

## Исследование физико-химических свойств олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты

### Study of the physico-chemical properties of oligoetheramides based on 4-aminobenzoic acid

*Д.В. КОЧЕМАСОВА, Д.В. КАРБУШЕВА, Л.К. КАРИМОВА, Т.Р. ДЕБЕРДЕЕВ*

*D.V. KOCHEMASOVA, D.V. KARBUSHEVA, L.K. KARIMOVA, T.R. DEBERDEEV*

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань  
Kazan National Research Technological University, Kazan  
d\_kochemasova@inbox.ru

Настоящая работа проведена с целью получения ряда ароматических олигоэфирамидов, оценки влияния их структуры на мезоморфные и термические свойства. Были синтезированы олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты (4-АБК) методом высокотемпературной поликонденсации. Структура полученных соединений идентифицирована методом ИК-спектроскопии, термические показатели определены по данным термогравиметрического анализа (ТГА), методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлены температуры фазовых переходов, методом оптической поляризационной микроскопии (ПОМ) исследовано проявление оптической активности растворов олигоэфирамидов. Выявлено, что образцы растворяются при нагревании в серной кислоте, в диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА), и ограниченно растворяются в диметилсульфооксиде (ДМСО). Растворы олигомеров проявляли оптическую активность при скрещенных поляризаторах микроскопа.

*Ключевые слова:* синтез, олигоэфирамиды, 4-аминобензойная кислота, поликонденсация, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия

This work was carried out to obtain a number of aromatic oligoetheramides and to evaluate the effect of their structure on mesomorphic and thermal properties. Oligoetheramides based on 4-aminobenzoic acid (4-ABA) were synthesized by high-temperature polycondensation. The structure of the obtained compounds was identified by IR spectroscopy, the thermal parameters were determined from the data of thermogravimetric analysis (TGA), the phase transition temperatures were determined by differential scanning calorimetry (DSC), and the manifestation of the optical activity of oligoetheramide solutions was studied by optical polarization microscopy (OPM). It was revealed that the samples dissolve when heated in sulfuric acid, in dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAA) and have limited solubility in dimethylsulfoxide (DMSO). Solutions of oligomers exhibited optical activity at crossed microscope polarizers.

*Keywords:* synthesis, oligoetheramides, 4-aminobenzoic acid, polycondensation, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, polarizing microscopy

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-22-25

#### *Введение*

Разработка технологичных высокоэффективных полимеров с повышенной термической стабильностью, термостойкостью и хорошими механическими свойствами стала важной задачей современной химии [1]. Ароматические полиэфирамиды широко известны хорошими физико-механическими характеристиками и высокой термической стабильностью [2].

На основе ароматических полиамидов (АПА) получено большое количество материалов, имеющих колоссальное значение для разных отраслей промышленности (пластики для формованных изделий, бумага, полимерные сополисты, органопластики, многослойные металлополимерные супергибридные материалы (Алор, Arall), высокопрочные канаты, полимерные броневые материалы для защиты от высокоскоростного инденторного воздействия) [3]. Арамиды славятся высокими прочностными свойствами изготавливаемых из них волокон, а также легкостью материала. Однако для оптимизации современных технологических процессов, повышения их эргономичности и рационального использования ресурсов необходим синтез новых материалов, обладающих исключительным набором свойств, максимально технологичных и исключающих стадии дополнительных модификаций заготовок при производстве изделий.

При этом для АПА существуют ограничения по переработке: многие представители данной группы полимеров являются неплавкими и обладают высокой температурой стеклования, что повышает сложность процессов переработки их в изделия [4].

В связи с этим ведется разработка уникальных структур полиэфирамидов и поиск новых методов синтеза таких полимеров. Например, наравне с разработкой полимеров для высокопрочных волокон с пара-положением фениленовых звеньев (Kevlar, Армос, Терлон), синтезированы альтернативные продукты с ортоположением фениленовых звеньев (Фенилон, Nomex, СВМ) [3].

