ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1997, том 39, № 7, с. 1206–1211

УДК 541.64:542.954

СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИАМИДОВ[1]

© 1997 г. Ю. А. Федотов, Н. Н. Смирнова, Е. А. Емелин, С. С. Гитис, Н. И. Зотова, В. А. Субботин, Л. С. Гитис, Ю. Д. Грудцын

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

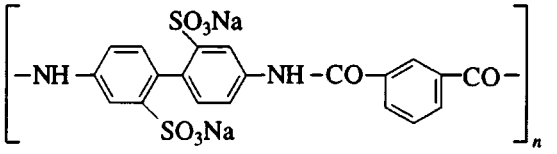
300026 Тула, пр. Ленина, 125

Поступила в редакцию 23.05.96 г.
Принята в печать 26.11.96 г.

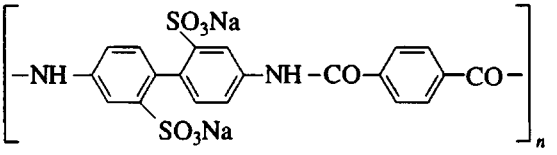
Изучены сульфонатсодержащие ароматические полиамиды различного строения. Методами вискозиметрии, спектрофотометрии и ТГА показано, что наличие кислотных групп в макромолекуле влияет на растворимость полимеров, гидродинамическое поведение их растворов, а также на механические свойства полученных полимеров. Пленки из полимеров на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты или его смеси с дихлорангидридом терефталевой кислоты имеют прочность более 150 МПа и удлинение при разрыве 10–14%, что гораздо выше соответствующих показателей для образцов, полученных только из дихлорангидрида терефталевой кислоты.

Введение в состав ароматических полиамидов (АПА) ионогенных групп позволяет сохранить присущую этим полимерам высокую прочность, химическую стойкость и высокую термостабильность, придать повышенную гидрофильность и ионообменные свойства [1–5].

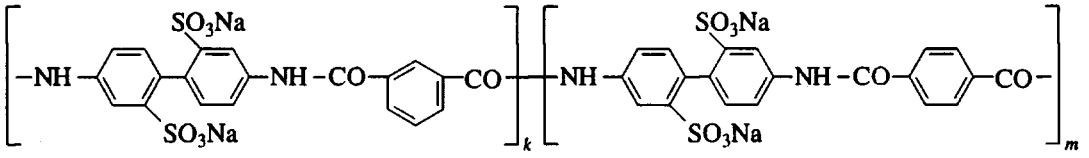
В настоящей работе исследованы физико-химические свойства АПА, а именно особенности гидродинамического поведения макромолекул в водно-органических и солевых растворах, ионизационное равновесие функциональных групп цепи, а также механические свойства пленочных материалов. В качестве объектов исследования использованы ароматические полиамиды, синтезированные поликонденсацией дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот с рядом диаминов, содержащих функциональные сульфогруппы. Формулы, отражающие строение и состав изученных полиамидов, приведены ниже.



