

## Обрабатываемые высокоэффективные полиамиды

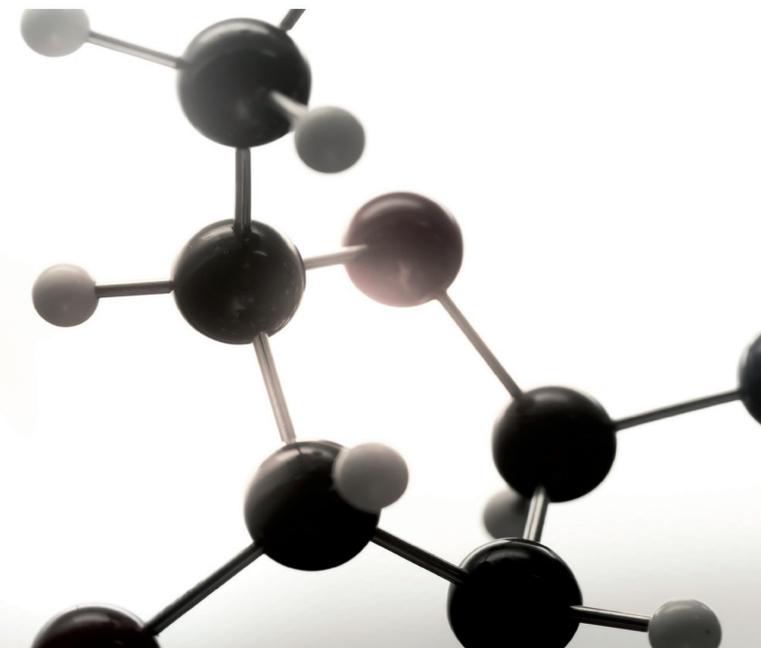
Цель этой книги - подчеркнуть использование циклопентанона в качестве исходного материала для разработки и производства нескольких дифункциональных мономеров, таких как ароматические диамины, диакислоты, используемые для синтеза ароматических высокоэффективных полиамидов. Важными соображениями при проектировании мономеров являются: i) мета-связь вводит "перегибы" в главную цепь, которые снижают жесткость полиамидной основы и ингибируют упаковку, тем самым уменьшая межцепочечные взаимодействия, приводящие к повышенной растворимости, ii) наличие в полиамидной основе циклопентанового кольца *cardo* снижает сильные молекулярные взаимодействия жесткоцепочечных ароматических полиамидов, производящая эффективный эффект цепного разделения и способствующая повышению технологичности, iii) присутствие гибкой метиловой группы на ароматическом кольце обеспечивает асимметрию полиамидной основы, приводящую к конституционному изомеризму, что может придать полиамамдам интересные свойства. Вторая цель этой книги - представить изученное влияние инкорпорации подвесного или кардоциклопентанового кольца на такие свойства полиамидов, как растворимость, присущая им вязкость, кристалличность, температура стеклования и термическая стабильность.

Д-р Анил Ганват в настоящее время работает доцентом в Школе химических наук, Пуньяшлок Ахиладеви Холкар, Солапурский университет, Солапур, Махараштра, Индия.

Д-р Санджай Анкушрао работал доцентом химического факультета колледжа Вивекананд, Колхапур (Автономный), Махараштра, Индия.



978-620-2-50893-3



Обрабатываемые высокоэффективные полиамиды

FOR USE ONLY

## Обрабатываемые высокоэффективные полиамиды

*Синтез, характеристика и свойства перерабатываемых высокоэффективных полиамидов, содержащих влагу кардо*

Анкушрао, Гханват

Саняи Анкушрао    Анил Гханват

Саняы Анкушрао  
Анил Гханват

Обрабатываемые высокоэффективные полиамиды

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Саняы Анкушрао  
Анил Гханват**

# **Обрабатываемые высокоэффективные полиамиды**

**Синтез, характеристика и свойства  
перерабатываемых высокоэффективных  
полиамидов, содержащих влагу кардо**

FOR AUTHOR USE ONLY

## **Imprint**

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Эта книга является переводом оригинала опубликованного под ISBN 978-620-2-56517-2.

Publisher:

Sciencia Scripts

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

**ISBN: 978-620-2-50893-3**

Copyright © Саняы Анкушрао, Анил Гханват

Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

## *Предисловие*

Эта книга адресована, главным образом, выпускникам, студентам и исследователям в области химии полимеров в начале их научной карьеры. Основная цель - донести до них некоторые из синтетических путей, используемых в высокоэффективном синтезе ароматических полиамидов. Высокоэффективные полиамиды - одно из направлений в полимерной науке. Эти ароматические полиамиды используются в качестве высокопрочных и огнеупорных волокон и покрытий для применения в аэрокосмической и оборонной промышленности, пуленепробиваемых бронежилетов, защитной одежды, спортивных тканей, электроизоляции, заменителей асбеста, промышленных фильтров и т.д.

Вполне возможно, что вся область высокоэффективного синтеза полиамидов не могла быть освещена в книге такого размера. Большая часть книги посвящена основам химии высокоэффективных полиамидов, реакциям и путям, ведущим к образованию различных мономеров, таких как диамины, диакислоты. Больше внимания уделяется также синтезу различных полиамидов с использованием новых разработанных и синтезированных мономеров. Были объяснены характеристики и свойства всех полиамидов и их соотношение структура-свойства, что помогает новому исследователю изучать конструкцию и синтез мономеров и полиамидов из них в соответствии с потребностями и областями применения.

Мы хотим воспользоваться этой возможностью, чтобы поблагодарить нашу семью и друзей за постоянную поддержку на протяжении всей работы над этой книгой. Мы выражаем особую благодарность всему управленческому персоналу и коллеге из Школы химических наук, Университета Пуньяшлок Ахиладеви Холкар Солапур, Колледжа Солапур и Вивекананд (Автономный), Колхапур, Махараштра, Индия.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Глава 1: Введение

---

### 1.1. Введение в полимеры

Открытие человека для новых и усовершенствованных материалов со временем расширяется, и можно сказать, что оно не умирает. Материалами, которые познакомились с веками, прошедшими со времени появления человека на материнской планете, являются: куски камней, песок, почва, камни и различные керамические изделия; шкуры и кости животных; рога, ногти; листья, древесные и растительные волокна, покрывающие траву и хлопок, кокосовое волокно, солома, конопля, джут, шерсть, волосы и многие другие волокна растительного и животного происхождения; шелковое волокно насекомых; натуральные адгезивные/пленкообразующие десны и смолы (например, агар, канифоль, аллергия, шеллак и т.д.); ископаемые виды топлива, а именно..., лигнит, уголь, природный газ и нефть; кварц, стекло, металлы и сплавы, добываемые из минералов и руд. Полимеры, как класс материалов с потенциалом использования в качестве смол, пластмасс, каучуков и композитов, а также в качестве ламинатов, клеев и покрытий пришли почти к концу серии открытий и разработок материалов. Развертывание науки о полимерных материалах и полимерах действительно имело свое начало и прогресс во втором и третьем десятилетии XX века.

Даже если полимеры появились очень поздно в цепочке материалов, сегодня они занимают важное место и решающую позицию на нашей карте материалов. Что касается перспектив применения, эксплуатационных характеристик, диапазона свойств и разнообразия, они предлагают новизну и универсальность, которые не могут сравниться ни с какими другими материалами. Полимеры глубоко и широко применяются в формировании современной человеческой цивилизации и культуры. Несмотря на то, что раньше ученые, особенно химики, говорили о полимерах начала XX века, оставалось много путаницы в основном понимании строения молекул

полимеров. Химики, работающие с полимерами, часто сталкивались с тем, что большинство таких материалов были очень вязкими и липкими в условиях расплава или раствора. Их можно было легко вытянуть в тонкие нити или разложить расплав или раствор на тонкие пленки. В растворе они больше узнавались как коллоиды или связанные с ними молекулы. Попытки найти их молекулярные веса из разбавленных растворов в подходящих растворителях с помощью криоскопии часто вызывали сомнения и неопределенности, а иногда и очень высокие значения. Для производных целлюлозы были измерены молекулярные веса каучука и природного каучука в диапазоне 45,000-50,000 или даже выше. При таких высоких значениях молекулярного веса понималось, что соответствующие молекулы полимеров действительно очень большие, но эта вещь не была принята в связи с полным отсутствием структурного представления о таких больших или больших молекулах. Химики продолжали отдавать предпочтение концепции больших объединений гораздо более мелких молекул короткой цепи или циклических структур. Состояние нарастающего кризиса и растерянности придавало новый импульс размышлениям о форме, размере, сложности и поведенческих закономерностях молекулярных систем, называемых полимерами [1, 2].

Полимеры образуют очень важный класс материалов, без которых жизнь кажется очень трудной. Polymer - греческое слово (полимер означает много или много, а мер - часть) и представляет собой большую молекулу, построенную путем повторения структурных единиц одной и той же или различных молекул, связанных между собой ковалентными химическими связями. Другими словами, полимеры - это огромные молекулы с высоким молекулярным весом, называемые макромолекулами, которые готовятся путем соединения большого количества маленьких молекул, называемых мономерами. Реакция, при которой мономеры ассоциируются и образуют полимер, называется полимеризацией. Полимеры - это вещества, в которых

молекулы имеют более высокую молярную массу с различными физическими и химическими свойствами.

### 1.1.1 Классификация полимеров

- **На основании источника полимера**

- Натуральные полимеры:** Это природные полимеры, происходящие из растений и животных, например, белки, целлюлоза, крахмал, смолы и каучук.
- Полусинтетические полимеры:** Эти полимеры получают из природных полимеров некоторыми химическими модификациями, например, производные целлюлозы в виде ацетата целлюлозы, нитрата целлюлозы и т.д.
- Синтетические полимеры:** Синтетические полимеры - это искусственные полимеры, синтезированные в лабораториях или отраслях, используемых в повседневной жизни. Например, полиэтилен, поливинилхлорид, нейлон, терилен, тефлоновый бакелит, синтетические волокна (нейлон 6, 6), синтетические каучуки (Буна-С), полипропилен и др.

- **На основании Основы полимерной цепи**

- Органический полимер:** Полимер, главная цепь которого в основном состоит из атомов углерода, называется органическим полимером. Атомы, прикрепленные к боковым впадинам основного углерода, как правило, представляют собой атомы водорода, кислорода, азота и т.д. Большинство синтетических полимеров являются органическими.
- Неорганические полимеры:** Полимер, в основе которого нет атома углерода, называется неорганическими полимерами. например, стекло, силиконовый каучук, цеолиты, полифосген, нитрид серы и др.

- **На основе структуры полимеров**

- a) **Линейные полимеры:** Эти полимеры содержат длинные и прямые цепи. Линейные полимеры являются сравнительно мягкими, часто резиновыми веществами и часто могут размягчаться (или расплавиться) при нагревании и растворяться в определенном растворителе, например, в полиэтилене высокой плотности, линейном ПВХ, полистироле и т.д.
- b) **Разветвленные полимеры:** Эти полимеры состоят из линейных цепей, имеющих некоторые ветви, например, полиэтилен низкой плотности, крахмал, гликоген и др.
- c) **Сшитые полимеры:** Обычно они образуются из двух- и трехфункциональных мономеров и состоят из прочных ковалентных связей между многочисленными линейными полимерными цепями. Сшитые полимеры не растворимы и нерастворимы, например, вулканизированная резина, карбамидоформальдегидные смолы, фенолформальдегид, меламиноформальдегид, эпоксидная смола и др.

- **На основе состава полимеров**

- a) **Гомополимер:** Полимер, получаемый в результате полимеризации одного типа мономеров.
- b) **Сополимер:** Когда два разных типа мономеров соединены в одну полимерную цепь, полимер называется сополимером. Сополимер - это полимер, получаемый из двух (или более) мономеров.  
например, SBR, нитриловый каучук, стирол-акрилонитрил, стирол-изопрен-стирол (SIS) и этилен-винилацетат и т.д.

Существует четыре подтипа сополимеров

- i. **Случайный сополимер:** В этих полимерах оба мономера могут следовать любому порядку.
- ii. **Альтернативный сополимер:** в этих полимерах два мономера располагаются попеременно.

- iii. **Блок-сополимер:** Блок-сополимер может быть синтезирован путем контролируемой полимеризации одного мономера с последующим удлинением цепи различными мономерами.
- iv. **Сополимер крафта:** Трансплантатный сополимер может быть приготовлен одним видом мономеров в основной цепи и другим видом мономеров в боковых цепях.