Настоящая работа проведена с целью получения ряда новых ароматических олигоэфирамидов различного строения, оценки влияния их структуры на мезоморфные свойства и термическую стабильность.

#### *Экспериментальная часть*

Для проведения синтезов использовали 4-аминобензойную кислоту (4-АБК) (Acros Organics, 99%), фенол (АО «ВЕКТОН», ЧДА), 4,4'-оксибисбензойную кислоту (4,4'-ОБК) (Sigma Aldrich, 99%), гидрохинон (ГХ) (ТатХимПродукт, Ч), бисфенол-А (БФА) (Sigma Aldrich, 99%), дитоллилметан (Ангара-Реактив, ХЧ).

Были синтезированы олигоэфирамиды на основе 4-АБК, 4,4'-ОБК и ГХ (1) и на основе 4-АБК, 4,4'-ОБК и БФА (2).

Ароматические олигоэфирамиды синтезировали в условиях высокотемпературной поликонденсации в инертной среде азота. В качестве высококипящего растворителя использовали дитоллилметан (ДТМ).

Синтез ароматических олигоэфирамидов осуществляли следующим образом. На первой стадии в трехгорлую колбу с дефлегматором, снабженную мешалкой, загружали 4-АБК, фенол и дикарбоновую кислоту (4,4'-ОБК) в стехиометрическом соотно-

шении, катализатор (тетрабутоксититан) в количестве 0,3% масс, а также ДТМ. Реакцию проводили при 200–220°C с непрерывным перемешиванием. О завершении первой стадии судили по количеству отогнанной воды. Продукты первой стадии представлены на рис. 1.

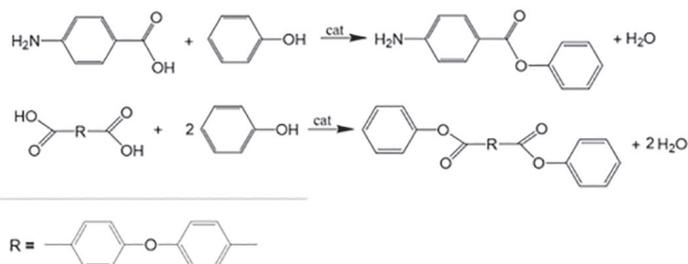


Рис. 1. Схема реакции 1-й стадии.

На второй стадии (рис. 2) реакционная масса выдерживается в течение 3–5 часов при температуре 220–260°C до полного отгона фенола. На этой стадии образуются феноловые эфиры ароматических карбоновых кислот, используемых в синтезе.

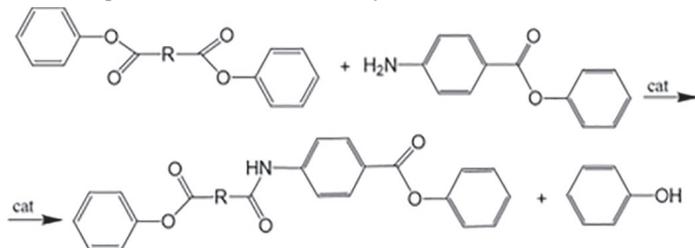


Рис. 2. Схема реакции 2-й стадии.

На третьей стадии (рис. 3) в реакционную массу добавляли ароматический диол, смесь нагревали до температуры 270–280°C.

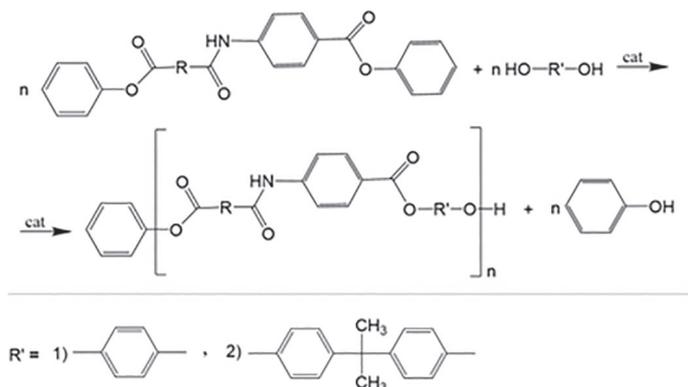


Рис. 3. Схема реакции 3-й стадии.