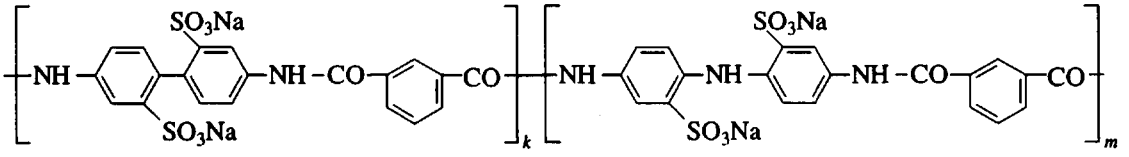
ПА-1



ПА-2

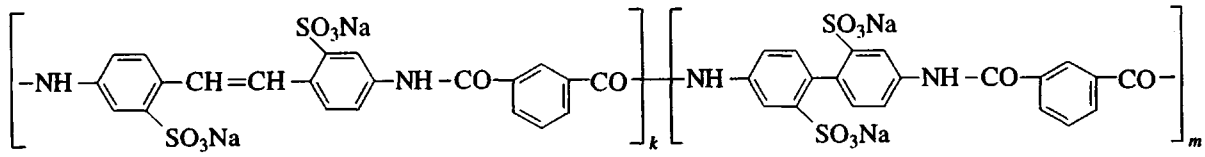


ПА-3

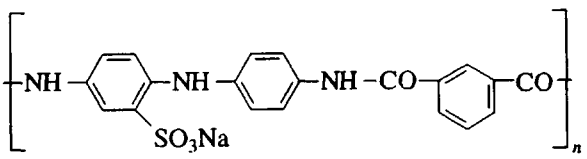


ПА-4

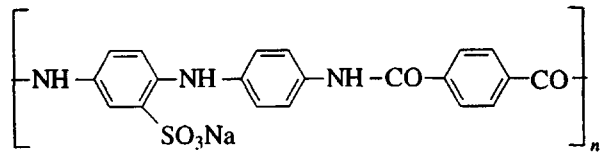
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09605).



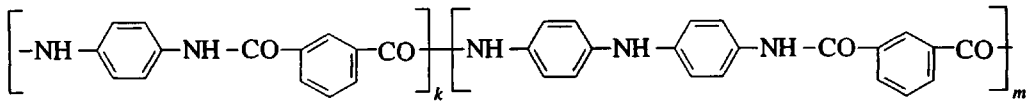
ПА-5



ПА-6



ПА-7



ПА-8

Метод получения сульфонатсодержащих ароматических полиамидов изложен в работе [6].

Большинство ароматических полиамидов растворяется в ограниченном числе растворителей, что заметно сужает область их применения и усложняет технологию переработки. Введение в полиамидную цепь сульфогрупп сказывается на растворимости полимеров. Данные табл. 1 показывают, что при определенном содержании сульфонатных групп ароматические полиамиды приобретают способность растворяться в воде. Для рассматриваемых нами полиамидов этот переход соответствует диапазону обменной емкости 2.6–3.2 г экв/г. В амидных растворителях (ДМАА) при больших значениях обменной емкости полиамиды не растворяются, а начиная с обменной емкости 2.3 г экв/г и ниже они (ПА-6, ПА-7, ПА-8) образуют стабильные растворы с концентрацией 8–20 мас.%. Следует отметить, что все представленные полиамиды вне зависимости от строения и количества сульфогрупп растворимы в 96%-ной серной кислоте.

Вискозиметрические исследования растворов полимеров проводили на вискозиметре Уббелоде при 25°C.

Для испытания на прочность и относительное удлинение при разрыве использовали образцы пленок длиной 150 и шириной 10 мм (ГОСТ 14236-80).

Потерю массы образцов материалов при исследовании их термической и термоокислительной стабильности методом ТГА измеряли на термовесах ТГ-50, входящих в состав системы термического анализа ТА-3000 фирмы "Mettler". Эксперимент проводили в потоке воздуха или инертного газа. Скорость подъема температуры составляла 10 град/мин. Термическую стабильность полимеров оценивали по температуре, при которой потеря массы составляет 15%.

Таблица 1. Растворимость сульфонатсодержащих ароматических полиамидов

Полиамид	M_n	Обменная емкость, г экв/г	Растворимость		
			H_2SO_4	H_2O	ДМАА
ПА-1	48450	4.2	р	р	н
ПА-2	36730	4.2	р	р	н
ПА-3	51480	4.2	р	р	н
ПА-4 ($k:m = 1:1$)	33630	3.2	р	р	н
ПА-4 ($k:m = 2:8$)	31270	2.6	р	н	н
ПА-5 ($k:m = 1:1$)	28150	4.0	р	р	н
ПА-6	43300	2.3	р	н	р
ПА-7	31420	2.3	р	н	р
ПА-8 ($k:m = 1:1$)	35580	1.5	р	н	р

