

Ароматические полиамиды с триарилметановыми фрагментами в основной цепи

Aromatic polyamides with triarylmethane fragments in the main chain

T.A. БОРУКАЕВ¹, А.Х. САЛАМОВ²

T.A. BORUKAEV¹, A.KH. SALAMOV²

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

² Ингушский государственный университет, г. Магас, Россия,

¹ Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkar state University, Nalchik, Russia

² Ingush state University, Magas, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Низкотемпературной поликонденсацией получены ароматические полиамиды, содержащие в основной цепи триарилметановые фрагменты. Показано, что синтезированные ароматические полиамиды хорошо растворяются в органических растворителях. Из растворов полиамидов в диметилформамиде методом полива получены прозрачные пленки. Обнаружено, что полученные ароматические полиамиды проявляют повышенную термостойкость, а пленки на их основе обладают высокими механическими свойствами.

Ключевые слова: ароматические полиамиды, синтез, термостойкость, пленки, свойства

Low-temperature polycondensation was used to obtain aromatic polyamides containing triarylmethane fragments in the main chain. It was shown that the synthesized aromatic polyamides are highly soluble in organic solvents. Transparent films were obtained from solutions of polyamides in dimethylformamide by casting. It was found that the resulting aromatic polyamides exhibit increased heat resistance, and films based on them have high mechanical properties.

Keywords: aromatic polyamides, synthesis, heat resistance, films, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-16-19

Введение

Ароматические полиамиды (ПА) обладают уникальными свойствами, такими как термо- и химическая стабильность, высокие механические свойства и др. [1–3]. Однако высокие температуры их плавления и размягчения, ограниченная растворимость, значительная жесткость макромолекул затрудняют переработку этих полимеров в изделия [4]. В связи с этим большой интерес исследователей вызывают ароматические ПА, которые сохраняли бы свойственный им высокий уровень физико-механических свойств и в то же время были легко перерабатываемы из раствора и расплава [5].

Для решения данной проблемы весьма перспективным является использование в качестве исходных ароматических диаминов производных 4,4'-диаминотрифенилметана, которые благодаря своей химической структуре, наличию объемных заместителей могут оказать благоприятное влияние на технологичность полимеров. В частности, ранее в нашей работе [6] сообщалось о получении ароматического ПА низкотемпературной поликонденсацией 4,4'-диаминотрифенилметана и дихлорангидридов тере-, изофталевой кислот, которые оказались полимерами, хорошо растворимыми в диметилформамиде (ДМФА), N-метилпирролидоне (МП) и пиридине. Кроме того, данные диамины – 4,4'-диаминотриарилметаны – легко могут быть получены в одну стадию из доступных соединений с высоким выходом [7].

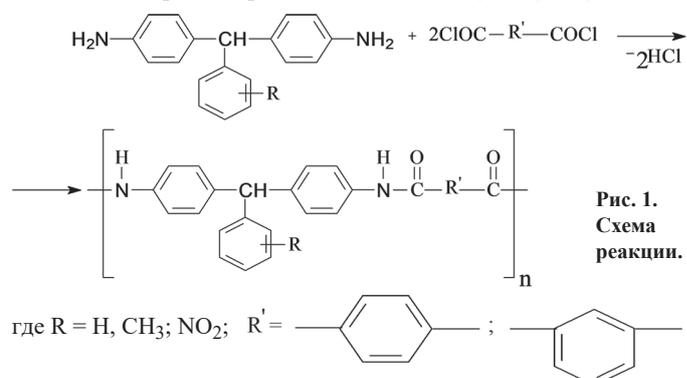
Настоящее исследование посвящено синтезу ароматических ПА на основе диаминов триарилметанового ряда, изучению их основных физико-химических свойств, а также изготовлению пленок для определения их механических характеристик.