Реакцию проводили 15–30 часов, сопровождая дополнительной выдержкой в течение 4–8 часов при  $T = 275 \pm 5^\circ\text{C}$  с целью увеличения молекулярной массы продукта (рис. 3). Процесс ведется до полного отгона фенола.

Методом ИК-спектроскопии были идентифицированы структуры полученных продуктов. ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометре ИнфралЮМ ФТ-08 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектральное разрешение составило  $2\text{ см}^{-1}$ , число сканов пробы равно 60.

Термическая стабильность образцов была исследована методом термогравиметрического анализа (ТГА) на анализаторе Mettler Toledo TGA 2 (SF) со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Расчеты показателей кинетики деструкции проводили по методу Горовица–Метгера [5].

Температуры фазовых переходов олигомеров определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследование проводили на дериватографе TGA/DSC MettlerToledo со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Для исследования оптической активности образцов в работе применялся поляризационный микроскоп ПОЛАМ Р-312 с нагревательным столиком НС-300.

Исследование растворимости продуктов синтеза проводили путем смешения олигомерного образца в разном массовом соотношении с различными растворителями: диметилсульфоксид (ДМСО), диметилацетамид (ДМАА), диметилформамид (ДМФА),

и концентрированная серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Расчет параметров растворимости проводился методом групповых инкрементов [6, 7]. Наличие оптической активности растворов определяли с помощью ПОМ при нагревании растворов олигомеров под покровным стеклом на нагревательном столике.

#### Обсуждение результатов

Установлена структура и индивидуальность полученных соединений с использованием ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов представлены на рис. 4. ИК-спектры продемонстрировали встраивание исходных компонентов в цепи олигомеров.

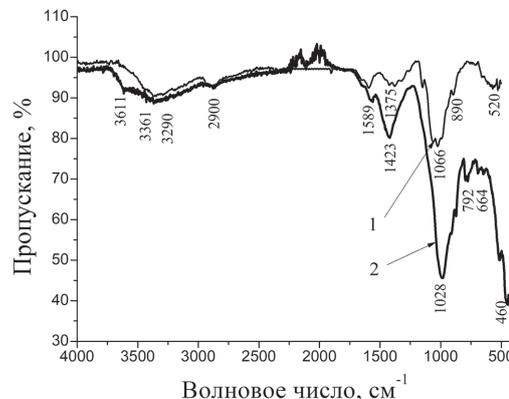


Рис. 4. ИК-спектры полученных образцов 1 и 2.

У олигоэфирамидов 1 и 2  $\nu\text{C}=\text{O}$  смещается из области 1660–1680 в область 1680–1730  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании сложноэфирной группы. Также о ее образовании свидетельствуют полосы в области 1250–1246  $\text{см}^{-1}$  и 1169–1165  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связей  $\text{C}(\text{O})-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ , и не наблюдается полоса 1354  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям  $\text{O}-\text{H}$  у мономеров.

Полосы, соответствующие колебаниям ароматического скелета, практически не смещаются из области 1500–1600  $\text{см}^{-1}$ . Валентные колебания групп  $-\text{C}-\text{H}$  в олигомерах проявляются широкими по площади пиками, т.к. накладываются колебания различных по структуре ароматических фрагментов, содержащих данную связь. Полосам 1076 и 1100  $\text{см}^{-1}$  присущи колебания эфирной группы  $(\text{Ar})\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{Ar})$  скелетного остатка оксисбензойной кислоты. У образца 1 присутствует полоса средней интенсивности, относящаяся к колебаниям  $\text{C}(\text{CH}_3)$  при частоте 1204  $\text{см}^{-1}$  и свидетельствующая о встраивании бисфенола А в структуру олигомера.