- **На основе режима полимеризации**

- a) **Добавочные полимеры:** Полимеры-добавки предназначены для многократного добавления мономеров, обладающих двойной или тройной связью, например, полиэтилен из этана, полипропин из пропена, Буна-С, Буна-Н и др.
- b) **Полимеры конденсации:** Конденсационные полимеры разрабатываются путем многократной реакции конденсации между двумя различными бифункциональными или трехфункциональными мономерными единицами путем элиминации малых молекул, таких как вода, спирт, хлористый водород и т.д., например, полиамиды, полиимиды, полиазометины, полиэферы, поликарбонаты и т.д.

- **На основе молекулярных сил или конечного использования полимера.**

Механические свойства полимеров регулируются межмолекулярными силами (силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями), присутствующими в полимере, эти силы также связывают полимерные цепи. В соответствии с этой категорией полимеры делятся на следующие группы по количеству присутствующих в них межмолекулярных сил, они представлены ниже

- a) **Эластомеры:** Это резиноподобные твердые вещества с эластичными свойствами. В этих эластомерных полимерах полимерные цепи имеют случайную спиралевидную структуру, они удерживаются вместе слабыми межмолекулярными силами, поэтому являются

высокоаморфными полимерами. Эти слабые силы связывания позволяют полимеру растягиваться. Между цепями вводится несколько "скрещиваний", которые помогают полимеру втягиваться в исходное положение после ослабления силы, как в вулканизированной резине, например, в полиизопрене, SBR, неопрене и т.д.

- b) **Волокна:** Волокна - это нить, как и полимер, обладающая высокой прочностью на растяжение и высоким модулем. Эти характеристики обусловлены сильными межмолекулярными силами, такими как водородная связь, которая приводит к тесной упаковке цепи, придающей полимеру кристаллическую структуру, например, нейлон 6, 6, терилен, нейлон 6, шёлк и т.д.
- c) **Жидкие смолы:** Полимеры, используемые в качестве клеев, герметиков для заливки горшков и т.д. в жидком виде, представляют собой жидкие смолы, например, эпоксидные клеи, полисульфидные герметики, поливинилацетат и др.
- d) **Пластик:** Полимер превращается в твердые и прочные изделия коммунального назначения путем нанесения тепла и давления; он используется в качестве "пластика". Межмолекулярные силы между полимерными цепочками пластмасс являются промежуточными между эластомерами и волокнами, поэтому они частично кристаллические, например, полистирол, ПВХ, полиметилметакрилат и др.

- **Основано на термическом поведении полимеров:**

- a) **Термопластик:** Многие полимеры размягчаются при нагревании и могут быть преобразованы в любую форму, которую они могут сохранить при охлаждении. Процесс нагревания, переформования и сохранения одной и той же формы при охлаждении может повторяться несколько раз, такие полимеры называют "термопластами". Это линейные или слегка разветвленные полимеры, способные многократно

размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении. Эти полимеры обладают межмолекулярными силами притяжения между эластомерами и волокнами, например, полиэтилен, ПВХ, нейлон, полистирол, сургуч и др.

- b) **Термореактивный пластик:** эти полимеры подвергаются некоторым химическим изменениям при нагревании и превращаются в невоспламеняемую массу. Такие полимеры называют "термореактивными". Эти полимеры представляют собой поперечно связанные или сильно разветвленные молекулы, которые при нагревании подвергаются широкому поперечному сцеплению в формах и вновь становятся нерастворимыми и не могут быть переформулированы, например, бакелит, карбамидоформальдегидные смолы, фенолформальдегид, меламин-формальдегид и т.д.

## 1.2 Высокоэффективные полимеры

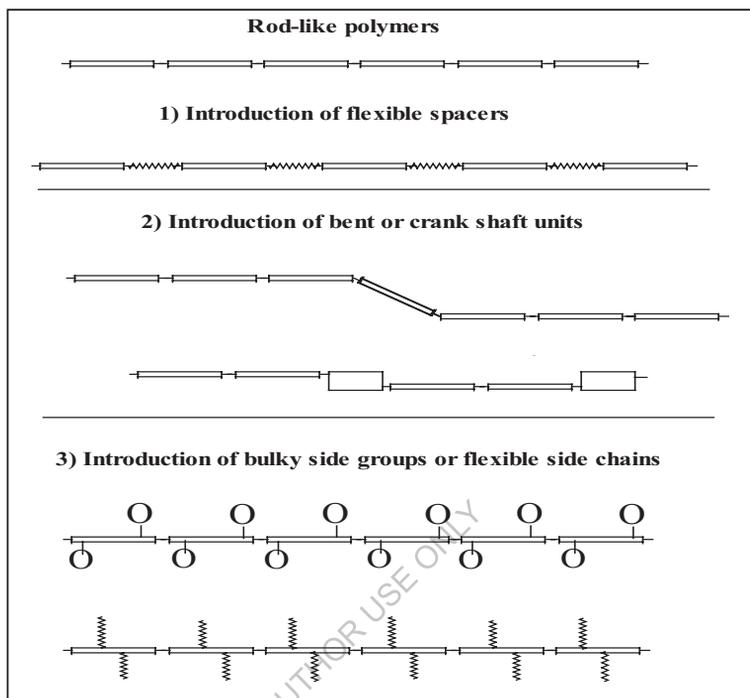
Этот тип полимера является одной из областей полимерной науки. Он известен как отдельное направление в химии полимеров уже более 60 лет. Как и многие научные факультеты, он получил большую часть своего импульса от космической программы в связи с необходимостью использования абляционных систем, высокотемпературных клеев, покрытий, жаро- и огнестойких волокон.

Высокоэффективные полимеры включают в себя все полимерные материалы, которые выдерживают тысячи часов при 230°C, сотни часов при 300°C, минуты при 540°C или секунды до 760°C и обладают выдающимися механическими, оптическими, электрическими, поверхностными и реологическими свойствами [6]. Высокоэффективные полимеры, такие как поли(эфир-амид)ы, поли(эфир-амид)ы, поли(эфир-имид)ы, поли(эфир-азометин)ы и полиэфиры с более высокой термической стабильностью и лучшими механическими свойствами, были определены для различных применений, например, в оптических и электронных устройствах, таких как

инженерные пластмассы для аэрокосмической промышленности, а также в виде пленок или мембран [7-11]. Высокая регулярность и высокая жесткость основы высокоэффективных полимеров приводят к сильным межцепочечным взаимодействиям, низкой растворимости и высоким температурам плавления. Поэтому, исходя из отличного сочетания свойств, большинство высокоэффективных полимеров имеют ряд серьезных недостатков, например, нерастворимость в обычных органических растворителях, неразрешимость и непереносимость, что затрудняет их переработку и часто ограничивает их полезность в различных передовых технологических приложениях.

Для повышения технологичности высокоэффективных полимеров было использовано несколько подходов (рис. 1.1), которые включают в себя:

Эти структурные особенности имеют нежную молекулярную диссимметрию; препятствуют тесной взаимосвязи упаковки и увеличивают свободный объем, что приводит к улучшению растворимости и технологичности полимера. Кроме того, улучшение технологичности следует проводить без скарификации термической стабильности [12].



**Рис. 1.1. Макромолекулярные подходы к повышению технологичности высоких Производительные полимеры**

### **1.2.1 Краткая история высокоэффективных полимеров [ГЭС]**

До начала 1500-х годов британские пионеры обнаружили древнюю цивилизацию майя в Центральной Азии, впервые установили применение полимеров, так как их дети начали играть с шариками, приготовленными из местных каучуковых деревьев. В 1839 году Чарльз Гудьер разработал метод вулканизации, который превратил липкий латекс натурального каучука в полезный эластомер для синтеза шин [13]. В 1847 году Кристиан Ф. Шонбейн вступил в реакцию целлюлозы с азотной кислотой для получения нитрата целлюлозы [14], которая была использована в 1860 году как первый

человек, изготовивший термопласт (целлулоид) [15]. В 1907 г. Лео Бекеланд произвёл бакелит (фенольформальдегид), и его максимальное теплоспротивление сделало его ослепительным выбором в качестве электроизолятора [16]. В 1920 г. Штойдингер в своей работе "Убер-полимеризация" сделал вывод о том, что эта работа указывает на десятилетие сильных исследований для развития современной теории полимеров. В 1927 г. началось крупномасштабное производство винилхлоридных смол, которые в настоящее время широко используются для изготовления пластиковых бутылок, водопроводных (ПВХ) труб и плиток.

В течение всего 1930-38 гг. Дюпон и его коллеги в США производили целый ряд новых полимеров, включая синтетический каучук, полистирол и более экзотические материалы, такие как тефлон и нейлон [17].

В 1938 году Dow впервые изготовила многочисленные тона полистирола, а в 1941 году полиэтилен был изготовлен ученым из ICI в Англии [18]. После второй мировой войны, когда многих природных материалов, таких как тяжелый каучук, не хватало, были предприняты некоторые усилия для разработки инновационного материала, особенно синтетического каучука. В 1950 г. Зиглер и Натта самостоятельно создали семейство стереоспецифических катализаторов переходных металлов, которые привели к коммерциализации полипропилена в качестве товарного пластика [19].

В 1960-е годы аэрокосмическая промышленность стала значительной движущей силой в разработке новых материалов для сложных условий эксплуатации, и она до сих пор остается крупнейшим пользователем. 1960-1970 годы были самым плодотворным десятилетием для высокоэффективных полимеров (ГЭС), где наиболее стабильные в термическом отношении гетероциклические кольца были встроены в полимерные структуры, а полиимиды появились в сценарии. В начале этой

эпохи усилия были направлены, прежде всего, на повышение термической стабильности; небольшое внимание уделялось перерабатываемости.

В 1960-1970 гг. [20] развитие высокоэффективных полимеров, которые могли бы конструктивно использоваться с более традиционными материалами, такими как металлы, для аэрокосмической и автомобильной промышленности. Было разработано несколько полимеров, и в будущем будет синтезировано еще больше.

Коммерциализация многочисленных ГЭС происходила в течение 1970-х годов, и вскоре стало понятно, что высокая структурная закономерность, ко-плоскостность и сильные межцепочечные взаимодействия делают их термически очень устойчивыми и делают эти полимеры почти нерастворимыми в обычных органических растворителях, что делает их переработку проблематичной.

В 1980-х годах работа была сосредоточена на поиске путей производства полимеров с повышенной технологичностью и экономически эффективными способами преобразования этих полимеров в несколько готовых к использованию материалов. Исследования продолжаются во многих других областях, таких как протонообменные мембраны для топливных элементов, микроэлектроника (межслойные диэлектрики, фоторезисты), оптоволоконные волноводы, разделительные/барьерные материалы и др.

Долгое время химики высокотемпературных полимеров стремились к созданию материала, который мог бы долго существовать на воздухе при температуре 500°C. В начале эры высокоэффективных полимеров стабильность была в диапазоне от 400°C до 500°C в воздухе. В течение шести лет была осуществлена разработка этих полимеров для тепловых свойств в воздухе при температуре до 600°C. До этой стадии поли(фенилен)ы и поли(хиноксалин)ы обладали самой высокой термической стабильностью среди всех этих типов полимеров. Позднее

было заявлено о множестве различных термостойких полимерных систем, и некоторые из этих материалов в настоящее время являются коммерчески доступными. Эволюция этих типов полимеров представлена в **таблице 1.2**.

К середине 1960-х годов возникли подозрения в истинных ограничениях стабильности, и проблема отслеживаемости была с легкостью отмечена. В тот момент начались исследования по модификации известных систем, чтобы сделать их более растворимыми и обрабатываемыми материалами. Эти структурные изменения включали в себя снижение фенилирования позвоночника, кристалличности и введение гибких/мостиковых функциональных групп, таких как эфир, алкилен, сульфон и т.д., сополимеризацию и построение случайной нецелочной структуры позвоночника.

**Таблица 1.2 Перечень высокоэффективных полимеров (ГЭС) с указанием года их подачи/вступления в силу**

<b>Полимеры</b>	<b>Годовой отчет/Введено</b>	<b>Ссылки</b>
поли(фениленсульфид)s	1948	21
Поли(бензимидазол)ы	1961	22
Полиимид	1962	23-25
Поли(хиноксалин)ы	1964	26,27
Поли(амид-имид)ы	1965	28
Poly(aryl-sulfone)s [Astrel*3600]	1967	29
Поли(фенилхиноксалин)ы	1967	30
Поли(имид)ы, содержащие гекса-фтор-изопропилиденовую группу	1968	31
смолы бисмалеимида	1970	32

Ароматические полиамиды [PRD-49, Кевлар*]	1970	----
норборнен-терминированные полиимиды (PMR-15)	1972	33
Этелил-терминированные полиамиды (Термид*600)	1974	34
Поли(эфир-имид)ы (Ultem)	1974	35
Полиимид, содержащий индан (матримид*).	1975	36
Жидкокристаллические полиэфиры [Поли(4-бензоат) эконол*].	1976	37
Поли(кетоиимид)ы (LARC-TPI)	1976	38,39
Жесткий стержень как (PBT, PBI, PBO)	1981	40,41,42
Полукристаллические полиимиды (LARC-CPI, новый TPI)	1987	
Poly(arylsulfone)s (Radel*c)	1989	----

## 1.2.2 Факторы, влияющие на теплостойкость

Ранние работы выявили многочисленные факторы, способствующие термической стабильности полимеров. К ним относятся жесткая внутрицепочечная структура, прочность первичной связи, вторичные силы связи, молекулярная масса, резонансная стабилизация, молекулярно-массовое распределение и стабильные конечные группы на молекулах. Химические факторы, влияющие на термическую стабильность, механические свойства и прочность этих полимеров, следующие [43-46].