Экспериментальная часть

В данной работе ароматические ПА с триарилметановыми фрагментами в основной цепи получали низкотемпературной поликонденсацией диаминов триарилметанового ряда с дихлорангидридами тере- и изофталевой кислот в растворе диэтилацетамида (ДЭАА) в атмосфере инертного газа. Схема реакции представлена на рисунке 1.

В работе в качестве растворителей и акцепторов HCl использовали и другие вещества: N,N-диметилацетамид (ДМАА), диметилформамид (ДМФА), N-метилпирролидон (МП) и N-ацетил-

пиперидин (АП). При этом установлено, что ПА, получаемые с использованием в качестве реакционной среды МП, АП и ДМФ, имели низкие значения приведенной вязкости. Очевидно, получению высокомолекулярных полимеров при использовании данных растворителей препятствуют побочные реакции между диаминами и средой, протекающие на большую глубину.



Приведенную вязкость синтезированных ароматических ПА определяли с помощью вискозиметра типа Уббелодде при температуре 20°C.

Строение ПА подтверждали с помощью ИК спектров, которые снимали на приборе Specord M82 (Германия, Carl Zeiss) в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr.

Термостойкость полученных ПА оценивали по результатам термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА), которые проводили на приборе TGA/DSC фирмы Labsys (Германия) в динамическом режиме нагревания в интервале температур 20–800°C. При этом исследования проводили в инертной среде и на воздухе. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания – 2,5 град/мин. В качестве эталона использовали просеянный Al₂O₃.

Температурные переходы в ПА определяли на приборе УИП-70 в диапазоне температур 20–350°C в дилатометрическом режиме с постоянной скоростью нагревания 5 град/мин. Диапазон измеренных деформаций не превышал 300 мкм, погрешность измере-

ний при этом составляла не более 1,5%. Образцы готовили в виде таблеток диаметром 6 мм, высотой 2–4 мм, холодным и горячим прессованием. Температура горячего прессования зависит от типа структуры полимера и составляет 150–190°C. Продолжительность горячего прессования 5 мин под давлением 25 МПа. Затем образец в форме охлаждали под давлением до температуры 100°C, после чего снимали давление и раскрывали форму.

Пленочные образцы на основе синтезированных ПА получали из разбавленных растворов полимеров в ДМФА методом полива на стеклянную подложку с последующей термической сушкой при температуре 100°C до содержания остаточного растворителя 0,5 масс. %.

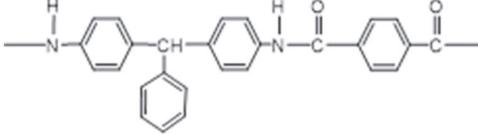
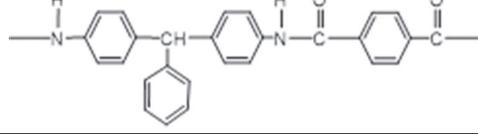
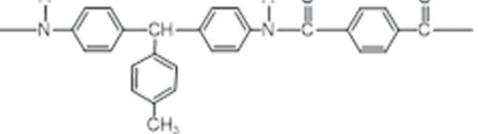
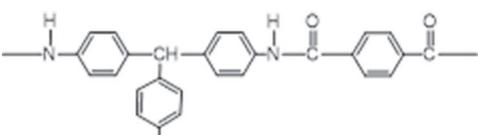
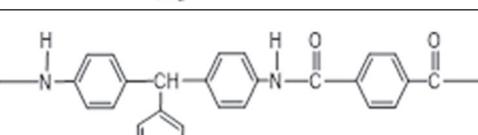
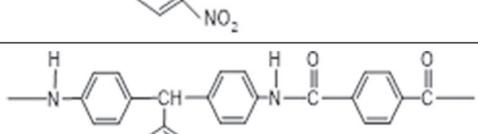
Механические свойства ПА пленок определяли на разрывной машине Instron-1122 (Instron Engineering Corporation, США) в соответствии с ГОСТ 14236-81. Для испытания использовали пленочные образцы в форме прямоугольника длиной 150 мм, шириной 10 мм и толщиной 0,25 мм. Скорость растяжения пленок составляла 5 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

При изучении влияния концентрации исходных мономеров на вязкость полимеров было установлено, что с максимальными значениями вязкости образцы ПА получают при суммарной концентрации мономеров 1 моль/л. При этом продолжительность процесса получения полимеров при температуре 0°C составляла 90 мин. Выход и некоторые свойства ПА приведены в таблице 1.