Об образовании вторичной амидной группы свидетельствует наличие следующих полос поглощения: в области 1655 и 1651  $\text{см}^{-1}$  (проявляется полоса Амид I карбонильной группы) у олигоэфирамидов 1 и 2 соответственно; в области 1505 и 1501  $\text{см}^{-1}$  проявляются деформационные колебания  $\text{N}-\text{H}$  группы для образцов 1 и 2. Внеплоскостные веерные колебания  $\text{N}-\text{H}$ -групп у образцов отражаются полосами 764 и 691  $\text{см}^{-1}$ . Характерными для амидов являются и валентные колебания  $\text{NH}$ -групп при 3345  $\text{см}^{-1}$ .

Методом ТГА были определены температура 10% потери массы  $T_{10}$ , температура максимальной скорости потери массы  $T_{dm}$  и энергия активации термодеструкции  $E_a$ . Было предположено, что процесс термодеструкции обусловлен одной реакцией первого порядка, и расчеты проводили по методу Горовица–Метгера [5]. Значения температур 10% потери массы ( $T_{10}$ ), максимальной скорости термодеструкции ( $T_{dm}$ ) и энергии активации процесса термодеструкции ( $E_a$ ) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты ТГА для синтезированных олигоэфирамидов и данные для аналогов.

Образец	$T_{10}$ , °C	$T_{dm}$ , °C	$E_a$ , кДж/моль
1	362	400	71,17
2	253	389	53,2
Nomex type 455 [8]	400	427	–
Образец 4с [9]	431	–	–

Как видно из таблицы 1, олигоэфирамиды продемонстрировали достаточно низкие значения энергии активации термодеструкции, что, скорее всего, связано с невысокой молекулярной массой и повышенным содержанием концевых групп, которые в первую

очередь вовлекаются в процесс. Из литературного источника [3] известно, что с ростом ММ увеличивается термостабильность полимеров. Также, согласно работе Hsiao и Leu [9], полиэфирамид, имеющий в составе макромолекулы оксисбенфильный фрагмент (образец 4с), повышающий жесткость цепи за счет увеличения содержания *p*-фениленовых звеньев, имеет достаточно высокое значение параметра  $T_{10}$ . И, поскольку синтезированные образцы 1 и 2 содержат реакционноспособные концевые группы, ожидается, что термообработка образцов, сопровождающаяся постполиконденсацией, повысит их термическую стабильность.

По данным ДСК (рис. 5) на термограммах образцов 1 и 2 отсутствуют фазовые переходы, связанные с термотропной ЖК-фазой. Можно заметить только начало разложения образца при 418°C для олигоэфирамида 1 и 405°C – для олигоэфирамида 2.

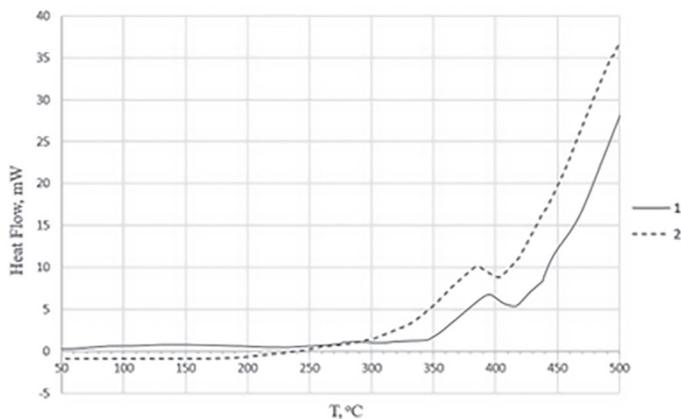


Рис. 5. ДСК-термограммы образцов 1 и 2.