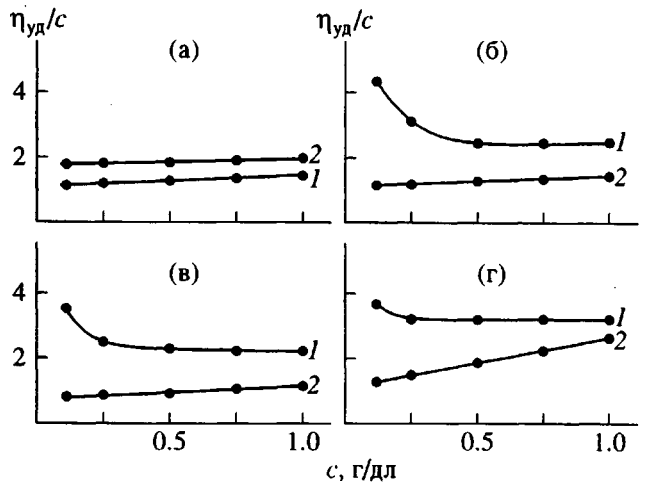


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полиамида. а – полиметафениленизофталамид, б – ПА-8, в – ПА-6, г – ПА-7. *1* – бессолевой раствор, *2* – раствор содержит 0.4 моль/л LiCl. Растворитель ДМФА (95 мас. %)–вода (5 мас. %).

Среднечисленную ММ полимерных образцов M_n определяли потенциометрическим титрованием концевых групп [7].

Обменную емкость измеряли методом потенциометрического титрования растворов полимеров 0.1 N раствором NaOH [8].

Таким образом, исследована группа АПА, различающихся по строению, обменной емкости и растворимости в воде и в органических средах.

Значительный интерес представляют полимеры на основе 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты, однако в силу того, что из этого диамина получить высокомолекулярный гомополимер не удалось, были исследованы свойства его сополимеров с 4,4'-диаминодифенил-2,2'-дисульфокислотой.

Гидродинамические свойства. Гидродинамическое поведение растворов ПА-1, ПА-2, ПА-3 в воде, солевых системах и серной кислоте, а также влияние на него строения полимерной цепи достаточно подробно рассмотрены в работах [6, 9, 10]. В них приведены вязкостные характеристики сульфонатсодержащих АПА (ПА-6, ПА-7, ПА-8) и полиамида, не содержащего функциональных групп (полиметафениленизофталамида), растворимых в водно-органических средах.

Исследования вязкости растворов поли-*м*-фениленизофталамида, ПА-6, ПА-7 и ПА-8 (состава $k : m = 9 : 1$) в смеси ДМФА–вода показали, что введение сульфогрупп в макромолекулу АПА приводит к возникновению полиэлектролитного эффекта в зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера (рис. 1). При этом полиэлектролитные свойства макромолекул проявляются уже при введении в АПА 10 мол. % звеньев, содержащих функциональные группы.

На характер зависимости $\eta_{уд}/c$ от c не оказывает существенного влияния строение кислотного фрагмента АПА (*мета-* или *пара*-положение), как это наблюдалось в случае водных растворов ПА-1 и ПА-2. В последнем случае использование изомерных хлорангидридов дикарбоновых кислот позволило получить полимеры одинакового химического состава, которые существенно отличаются друг от друга по гибкости цепей, конформационному состоянию макромолекул в растворах, способности к межмолекулярной агрегации, и, как следствие, по гидродинамическому поведению в водных и водно-солевых средах [6, 9]. Вероятно, в случае ПА-6 и ПА-7 мы имеем дело с более гибкоцепными электролитами, поэтому даже введение в макромолекулярную цепь хлорангидридов дикарбоновых кислот в *пара*-положении, позволяет получить полимер, с типичным для полиэлектролитов поведением молекул в растворах.

Введение в полимерный раствор низкомолекулярной соли приводит к ослаблению электростатического взаимодействия между одноименными зарядами макромолекулярных цепей. В результате этого происходит сжатие полимерного клубка, снижаются значения $\eta_{уд}/c$ от c (рис. 1, 2) и спрямляются зависимости $\eta_{уд}/c$ от c, что типично для полиэлектролитов.

Добавление соли в раствор поли-*м*-фениленизофталамида способствует увеличению приведенной вязкости (рис. 1).

Ионизационное равновесие сульфокислотных групп. Данные по pK_a сульфогрупп водорастворимых АПА, полученные для образцов полимеров в Н-форме потенциометрическим методом, содержатся в работе [6].