Синтезированные ПА хорошо растворяются в амидных растворителях (ДМАА, ДМФА + 5% LiCl, МП, диметилсульфоксид (ДМСО) и АП) и образуют концентрированные растворы. Полученные ПА не растворялись в ацетоне и мало растворялись в пиридине и тетрагидрофуране.

Таблица 1. Выход и свойства ПА на основе диаминов триарилметанового ряда.

Тип структуры полимера	Полимеры	Концентрация мономера, моль/л	Выход, %	Растворитель	$\eta_{пр}$, дл/г
I		1,0	98,3	ДЭАА	1,5
II		1,0	97,1	ДЭАА	1,2
III		1,0	98,4	ДЭАА	1,5
IV		1,0	98,1	ДЭАА	1,3
V		1,0	96,8	ДЭАА	1,1
VI		1,0	95,1	ДЭАА	1,2

Примечание: приведенную вязкость ($\eta_{пр}$, дл/г) определяли в растворе ДМФА (0,5 г на 100 мл ДМФА) на вискозиметре типа Уббелоде при температуре 20 °C.

Строение полученных полимеров подтверждали с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа. Элементарный состав продуктов поликонденсации близок расчетным значениям.

Анализ ИК-спектров полученных ПА показал наличие полос, соответствующих различным группам атомов, которые подтверждают строение полимеров. Например, спектр полимера на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и дихлорагидрида терефталевой кислоты содержит следующие группы: монозамещенное бензольное кольцо (полосы 700 и 1110 см^{-1}), 1,4-дизамещенных бензольных колец (полосы 785, 1015, 1225 и 1320 см^{-1}). Валентным колебаниям С-С соответствуют полосы 1510 и 1560 см^{-1} , карбонильной группе – полоса 1700 см^{-1} , аминогруппе – полоса с перегибом 3420 см^{-1} , а несколько полос в области 3000 – 3100 см^{-1} отвечают валентным колебаниям С-Н связи ароматических колец (рис. 2).

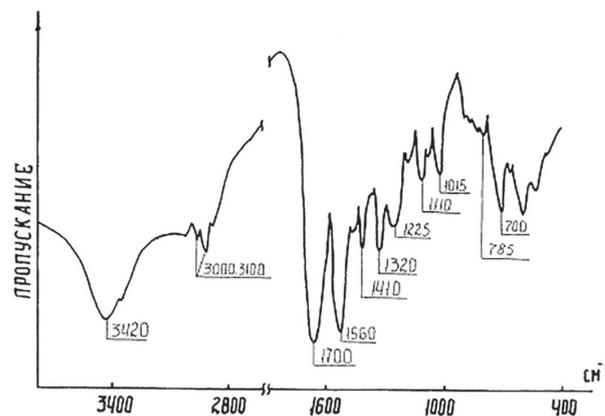


Рис. 2. ИК-спектр ПА на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и дихлорагидрида терефталевой кислоты.

Введение боковых заместителей в трифенилметан, а также использование дихлорангидрида изофталевой кислоты для получения ПА к значительным изменениям ИК-спектров не приводят. В случае ПА, полученных на основе 4,4'-диамино-4''-метилтрифенилметана или 4,4'-диамино-3''-нитро-трифенилметана в ИК спектрах отсутствует полоса, соответствующая монозамещенным бензольным кольцам, в остальном характер спектра сохраняется. Использование дихлорангидрида изофталевой кислоты незначительно меняет характер спектра, обнаруживаются полосы, отвечающие 1,3-дизамещенным бензольным ядрам (700, 876 и 1064 см⁻¹).

