

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ 1, 4, 5-НАФТАЛИНТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ**

*B. V. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, А. А. Изыннеев,
Д. М. Могнанов, А. Н. Кузьмичев, М. Верон*

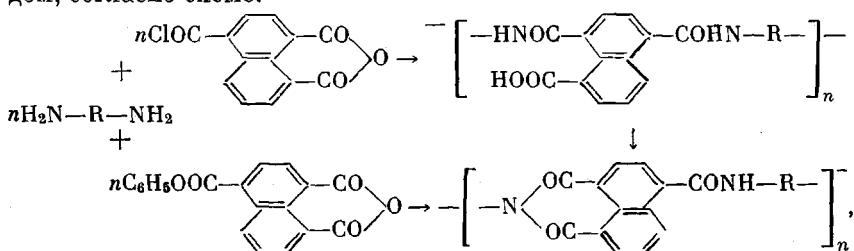
В большом количестве работ, посвященных синтезу полиамидоимидов использованы ангидриды таких кислот как тримеллитовая, гемимеллитовая и т. п. [1, 2]. Такие полимеры наряду с амидными группами содержат в макромолекулярной цепи пятичленные имидные циклы, что позволяет удачно сочетать свойства полиамидов и полиимидов.

Ранее Порай-Кошицем [3, 4] на примере фталимида и нафталимида была показана большая легкость замыкания и значительно лучшая гидролитическая устойчивость шестичленного имидного цикла по сравнению с пятичленным.

Рядом авторов синтезированы полиимиды на основе 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты [5–8]. Представлялось целесообразным исследовать возможность получения ароматических полиамидоимидов, содержащих шестичленные имидные циклы, на основе производных 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты и различных ароматических диаминов.

Обсуждение результатов

Синтез полимеров осуществляли как одно-, так и двухстадийным методом, согласно схеме:



где R: *m*-C₆H₄ (I), *n*-C₆H₄ (II), *n*-C₆H₄—C₆H₄-*n* (III), *n*-C₆H₄—O—C₆H₄-*n* (IV) и *n*-C₆H₄—CH₂—C₆H₄-*n* (V).

При проведении процесса в две стадии (метод А) полиамидокислоту (ПАК), полученную поликонденсацией 4-хлорформилнафталевого ангидрида (ХФНА) и диаминов в амидном растворителе, подвергали термической циклизации с образованием полиамидоимида (ПАИ). При одностадийном синтезе использовали 4-карбеноксинафталевый ангидрид (КФНА) и ПАИ получали поликонденсацией в расплаве (метод Б) или в растворе в нитробензоле (метод В).

При изучении двустадийной поликонденсации в качестве основных объектов были использованы ХФНА и диамин IV (реакция в ДМАА). Лучшие результаты ($\eta_{\text{пп}}$ в ДМАА при 20° ~ 0,25 дЛ/г) были получены при проведении реакции при 20° в течение 15 час. (концентрация реагентов в ДМАА 15%) с использованием 2%-ного мольного избытка ХФНА и акцептора HCl (триэтиламин). Относительно низкие значения $\eta_{\text{пп}}$ ПАК (0,06–0,26 дЛ/г), по-видимому, обусловлены сравнительно невысокой реакционной способностью шестичленного ангидридного цикла, а также, вероятно, обратимостью процесса амидирования ангидридными группами. Величины $\eta_{\text{пп}}$ ПАК, полученных из диаминов I–III и V, составляют 0,16, 0,12, 0,14 и 0,17 дЛ/г соответственно. Все ПАК растворимы в амидных растворителях, HCOOH и H₂SO₄.

В ИК-спектрах ПАК на основе диамина IV (рис. 1, кривая 1) наблюдается широкая полоса поглощения в области 3350 cm^{-1} , характерная для NH-групп [9], и поглощение при 1660 cm^{-1} , характерное для амидной группы [10]. Поглощение в области 1780 cm^{-1} можно объяснить наличием

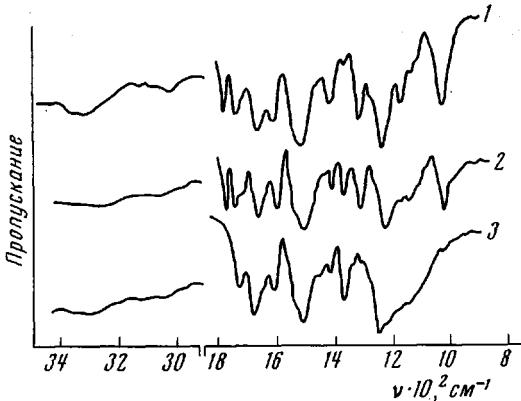


Рис. 1. ИК-спектры полимеров на основе диамина IV:
1 — ПАК, 2, 3 — ПАИ, полученные методами А и Б соответственно

концевых ангидридных групп [11], а поглощение при 1380 cm^{-1} свидетельствует о частичной имидизации ПАК, происходящей в процессе синтеза.