### 1.2.2.1 Прочность первичной связи

Прочность первичной связи является единственным наиболее существенным фактором, влияющим на теплостойкость. Энергия

диссоциации связи [47, 48] углерод-углеродной одиночной связи составляет 350 КДж/моль, углерод-углеродной двойной связи - 610 КДж/моль, а у ароматических систем она еще выше. В результате в термостабильных полимерах широко используются ароматические и гетероциклические кольца. Ключевыми требованиями к термостойким полимерам являются более высокая температура размягчения и устойчивость к термическому окислению. С точки зрения молекулярной структуры эти требования могут быть удовлетворены различными способами. Более высокая прочность связи в неорганических полимерах может предложить потенциал для хорошего свойства высокой стойкости. Углеродно-фтористые связи имеют большую прочность связи, чем углеродно-водородные или углерод-углеродные связи; поэтому фторполимеры чрезвычайно устойчивы к окислительной деструкции. Они также обладают превосходной стойкостью к химическому воздействию и воздействию растворителей.

#### **1.2.2.2 Вторичное соединение или соединение Ван дер Ваальса**

Наличие этих сил обеспечивает дополнительную прочность и термическую стабильность полимера. Дипольные взаимодействия и водородная связь способствуют молекулярной стабильности и влияют на плотность когезионной энергии, что влияет на жесткость,  $T_g$ , температуру плавления и растворимость.

На свойства полимера влияют также резонансная стабилизация, механизм расщепления связей, жесткая внутривязочная структура, молекулярная симметрия (структурная регулярность), разветвление и сшивание. На физические свойства полимера влияет также атомное взаимодействие между атомами цепи. Большое значение имеют гибкость цепей, способность полимеров к кристаллизации и расстояние между полярными группами.

Термостойкие полимеры часто содержат полярные группы, например,  $-SO_2-$ ,  $-CO-$  и т.д., которые участвуют в сильной межмолекулярной ассоциации. Полимеры, содержащие электронно-вытяжную группу, например,  $-SO_2-$ ,  $-CO-$  и т.д., поскольку соединяющие группы обычно более стабильны, чем те, которые содержат электронно-вытяжную группу, например,  $-O-$ . Замещение ароматического или гетероциклического кольца в полимерной основе приводит к жесткой структуре. *P-ориентированные* ароматические полимеры имеют более низкую растворимость и технологичность по сравнению с *m-ориентированными* ароматическими полимерами. Поперечное сшивание повышает термостойкость полимера, а разветвление в полимере имеет тенденцию к снижению термической стабильности.

### 1.2.2.3 Стабильность и технологичность полимеров

Большинство термостойких полимеров состоит в основном из ароматических или гетероароматических блоков. Химическая структура, которая делает полимер термически стабильным, также затрудняет его превращение в полезные предметы из-за ограниченной растворимости и формовочной способности.

Высокая жесткость и регулярность основы некоторых высокоэффективных полимеров приводит к высоким температурам плавления, высокой кристалличности, низкой растворимости и сильному цепно-цепному взаимодействию. Таким образом, переработка стержней, подобных полимерам, часто бывает затруднена. В настоящее время проводятся исследования, направленные на преобразование известных термостабильных полимеров, а не на поиск новых классов для улучшения термической стабильности. Для пересмотра структурной единицы стержнеобразных полимеров было использовано несколько подходов. Это так:

1. Вставка гибких прокладок в жесткие блоки.
2. Вставка блоков "согнутый" или "коленчатый вал" вдоль ароматической магистрали.
3. Прикрепление громоздких подвесных групп или гибких боковых цепей к ароматическому позвоночнику.
4. Сополимеризация с образованием случайных или альтернативных сополимеров.

Термическая стабильность полимеров связана с кристалличностью, высокой жесткостью и сшиваемостью. Для достижения хорошей термической стабильности необходимо избегать слабых звеньев, главным образом алициклических, алкиленовых, неароматических, непредельных углеводородов и -NH-связи. Таким образом, должен быть достигнут удовлетворительный баланс термической стабильности и растворимости. Хорошими попытками доказали себя производные карбоновых кислот (амид, имид), сульфоны в основе полимеров. Вставка группы ароматических подвесок сообщает о хорошей растворимости без переговоров о термической стабильности.

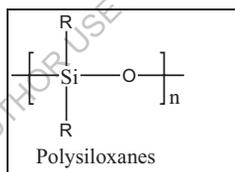
Подход новейших инженерных передовых разработок полимеров охватывает множество направлений. Среди них "Высокоэффективные полимеры" не только отвечают необычным требованиям к длительному сроку службы при повышенных температурах, но и могут обладать такими отличительными и различными характеристиками, как изоляционные свойства, электропроводность, самозатухание, химическая стойкость и селективные газонепроницаемые свойства. Они находят нормальное применение в качестве пленочных волокон, клеев, эластомеров и покрытий, а также материалов для литья под давлением, в огромном количестве областей, включая медицину, автомобилестроение, сложные высокотехнологичные приборы, строительство, сельское хозяйство и аэрокосмос и т.д. Некоторые из промышленно важных классов

высокоэффективных и термостабильных полимеров кратко рассмотрены ниже.

### 1.3 Виды высокоэффективных полимеров

#### 1.3.1 неорганические полимеры

Полимеры, содержащие в основе не углерод, а другие элементы, известны как неорганические полимеры. Многие старания были посвящены получению неорганических полимеров [49-52]. Кремниевые эластомеры выдаются тем, что сохраняют свои упругие свойства в самом широком диапазоне температур и, в основном, при низких температурах. Однако, за единственным исключением кремниевых полимеров, т.е. полисилиоксанов, состоящих из последующей повторяющейся единицы, ни один из них не достиг коммерческого значения. Полисилиоксаны часто придают гидролизу слабую устойчивость.



Силиконовые полимеры с R- либо метиловой, либо смешанной фениловой группой имеют очень низкие значения Tg (около -1000C). Высокомолекулярные кремниевые каучуки обладают не только хорошей термостойкостью, но и хорошей низкотемпературной гибкостью. Сшитый кремний нашел незначительное применение в качестве термореактивных стеклопластиков для высокотемпературной электроизоляции и других специальных применений.

#### 1.3.2 Органические полимеры

С конца 1950-х годов предпринимаются активные усилия по синтезу органических высокотемпературных полимеров. Органические термостойкие полимеры обладают такими свойствами, как высокая стабильность к различным средам (растворитель, УФ, химикат и

кислород), размерная стабильность при более высоких температурах, чем у других полимеров при более низких температурах, а также высокая механическая прочность и модуль упругости. Мотивация к использованию термостойких полимеров обусловлена потребностями в таких технологических областях, как электроника и оборона, передовые воздушные и космические аппараты, а также в потребительских приложениях.

Основными требованиями к высокотемпературным полимерам являются высокая температура размягчения и устойчивость к термическому окислению. Наиболее удачным подходом к проектированию высокотемпературных полимеров, особенно для наиболее важных областей применения, было использование особенностей полимерной цепи, состоящей из фениловых колец, т.е. ароматических колец.

### **1.3.3 Фторполимеры**

Полимер тетрафторэтилена открыт Р. Я. Плункетом [53]. Углеродно-фтористая связь имеет более высокую прочность связи, чем углеродно-углеродная и углеродно-водородная. Фторполимеры обладают огромной стойкостью к воздействию свободных радикалов, участвующих в окислительной деградации и, следовательно, в термоокислительной. Кроме того, они обладают отличной стойкостью к воздействию химикатов и растворителей, например, политetraфторэтилена [PTFE].

К фторполимерам относятся механические (поршневые кольца, уплотнения, подшипники), электрические (ленты, коаксиальные кабели), антипригарные покрытия для кухонной посуды, химически стойкие детали (прокладки, трубные вкладыши, ленты), самосмазывающиеся детали и микропорошки (используются в пластмассах, связях, лаке, смазках, мебели). Уникальным применением фторполимеров является защита Статуи Свободы от коррозии. Области применения фторполимеров

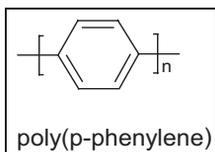
являются специальными [54], однако они ограничены их высокой стоимостью.

#### 1.3.4 ароматические полимеры

Наиболее успешным подходом к разработке термостойких полимеров, особенно для наиболее важных областей применения в качестве пластмассовых материалов, было использование преимуществ полимерных цепей, состоящих из соединенных бензольных колец, т.е. ароматических колец. Такие полимеры сочетают в себе два основных требования к устойчивости к высоким температурам. Во-первых, они обладают хорошей окислительной стойкостью, так как связи С-Н бензольных колец по сравнению с алифатическими связями С-Н устойчивы к абстракции цепочкой, распространяющей свободные радикалы. Приблизительно верно, что восприимчивость полимера к термическому окислению коррелирует с содержанием его алифатической связи С-Н. Во-вторых, интеграция бензольного кольцевого строения в полимерную цепь ужесточает цепь и, следовательно, увеличивает Tg (и Tm, если полимер кристаллический). Однако эффект ужесточения может быть слишком сильным.

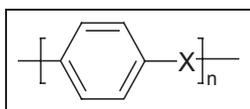
#### 1.3.5 Полифенилены

Полимеры, состоящие полностью из бензольных колец, соединенных между собой, т.е. поли-*p*-фенилена [55, 56], хотя и обладают превосходной стойкостью к окислению, имеют температуру размягчения более 500°C и поэтому не расплавляются.



Этот пример демонстрирует необходимость достижения компромисса между высокой температурой размягчения и адекватной технологичностью, предпочтительно с помощью традиционной техники

обработки расплава, такой как экструзия и литьевое формование. Однако для полимеров, для конечного использования которых требуется наивысшая температура размягчения, может потребоваться специальная техника обработки, более похожая на металлургическую. Поэтому коммерческие полимеры, достигающие требуемого компромисса, в основном относятся к этому типу;

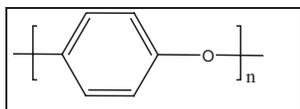


Где "X" - это атом или группа атомов, придающих полимерной цепочке определенную гибкость и, следовательно, технологичность расплава. В большинстве коммерческих полимеров бензольные кольца связаны через *p*-положение, что обеспечивает наиболее симметричную структуру и, следовательно, наилучшую возможность для кристаллизации.

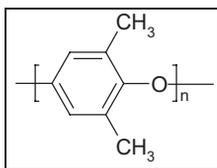
Большое разнообразие гибких атомов или групп - это амиды, эфиры, сульфоны, кето и т.д.

### 1.3.6 Полиэфиры

Эфирные звенья предлагают очень хороший выбор гибкой группы, так как - С - О - С - звенья сами по себе очень гибкие и, кроме того, обладают высокой устойчивостью к термическому окислению. Коммерческий полифениленоксид (РРО)



основан на 2,6-диметилзамещенном феноле в качестве исходного мономера, с  $T_g$  208°C, он не кристаллизуется из расплава.



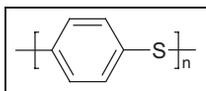
Поли (окси-2, 6-диметил-1, 4-фенилен)

Ароматический полиэфир [57-59] относительно новый в области инженерных пластмасс. Механические свойства смесей РРО/полистирола значительно лучше, чем у первичного полистирола, и поэтому такие смеси находят все больший интерес, как инженерные пластмассы [60, 61].

В последние два десятилетия стало очевидным, что ароматические полиэфиры представляют собой универсальную группу полимеров, которые могут быть полезны в качестве смол для высокоэффективных композитов, в качестве термостабильных инженерных пластмасс, в качестве основного материала для производства мембран и в качестве высокотемпературных адгезивов [62,63]. Широкий спектр применения полимеров находят для модифицированных поли(р-фениленоксид); автомобильных (колесные колпаки, приборная панель, облицовка, металлизированные решетки); электротехнических (устройства сращивания проводов, блоки предохранителей); бытовых и деловых (корпус компьютера, облицовка дверей холодильников, рама для клавиатуры) и перекачки жидкостей (клапаны, трубы, насосы) и др.

