшом (1%) избытке изофталоилхлорида. Концентрация полимера не оказывает влияния на вязкость при изменении концентрации от 5 до 15%. При более высоких концентрациях полимер выпадает из раствора, в результате чего наблюдается резкое понижение вязкости.

Исследование термической устойчивости синтезированных полимеров на воздухе методом термогравиметрии и в вакууме по методу газовыделения [8] показало, что оба полимера обладают высокой термостойкостью как на воздухе, так и в вакууме. При нагревании на воздухе со скоростью 6 град/мин (рис. 1) ПНИА и ПНТА устойчивы на воздухе до 400°. При 450° полимеры начинают заметно разлагаться и при 500° потеря веса ПНИА достигала 20%, а ПНТА 12,5%. В вакууме (рис. 2) полимеры начинают интенсивно разлагаться примерно в том же температурном интервале, что и на воздухе (440—460°). Как и следовало ожидать, ПНТА оказался более термостойким полимером, чем ПНИА. Термомеханические кривые ПНТА и ПНИА, снятые при нагрузке 10 кГ/см<sup>2</sup> (рис. 3), показывают, что и по теплостойкости ПНТА заметно превосходит ПНИА. Размягчение ПНТА наблюдается лишь при 470°, тогда как ПНИА начинает размягчаться уже при 280°. Отсутствие деформации в интервале 320—410° связано, очевидно, с кристаллизацией полимера и при 425° наблюдается его плавление. Такое резкое различие обусловлено, по-видимому, различным фазовым состоянием полимеров. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что ПНТА и ПНИА, так же как и поли-1,4-нафтиленамида [5] и поли-*m*-фенилен-1,6-нафтиленамид [3], являются в

основном аморфными полимерами, но ПНТА обладает более упорядоченной структурой, чем ПНИА. Таким образом, введение нафталинового кольца приводит к аморфизации полимера независимо от того, с каким компонентом оно вводится. Можно было ожидать, что полиамиды нафталинового ряда будут обладать лучшей растворимостью, чем ароматические полиамиды бензольного ряда. Однако изучение растворимости ПНТА и ПНИА показало, что несмотря на аморфную структуру высажденные из раствора полимеры обладают ограниченной растворимостью: ПНТА растворяется только в  $H_2SO_4$ , а ПНИА также и в DMAA, содержащем 4% LiCl.

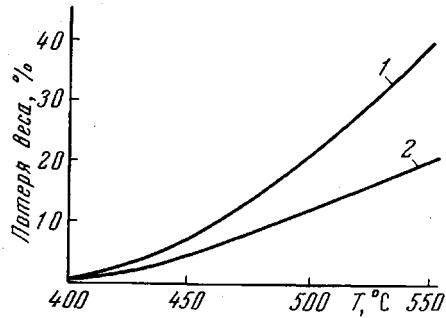


Рис. 1

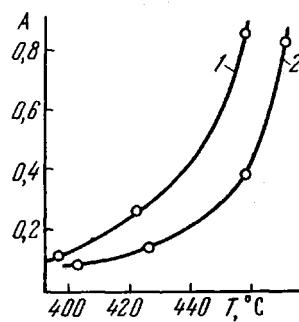


Рис. 2

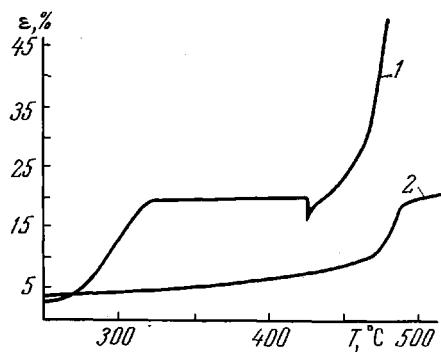


Рис. 3

Рис. 1. Термогравиметрические кривые потери веса на воздухе ПНИА (1) и ПНТА (2)

Рис. 2. Зависимость скорости термического разложения ПНИА (1) и ПНТА (2) в вакууме  $A$ , моль летучих / (осново-моль) · час от температуры

Рис. 3. Термомеханические кривые ПНИА (1) и ПНТА (2)

Сравнение свойств поли-1,5-нафтиленамидов со свойствами поли-1,4-нафтиленамидов [5] дает основания заключить, что изомерия положения химических связей в нафталиновом кольце оказывает незначительное влияние на свойства, тогда как изомерия связей в бензольном кольце приводит к резкому изменению свойств.