Для определения pK_a сульфогрупп АПА, растворимых только в органических и водно-органических средах, был применен метод УФ-спектрофотометрии. Исследованные полимеры содержали сульфогруппы в солевой форме; попытка титрования их раствором HCl не привела к положительному результату, так как минеральные кислоты и сульфокислоты близки по силе, и скачок потенциала, соответствующий вытеснению сульфокислоты из ее натриевой соли, не наблюдался. Кроме того, исследованные соединения характеризуются очень низкими значениями pK_a (менее 2.0) и ограниченной растворимостью особенно в кислых средах. Все перечисленные выше факторы сделали практически невозможным применение потенциометрического метода для определения pK_a данных полимеров. Спектрофотометрический метод предоставляет возможность работы с низкими концентрациями растворов полимеров (5×10^{-6}–1×10^{-5} моль/л) при высокой

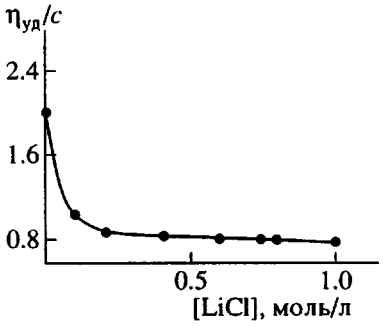


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ПА-6 от концентрации низкомолекулярного электролита (LiCl). Концентрация полимера 0.5 г/дл, растворитель ДМФА (95 мас. %)–вода (5 мас. %).

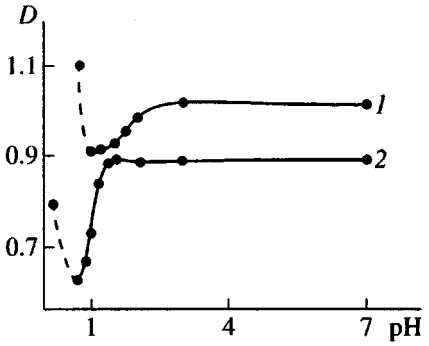


Рис. 3. Зависимость оптической плотности при длине волны 236 нм от pH для ПА-6 (*1*) и ПА-7 (*2*).

точности определения pK_a (погрешность не превышает ±0.04).

Согласно этому методу [11],

$$pK_a = pH + \lg\frac{d_1 - d}{d - d_м},$$

где d_1, d и $d_м$ – оптические плотности растворов, содержащих соответственно ионы, нейтральные молекулы и их смеси (т.е. недиссоциированные и диссоциированные молекулы) при одной и той же аналитической длине волны, в качестве которой выбирали такую длину волны, когда наблюдалась наибольшая разность в оптических плотностях растворов нейтральных молекул (pH 1.0 для ПА-6 и 0.7 для ПА-7) и анионов (pH 4.0).

На рис. 3 представлены зависимости оптической плотности от pH среды для образцов ПА-6 и ПА-7. Как видно, молекулярная форма АПА поглощает слабо, в то же время ионная форма АПА обладает очень сильным поглощением. Однако при pH < 1 для образцов ПА-6 и ПА-7 оптическая плотность увеличивалась, что обусловлено осаждением полимера (штриховая линия на рис. 3).

Таблица 2. Механические характеристики пленок на основе сульфонатсодержащих АПА

Полимер	Катион	$\eta_{уд}$ (H_2SO_4), дл/г	Прочность на разрыв σ, МПа	Разрывное удлинение ε, %
ПА-1	Na^+	0.25	42.0	10.2
	Na^+	0.33	68.0	11.1
	Na^+	0.47	135.0	13.0
	Na^+	0.57	180.0	12.5
	Na^+	0.88	140.0	13.1
	H^+	0.42	43.0	9.0
	K^+	0.56	140.0	14.0
ПА-2	Na^+	1.02	80.0	6.0
	H^+	0.87	36.0	5.6
ПА-3 ($k : m = 1 : 1$)	Na^+	1.30	156.0	12.1
ПА-5 ($k : m = 1 : 1$)	Na^+	0.45	48.0	10.1
	H^+	0.42	33.0	4.3
ПА-6	Na^+	0.32	38.0	8.6
	Na^+	0.47	88.0	10.0
	Na^+	0.85	85.0	11.3
	H^+	0.85	43.0	6.3
	K^+	0.85	93.0	11.9
ПА-7	Na^+	0.40	56.0	5.8
ПА-8	Na^+	0.78	105.0	11.5

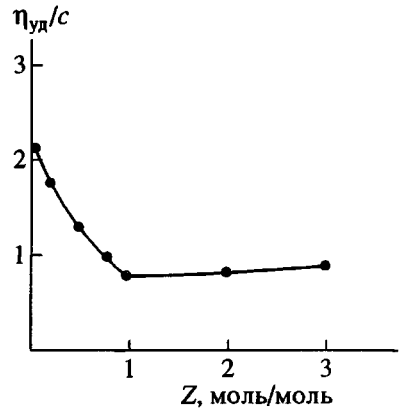


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости ПА-6 от соотношения Z мольных концентраций поликатионов и поланионов в системе. Концентрация ПА-6 0.5 г/дл, растворитель ДМФА (95 мас. %)–вода (5 мас. %).