### 1.3.7 сульфиды полифенилена

Одним из важных элементов инженерных смол является полифениленсульфид [64], который демонстрирует хорошую термо- и термоокислительную стабильность. Он имеет следующую повторяющуюся единичную структуру.



поли (*p*-фенилен сульфид)

Может использоваться в воздухе при температуре выше 200°C в течение длительного времени. Поли(*p*-фениленсульфид) [65, 66] образуется в результате реакции сульфида натрия с *p*-дихлорбензолом в полярном растворителе.

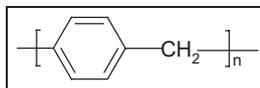
Полифениленсульфид (PPS) является высококристаллическим полимером с  $T_m = 285^\circ\text{C}$  и  $T_g = 85^\circ\text{C}$ . Он оценивается для непрерывной эксплуатации при 200-240°C, помещая ПФС между полисульфонами и поликетонами. Он обладает присущей ему огнестойкостью, а также отличной устойчивостью как к органической, так и к водной среде. Применение PPS включает в себя промышленные смеси с фторуглеродными полимерами, автомобильные и защитные покрытия.

### 1.3.8 ароматические-алифатические углеводородные полимеры

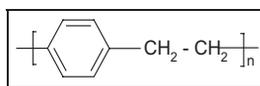
Так как полифенилен с высоким молекулярным весом является высокогибким материалом, то, несмотря на его отличную термостойкость к окислению, он не является коммерчески полезным. Однако низкомолекулярные разветвленные полимеры со смешанными изомерными связями (Н-смола) были использованы в качестве растворимых, гибких полимеров-предшественников для изготовления композитов высокой термостойкости со стекловолокном из асбеста, образующим сшитую сеть при отверждении при высокой температуре (до 250°C). Максимальная температура использования в воздухе составляет 215°C (непрерывно) или 350°C в течение короткого времени.

Связанные бензольные кольца через алифатическую метилен-(CH<sub>2</sub>)-группу - это один из подходов к внедрению гибкости цепочки и,

следовательно, улучшению технологичности. Однако наличие алифатических групп снижает устойчивость к термическому окислению.



Самый простой такой полимер не синтезирован. Полимеры типа полимер (p-ксилен) [67, 68] ценны в качестве электроизоляционных покрытий.

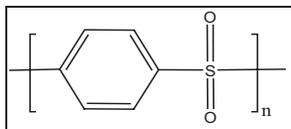


Поли(*n*-ксилилен)ы

Другие потенциальные применения включают покрытие ортопедических частей (костных штифтов и суставных протезов), чтобы сделать их биосовместимыми, а также разговоры об архивных и артефактных объектах.

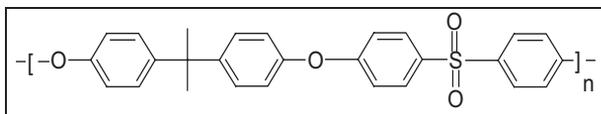
### 1.3.9 Полисульфоны

Они образуются в результате реакции нуклеофильного ароматического замещения между ароматическими дихалидами и дифенольными солями [69]. Поли-фениленсульфон имеет следующую повторяющуюся единичную структуру.

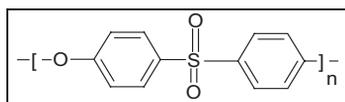


Еще одним потенциальным мономером, который не устранил бы хлористый водород и способствовал бы достижению высокой термической стабильности, был 4,-дихлордифенилсульфон. Электрон выводящий

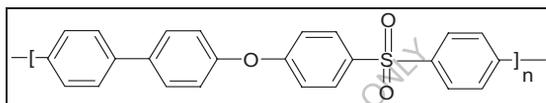
характер сульфонной группы мощно активировал хлориды в направлении смещения нуклеофилами, такими как анион феноксида.



Поли(сульфон)ы, PSF



Поли(эфирные сульфоны), PESF



Поли(фенилсульфон)ы, PPSF

Эти полиэфирные сульфоны имеют  $T_g$  в диапазоне  $150^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$  и устойчивы к окислению, обладая кратковременной термостабильностью до  $450^\circ\text{C}$ .

В патентной литературе полиарилетерсульфоны были заявлены как новые материалы, подготовленные по новой реакции поликонденсации в начале 1960-х годов. Хорошо известно влияние цепной жесткости и полярности на увеличение  $T_g$  и  $T_m$  по любому из этих параметров, приводящее к повышению температуры перехода. Интеграция фенилового кольца в полимерную цепь была заметным методом повышения жесткости цепи. Однако, имеющаяся прогностическая сила знаний была ограничена ее качественной природой, и существовала большая проблема при прогнозировании точек размягчения ароматических полимеров, так как взаимосвязь между кристаллизабильностью и молекулярной структурой была менее известна для полимеров, чем для их низкомолекулярных аналогов.

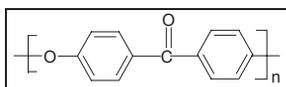
Таким образом, к 1960 году имелось достаточно информации, позволяющей предположить, что при поиске новых термопластов, пригодных для непрерывного использования при температуре выше 125°C, внимание должно быть обращено на полимеры, состоящие из соединенных ароматических колец. В настоящее время можно видеть, что сочетание гибких ариловых эфирных связей с полярными арилсульфонными (или кетоновыми) связями обеспечивает эффективное решение этой проблемы, однако открытие этих комбинаций происходит в основном из химии исследованных поликонденсационных процессов, а не из предсказания свойств в сравнении с предсказаниями строения. В этих условиях синтез новых ароматических полимеров оказался хорошей темой для исследований, так как их внимание было сосредоточено на арилсульфоновом связывании из-за его высокой полярности.

Эти полисульфоны нашли широкое применение в качестве материалов для литья под давлением, когда требуется хорошая стабильность размеров при повышенной температуре, например, электрические компоненты, в том числе платы, катушки катушек, разъемы и реле приложений, работающих при высокой температуре, например, микроволновые печи, обогреватели вентиляторов, фены, клапаны, насосы и корпуса ламп. Устойчивость полисульфонов к водной среде, включая основания, кислоты и окислители, превосходна. Их использование на открытом воздухе ограничено из-за относительно низкой устойчивости к ультрафиолетовому излучению.

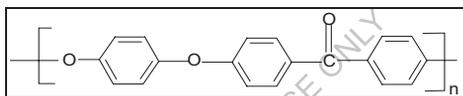
#### **1.3.10 Полиэфирные кетоны и полиэфирные эфирные кетоны**

Полиэфирный кетон был независимо сообщен ICI и DuPont как новый материал примерно в то же время, что и аналогичный полиэфирный сульфон в начале 1960-х годов. Union Carbide также интересовался полиэфирным кетоном в это время и иллюстрировал бисфенол, содержащий полиариловый эфир кетон-сульфон и полиариловый эфир кетон.

О первом приготовлении полностью ароматических полиэфирных кетонов сообщил Боннер [70, 71] из DuPont. Ароматические поликетонны являются самым современным типом ароматического полимера и, вероятно, обладают лучшей термостойкостью из всех расплавляемых термопластичных материалов. Появление высокоэффективных применений повысило спрос на эти материалы [72, 73]. Полиэфиркетон (ПЭК) выпускается с 1978 года и имеет следующую повторяющуюся структуру.



Поли(эфирный кетон), ПЭК.



Поли(эфир(эфирный кетон), РЕЕК

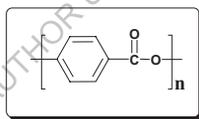
Полиэфирные кетоны частично кристаллические. Они обладают блестящей устойчивостью к широкому спектру водной и органической среды. Стойкость к водной среде соответствует требованиям, предъявляемым к высокотемпературной и агрессивной среде, автомобильной (детали поршней, подшипники), аэрокосмической (элементы конструкции), нефтяной и химической (насосы, компрессоры, пластины клапанов) и электротехнической (изоляция кабелей) отраслям применения.

Областью применения полимера была экструдированная изоляция для эксплуатационных кабелей и проводов, литые под давлением детали, моноволокно для промышленных лент и фильтров, химически стойкое поверхностное покрытие и в качестве матрицы в композитах из кабельного

волокна для компонентов аэрокосмической промышленности. Сообщалось также о специальном классе светочувствительного ПЭЭК.

### 1.3.11 Полиэстер

Для синтеза полиэфира потенциально доступны несколько комбинаций реагентов и условий процесса [74]. Хорошо зарекомендовали себя частично ароматические полиэфиры - поли(бутилентерефталат); ПБТ и поли(этилентерефталат); ПЭТ, а также пластмассы и волокнообразующие материалы. Однако они обладают ограниченной термостойкостью. Самым ранним товарным полностью ароматическим полиэфиром был Эконал (полигидроксibenзойная кислота), который является кристаллическим и размягчается только при температуре выше 500°C, поэтому его можно перерабатывать металлургическими методами, такими как спекание и молотковая обработка. Он может использоваться в качестве несущего материала при температурах до 320°C.

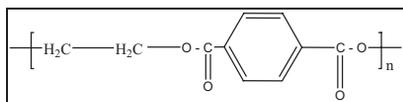


### Полиэстер

Полностью алифатические полиэфиры не имеют большого промышленного значения из-за низких температур плавления и плохой гидролитической стабильности. Низкомолекулярные алифатические полиэфиры используются в качестве пластификаторов и преполимерных реагентов при синтезе полиуретанов.

### 1.3.12 Поли (этилентерефталат)

Усиленные стеклом литьевые смолы ПЭТ стали основными инженерными термопластами. Впервые ПЭТ был синтезирован Джей Р. Уинфилдом в Англии в 1940-х годах. PET использовался в качестве волокна для одежды, пленки для упаковки / изоляции и в бутылках напитков.

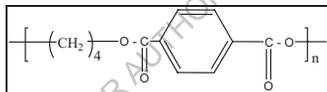


Поли(этилентерефталат)

Различные факторы удерживали ПЭТФ приемлемым; наиболее важным из них было то, что ПЭТФ не кристаллизовался полностью в обычных формах с водяным нагревом. Первые промышленные ПЭТ-смолы для литья под давлением были внедрены компанией Akzo Chemie в Европе и Teisin в Японии. Они использовали обычные нуклеирующие вещества, такие как тальк. Это увеличивало скорость кристаллизации, но не позволяло полностью кристаллизоваться в формах с водяным нагревом.

### 1.3.13 Поли (бутилентерефталат)

Это полимер линейной конденсации на основе терефталевой кислоты и 1, 4-бутановой диолы. Более абсолютное название РВТ - поли(тетраметилентерефталат), РТМТ.



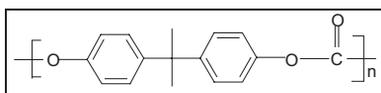
Поли(бутилентерефталат)

Имеются данные, свидетельствующие о некотором интересе к материалам, в виде патентов, выданных ICI в период с 1957 по 1962 год, которые касаются образования ПБТ как из DMT/ 1,4 бутановой диолы, так и из терефталевой кислоты / 1,4 бутановой диолы. РВТ находит применение в стрейч-тканях и коврах. Другими классами полиэфиров, имеющими коммерческое значение, являются поликарбонат, ненасыщенные полиэфиры и жидкокристаллический полиэфир.

### 1.3.14 Поликарбонат

Это особый класс полиэфиров, полученных из углекислоты и диола. Существует два основных класса поли(карбонатов): ароматический и алифатический. Алифатические поли(карбонат) не нашли никакого

примечательного коммерческого использования в качестве термопластов. Большинство алифатических поли(карбонатов) являются полукристаллическими материалами с низкой температурой плавления, как правило, менее 120 ° С. Ароматические поликарбонаты были впервые обнаружены А. Эйхорном в 1898 году. Он вступил в реакцию с пиридиновым раствором гидрохинона, резорцинола и катехола с фосгеном для получения поликарбоната. Четыре года спустя С. Бишофф и А. фон Хеденстром синтезировали и сообщили то же самое с помощью трансэтерификации, после чего предмет ароматического поликарбоната, по-видимому, был забыт. Спустя более 50 лет доктор Герман Шнель в лаборатории компании Вауер А.Г. и Брюнель в лаборатории корпорации General Electric в Шенектади Н.Я. самостоятельно синтезировали ароматический поликарбонат на основе бисфенола-А. Бисфенольные поликарбонаты нашли широкое применение во всем мире в качестве основных "инженерных пластмасс" благодаря своим свойствам, которые включают выдающуюся размерную стабильность, вязкость, несущие свойства в очень широком диапазоне температур [75-78], отличные электрические свойства, стойкость к горючести, прозрачность, высокую ударную вязкость и Tg 149°C и др.