При температурах 389°C и 352°C для образцов 1 и 2 происходит расстекловывание полимера с последующей немедленной деструкцией образцов. Аналогичное явление обнаружено в работах [10, 11] для полиэфирамидов на основе 3-аминобензойной кислоты.

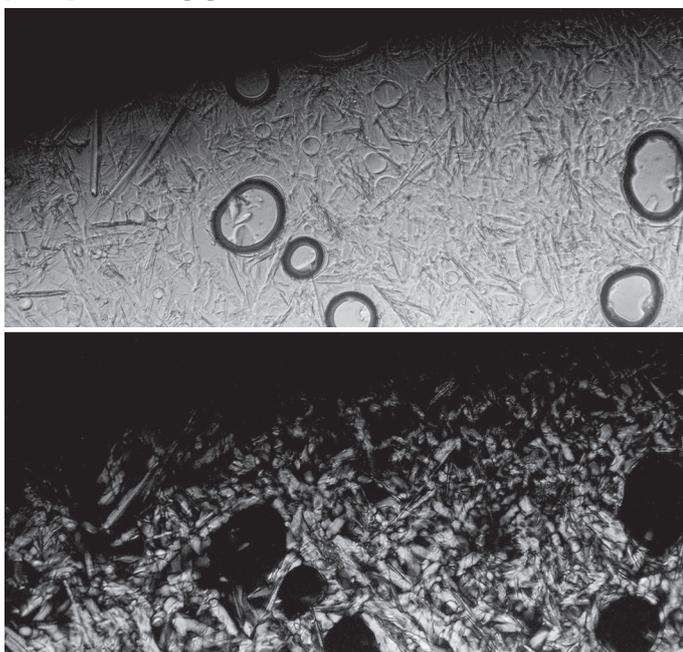


Рис. 6. Раствор образца 2 в  $H_2SO_4$  в неполяризованном (сверху) и поляризованном (снизу) свете, 120°C, 500× увеличение.

Было проведено исследование растворимости теоретическим и экспериментальным путем. Расчетные значения параметров растворимости олигоэфирамидов – 11,01 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> для образца 1 и 10,6 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> для образца 2, наряду с параметрами растворимости растворителей (11,9 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> для ДМФА, 11,8 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> для ДМАА, 13,3 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> для ДМСО), указывают на возможность их растворения в данных полярных апротонных растворителях. По данным ПОМ было установлено, что олигоэфирамиды растворялись в ДМФА, ДМАА и ограниченно растворялись в ДМСО.

По данным ПОМ, ни один из образцов не проявил термотропные свойства при нагревании. Однако олигоэфирамиды образовывали лиотропную фазу с некоторыми растворителями.

Раствор образца 1 в концентрированной  $H_2SO_4$  проявлял оптическую активность при низких температурах в диапазоне 20–65°C. Максимальная интенсивность двулучепреломления образца была зафиксирована при 45°C, а выше 70°C олигоэфирамид 1 переходил в изотропный раствор. Также было проанализировано поведение раствора при охлаждении от 120°C: при охлаждении до 60°C снова была зафиксирована оптическая активность, текстуру мезофазы определить не удалось.