### Экспериментальная часть

1,5-Диаминонафталини получали каталитическим восстановлением 1,5-динитрононафталина в присутствии палладированного угля (5% Pd) по следующей методике. В 0,5 л автоклав помещали 15 г 1,5-динитрононафталина, растворенного в 200 мл диоксана, добавляли 1,5 г 5% Pd/C и гидрировали при 80° под давлением 100 ат до прекращения поглощения водорода. Катализатор отфильтровывали и в фильтрат добавляли воду. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали с углем из водного этанола (3:1). Получали 12 г розовых кристаллов с т. пл. 189,4–189,6°. По лит. данным [9], т. пл. 189,5°.

Синтез полимеров осуществляли по методике [10].

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 6 град/мин.

Термомеханические кривые снимали на образцах в виде таблеток, спрессованных под давлением 660 кГ/см<sup>2</sup> при нагрузке 10 кГ/см<sup>2</sup> и скорости нагревания 2 град/мин.

## Выводы

1. Синтезированы полиамиды на основе 1,5-нафтилендиамина и изо- и терефталевой кислоты, устойчивые на воздухе и в вакууме до 400°.

2. Показано, что введение нафталинового кольца приводит к аморфизациии ароматических полиамидов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
19 VII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Кудзе, С. Мива, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Sec. 71, 443, 1968.
2. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969, стр. 179.
3. L. Starr, J. Polymer Sci., 4, A-1, 3041, 1966.
4. R. A. Dine-Hart, B. I. Mooge, W. W. Wright, J. Polymer Sci., B2, 369, 1964.
5. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Н. С. Лялюшко, Высокомолек. соед., Б12, 839, 1970.
6. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., Б10, 111, 1968.
7. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
8. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 275.
9. Н. Дональдсон, Химия и технология соединений нафталинового ряда, Госхимиздат, 1963, стр. 290.
10. С. Н. Харьков, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов, Л. П. Гречушкина, Г. А. Курakov, В. А. Пантаев, Высокомолек. соед., А11, 2062, 1969.

УДК 541.64:542.954

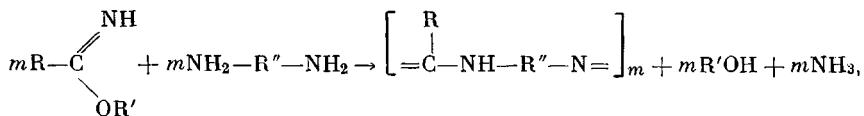
## СИНТЕЗ ПОЛИСИЛИЛАМИДИНОВ

Г. С. Гольдин, М. В. Максакова, В. Г. Поддубный,  
А. А. Симонова, Э. П. Волгина

Описано получение полиамидинов из диминоэфиров алифатических дикарбоновых кислот и алифатических ди-, три- и тетрааминов [1].

Цель настоящей работы – исследование возможности получения полисилицамидинов из иминоэфиров монокарбоновых кислот и диаминов. В качестве исходных соединений были взяты иминоэфир β-триметилсилилпропионовой кислоты, ставший доступным в последнее время [2], и для сравнения иминоэфиры алифатических монокарбоновых кислот [3], а также гекса-, гепта- и декаметилендиамины и метафенилендиамин.

Синтез полиамидинов осуществляли нагреванием эквимольных количеств диамина и соответствующего иминоэфира в атмосфере азота. Выделяющиеся в процессе синтеза спирт и аммиак выводили из сферы реакции. Поликонденсация протекает по следующей схеме:



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>; R'' = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.