Расчеты показали, что для ПА-6 pK_a составляет 1.6, а для ПА-7 – 1.1.

Осаждение АПА в сильно кислой области делает невозможным точное определение pK_a образцов, поэтому можно говорить лишь об оценочных значениях этой величины. Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные образцы относятся к сильным полимерным электролитам, изменение строения которых, в частности, путем введения в реакцию поликонденсации хлорангидридов изо- и терефталевых кислот (ПА-6 и ПА-7), приводит к изменению способности функциональных групп к диссоциации.

Наличие у исследованных образцов АПА полиэлектролитных свойств предполагает возможность их участия в процессах интерполимерного взаимодействия с поликатионитами с образованием интерполимерных комплексов.

На рис. 4 показано изменение приведенной вязкости раствора ПА-6 в водно-органической среде при введении в систему сополимера полиакрилонитрила, содержащего 20 мол. % звеньев диметилдиаллиламмонийхлорида. Процессы комплексообразования обычно связаны с компактизацией, глобулизацией макромолекул полиэлектролита, а следовательно, с падением $\eta_{уд}/c$. В этом отношении, поведение ПА-6 в водно-органической среде вполне закономерно и хорошо коррелирует с результатами исследований процессов интерполимерного взаимодействия в водных растворах ПА-1 и ПА-2 [1].

Механические свойства пленок на основе АПА. В отличие от большинства полимеров, содержащих ионогенные группы, сульфонатсодержащие АПА, как и незамещенные сополиамиды, обладают хорошими пленкообразующими свойствами. В табл. 2 приведены механические характеристики пленок, полученных путем полива раствора и испарения растворителя, из сульфонатсодержащих полиамидов разного строения. Для полива готовили 5–10 мас. % растворы АПА в воде или 10–15 мас. % растворы в амидных растворителях.

Полученные результаты показывают, что при увеличении удельной вязкости полимеров до 0.4–0.5 дл/г происходит повышение прочности пленок. Дальнейший рост удельной вязкости, а значит и ММ полимера, не изменяет свойства пленок. Это относится как к пленкам, полученным из водных растворов, так и к пленкам, приготовленным из амидных растворителей.

Значительное влияние на свойства пленок оказывает строение кислотного фрагмента макромолекулярной цепи. Полимеры на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты, характеризующиеся большей гибкостью макромолекул [6, 9], образуют пленки с большей прочностью и большим удлинением, чем у пленок на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты. Эти отличия объясняются разной степенью упорядочения макромолекул полимеров, обладающих разной жесткостью. Хорошие характеристики имеют и пленки из сополимеров, полученных из смеси дихлорангидридов.

Значительное влияние на свойства пленок из сульфонатсодержащих полиамидов оказывает форма сульфогруппы (кислотная или солевая). Перевод сульфогрупп в кислотную форму приводит к резкому падению механической прочности пленок независимо от строения АПА. При этом заметно снижается их удлинение. Возможно, это связано со структурными изменениями в полимере, обусловленными образованием межмолекулярных связей с участием сульфогрупп.

Термостабильность. Работы, посвященные исследованию термической деструкции АПА, позволили установить, что на различных стадиях этого процесса протекают гомолитические и гетеролитические реакции. К гетеролитическим в первую очередь относятся гидролиз амидной связи водой, постоянно присутствующей в полиамидах, и реакции аминолиза и ацидолиза. Последние протекают с участием концевых групп и приводят к сшивкам, разветвлениям и образованию ряда низкомолекулярных продуктов, которые в свою очередь также участвуют в процессе деструкции [12].

В сульфонатсодержащих АПА термическая деструкция представляется еще более сложной в связи с влиянием заместителя на прочность амидной связи и вследствие реакций, проходящих с участием сульфогрупп. Полученных нами методом ТГА данных явно недостаточно для детального рассмотрения механизма деструкции. Однако, по-видимому, даже с помощью этих результатов можно оценить влияние строения изучаемых полимеров на их термическую стабильность (табл. 3).

