

УДК 541.64:542.554

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ
С ДИФЕНИЛЕНАНТРАЦЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
В МАКРОМОЛЕКУЛАХ**

Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А.,

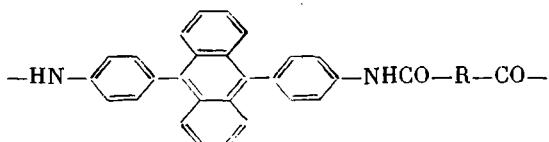
Туник Л. Б., Коршак В. В., Котов Б. В.,

Берендейев В. И.

Изучены закономерности низкотемпературной поликонденсации 9,10-бис-(4'-аминофенил)антрацена и терефталоилхлорида в амидных растворителях. Получены высокомолекулярные гомо- и сополиамиды на основе 9,10-бис-(4'-аминофенил)антрацена, *n*-фенилендиамина, 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена, 5(6)-амино-2(4'-аминофенил)бензимидазола и хлорангидридов адициновой, себациновой, тере-, изофталевой кислот, 2,2-бис-(4-карбоксифенил)гексафторпропана, 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида. Из растворимых в амидных растворителях гомо- и сополиамидов получены прочные пленки.

Успешное использование ароматических ПА с паразамещенными бензольными ядрами, и прежде всего поли-*n*-фенилентерефталамида, в виде высокопрочных и высокомодульных волокон стимулировало исследования по созданию новых полиамидов этого типа с повышенной жесткостью стержнеподобных макромолекул. Весьма перспективным направлением по созданию таких полимеров является синтез ПА с симметричными высококонденсированными ароматическими фрагментами в макромолекулах, например антраценовыми [1, 2].

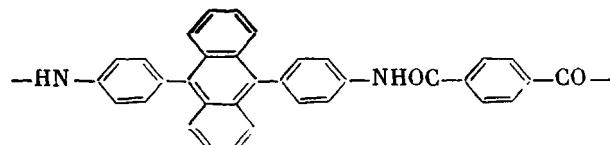
В настоящей работе изучены некоторые особенности синтеза ПА с 9,10-дифениленантраценовыми фрагментами в макромолекулах и их свойства



Наличие между антраценовыми и амидными группировками фенильных групп могло бы способствовать появлению определенной гибкости их цепей и, следовательно, лучшей растворимости ПА в органических растворителях по сравнению с известными 2,6-дизамещенными антраценсодержащими ПА [2]. Это обстоятельство немаловажно как для самого процесса синтеза таких жесткоцепных полиамидов, для которых, как будет показано далее, растворимость в реакционной среде в процессе синтеза является одним из основных условий образования полимеров с высокой ММ, так и для формирования из них пленочных материалов.

Полиамиды с 9,10-дифениленантраценовыми фрагментами в макромолекулах синтезировали методом низкотемпературной поликонденсации в амидных растворителях в присутствии LiCl из 9,10-бис-(4'-аминофенил)-антрацена и различных дихлорангидридов ароматических и алифатических дикарбоновых кислот — адициновой, себациновой, тере-, изофталевой, 2,2-бис-(4-карбоксифенил)гексафторпропана, 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида.

На примере синтеза полидифениленантрацентерефталамида (ПАТ)



(одного из наиболее жесткоцепных ПА) было изучено влияние природы растворителя, концентрации мономеров и LiCl, а также температуры и продолжительности реакции на ММ полимера. Как видно из табл. 1, молекулярная масса η_{1n} образующегося ПАТ изменяется в широких пределах в зависимости от природы используемого растворителя. Так, проведение синтеза в N-метил-2-пирролидоне и, особенно, в гексаметилфосфортиамиде в присутствии LiCl (в отсутствие LiCl 9,10-бис-(4'-аминофенил)антрацен не растворяется в этих растворителях) приводит к образованию ПАТ с η_{1n} в H_2SO_4 , не превышающей 0,75 дL/g (табл. 1, опыты 1–4). Это может быть обусловлено плохой растворимостью полимеров в таких растворителях в процессе их синтеза и связанным с этим быстрым выпадением их в осадок. Причем при использовании в качестве реакционной среды гексаметилфосфортиамида, в котором ПАТ выпадает из раствора через 2–3 мин от начала синтеза, η_{1n} полимера значительно ниже (0,29–0,30 дL/g), чем в том случае, когда реакцию проводят в N-метил-2-пирролидоне, в котором ПАТ выпадает из раствора через 15–20 мин ($\eta_{1n}=0,71–0,75$ дL/g). Увеличение концентрации ПАТ в этих растворителях с 8 до 10% практически не влияет на η_{1n} полимера (табл. 1, опыты 1–4).