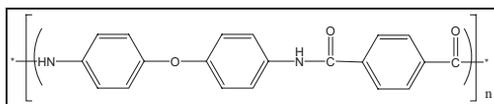


**бисфенол-А поликарбонат**

### 1.3.15 Полиамиды

Полиамиды - полимеры с многократными амидными группами (-CO-NH-) в качестве составной части основной полимерной цепи. Полиамиды обычно делятся на две группы.

а) алифатические полиамиды (нейлоны), б) ароматические полиамиды (арамиды).

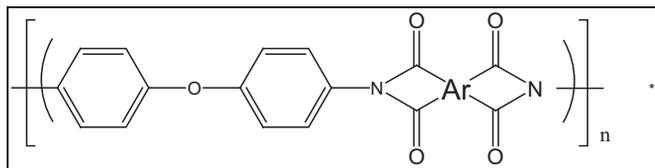


В 1974 году алифатические и ароматические полиамиды получили отдельную типовую номенклатуру от Федеральной торговой комиссии США. Алифатические полиамиды называются нейлонами, а ароматические полиамиды - арамидами [79-81].

Исторически сложилось так, что химия полиамидов была впервые изучена в 1862 году Харбордом, а первый алифатический полиамид был зарегистрирован в 1899 году Габриэлем и Массом, тогда как высокомолекулярные полиамиды были синтезированы в 1933 году Каротером. Ароматические полиамиды благодаря своим особым свойствам, таким как полярность и водородная связь, являются многофункциональными и находят широкое применение в качестве высокоэффективных полимеров. Арамиды огнестойкие, жаропрочные, обладают высокой прочностью на растяжение, высоким модулем Юнга, высококристаллическими, а некоторые из арамидов проявляют жидкокристаллическое (лиотропное) поведение и используются в мембранах, смолах, пленках, волокнах, пластмассах и т.д. [82-84].

### 1.3.16 Полиимиды

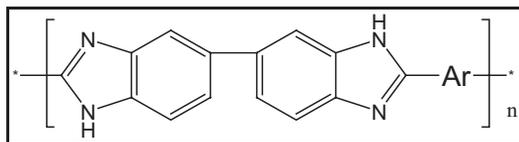
Ароматические полиимиды относятся к значительному классу высокоэффективных полимеров благодаря отличной механической прочности, электрическим свойствам, термоокислительной стабильности и высокой устойчивости к излучениям и растворителям. Они представляют собой конденсационные полимеры, объединяющие имидную группу CO-N-CO в своих повторяющихся единицах либо в виде открытой цепи, либо в виде колец и, как правило, образуются в результате реакции органических диаминов с органическими тетракарбоксильными кислотами или их диангидридами [85-87].



Богарт и Решоу в 1908 году получили первый полиимид, из 4-аминофталевого ангидрида относительно стабильное соединение, которое при нагревании не плавилось, а развивало воду при повышенной температуре с образованием полимолекулярного имида. Эдвард и Робинсон синтезировали первые алифатические полиимиды методом плавления расплава из алифатических диаминов и тетра-кислот или диацидов/диэфиров [88].

### 1.3.17 Поли(бензимидазолы) (ПБИ)

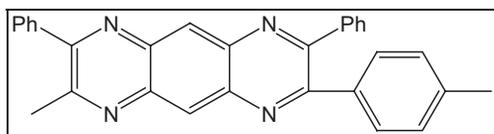
Полимеры (бензимидазоли) впервые были апеллированы в США в 1959 г., а затем опубликованы в научном отчете Vogel and Marvel в 1961 г. в ожидании, что эти полимеры будут обладать исключительной термо- и термоокислительной стабильностью [89]. Эти полимеры относятся к классу полимеров, обладающих превосходными свойствами, такими как термическая стабильность, радиоактивная стабильность, огнестойкость, механическая и диэлектрическая прочность, химическая инертность. Благодаря этим свойствам полибензимидазолы находят применение в оборонной промышленности и аэрокосмической отрасли.



### 1.3.18 Поли(хиноксалины) (PQ)

Полимеры (хиноксалины) - гетероциклические полимеры, образующиеся в результате реакции Фридландера бис(о-аминоароматикальдегид/кетон)

с бис кето-метиловым реагентом [90]. Они также могут быть синтезированы полимеризацией бис(о-диамина) и бис(о-кето альдегида) реагентов в м-крезоле [91]. Эти полимеры обладают отличными окислительными свойствами, термической стабильностью, устойчивостью к кислотам и основаниям, высоким Tg и высокой прочностью/модулем.



#### 1.4 Охват и цель

Ароматические поли(эфир-амид)ы, поли(эфир-амид)ы и т.д. - это классы высокоэффективных полимеров, проявляющих отличные тепловые, механические и электрические свойства в широком диапазоне температур [92]. Однако эти полиамиды пригодны для переработки только в экстремальных условиях, ограничивающих область их применения. Поэтому химические/структурные изменения этих высокоэффективных полиамидов для повышения растворимости и снижения температур перехода при сохранении тепловой стабильности представляют особый интерес. Многие исследования были направлены на повышение технологичности этих полиамидов за счет использования структурно-модифицированных мономеров [93].

Большинство этих исследований включало три основных структурных модификации для изменения свойств; i) введение гибких боковых цепей/сегментов или кардо-групп в/ вдоль полимерной основы, что снижает жесткость цепи; ii) использование 1,3-замещенных вместо 1,4-замещенных мономеров или использование асимметричных мономеров, которые снижают регулярность и молекулярный порядок; iii) введение крупногабаритного бокового заменителя, который способствует

разделению полиамидных цепей и мешает молекулярной упаковке и кристаллизации.

Среди различных методов структурной модификации, описанных выше, особый интерес представляет появление гибких боковых цепей вдоль полиамидной основы [94], так как своеобразная структура основной цепи такого полиамида не изменяется прикреплением гибких боковых цепей. Сообщается, что использование мономеров с прикрепленными гибкими боковыми цепями значительно снижает интенсивность молекулярных взаимодействий жесткоцепных ароматических полиамидов, создавая эффект эффективного разделения цепей. В целом, такая подвесная группа не только улучшает растворимость, но и способствует снижению температур плавления и стеклования за счет эффекта "внутренней пластификации" [95-97].

Целью настоящей исследовательской работы являлось использование вышеуказанных структурных модификаций для кумулятивного влияния на свойства образующихся полиамидов. Таким образом, наши синтетические исследования были направлены на разработку мономеров с особенностями, нарушающими структурную закономерность и цепную набивку, что позволило улучшить технологичность полиамидов.

Целью настоящего исследования было использование циклопентанона в качестве исходного материала для разработки и синтеза различных дифункциональных мономеров, таких как ароматические диамины, диациды. Важными соображениями при проектировании мономеров были: i) *мета-связь* вводит в основную цепь "перегибы", снижающие жесткость полиамидной основы и ингибирующие упаковку, тем самым уменьшая межцепочечные взаимодействия, приводящие к повышенной растворимости [98], ii) наличие кардоциклопентанового кольца наряду с полиамидной основой снижает интенсивность молекулярных взаимодействий жесткоцепочечных ароматических полиамидов, создавая

эффективный эффект разделения цепей и последовательно способствуя улучшению обрабатываемости, iii) присутствие подвесной метиловой группы на ароматическом кольце приводит к асимметрии в полиамидной основе, что приводит к конституционному изомеризму, который может придать интересные свойства производным полиамамдам [99].

Второй целью данной работы было исследование влияния инкорпорации циклопентанового кольца Cardo на свойства полиаамида, такие как растворимость и термическая стабильность.

Исходя из этих целей, для представленной работы были выбраны следующие конкретные проблемы.

1. Синтез бисфенола, содержащего циклопентилиденкардо-группу, начиная с циклопентанона и фенола или о-крезола.
2. Разработка и синтез дифункциональных мономеров, а именно, ароматических диаминов и диакислот, начиная с синтезированных сверху бисфенолов.
3. Синтез и характеристика поли(эфир-амид)ы, поли(эфир-амид)ы сверху мономеров, содержащих подвесные метильные группы или эфирные связи и кардо-группы с гибкими эфирными связями, и изучение влияния инкорпорации этих групп на структурно-свойственные связи между полиаамидами.

## Ссылки

1. а) Трелоар, Л.Г.Р.; введение в науку о полимерах, Уайкхем Паб, Лондон, 1970 год. б) Ульрих Х.; введение в индустриальные полимеры, Хенсер Паб, Мюнхен, 1982 год. с) Янг, Р.Джей; введение в полимеры, Чэпмэн энд Холл, Лондон, 1981 год. d) Стивен М.П.; "Химия полимеров", Оксфордский университет. Пресса. N.Y., 1999.
2. а) Гош П.; Полимерная наука и техника, 2-е издание, Тата Макгроу-Хилл, Нью-Дели; глава 1, 2002 год. б) Гош, П.; наука о волокнах и техника, Тата Макгроу-Хилл, Нью-Дели; глава 1, 2004 год.
3. Биллмайер Ф. В.; Учебник полимерной науки, 3-е издание, Вилли, Н. Ю., 1994.
4. Наяк П. Л., Ленка С., Учебник полимерной науки, 2-е издание, Издательство Каляни, Нью-Дели, Индия, 1994.
5. Дин, Джей А.; Е. Д., Химический справочник Ланджа; 13-е изд., Мак Гро Хилл, Н. Я., 1985.
6. Кэссиди, П.Е.; Термостабильные полимеры: Синтез и свойства; Нью-Йорк: Марсель Деккер Инк.; 1980.
7. Датель, О.Джей; Ванц, Г.; Флот, Д.; Лере-Порт, Д.П.; Моро, Д.И.; Парней, Д.П.; Д.Мэтр. Химия. 15, 4446, 2005.
8. Мён Суп, Дж.; Тхэ У, Л.; Цзинью, Х.; Бён, Х.С.; Ин-Сун, Дж. Полимер 47, 2670, 2006.
9. Йоханнес, К.Ф., "High Performance". Полим. William Andrew Publishers; Norwich NY, 2008.
10. Рубал, М.; Уилкинс, К.У.; Кэссиди, П.Е.; Лэнсфорд, К.; Ямада, И.; Полим. Технол. 19, 1033, 2008.
11. Чжан, Б.; Ли, В.; Ян, Д.; Фу, И.; Се, З.; Чжан, С., Д.; Физ. Хим. С, 113, 7898, 2009.
12. Голубь, А.П.; Майер, М.А.Р.; Макромоль. Химия. 215, 2135-2137, 2014.

13. Сеймур Р.Б., "Наука о полимерах до и после 1899 года", Дж.Макромоль, Sci Chem A. , 26, 1023, 1989.
14. Моравец, Эйч; Полимеры: Истоки и рост науки", Джон Вайли и Сын, Нью-Йорк, 1985.
15. Фрид Дж. Р., "Полимерная наука и технология", "Прентис-Холл", Индия, 2000 год.
16. Харрис Ф.У.; Введение в химию полимеров", Дж.Хим. Эду. , 58, 837, 1981.
17. Каротерс, У. Эйч, Хим. Rev. 8, 353, 1931.
18. Манделькерн, Л.; "Введение в Макромолекулы", Спрингер-Ферлаг, Нью-Йорк, 1983 год.
19. Р.Б. Сеймур, К.Е. Карреер; "Gaint Molecules", John Wiley & Son, New York, (1990).
20. Морген, Г.; Тэнд Дрю, Х. Д. К.; Джей Хим. Soc. 117, 1456 (1970).
21. Маккалум, А.Д., Джей Орг. Хим. 13, 154, 1948.
22. Фогель, Эйч, Марвел К. С., Джей Полим. Ученые, 50, 511, 1961.
23. Джонс, Дж. И.; Очински, Ф. У.; Ракли, Ф. А.; Хим. и Инд., 1686, 1962.
24. Бауэр, Джи. У., Фрост, Л. У., Джей Полим. Ученый. Полим. Хим. 1, 3135, 1963.
25. Эндри, А.Л., США. Пэт, 3179631, США. Пат., 3179633 (в Дю Понт), 1963.
26. Гаудемарис, Г. П. де; Силлион, Б. Джей; Джей Полим. Наука. Поли. Phys. , 2, 203, 1964.
27. Штилле, Джей Кей, Уильямсон, Джей Р., Джей Полим. Наука. Поли. Доктора философии, 2, 209, 1964.
28. Лонерини, Д.Л., США. Пэт. 318, 2073, 1965.
29. Вогель, Х.А., Джей Полим. Наука. Полим. Хим. 8, 2035, 1970.
30. Роджерс, И.Э., США. Пат., 335648, (в Дюпон) 1967.