Таблица 3. Характеристики термической стабильности сульфонатсодержащих АПА

Полимер	Катион	$T_{15\%}$*, °C	
		воздух	гелий
ПА-1	Na^+	357	356
	H^+	450	459
ПА-2	Na^+	359	350
	H^+	461	466
ПА-6	Na^+	311	297
	H^+	406	454
ПА-7	Na^+	310	300
	H^+	413	450

* Температура, при которой масса образца снижается на 15%.

Во-первых, подтверждается наше предположение об участии сульфогрупп в реакциях деструкции. Действительно, термическая стабильность полимеров при солевой форме сульфогрупп значительно выше, чем при кислотной. Это обстоятельство нельзя назвать неожиданным, так как подобные результаты были получены в работе [13], в которой исследовано влияние концевых групп на деструкцию ароматических амидных олигомеров и установлено, что термостабильность олигоамидов с концевыми группами –COONa выше, чем у олигоамидов с группами –COOH. Вероятно, и в случае бокового заместителя $-SO_3H$ замена активного протона на катион металла приводит к снижению активности этой группы и исключает протекание реакций с ее участием при низких температурах.

Во-вторых, полиамиды, полученные на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты (ПА-2, ПА-7), несколько превосходят по стабильности полиамиды с *мета*-строением (ПА-1 и ПА-6), что соответствует результатам исследований, проведенных ранее на незамещенных АПА [13].

В-третьих, наличие мостиковой NH-группы в аминном фрагменте (ПА-6 и ПА-7) обусловливает заметное понижение термической стабильности полиамида (соответственно ПА-1 и ПА-2). Этот факт можно объяснить достаточно высокой лабильностью атома водорода мостиковой группы [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федотов Ю.А., Смирнова Н.Н.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1991. С. 90.
2. *Валуев В.В., Землянова О.Ю., Семина Н.В., Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1667.
3. *Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А., Януль Н.А., Гитис С.С., Смирнов С.А., Тимашев С.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 320.
4. *Кирш Ю.Э.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 163.
5. *Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Семенова С.И., Валуев В.В., Вдовин П.А.* // Матер. Междунар. симп. "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах". Санкт-Петербург, 1994.
6. *Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Смирнова Н.Н., Артемов Д.Ю., Януль Н.А., Некрасова Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1127.
7. *Емелин Е.А., Савинов В.М., Соколов Л.Б.* // Аналитическая химия. 1973. № 17. С. 1188.
8. *Семенов В.И., Шевлякова Н.В., Шифрина Р.О., Александрова Л.Б., Тверской В.А., Праведников А.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 590.
9. *Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.Н., Каталевский Е.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 403.
10. *Лавренко П.Н., Окатова О.В., Пикулов Д.С., Павлов Г.М., Федотов Ю.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1333.
11. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л.: Химия, 1964. С. 64.
12. *Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К.* Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. С. 59.
13. *Федотов Ю.А., Субботин В.А., Гитис С.С., Зотова Н.И., Герасимов В.Д., Маяцкий В.А., Солдатова Т.А., Терехина Л.А.* // Высокомолек соед. Б. 1990. Т. 32. № 2. С. 105.
14. *Хуан Энрике Такоронте Моралес.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГПИ им. В.И. Ленина, 1989.

Properties of Sulfonate-containing Aromatic Copolyamides

Yu. A. Fedotov, N. N. Smirnova, E. A. Emelin, S. S. Gitis, N. I. Zotova, V. A. Subbotin, L. S. Gitis, and Yu. D. Grudtsyn

Tolstoi Tula State Pedagogical University, pr. Lenina 125, Tula, 300026 Russia

Sulfonate-containing aromatic polyamides of various structure were studied. It was shown by viscometry, spectrophotometry, and TGA that the acid groups in macromolecules affect the polymer solubility, the hydrodynamic behavior of polymer solutions, and the mechanical properties of the polymers prepared. The films prepared from the polymers on the basis of isophthaloyl dichloride or its blend with terephthaloyl dichloride have a strength higher than 150 MPa and an elongation at break of 10–14%. The values of these parameters are much greater than those for the samples prepared from terephthaloyl dichloride alone.