Наибольших значений η_{1n} достигает при проведении синтеза ПАТ в смеси N-метил-2-пирролидона и гексаметилфосфортиамида при их объемном соотношении 2 : 1 в присутствии 5% LiCl (табл. 1, опыты 6–8). В таком смесевом растворителе ПАТ в процессе всего синтеза находится в растворенном состоянии, что обуславливает достижение высоких η_{1n} (исключение составляет ПАТ, полученный с меньшим количеством LiCl, из-за чего в процессе синтеза он оставался в виде суспензии (табл. 1, опыт 5)). С увеличением концентрации ПАТ в растворе с 8 до 12% η_{1n} его возрастает практически вдвое (табл. 1, опыты 6–8). Вместе с тем повысить концентрацию полимера в растворе выше 12% не удается из-за ограниченной растворимости 9,10-бис-(4-аминофенил)антрацена в смеси-

Таблица 1

Влияние природы растворителя и количества LiCl на η_{1n} ПАТ, полученного методом низкотемпературной поликонденсации
(Температура синтеза 20°, продолжительность 2 ч)

Опыт, №	Синтез ПАТ				η_{1n} (H_2SO_4)*, дL/g
	растворитель	LiCl, % от объема растворителя	концентрация ПАТ в растворе, %	вид реакционной среды	
1	Гексаметилфосфортиамид	5	8	Осадок	0,29
2	То же	5	10	»	0,30
3	N-метил-2-пирролидон	5	8	Вязкая суспензия	0,71
4	То же	5	10	То же	0,75
5	Смесь N-метил-2-пирролидона и гексаметилфосфортиамида (2 : 1 по объему)	4	8	»	0,82
6	То же	5	8	Раствор	1,00
7	»	5	10	»	1,40
8	»	5	12	»	1,91

* Определена для 0,05 г полимера в 10,0 мл H_2SO_4 при 25°.

вом растворителе (максимальная концентрация его в таком растворителе с 5% LiCl составляет 0,25 моль/л, что соответствует 12%-ной концентрации ПАТ в растворе).

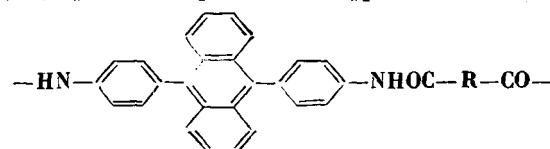
Таким образом, оптимальными условиями синтеза ПАТ являются реакционная среда — смесь N-метил-2-пирролидона и гексаметилфосфортриамида (2 : 1 по объему), концентрация мономеров по 0,25 моль/л, концентрация LiCl 5% (от растворителя), продолжительность реакции 2 ч, температура реакции 20°.