31. Фэррисси, У. Дж.; Роуз, Дж. С.; Карлтон, П. С.; Полим. Препр.(J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 9, 1581, 1968.
32. Grundschober, F.; Sambeth, J. S.; US Pat., 3533996, 1970.
33. Серафини, Т.Т.; Делвинг, П.Р.; Лайтси, Г.Р.; Джей Аплл. Полим. Sci., 16, 905, 1972.
34. Лэндис, А. Л.; Билоу, Н.; Бошан, Р. Х.; Апойи, Т. Ж.; Дж. Полим. Препр. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 15, 533, 1974.
35. Вирт, Дж.Г.; Хит, П.Р.; Пат. США, 3838097, 1974.
36. Бетман, Джей Эйч, Герси, У., Нейдитч, Д. С., Плащ. Пласт. Химия. Пап. Метг. (Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.), 35, 77, 1970.
37. Экономика - Ж. Н.; Новак - В. Е.; Коттис - С.Л.; J. SAMPE - 6, 6, 1970.
38. Бэлл, В. Л., Стум, Б. Л., Гейгер, Эйч, Джей Полим. Наука. Полим. Хим. 14, 2275, 1976.
39. Клэр, А. К. Сент; Клэр, Т. Л. Сент; Адв. Мэтр. Процесс Eng. Сер., 26, 165, 1981.
40. Вулф, Дж. Ф.; Арнольд, П. Е.; Макромолекулы, 14, 909, 1981.
41. Вулф, Дж. Ф.; Лоо, Б. Х.; Арнольд, П. Е.; Макромолекулы, 14, 915, 1981.
42. Гергенротер, П.М.; Уэйклин, Н.Т.; Хейвенс, С.Джей; Джей Полим. Наука. Полим. Хим. 25, 1093, 1987.
43. Биллмайер Ф. У. Младший; "Учебник полимерной науки", главы 11 и 12, Вайли-Интерпрайсенс, Нью-Йорк, 1984 год.
44. Марк, Дж. Э.; Эйсерберг, А. М.; Грэсси, В. В.; Манделькern, Л.; Кёнинг, Дж. Л.; "Физические свойства полимеров" Ам. Хим. Соц., Уайли, Нью-Йорк, 1984.
45. Сперлинг Л.Х.; "Введение в науку о физических полимерах" Уайли, Нью-Йорк, 1986 год.
46. Уильямс Д. Дж.; "Полимерная наука и техника" Прентис-Холл, Энглвуд Клиффс, штат Нью-Джерси, 1971 год.

47. Кортелл, Т.Л.; "Прочность химических связей" Второе издание. Баттер Вортс, Лондон, 1958
48. Олкок, Д.; Аболины, В.; Уайт, Д. М.; Энциклопедия полимеров. Наука и Энгл. Второе издание. Том-13, Джон-Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1986 год.
49. Миллер Р. Д., Михл, Джей Хим. Rev., 89, 1359, 1989.
50. Вест, Р.Джей, Органомет. Химия, 300, 327, 1986.
51. Ядзима, С.; Хасегава, И.; Хаяси, Д.; Лимура, М.; Джей Мэтр. Наука, 13, 2569, 1978.
52. Фрейзер А.Х., "Полимеры, устойчивые к высоким температурам" Уайли - Интерсенс, Нью-Йорк, 1968.
53. Планкет, Р. Джей, Джей Хим. Эд., 39, 288, 1962.
54. Гангал С. В.; "Тetraфлуорэтиленовые полимеры" в энциклопедии "Полим". Ученые и англичане. Марк - Интерсенс, Нью-Йорк, 1989.
55. Ковачич, П.; Джонс, М. Б.; Хим. Rev., 87, 357, 1987.
56. Милошевич, С. А.; Сайчек, К.; Хинчей, Л.; Англия, В. Б.; Ковач, П.; Ж. Ам. Хим. Сок. 105, 1088, 1983.
57. Бартманн, М.; Ковальчик; Макромоль. Хим. 189, 2285, 1988.
58. Нау, А.С.; Adv. Полим. Ученые 4, 496, 1967.
59. Мобли, Д.П., Джей Полим. Ученый. Полим. Хим. 22, 3203, 1984.
60. Фогтландер В.; Кунстстоффе, 70, 645, 1980.
61. Элиас, Х.Г.; в Ульманской энциклопедии технической химии, четвертое издание, том 15, 421, Verlag Chemie, Вайнхайм, 1978.
62. Крихельдроф, Х.Р.; Делиус, У.; Тоннс, К.У.; Полим. Препр., 26, 174, 1988.
63. Винникова Н., Танный Г. Б., Транспортировка воды и солей в сульфонизированных полисульфоновых мембранах, Синтетические мембраны, Том I, ACS, Симп. Сер. 153, 352, 1981.
64. Макаллум, А.Д., Орг. Хим. 13, 154, 1948.

65. Раджан, К.Р.; Надкарни, В.М.; Понратанам, С.; Дж. Полим. Наука. Полим. Хим. 26, 2581, 1988.
66. Лопес, Л.К.; Уилкс, Г.Л.; Дж. Макромол, научный преподобный Макромол. Химия. С. 29, 83, 1989.
67. Ли, Си Джей, Вендерлих, Би, Джей Эппл. Полим. Наука. Яблоко. Полим. Симп. 26-291, 1975.
68. Сурендран, Г.; Газицки, М. М.; Джеймс, У. Дж.; Ясуда, Х.; Дж. Полим. Наука. Полим. Хим. 25 1481, 1987.
69. Дурвасула В. Р.; Стубер Ф. А.; Бхаттачарджи Д.; Дж. Полим. Ученый Полим. Хим. 27, 661, 1989.
70. Боннер, И.Х., США. Пэт, 3065205, 1962.
71. Гудман, И.; Интир, И. И.; Русэлл, В.; Брит. Пэт, 971227, 1964.
72. Конно, К.; Вето, М.; Джей Макромол. Наука, А-34, 929, 1997.
73. Attwood, T.E.; Dawson, P.C.; Feeman, J.L.; Hoy, R.L.; Rose, J.B.; Staniland, A.; Polymer, 22 1096, 1981.
74. Гудман, И.; "Полиэстер", в "Энциклопедии полимерной науки и техники" Марк, Х. Ф.; Бикалес, Н. М.; Овербергер, К. Г.; Менджес, Г.; Эдс., т. 12, 1, Уайли - Интерсенс, Нью-Йорк, 1988.
75. Одан Г.; "Принцип полимеризации" 2-е изд. Уайли Интерсенс, Нью-Йорк, 1981.
76. Пакулл Р., Григо У., Фрайтаг Д., "Поликарбонаты" RAPRA Rev., 42, 1991.
77. Lazear, N.R.; "Поликарбонатно-высокоэффективная смола", Adv .Mat. Труды 147, 43, 1995.
78. Лопес, Л.К., Уилкс, Дж.Л., Джей Макромол. Sci. Rev. Macromol. Химия. Физ.29, 83, 1989.
79. Дурвасула В. Р.; Стубер Ф. А.; Бхаттачарджи Д.; Дж. Полим. Ученый Полим. Химия. 27, 66, 1989.
80. Боннер, В.Х.; US.Pat.3065205, 1962.

81. Гудман, И.; Мейнтайр, И. И.; Рассел, В. Британский Пат.921227, 1964.
82. Конно, К.; Вето, М.; Джей. Макромоль. Наука 971, 227, 1997.
83. Эттвуд, Т.Э.; Доусон, П.К.; Фриманн, Д.Л. Хой, Р.Л. Роуз, Д.Б.; Стэниленд, А. Полимер. 22, 1096, 1981.
84. Пакулл Р., Григо У., Фретаг Д., "Поликаarbonate", RAPRA Rev. Rep., 42, 1991.
85. Лейзер Н. Р., "Поликаarbonate высокоэффективной смолы", адв. мат. Труды 147, 43, 1995.
86. Богерт, М.Т., Реншоу, Р.Р., Джей Эм. Химия. Soc.30, 1140, 1908.
87. Эдвардс, У. М., Робинсон, И. М., США. Пат.2710853, 1955.
88. Эдвардс, У. М., Робинсон, И. М., US. Пат. 2900369, 1959.
89. Левин Х.Х.; Энциклопедия полимеров и технологий. 11, 188, 1981.
90. Штилле, Джей Кей; Макромолекулы.14, 480, 1981.
91. Гергенротер, П.М.; Дженсен, Б.Дж. Хейвенс, С.Дж. Полимер. 29, 358, 1988.
92. а) Финк, Дж.К.; высокоэффективные полимеры, Нью-Йорк: William Andrew Inc.; 2008.  
б) Марчильдон, К.; Макромоль. Реакция. Энг. 5, 22. 2011.
93. а) Лиану, Д.Джей; Ван, К.Л.; Хуанг, Ю.К.; Ли, К.Р.; Лай, Д.Ю.; Ха, К.С.; Прог. Полим. Sci. 37, 907, 2012.  
б) Гарсия, Х.М.; Гарсия, Ф.К.; Серна, Ф.; де ла Пена, Х.Л.; Прог. Полим. Наука. 35 623, 2010 год.  
в) Иван, М.А., Сек, Д., Прог. Полим. Sci. 33, 289 2008.
94. а) Ким, Д.Х.; Чжун, Д.К.; Полим. Бык. 50, 311, 2003.  
б) Юнг, Дж.С.; Ли, К.Х.; Сон, Б.С.; Ли, С.У.; Ри, М.; Макромоль. Симпозиум. 164, 227, 2001.  
в) Хо, К.; Чхве, Х.; Ли, К.Х.; Чжун, Джей Си; Джей Полим. Научная часть А: Полим. Хим. 39, 3818, 2001.

95. а) Более, А.С.; Сане, П.С.; Патил, А.С.; Вадгаонкар, П.П.; Полим. Деград. Удар. 95, 1727, 2010.  
б) More, A.S.; Pasale, S.K.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Интр. 46, 557, 2010.  
с) More, A.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Деград. Удар. 95, 837, 2010.  
д) Более, А.С.; Найк, П.В.; Кумбхар, К.П.; Вадгаонкар, П.П.; Полим. Инстр. 59, 1408, 2010.
96. Сатав, Джей Р.; Харрис, Ф.У.; Полимер, 36, 4911, 1995.
97. Ван, Х.; Шен, З.; Чен, С.З.Д.; Харрис, Ф.В.; Полим. Препр., 40 (1), 88, 1999.
98. Висит, Х.Х.; Ароматические высокопрочные волокна, Нью-Йорк: Джон Уайли и сыновья; стр. 191, 1989 год.
99. а) Серна, Ф.; Гарсия, Ф.; де ла Пена, Х.Л.; Кальдерон, В.; Грасия, Х.М.; Х.Полим. Рез, 14, 341, 2007.  
б) Гарсия, Х.М.; Гарсия, Ф.К.; Серна, Ф.; Х.Полим. Научная часть А: Полим. Химия. 41, 1202, 2003.

## Глава-2: Полиамиды

---

Полиамиды - полимеры с многократными амидными (-CO-NH) группами в качестве составной части основной полимерной цепочки и являются крупнейшей и наиболее значимой группой линейно-ациклических азотных полимеров. Полиамиды являются жизненно важным классом синтетических полимеров, широко используемых в промышленности в качестве шнура в шинах автомобилей, в качестве мембранных материалов, в самолетах, покрытиях, в печатных платах, пенопластах, клеях, упаковочных материалах и биомедицинских вспомогательных средствах. Такие важнейшие области применения полиамидов возможны благодаря разработке свойств полимеров, адаптированных для использования различных функций. Поскольку полиамиды часто готовятся путем конденсационной полимеризации между диоксидами или их производными и диаминами, соответствующее сочетание этих компонентов регулирует уникальные и востребованные свойства конечных продуктов [1].

Полиамиды занимают заметное место среди синтетических высокоэффективных полимеров. Первый синтетический полиамид, полибензамид, был получен Харбордом в 1862 году [2]. Первым коммерчески изготовленным ароматическим полиамидом стал поли(*m*-фенилен изофталамид) (Nomex, Du Pont, 1967) [2, 4]. Спустя несколько лет разработка препарата поли(*p*-фенилентерефталамид) привела к коммерциализации пара-продукта кевлар (DuPont) в начале 70-х годов [3,4].

Абсолютно ароматические полиамиды считаются высокоэффективными органическими материалами благодаря их превосходной механической и термической стойкости. Его свойства обусловлены ароматической структурой и амидными связями, в результате чего образуются жесткие стержнеобразные макромолекулярные цепи, взаимодействующие друг с другом *посредством* прочных и высоконаправленных водородных связей.

Они находят все более широкое применение в качестве ценной замены металлов или керамики в применяемых в настоящее время изделиях или даже в качестве новых материалов в инновационных технологических приложениях [5]. Однако высокие температуры стеклования товарных ароматических полиамидов, лежащие выше температуры их разложения, а также их низкая растворимость в обычных органических растворителях приводят к трудностям переработки и ограничивают возможности их применения [6]. Поэтому последние фундаментальные и прикладные исследования были направлены на улучшение их технологичности и растворимости с целью расширения сферы технологического применения этих материалов.