Известно, что ароматические ПА обладают высокими значениями термической стабильности [8]. Однако высокие температуры их плавления и размягчения, ограниченная растворимость, значительная жесткость макромолекул затрудняют переработку этих полимеров в изделия.

Таблица 2. Термические свойства полиамидов и полиамидоэфиров.

Тип структуры полимера	$\eta_{пр}$, дл/г	Потери массы при температуре, °С (на воздухе)		T_g , °С
		10%	50%	
I	1,5	425	50%	231
II	1,2	420	>500	177
III	1,5	415	>500	225
IV	1,3	410	>500	167
V	1,2	395	>500	212
VI	1,2	387	>500	158

Результаты сравнительного термического анализа синтезированных ПА приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, максимальную термическую устойчивость имеет ПА на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Использование дихлорангидрида изофталевой кислоты приводит к снижению термостойкости ПА. Такое снижение термостойкости при переходе от дихлорангидрида тере- к изофта-

левой кислоте обусловлено энергетическими изменениями соответствующих связей. В частности, в работе [9] авторы отмечают существенную зависимость термостойкости ПА от типа соединения ароматических колец, т.е. наблюдалось заметное снижение термостойкости в ряду пара-, пара- > мета-, пара- > мета-, мета-. При использовании для синтеза ПА замещенных диаминов также обнаружено заметное снижение термостойкости ПА. Причем введение нитрогруппы в диамин приводит к более заметному снижению термостойкости ПА. Это обусловлено менее низкой термостабильностью нитрогруппы по сравнению с метильной.

Термограмма ДТА полимера дает возможность определить положение тепловых эффектов, связанных с окислительными и термоокислительными процессами, происходящими в материале. В частности, тепловые эффекты на кривых ДТА ПА, связанные с окислительными процессами, наблюдали при температуре 265°C с максимумом при 290°C. Интенсивные потери массы, отвечающие основному процессу термоокислительной деструкции, начались при температуре 380°C. Причем для ПА, полученных на основе замещенных диаминов, окислительные процессы начались уже при 255–260°C. Очевидно боковые заместители располагаются нерегулярно и создают структурные неоднородности, которые облегчают распад макромолекулы. Кроме того, сами боковые заместители (метильная и нитрогруппы) подвержены окислительным процессам при менее низких температурах [10, 11].

Стоит отметить, что глубина превращений синтезированных ПА при нагревании на воздухе значительно больше, чем в инертной атмосфере, и максимальный вес остатка при нагревании до 500°C, соответственно, меньше, чем в инертной атмосфере.

Известно [12], что исследование изменений физических свойств полимера с температурой позволяет определить температурный интервал эксплуатации и переработки материала. В связи с этим были исследованы термомеханические свойства полученных полимеров. Результаты дилатометрического анализа ПА представ-

Таблица 3. Механические свойства ПА пленок.

Тип структуры полимера	Полимеры	E , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
I		1,32	147	39
II		1,15	125	67
III		1,23	135	32
IV		1,07	117	62
V		1,16	128	31
VI		1,02	115	56

Примечание: толщина пленок 25×10^{-6} м.

лены в таблице 2. Из анализа экспериментальных данных (табл. 2) можно сделать вывод, что температура стеклования ПА достаточно высокая. Очевидно, высокие значения температуры стеклования ПА можно объяснить наличием водородных связей, образующихся между амидными группами соседних макромолекул. В результате возникает сетка водородных связей, пронизывающая всю массу ПА [13]. Энергия водородных связей меньше, чем основных валентных связей (N–C, C–C), однако ввиду их значительного количества в каждой макромолекуле суммарная энергия взаимодействия может быть весьма значительной [14].