В этих условиях синтезировали ПА с 9,10-дифениленантраценовыми фрагментами в макромолекулах из 9,10-бис-(4'-аминофенил)антрацена и вышеуказанных хлорангидридов дикарбоновых кислот. Свойства полученных ПА приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2, показывает, что ПА с 9,10-дифениленантраценовыми фрагментами в макромолекулах, судя по значениям η_{in} высокомолекулярны, и, за исключением полимеров, содержащих остатки изофтальевой и дифенилфталиддикарбоновой кислот (опыты 4, 6), кристаллически. Сопоставление данных по растворимости полимеров свидетельствует о том, что влияние физической структуры полимера на его растворимость проявляется неоднозначно и в ряде случаев большее значение приобретает химическое строение полимера. Действительно, кристаллические ПА на основе хлорангидридов адициновой и терефталевой кислот (опыты 1 и 3) и аморфный ПА из изофталаилхлорида (опыт 4) растворяются лишь в H_2SO_4 и CF_3SO_2OH . В то же время кристаллические ПА на основе хлорангидридов себациновой кислоты и 2,2-бис-(4-карбоксифенил)гексафторпропана (опыты 2 и 5), а также аморфный ПА, содержащий остатки дифенилфталиддикарбоновой кислоты (опыт 6), растворяются помимо H_2SO_4 и CF_3SO_2OH в амидных растворителях. Растворимость этих

Таблица 2

Синтез ПА с 9,10-дифениленантраценовыми фрагментами в макромолекулах *



Опыт, №	—R—	η_{in} (H_2SO_4), дл/г	Растворимость полимера **					T° размягч.	
			ДМФА	ДМАА	N-метил-2-пирролидин	CF_3SO_2OH	H_2SO_4		
1	—(CH_2) ₄ —	0,53	н. р	н. р	н. р	р	р	280	
2	—(CH_2) ₈ —	0,70	н. р	н. р	р	р	р	240	
3		0,68 ***	1,91	н. р	н. р	н. р	р	р	Выше т. разл. То же
4		1,20	н. р	н. р	н. р	р	р	»	
5		1,10 1,05 ***	н. р	р	р	р	р	»	
6		0,85 0,83 ***	р	р	р	р	р	»	

* В опытах 1—3 и 5 полимеры кристаллические, 4 и 6 — аморфные.

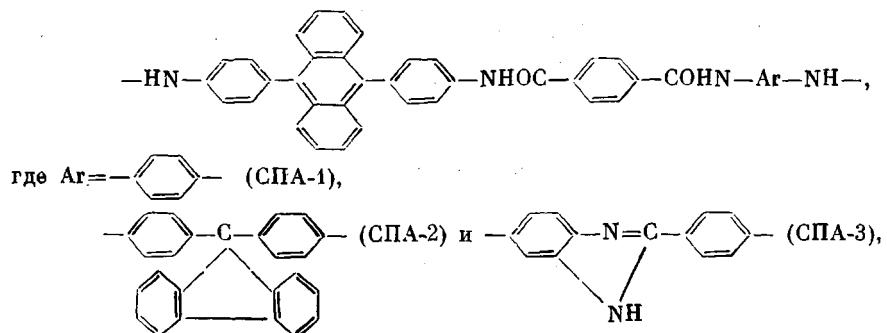
** Здесь и далее р — растворим, н. р — нерастворим.

*** Определена для 0,05 г полимера в 10,0 мл N-метил-2-пирролидона при 25°

полимеров в амидных растворителях обусловлена, по-видимому, разными причинами: для одних ПА наличием в них объемной гексафторпропильной и несимметричной фталидной группировок (опыты 5 и 6), которые придают растворимость в органических растворителях даже жесткоцепным ПИ [3, 4], для других — содержанием длинных метиленовых цепочек, увеличивающих гибкость полимерных цепей (опыт 2).

Из растворимых в амидных растворителях ПА с гексафторпропильной и фталидной группировками получены пленки с прочностью на разрыв 70–90 МПа и относительным удлинением при разрыве 10%; пленки же из ПА, содержащего остатки себациновой кислоты, очень мутные и хрупкие, что может быть обусловлено дополнительным упорядочением полимера в процессе формования из него пленок.