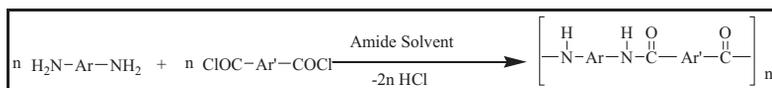
## 2.1 Синтетические методы приготовления ароматических полиамидов

### 2.1.1 Низкотемпературная поликонденсация диамина и хлорида диакислоты

Этот процесс был разработан компанией DuPont и используется для синтеза высокомолекулярных полиамидов. Ступенчатая поликонденсация диамина и хлорида диакислоты может осуществляться в растворе или на границе раздела двух растворителей при комнатной температуре.

#### 2.1.1.1 Поликонденсация раствора диамина и хлорида диакислоты

Поликонденсация раствора включает в себя реакцию диамина и хлорида диакислоты в амидном растворителе, таком как DMAc, NMP, НМРА или тетраметилмочевина.



**Схема 2.1** Поликонденсация раствора диамина и хлорида диакислоты.

Амидный растворитель также действует как акцептор хлористоводородной кислоты, образующейся в реакции. Другие полярные апротические растворители, такие как DMSO и DMF, не могут

использоваться, так как они существенно реагируют с хлоридами кислот. Растворитель должен обеспечивать максимальную растворимость/растворимость полимера, образующегося на ранней стадии поликонденсации, а солевые свойства амидных растворителей обычно можно повысить путем добавления таких солей, как LiCl или CaCl<sub>2</sub> [7].

### 2.1.1.2 Межфазная поликонденсация диамина и хлорида диакислоты

Реакция поликонденсации со ступенчатым ростом может также осуществляться в двухфазной системе при комнатной температуре *посредством* межфазной полимеризации. В этой методике два быстрореагирующих реагента растворяются в паре несмешивающихся жидкостей, одним из которых предпочтительнее всего является вода [8]. Водная фаза обычно содержит диамин и, как правило, неорганическое основание, другая фаза содержит хлорид кислоты в органическом растворителе, например, толуол, дихлорметан или гексан.

Двухфазная система динамически перемешивается для получения высокомолекулярных полимеров.

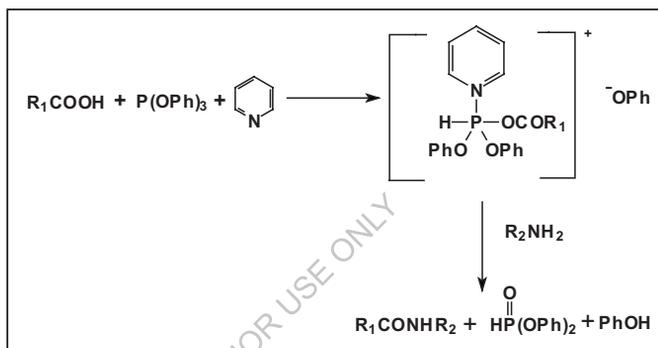


**Схема 2.2** Межфазная поликонденсация диамина и хлорида диакислоты.

Разница между традиционной ступенчатой полимеризацией и межфазной полимеризацией заключается в том, что при межфазной полимеризации диспергирующий на интерфейс мономер реагирует только с концом полимерной цепи, в результате чего получается высокомолекулярный полимер. Поскольку необходимая температура низкая, боковые реакции уменьшаются, а также могут быть синтезированы полимеры, неустойчивые при высоких температурах.

## 2.1.2 Высокотемпературная поликонденсация в растворе дикарбоновой кислоты и диамина

Данная методика была разработана Ямадзаки и др. [9], которая включает прямую поликонденсацию дикарбоксильных кислот и диаминов для получения полиамидов. Эта реакция включает образование в НМЗ и пиридине комплекса кислоты с трифенилфосфитом, который дополнительно вступает в реакцию с диамином для получения продукта.



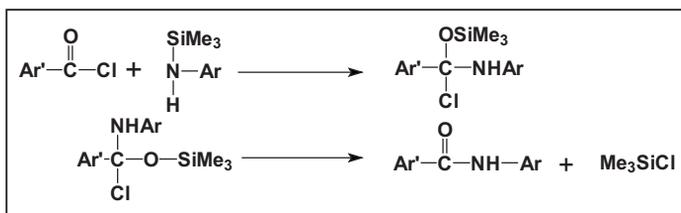
**Схема 2.3** Реакция конденсации кислоты и амина с образованием амида в присутствии трифенилфосфита.

$LiCl$  или  $CaCl_2$  использовался вместе с  $NMP$  для увеличения молекулярной массы полимеров. Роль  $LiCl$  или  $CaCl_2$  достаточно сложна. Они могут образовывать комплексы с пиридином, которые более растворимы, чем соли, а  $NMP$  с большим содержанием соли металла может более эффективно растворять образующийся в реакционной среде полиамид, что приводит к образованию высокомолекулярных продуктов. На молекулярную массу конечного полимера могут существенно влиять многие ключевые факторы, такие как (i) концентрация мономеров, (ii) растворитель и количество пиридина относительно соли металла, (iii) температура и время реакции, (iv) концентрация  $LiCl$  или  $CaCl_2$  и (v) отношение трифенилфосфита к мономеру. Метод высокотемпературной

поликонденсации раствора был недавно реформирован путем введения микроволновой поликонденсации. Традиционная система нагрева, т.е. масляная ванна с контролем температуры, заменена системой микроволнового излучения, что сокращает время реакции с 4 ч до примерно 2 мин [10]. Полученные в результате обоих процессов полимеры имеют сравнимую собственную вязкость. Последние старания направлены на более экологичное продвижение поликонденсации по низкотемпературному или высокотемпературному способу растворения, содержащему замещение традиционных растворителей (DMAc, NMP и пиридин) ионными жидкостями [11]. Ионные жидкости обладают низким давлением пара, высокой термической стабильностью, высокой диэлектрической проницаемостью и высокой полярностью, что делает их пригодными для растворения ароматических полиамидов.

### **2.1.3 Поликонденсация активированного диамина и диоксида**

Химия поликонденсации шагового роста была усовершенствована за последние два десятилетия за счет использования активированных мономеров. Активация мономеров может быть достигнута как за счет активации карбоновых кислот, главным образом, фосфорорганическими реагентами, такими как фенилдихлорофосфит (PDCl<sub>2</sub>) [12, 13], так и за счет активации диаминов их силилированием [14]. Несмотря на то, что большая часть усилий по производству высокомолекулярных полиамидов была направлена на активацию диаминовых компонентов, имеются сообщения об активации диаминового компонента путем реакции с триметилсилилхлоридом. Фактически высокомолекулярные полиамиды получены путем низкотемпературной поликонденсации N-силированного ароматического диамина с ароматической диакислотой хлорида [15-17]. Для ацильного замещения кислотного хлорида N-силилированным амином был рекомендован следующий двухступенчатый механизм сложения-излишения нуклеофила



**Схема 2.4** Реакция конденсации N-силилированного амина и хлорида кислоты

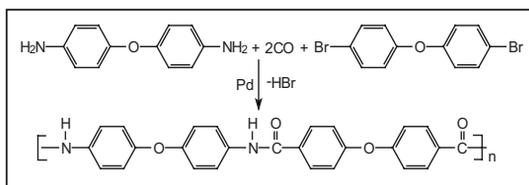
Лозано и др. [18] сообщили об образовании силилированных диаминов *in situ* путем добавления триметилхлоросилана к раствору диамина, который при добавлении хлорида диакислоты дает полиамиды. Этот метод особенно полезен для получения полиамидов из ароматических диаминов, обладающих низкой реакционной способностью.

#### 2.1.4 Поликонденсация диизоцианатов и дикарбоновых кислот

Другой благоприятный путь для получения ароматических полиамидов был установлен Simionescu et al. и Onder et al. [19] из комбинации ароматических диизоцианатов и дикарбоновых кислот. Этот путь приводит к прямому образованию полиамидов с элиминированием CO<sub>2</sub> без использования каких-либо конденсаторов [20]. Сообщается о промышленном масштабе производства ароматических полиамидов из 1, 3-фенилендиизоцианата и изофталевой кислоты в присутствии катализатора [21]. Полиамиды также синтезированы реакцией ароматических диизоцианатов с ароматическими углеводородами в присутствии катализатора Фридель-Крафт [22].

#### 2.1.5 Переходная металлокатализируемая поликонденсация ароматических диаминов, дихалидов и монооксида углерода

Полиамиды также могут быть приготовлены путем карбонильного соединения диаминов и дихалидов, катализируемых палладием [23].



**Схема 2.5** Карбонилентное соединение ароматических диаминов и дихалидов с катализируемым переходным металлом

## 2.2 Отношение структура-свойство в ароматических полиамидах

Ароматические полиамиды обладают важнейшими свойствами, такими как: высокая прочность, высокие термоокислительные свойства, низкая растворимость в общем органическом растворителе, высокая температура плавления; очень хорошая огнестойкость, хорошая химическая и электрическая стойкость, а также высокая влагосодержащая способность восстанавливать свои свойства. Эти полимеры проблематичны для переработки в желаемую форму из-за их низкой растворимости в общем органическом растворителе. В связи с высокой температурой стеклования ( $T_g$ ) и высокой температурой расплава ( $T_m$ ), существует ограничение на их технологичность. Полимеры с жесткими цепями являются более трудноизвлекаемыми [24, 25]. Ниже перечислены многочисленные попытки уменьшить  $T_g$  и повысить растворимость полиамидов без влияния на их термомеханические свойства.

### 2.2.1 Растворимость и термическая стабильность

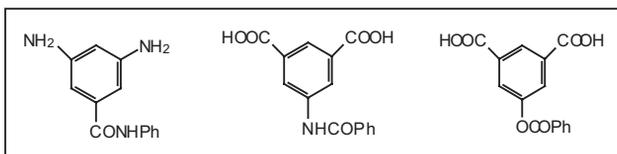
Было предпринято несколько попыток и ряд стратегий повышения растворимости полиамидов, таких как (1) вставка гибких связей в позвоночник (2) вставка громоздкой подвесной группы в диаминовый или диацидный мономер и (3) использование некопланарных структур и (4) использование гетероциклических мономеров [26].

### 2.2.2 галогенные заместители

Растворимость полиамидов повышается при увеличении количества галогенных заместителей. Влияние различных заместителей галогенов на свойства полимеров хорошо известно [27]. Интеграция галогензаместителей вдоль полимерной основы приводит к образованию огнестойких полимеров. Термостабильность галоген-замещенных полиамидов падает в порядке  $H > F > Cl > Br$ . Этот порядок связан с энергией диссоциации связей. Увеличение содержания галогена обычно приводит к снижению температуры разложения. Фторированные полиамиды показали отличные пленкообразующие свойства, механические свойства, повышенную растворимость, улучшенную текучесть расплава, пламестойкость и химическую стойкость. Низкая реакционная способность тетрафтортерефталоилхлорида и тетрафторизофталоилхлорида объясняется стерической помехой в работе близлежащих атомов фтора [28]. Реакцию этих галогенизированных хлоридов кислоты можно проводить с N-силированными диаминами, так как они гораздо более реактивны, чем аналогичные незамещенные диаминалы [15, 16].

### 2.2.3 Прочие замены

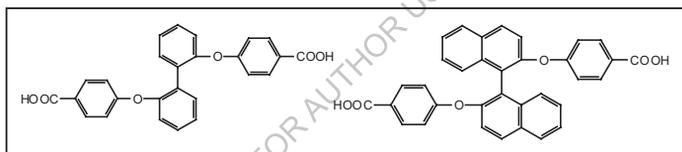
Чаудхари и др. [29] при изучении термостабильности ароматических полиамидов внедрили в полимер несколько полярных групп, например -COOH, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -OH. Они сообщили, что термостабильность уменьшается в следующем порядке -NO<sub>2</sub> > -COOH и -OH > -SO<sub>3</sub>H. Сообщалось также об использовании изофталевой кислоты, содержащей -НГКОФ, и -ОКОФ групп, а также об использовании м-фенилендиаминовой группы, содержащей -КОНХФ, [30-32] для придания растворимости в высокополярных растворителях, причем некоторые из них растворимы или набухают в м-крезоле.



Замещенные мономеры для синтеза полиамидов

#### 2.2.4 Подвеска алкил/ариловая группа, содержащая полиамиды.

Группы подвесок были вставлены в главную цепь [33-38], как эффективное средство повышения растворимости с сохранением хорошей термической устойчивости [39-44]. Синтезированные с помощью 5-бензамидоизофталевой кислоты методом прямого полиамидирования цимециоглу и вайс [45] полиизофтамиды приводят к образованию растворимых полимеров без ущерба для тепловых свойств. Сообщалось также о полиамидах, основанных на замещенных громоздких мономерах, содержащих 3, 3'-замещенные бинафтиловую и дифениловую группы [46].