Следует отметить, что для ПА, полученных на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты, наблюдается понижение температуры стеклования (табл. 2). Это связано с тем, что, в отличие от поли-*p*-фенилтерефталамида, ароматические ПА с *m*-фениленовыми группами в цепи имеют “волокнообразное” расположение фениленовых циклов [15]. Вдоль оси волокна, чередуясь, расположены бензольные ядра под углом 10 и 20° к оси. Амидные группы располагаются почти перпендикулярно плоскости бензольных колец, вращение которых обуславливает низкую симметрию ароматических *m*-полиамидов и, вследствие этого, незначительную упорядоченность, пониженную температуру размягчения. Заметное снижение температуры стеклования ПА также наблюдали при использовании замещенных диаминов. Очевидно, это связано с тем, что ПА, полученные на основе замещенных диаминов, обладают менее упорядоченной структурой, т.е. боковые группы (метильная, нитрогруппы) препятствуют межмолекулярному взаимодействию и влияют на упаковку ароматических колец в полимере.

Так же, как и термические свойства, на растворимость синтезированных ароматических ПА в органических растворителях влияет строение макромолекул. В частности, растворимость ПА, полученных с использованием дихлорангидрида терефталевой кислоты, хуже, чем ПА, полученных на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты. При этом следует отметить, что известные ароматические ПА, макромолекулы которых построены из *p*-фениленовых фрагментов и амидных связей, нерастворимы или плохо растворимы в органических растворителях [16]. Растворимость синтезированных ароматических ПА обусловлена наличием метановой развязки и объемного фенильного кольца в исходном diamине, что придает ему кардоидальное строение, позволяющее синтезировать растворимые полимеры.

На основе синтезированных ПА получены прозрачные пленки, которые обладают достаточно высокими механическими характеристиками. Результаты механических испытаний ПА пленок приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, ПА пленки, полученные на основе незамещенного диамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты, обладают наибольшими значениями разрывного напряжения и модуля упругости. Использование дихлорангидрида изофталевой кислоты приводит к снижению значений прочности и модуля упругости ПА пленок. Однако сравнение значений относительной деформации пленок при растяжении показывает, что ПА на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты обладают более высокими деформационными возможностями. Такое различие деформации пленок обусловлено тем, что макромолекулы ПА на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты по сравнению с полимерами на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты обладают более жесткой структурой, имеют более высокую степень ориентации, наибольшую степень упаковки макромолекул. В свою очередь, такое увеличение жесткости структуры цепи макромолекулы ПА на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты приводит к снижению возможности пленки к высоким значениям деформации, что мы и наблюдаем (табл. 3). Использование при синтезе ароматических ПА замещенных диаминов приводит к снижению значений прочности, модуля и деформации пленок по сравнению с аналогичными показателями ПА пленок, полученных на основе незамещенных диаминов. Очевидно, введение боковых групп в исходный diamин приводит к существенному разрыхлению упаковки полимерных макромолекул в образце, которая сказывается на механических свойствах ПА.

Заключение

Таким образом, получены ароматические полиамиды с триарилметановыми фрагментами в основной цепи. Обнаружено, что син-

тезированные ароматические ПА хорошо растворяются в органических растворителях. Растворимость полученных ПА обусловлена наличием в цепи макромолекул объемных триарилметановых фрагментов. Установлено, что синтезированные ПА обладают высокими значениями термостойкости. Показано, что пленки, полученные из растворов ПА, характеризуются высокими значениями механических свойств.