По данным динамического термогравиметрического анализа, ПАК на основе IV начинает терять в весе при 100° (рис. 2, а), что, очевидно, связано с имидизацией; разложение образовавшегося ПАИ происходит при температурах выше 300° .

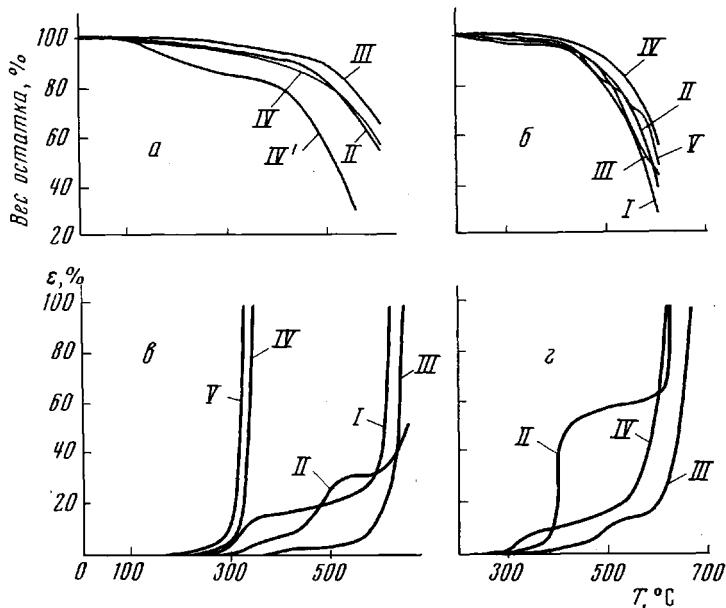


Рис. 2. Термогравиметрические (а, б) и термомеханические кривые (в, г) полiamидоимидов на основе диаминов I—V:
а, в — полимеры синтезированы по методу А; б, г — по методу Б;
IV' — ПАК на основе диамина IV

На основании данных термогравиметрического анализа циклизацию ПАК проводили нагреванием в вакууме до 280° . Об образовании ПАИ свидетельствует появление поглощения при 1714 cm^{-1} и увеличение интенсивности поглощения при 1380 cm^{-1} , характерного для азота имидного цикла [12].

Полученные по методу А ПАИ растворимы в H_2SO_4 и $HCOOH$, а ПАИ на основе диаминов I, IV и V растворимы также в ДМАА; η_{sp} ПАИ в ДМАА (0,5 %-ный раствор, 20°) находится в пределах 0,12–0,24 дл/г. Температуры размягчения полимеров, определенные из термомеханических кривых (рис. 2, в), изменяются от 300 до 550°, что, по-видимому, обусловлено неодинаковой жесткостью макромолекулярных цепей. Очевидно, аналогичной причиной можно объяснить и пониженную растворимость ПАИ на основе II и III по сравнению с полимерами из диаминов I, IV и V. Синтезированные методом А ПАИ обладают высокой термостойкостью (рис. 2, а).

ПАИ, полученные в расплаве (метод Б), нерастворимы в органических растворителях и растворяются лишь при длительном стоянии в концентрированной H_2SO_4 (не менее 36 час.). Отсутствие растворимости обусловлено структурированием полимеров, происходящим при высокой температуре синтеза. Относительно низкие значения η_{sp} (0,12–0,42 дл/г) растворов этих ПАИ в H_2SO_4 (0,5 %-ный раствор, 20°) свидетельствуют о том, что растворение полимеров в H_2SO_4 , очевидно, сопровождается деструкцией полимерных цепей.

Строение полимеров, полученных в расплаве, подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами, в которых наблюдается поглощение, характерное для амидных групп и имидных циклов (рис. 1, кривая 3). ИК-спектры данных ПАИ соответствуют спектрам ПАИ, полученным методом А, однако в ИК-спектрах первых отсутствует поглощение концевых ангидридных групп (1780 cm^{-1}) и наблюдается незначительное поглощение, характерное для фенильного радикала (770 cm^{-1}), что обусловлено более высокой реакционной способностью ангидридных групп, по сравнению со сложноэфирными.

Термогравиметрический анализ (рис. 2, б) показал, что по термостойкости ПАИ, синтезированные методом Б, мало отличаются друг от друга — начало интенсивного разложения наблюдается в области 400°. Разложение ПАИ, по-видимому, связано с разрушением в первую очередь амидных групп. Согласно данным термомеханических испытаний (рис. 2, г), эти ПАИ размягчаются при температурах выше 300°.