Для улучшения растворимости жесткоцепных и кристаллических ПА с 9,10-дифениленантраценовыми фрагментами в макромолекулах следует, по-видимому, уменьшить долю этих фрагментов введением в молекулярные цепи других менее конденсированных и в то же время термостойких группировок. Этого можно достигнуть синтезом сополимеров, на свойства которых, как известно, влияет не только химическое строение исходных веществ и их соотношение, но и микроструктура сополимера. С этой целью были получены сополиамиды СПА-1, СПА-2 и СПА-3 соответственно из терефталоилхлорида, 9,10-бис-(4'-аминофенил)антрацена и *n*-фенилендиамина или 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена, или 5(6)-амино-2-(4'-аминофенил)бензимидазола, содержащие в своих макромолекулах фениленовые, флуореновые и бензимидазольные группировки



Свойства сополиамидов приведены в табл. 3. Из них следует, что эти высокомолекулярные сополимеры имеют аморфную структуру и не размягчаются до начала разложения, за исключением СПА-3, содержащих 70 и 90 мол.% бензимидазольных групп, размягчающихся соответственно при 300 и 260° (опыты 8 и 9). Растворимость сополиамидов в N-метил-2-пирролидоне (в ДМАА и ДМФА они не растворяются), за исключением СПА-1, обеспечивается большим содержанием блоков с флуореновыми (≥ 80 мол.%) или бензимидазольными (≥ 70 мол.%) группировками. СПА-1 любого состава растворяются лишь в H_2SO_4 и $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$. Учитывая специфику способа получения сополиамидов низкотемпературной поликонденсацией (твердый дихлорангидрид дикарбоновой кислоты вводят в раствор диаминов), а также более низкую реакционную способность 9,10-бис-(4'-аминофенил)антрацена по сравнению с другими диаминами, используемыми при сополиконденсации, такие полимеры должны иметь в основном блочное строение [5], что и обуславливает их худшую растворимость в N-метил-2-пирролидоне, чем можно было бы ожидать для таких сополимеров. Прочные пленки удалось получить из СПА-2 и СПА-3, содержащих по 90 мол.% флуореновых и бензимидазольных группировок (табл. 3, опыты 6 и 9). Их прочность на разрыв составляет соответственно 100 и 130 МПа, а относительное удлинение при разрыве 8 и 10%.

Исходные вещества. Тере- и изофталоилхлориды (т. пл. соответственно 83–84° и 43–44° [6]); хлорангидриды адипиновой, себациновой кислот и 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида (т. кип. соответственно 105°/266 Па, 135–136°/266 Па и 240–250°/0,5 Па [7, 8]) очищали вакуумной перегонкой; хлорангидрид 2,2-бис-(4-карбокси-

Таблица 3

Свойства сополитефталамидов с 9,10-дифениленантраценовыми фрагментами в макромолекулах

Опыт. №	Соотношение исходных диаминов, (моля) *				η_{inh} (H ₂ SO ₄), дл/г	Растворимость сополимеров		T_g° размягч.
	АНТ	ПФДА	АФЛ	АБИЗ		N-метил- 2-пирроли- дон	H ₂ SO ₄	
СПА-1								
1	0,8	0,2	—	—	1,10	н. р	р	Выше т. разл.
2	0,5	0,5	—	—	1,20	н. р	р	То же
3	0,1	0,9	—	—	1,68	н. р	р	»
СПА-2								
4	0,3	—	0,7	—	0,92	н. р	р	Выше т. разл.
5	0,2	—	0,8	—	0,72 0,80 **	р	р	»
6	0,1	—	0,9	—	0,80 0,85 **	р	р	»
СПА-3								
7	0,4	—	—	—	0,6 0,7 1,52 **	н. р	р	Выше т. разл.
8	0,3	—	—	—	1,42 1,20	р	р	300
9	0,1	—	—	—	0,9 1,30 **	р	р	260

* АНТ — 9,10-бис-(4-аминофенил)антрацен; ПФДА — *n*-фенилендиамин; АФЛ — 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорен; АБИЗ — 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол.