Литература

1. Дориомедов М.С. Рынок арамидного волокна: виды, свойства, применение // Труды ВИАМ. 2020. Т.93. №1. С. 48–59. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-48-59.
2. Hsiao Sheng-Huei, Liou Guey-Sheng, Kung Yi-Chun, Pan Hung-Yin, Kuo Chen-Hua. Electroactive aromatic polyamides and polyimides with adamantylphenoxy-substituted triphenylamine units // Eur. Polym. J. 2009. Vol. 45, №8. P. 2234–2248. DOI: 10.1002/s13726-019-00774-8.
3. Guipeng Yu, Bin Li, Junling Liu et al. Novel thermally stable and organosoluble aromatic polyamides with main chain phenyl-1,3,5-triazine moieties // Polym. Degrad. and Stab. 2012. Vol. 97, №9. P. 1807–1814. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.040.
4. Hsiao Sheng-Huei, Chang Yu-Hui. New soluble aromatic polyamides containing ether linkages and laterally attached *p*-terphenyls // Eur. Polym. J. 2004. Vol. 40, №8. P. 1749–1757. DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2004.04.019.
5. Gomez-Valdemoro A., San-Jose N., Garcia F.C., De La Pena J.L., Garcia J.M Novel aromatic polyamides with main chain and pendant 1,2,4-triazole moieties and their application to the extraction/elimination of mercury cations from aqueous media // Polym. 2010. №1. P. 1291–1301. DOI: 10.1039/COPY00103A.
6. Борукаев Т.А., Тленкопачев М.А., Мурзаканова М.М., Малкандуев Ю.А. Ароматические полиимиды и полиамиды на основе 4,4'-диаминотрифенилметана // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2014. №3. С. 50–55.
7. Zalova T.V., Borukaev T.A. / Polyazomethine-esters based on new aromatic dialdehydes. // J. of the Balkan Tribological Association. // 2010. Vol.16. №2. P. 279–283. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-39-42.
8. Могнонов Д.М., Тоневский Ю.М., Аюрова О.Ж., Ильина О.В., Корнопольцев В.Н. Термические характеристики и физико-механические свойства полиамидов и материалов на их основе // Вопросы материаловедения. 2018. Т. 96, №4. С. 151–159. DOI: 10.22349/1994-6716-2019-98-2-79-89.
9. Hsiao Sheng-Huei, Chang Yu-Min, Chen Hwei-Wen, Liou Guey-Sheng, Novel aromatic polyamides and polyimides functionalized with 4-tert-butyltriphenylamine groups // J. Polym. Sci. A. 2006. Vol.44, №15. P. 579–4592. DOI: 10.1002/POLA.21547.
10. Yunzhi Fang, Xiaojie He, Jun-Chen Kang et al. Terphenyl-based colorless and heat-resistant polyimides with a controlled molecular structure using methyl side groups // Polym. Chem. 2022. Vol. 13. P. 105–5115. DOI: org/10.1039/D2PY00732K.
11. Бюлер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. /Пер. с нем. Н.В. Афанасьева и Г.М. Цейтлина. Под ред. Я.С. Выгодского. 1984. М.: Химия.
12. Крыжановский В.К. Физические и технологические аспекты использования термомеханических кривых полимеров // Известия СПбГТИ(ТУ). 2015. №13. С. 59–63. DOI: 10.15217/issn1998984-9.2015.31.59.
13. Gaopeng Shi, Jianjun Zhanga and Yangyeng Xu. Effect of intermolecular hydrogen bonding Strength on the dynamic fragility of amorphous polyamides // Soft Matter. 2024. №20. P. 1253–1263. DOI: 10.1039/d3sm01523h.
14. Бешапошникова В.И. Исследование закономерностей модификации полиамидов с целью снижения температуры плавления и повышения адгезии к текстильным материалам // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2005. Т.48, Вып. 2. С. 61–64.
15. Матушкин Н.Н. Первапорационные свойства некоторых ароматических сульфатосодержащих полиамидов // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2016. №11–1. С. 1–4.
16. Trigo-Lopez M., Garcia J.M., Ruiz J.A.R. et al. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 4th edition. John Wiley & Sons, Inc., 2018. P. 1–51. DOI: 10.1002/0471440264.pst 249.pub 2.