Был также получен ПАИ на основе диамина IV высокотемпературной поликонденсацией в нитробензоле; его строение, по данным ИК-спектроскопии, соответствует ПАИ, синтезированному методом Б, однако он растворим в амидных растворителях и горячем нитробензоле; η_{sp} (0,5 %-ный раствор в ДМАА, 20°) составляет 0,20 дл/г. По термостойкости этот ПАИ не отличается от ПАИ, полученного по методу А.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. 4-Хлорформилнафталевый ангидрид получен обработкой 1,4,5-нафтилтрикарбоновой кислоты хлористым тионилом; т. пл. 145–146°.

Найдено, %: С 59,71; Н 2,14; Cl 13,35. $C_{13}H_5O_4Cl$. Вычислено, %: С 60,52; Н 2,35; Cl 13,50.

4-Карбеноксишафтальевый ангидрид синтезирован из 4-хлорформилнафталевого ангидрида путем сплавления с фенолом. Фениловый эфир дважды перекристаллизован из диоксана; т. пл. 243,5–244,5°.

Найдено, %: С 71,30; Н 3,27. $C_{19}H_{10}O_5$. Вычислено, %: С 71,70; Н 3,14.

m- и *n*-Фенилендиамины и бензидин очищены перегонкой в вакууме в токе азота. Температуры плавления диаминов 65–66°, 140–141° и 125–126°, соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [13].

4,4'-Диаминодифенилоксид и 4,4'-диаминодифенилметан перекристаллизованы из этанола; т. пл. 184–185,5 и 90,5–91° соответственно, что согласуется с данными [13]. Диметилапетамид сушили и перегоняли над P_2O_5 в вакууме; т. кип. 50,0–50,5/9 мм, n_D^{25} 1,4352.

Нитробензол перегоняли, отбирая фракцию с температурой кипения 110–111°.

Синтез и исследование полимеров. Синтез полiamидокислот проводили при –20–80° в инертной атмосфере. После интенсивного перемешивания в течение нескольких часов полiamидокислоты осаждали в изопропиловый спирт. Выделившиеся полиме-

ры отфильтровывали, промывали спиртом и сушили в вакууме при 50°. Полиамидо-кислоту подвергали термической циклизации при нагревании до 300° и остаточном давлении $10^{-3} - 10^{-4}$ мм.

Синтез полиамидиомидов поликонденсацией в расплаве. В конденсационную пробирку, снабженную вводом и выводом азота, загружали эквимольные количества 4-карбоноксианталевого ангидрида и соответствующего диамина (по 0,005 моля). Смесь нагревали до 250° и выдерживали при этой температуре в течение 6 час.

Синтез полимеров высокотемпературной поликонденсацией в витробензоле осуществляли в токе азота при 200° и продолжительности реакции 8 час.

Термогравиметрический анализ на воздухе выполнен на дериватографе со скоростью нагревания 4,5 град/мин.

Термомеханические испытания полимеров проводили на приборе Цетлина при постоянно действующей нагрузке 0,8 кГ/см².

ИК-спектры полимеров снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-10 с использованием таблеток с KBr.

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

Поступила в редакцию
8 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 321, 1969.
2. Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Е. В. Гуцалюк, Высокомолек. соед., Б13, 208, 1971.
3. А. Е. Порай-Кошиц, Ж. общ. химии, 7, 604, 1937.
4. А. Е. Порай-Кошиц, И. С. Павловенко, Ж. общ. химии, 17, 1789, 1947.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 183383, 1963; Бюлл. изобретений, 1966, № 13, 77.
6. З. Ю. Плонка, В. М. Альбрехт, Высокомолек. соед., 7, 2177, 1965.
7. S. Nishisaki, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1756, 1965.
8. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.
9. M. Kurihara, N. Joda, J. Polymer Sci., C6, 875, 1968.
10. M. Kurihara, J. Macromol. Chem., B10, 84, 1967.
11. F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, Macromolecules, 2, 497, 1969.
12. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А12, 938, 1970.
13. Словарь органических соединений, под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бенбери, Изд-во иностр. лит., 1964.

УДК 541.64 : 539.3 : 547.458.81

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ОТ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНЫХ ВОЛОКОН

Н. В. Михайлов, Т. А. Белоусова, В. А. Платонов,
Г. Д. Литовченко, Р. И. Костина

Получение высокопрочных гидратцеллюзных волокон является одной из первоочередных задач промышленности химических волокон.

Повышение прочности свежесформованного волокна достигается за счет ориентации полимера в пластифицированном состоянии. Основным методом пластификации свежесформованного вискозного волокна является повышение температуры до 90–100° [1]. Вытяжка волокна в таких условиях приводит к ориентации молекул и надмолекулярных образований [2], о чем свидетельствуют многочисленные исследования по оценке ориентации рентгеновским методом [3].

Изучению ИК-спектров целлюлозы и ее производных посвящена обширная литература [4]. В результате исследований установлены спек-