** Определена для 0,05 г полимера в 10,0 мл N-метил-2-пирролидона при 25°.

фенил)гексафтормпропана (т. пл. 93,5–94,5° [3]) — перекристаллизацией из гексана; *n*-фенилендиамин, 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорен, 9,10-бис-(4'-аминофенил)антрацен и 5(6)-амино-2-(4'-аминофенил)бензимидазол (т. пл. соответственно 147–148, 233,5–234,0, 322–324 и 234–235° [6, 9–11]) — вакуумной возгонкой; N-метил-2-пирролидон и гексаметилфосфортириамид очищали перегонкой в вакууме над прокаленными молекулярными ситами (тип 4 Å), т. кип. их соответственно 84°/1,3 кПа и 120°/1/133 Па [12, 13]. Константы исходных веществ отвечают литературным данным.

Синтез ПАТ. К раствору 0,7209 г (0,002 моля) 9,10-бис-(4'-аминофенил)антрацена и 0,4 г LiCl в 8 мл смеси N-метил-2-пирролидона и гексаметилфосфортириамида (2 : 1) добавляли при 0° 0,406 г (0,002 моля) терефталоилхлорида, перемешивали 20 мин при 0° и 2 ч при 20°. Реакционный раствор разбавляли указанной смесью растворителей и выделяли полимер осаждением в воду. η_{inh} полимера в H₂SO₄ 1,91 дL/g.

Температуры размягчения полимеров определяли из термомеханических кривых (скорость нагревания 1,5 град/мин, напряжение 0,08 МПа) как точку пересечения касательных к наклону термомеханической кривой в области появления значительных деформаций полимера.

Приготовление пленок из полимеров. Пленки полимеров получали методом полива 4–5%-ных растворов в ДМАА или N-метил-2-пирролидоне на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя при 80–100°. Механические свойства таких пленок оценивали на приборе «Поляни» при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Г. И., Шейн Т. И. // Хим. волокна. 1978. № 2. С. 5.
2. Frazer A., Anderson B. C., Garver L. C., Fukunaga T. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 11. P. 2779.
3. Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х., Гамбарян Н. П., Кнунианц И. Л. // ЖВХО им. Менделеева. 1966. Т. 11. № 4. С. 469.
4. Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Выгодский Я. С., Аскадский А. А., Мжельский А. И., Чурочкина Н. А., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 2725.
5. Васнецов В. А., Кучанов С. И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2194.
6. Utermark W., Schicke W. // Schmelzpunkttabellen Organischer Verbindungen. Berlin, 1963.
7. Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 123. № 5. С. 849.

8. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н., Аскадский А. А., Мжельский А. И., Сидорова В. П. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2058.
9. Pat. 467824 Great Brit // Chem. Abstrs. 1937. V. 31. P. 8944.
10. Etienne A., Acros J. C. // Bull. Soc. Chim. France. 1951. № 9/10. P. 727.
11. Тудоровская Г. Л., Солдатова Т. А., Новожилова Н. В., Ващило Л. С., Федлайногза Н. В. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 11. С. 3005.
12. Parker A. J. // Chem. Revs. 1969. V. 69. № 1. P. 1.
13. Норман А. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 6. С. 990.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
29.VI.1987

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYAMIDES CONTAINING DIPHENYLENE-ANTHRACENE FRAGMENTS IN MACROMOLECULES

Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S., Churochkina N. A.,
Tunik L. B., Korshak V. V., Kotov B. V., Berendyaev V. I.

Summary

Regularities of low-temperature polycondensation of 9,10-bis-(4'-aminophenyl)anthracene and terephthaloyl chloride in amide solvents have been studied. High-molecular homo- and copolyamides on the basis of 9,10-bis-(4'-aminophenyl)anthracene, *p*-phenylene diamine, 9,9-bic-(4'-aminophenyl)fluorene, 5(6)-amino-2-(4'-aminophenyl)benzimidazole and adipoyl, sebacoyl, tere- and isophthaloyl chlorides, 2,2-bis-(4-carboxyphenyl)hexafluoropropene, 3,3-bis-(4-carboxyphenyl)phthalide were obtained. The tough films were prepared from homo- and copolyamides being soluble in amide solvents.