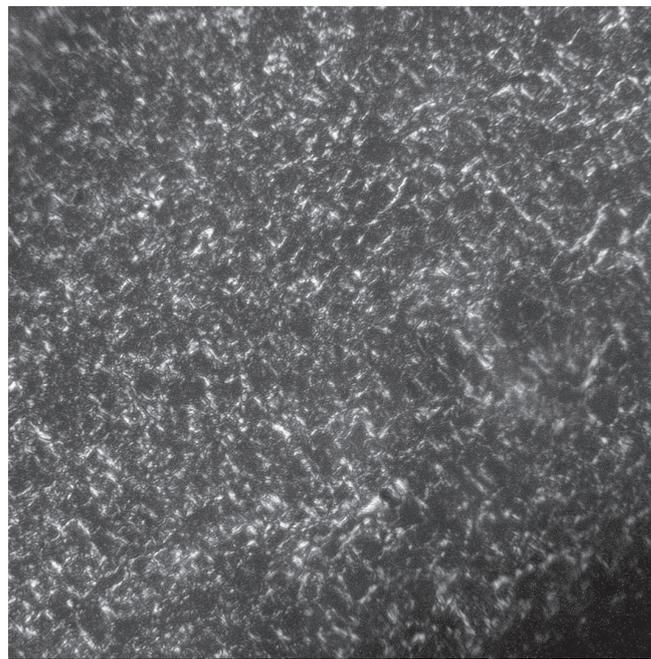


Рис. 7. Раствор образца 1 в ДМФА при 45°C в поляризованном свете, 500× увеличение.

Поведение раствора образца 2 в серной кислоте  $H_2SO_4$  представлено на рис. 6. При нагревании до 120°C образец демонстрировал растворение в кислоте и образование мезоморфной текстуры, обладающей оптической активностью и более всего напоминающей гексагональную текстуру лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) [10]. При охлаждении от 120°C до 100°C реализовывалась ламеллярная структура, которая сохранялась до полного охлаждения раствора (до комнатной температуры).

Согласно расчетам по инкрементальному методу, подходящим растворителем для этой группы олигомеров являлся ДМФА. Разность параметров растворимости для олигоэфирамидов ( $\delta_n$ ) и растворителя ( $\delta_r$ ) составляла не более 1,4 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Согласно инкрементальному методу, разница  $\delta_n - \delta_r$  не более 1,5 указывает на возможную растворимость полимера в растворителе [6].

Полное растворение олигоэфирамида 1 происходило при 95°C. При последующем охлаждении до 48°C образец 1 начал проявлять оптическую активность (рис. 7).

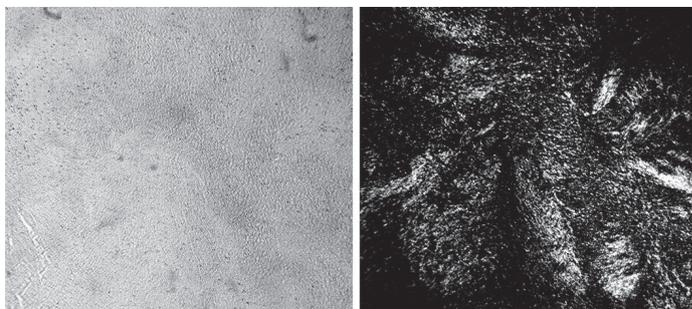


Рис. 8. Раствор образца 2 в ДМФА при 42°C в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, 500× увеличение.

Олигоэфирамид 2 растворялся в ДМФА при 74°C и проявлял оптическую активность до 83°C. Образец был нагрет до 100°C и охлажден. При достижении 80°C образец снова начал проявлять оптическую активность вплоть до полного охлаждения (20°C) (рис. 8).

Известно применение растворителя ДМАА-хлорид лития для переработки хитина, целлюлозы, ПА ароматического ряда. [13–15]. В связи с этим была проанализирована растворимость

синтезированных олигомеров в чистом ДМАА и системе ДМАА + LiCl. Оптимальная концентрация LiCl была определена экспериментально и составляла 5 масс.% от массы раствора. Образцы легче растворялись и проявляли лиотропный полиморфизм в системе ДМАА + LiCl (5%).

Олигоэфирамиды 1 и 2 также ограниченно растворялись в ДМСО, где проявляли свечение в поляризованном свете. В целом растворение синтезированных олигоэфирамидов имеет по литературным данным схожесть с растворением полиэфирамидов, имеющих пара- и мета-замещенные фениленовые фрагменты [16].

#### Заключение

1. Методом высокотемпературной поликонденсации были получены олигоэфирамиды на основе 4-АБК.

2. С использованием метода ИК-спектроскопии установлена структура и индивидуальность полученных соединений, ИК-спектры продемонстрировали встраивание исходных компонентов в структуру олигомеров.

3. По данным ТГА, образцы продемонстрировали невысокие показатели энергии активации термодеструкции по сравнению с промышленными аналогами, однако, с учетом олигомерной природы синтезированных образцов, температуры максимальной скорости термодеструкции коррелируют с показателями промышленного полиэфирамида Nomex 455.

4. По термограммам ДСК выявлены температуры фазовых переходов. Обнаружено, что температуры плавления олигомерных образцов находятся выше температур деструкции.

5. С помощью метода ПОМ обнаружена оптическая активность при нагревании образцов 1 и 2 в органических растворителях и серной кислоте.

6. Растворимость ароматических олигоэфирамидов в ДМФА, ДМАА и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> позволяет перерабатывать данный класс полимеров в перечисленных растворителях при невысоких температурах.

7. В сравнении с промышленными продуктами синтезированные олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты показывают более низкие значения параметров термостойкости, однако в связи с тем, что образцы содержат реакционноспособные концевые группы, термообработка образцов, сопровождающаяся постполиконденсацией, повысит их термическую стабильность.

#### Литература

1. Шibaев В.П. Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее // Высокомолекулярные соединения, 51, 11, С.1863 – 1929 (2009). DOI: 10.1134/S0965545X09110029.
2. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры. М: Химия, 1984. 1050 с.

3. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. Научные основы и технологии, СПб, 2011. – С. 355–377.
4. M.G. Dobb, J.E. McIntyre. Properties and Applications of Liquid-Crystalline Main-Chain Polymers In compilation: Advances in Polymer Science, Leeds, 2005. P. 61–98. DOI:10.1007/3-540-12994-4\_2.
5. Horowitz H.H., Metzger G. A New Analysis of Thermogravimetric Traces // Analytical Chemistry, 35, 10, P.1464 – 1468 (1963). DOI:10.1021/ac60203a013.
6. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1, М.: Научный мир, 1999. 544 с.
7. Аскадский А.А., Матвеева Ю.И. Химическое строение и свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
8. Пат. США 4,981,488 (1991).
9. Sheng-Huei Hsiao, Wen-Tsuen Leu. Synthesis and properties of novel aromatic poly(ester–amide)s derived from 1,5-bis(3-aminobenzoyloxy)naphthalene and aromatic dicarboxylic acids // Polym. Int, 54, 2, 392–400 (2005). DOI: 10.1002/pi.1704.
10. Preston J. New High Temperature Polymers // Journal of Polymer Science, 4, 1, 529–539 (1966). DOI:10.1002/pol.1966.150040307.
11. Yi fan Wang, Jun Sun, Li xing Dai. The Synthesis and Solubility of a Wholly Aromatic Polyamide Containing para- and meta-Substituted Phenylene Rings // Applied Mechanics and Materials, 320, 5, 488–494 (2013).
12. Dierking I. Textures of Liquid Crystals, Wiley-VCH, Weinheim, 2003. P. 33–42.
13. Фенько Л.А., Бильдюкевич А.В., Солдатов В.С. Диаграммы фазового состояния системы поли-ε-капроамид-диметилацетамид-хлорид лития // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2004, том 46, №4, с 706–711.
14. Фенько Л.А., Бильдюкевич А.В., Солдатов В.С. Конформационные характеристики поликапроамида в дидетилацетамиде, содержащем хлорид лития // Высокомолекулярные соединения, 48, 6, 990-995 (2006).
15. Иовлева М.М., Прозорова Г.Е., Папков С.П. Конформационные характеристики поликапроамида в дидетилацетамиде, содержащем хлорид лития // Высокомолекулярные соединения, 20, 3, 672–677 (1978).
16. Shantilal L. Oswal and Ashesh K. Pandya. Synthesis and Characterization of Linear Aromatic Polyester-amides from Diacid Chlorides and Aminophenols // Iranian Polymer Journal, 13, 3, 205–212 (2004).