Мономеры, содержащие бензольные кольца для синтеза полиамидов

Дифенил-2,2'-диил и 1,1'-бинафтил-2,2'-диил, имеющие арамиды, могут быть получены реактивными дикислотными хлоридами 2,2'-бис(р-карбоксиифеноксид)бифенил и 2,2'-бис(р-карбоксиифеноксид)-1,1'-бинафтилом с ароматическими диаминами путем низкотемпературной полимеризации раствора [47]. Они имели выдающуюся растворимость и высокую  $T_g$ . Фенилированные гетероциклические диамины, такие как 2, 5-бис(4-аминофенил)-3, 4-дифенилтиофен и диацидные хлориды, были использованы для получения полиамидов с более высокой растворимостью и сохранением термической стабильности [48-74].

### 2.2.5 Полиамиды, содержащие гибкие связи.

Вставка гибких и полярных связей в полимерную основу является одним из подходов к повышению растворимости без значительной потери термической стабильности. Приготовлены ароматические полиамиды, содержащие сульфонную, сульфидную и кетонную группы. Сообщается о прямой поликонденсации дибензойной кислоты бис (p-фенилтио), дибензойной кислоты 4, 4'-сульфонил-бис(p-фенилтио) и дибензойной кислоты 4,4'-[карбонил-бис (p-фенилтио) с несколькими ароматическими диаминами [59]. В настоящее время одним из наиболее распространенных подходов к повышению растворимости с сохранением тепловых свойств является введение гибких связей в полимерную основу наряду с встраиванием громоздких подвесных или кардо-групп вдоль основной цепи.

#### • Подходы к повышению технологичности полиамидов.

- i. Введение алифатической группы кардо или подвесной алифатической группы вдоль полимерных костей.
- ii. Вставка гибких связей, таких как эфир, сульфонный эфир, сульфон, силоксан, карбонил, алифатические связи в полимерных костях спины.
- iii. N-алкилирование или N-арилирование амидных групп для уменьшения межцепочечной водородной связи.
- iv. Случайная сополимеризация с небольшим количеством орто- и мета-замещенных ароматических колец для нарушения конформации цепи.
- v. Использование громоздких асимметричных гетероциклических мономеров.

### 2.3 Обследование литературы

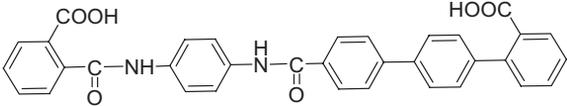
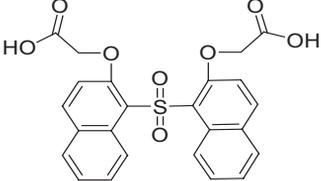
Наличие в полимерной кости спинной кости эфирных фрагментов повышает растворимость, технологичность и гидролитическую

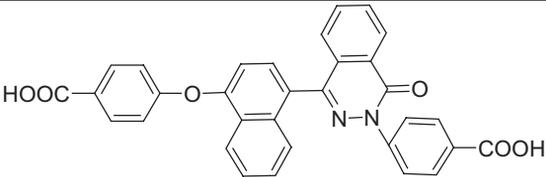
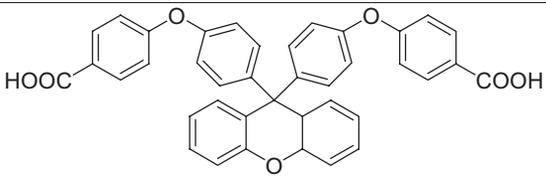
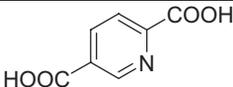
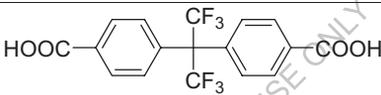
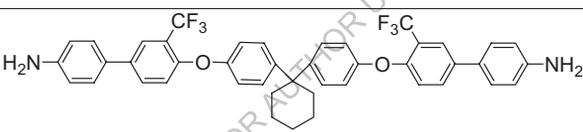
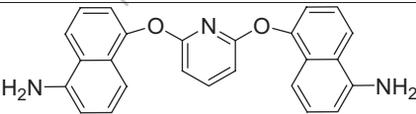
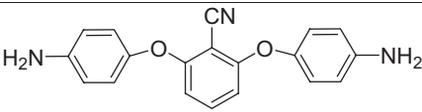
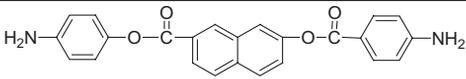
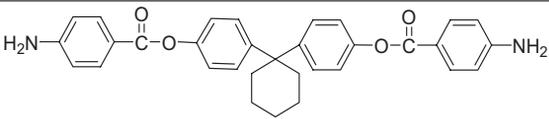
стабильность [75]. Дульбнора и др. [76] подготовили полиамид, содержащий параоксифениловые группы в основной цепи и обнаружили, что растворимость полимеров улучшается с увеличением числа "окси" групп в полимерной цепи. Сообщается о наличии в полиамидной цепи полиамид-содержащих сульфонных, карбонильных групп. Эти полимеры показали хорошие механические и тепловые свойства, лучшую растворимость и низкую  $T_g$  [77-79]. Аналогичным образом, введение сульфоновых эфирных связей в полимерную основу обеспечивает лучшую растворимость, хорошую термическую стабильность, превосходную эластичность цепи и отличные механические и тепловые свойства. Вставка алифатических узлов в полимерную опорную кость улучшает растворимость полимера. Шринивасан и др. [80] и Махаджан и др. [81] синтезировали полиамиды с гибкими алифатическими единицами в полимерной кости. Ленк и др. [82] синтезировали полиамиды, содержащие эфир, а также алифатическую связь в полимерной кости. Эти полимеры были аморфными и показали лучшую растворимость. Существование подвесных групп в полиамидной цепи улучшает растворимость в органических растворителях по сравнению с аналогичными незамещенными полиамидами. Престон и др. [83, 84] синтезировали ароматические полиамиды, содержащие связи подвесных карбоновых кислот посредством растворения и межфазной полимеризации. Имай и др. [85, 86] синтезировали полиамиды с использованием громоздкой подвесной фениловой группы в диаминовых и/или дикарбоновых мономерах кислот. Эти полиамиды охотно растворялись в органическом растворителе. Известно, что  $T_g$  усиливается за счет введения жесткого стержня, подобного структуре вдоль полимерной основы. С другой стороны, перекрученная структура, такая как мета-связь, уменьшает значения  $T_g$ . Guey Sheng Liou [87] синтезировали растворимые полиамиды с высоким содержанием  $T_g$ , вставляя громоздкую и жесткую структуру в полимерную

основу и группу гибких эфиров в главную цепь. Фторсодержащие полиамиды показали хорошую растворимость в органических растворителях по сравнению с полиамидами, содержащими другие галогены. Полимеры, содержащие ди- и три фторалкильные группы, показали хорошую растворимость и тепловые свойства [88, 89]. Некоторые гетероциклические группы, такие как 5-(2 бензимидазойл) [90], бензотиазол [91, 92] бензоксазол и др. [93] также были введены в полимерную основу для улучшения свойств образующихся полиамидов. Эти полиамиды обладают лучшей растворимостью в полярном растворителе и проявляют повышенную гидрофильность, низкую ТГ и хорошую термическую стабильность.

Репрезентативные примеры такого рода диаминов и диакислот, имеющих гибкие эфирные или эфирные связи с громоздкими группами для синтеза полиамидов, приведены в **табл. 2.1**.

**Таблица 2.1** Перечень отобранных диоксидов и диаминов, содержащих гибкие цепи, представленные для синтеза полиамидов.

Нет.	Диациды или диамины	Ссылка на
1.		229
2.		230

3.		231
4.		232
5.		233
6.		234
7.		235
8.		236
9.		237
10.		238
11.		239

Основываясь на вышеприведенных структурно-свойственных отношениях и литературном обзоре по полиамиду, мы успешно попытались вставить *cardo group* с гибкими эфирными или эфирными и алифатическими связями в диацидный и диаминовый мономер и получили новые полиамиды, обладающие улучшенными свойствами.

## 2.4 Применение полиамидов

Ароматические полиамиды (арамиды) - инженерные полимеры с высокой термостойкостью, обладающие хорошей химической стойкостью, термической стабильностью и механическими свойствами [98]. Ароматические полиамиды не подвержены воздействию щелочей и обладают лучшей гидролитической стабильностью по сравнению с нейлонами и полиэфирами. Арамиды обладают хорошими пермсекторальными свойствами и используются в качестве разделительных мембран с полыми волокнами для очистки морской и солоноватой воды или для испарения нескольких видов солей из воды [94]. Многие полиамиды, имеющие подвесные алкильные группы, были подготовлены для повышения селективности и проницаемости образующихся мембран [95-96]. Полиамиды хорошо известны для мембран обратного осмоса, но в меньшей степени для разделения газов [97]. Ароматические полиамиды легко превращаются в полые волокна для высокоэффективных компонентов газоразделения.

В качестве жидкокристаллических выравнивающих слоев использовались полиамиды, содержащие подвесные алкильные группы [98-100]. Полиамиды также нашли применение в качестве светоэмитирующих полимеров [101]. Hsiao et al. [101] изучили полиамидные пленки на основе 4, 4'-дикарбокси-4"-N-карбазоилтрифенил амина и различных ароматических диаминов. Эти пленки проявляли многоцветное электрохромное поведение от исходного бледно-желтого до зеленого, а

затем до синего цвета, когда применялись многочисленные различные потенциалы.

Волокна "Nomex" используются в качестве шнура в автомобильных кузовах, а также в качестве ремней в шинах с смещенным поясом и радиальным поясом. Они также используются в качестве парашютов, тросов, кузовных бронезилетов в жестких усиленных пластмассах. Ароматические полиамиды обладают высокой диэлектрической прочностью и большим объемным удельным сопротивлением. При повышенных температурах они сохраняют эти свойства и обладают высоким потенциалом для использования в качестве высокотемпературных диэлектриков, особенно в двигателях и трансформаторах [102]. Волокна ароматических полиамидов обладают огнестойкостью, поэтому их используют в качестве промышленной защитной одежды, защитных экранов и одежды сварщика.

## Глава-2А

**Синтез и характеристика поли(эфир-амида)s на основе метилзамещенного диаминового мономера методом фосфорилирования Ямадзаки.**

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Ароматические полиамиды являются великолепными высокоэффективными полимерами благодаря отличной механической прочности и высокой термической стабильности [103-107]. Однако их высокая температура размягчения или плавления и низкая растворимость в органических растворителях, обусловленная высокой кристалличностью и высокой жесткостью полимерной основы, ограничивают их технологичность и возможности применения [108,109]. Обозначены многочисленные подходы к повышению растворимости и технологичности ароматических полиамидов с сохранением их высокой термической стабильности. К таким подходам относятся интеграция некопланарных групп в основную цепь [110-113], молекулярная асимметрия [114-125], использование *мета-ориентированных* мономеров [126,127], гибких связей [128-133], а также громоздких подвесных [134-157] или кардогрупп [158-163]. Эти изменения работают за счет разрушения симметрии и регулярности цепей, а также прекращения водородных связей, что обычно приводит к лучшей растворимости и технологичности.

Целью настоящей работы являлось синтезирование серии поли(эфир-амид)s, содержащих кольцо и подвесную метиловую группу кардо-циклопентана, а также исследование влияния введения кольца и подвесной метиловой группы кардо-циклопентана на такие свойства полимера, как растворимость и термическое поведение. Так, путем поликонденсации раствора 1, 1-бис [4- (4-аминофенокси)- 3-метилфенил] циклопентана с коммерчески доступными диоксидами получена серия поли(эфир-амид)s, а именно: 4,4'-Оксибис(бензойная кислота); 4,4'-Гексафтор-изопропилиден-бис(бензойная кислота); 4,4'-Сульфонилдibenзойная кислота и дифенил 4,4'-дикарбоксилловая кислота. Для синтезированных полиамидов были характерны измерения вязкости, испытания на растворимость, ИК-Фурье спектроскопия, рентгеновская дифракция, термогравиметрический анализ

(ТГА) и исследования в области дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Здесь мы синтезировали новую серию метильнозамещенных поли(эфир-амидов)s из нового метильнозамещенного диамина с коммерчески доступными диоксидами.

## **2А. 1 Экспериментальный**

### **2А. 1.1 Материалы**

Все растворители/химикаты были очищены перед использованием в соответствии со стандартными процедурами.

N, N'- Диметилацетамин рефлюксовал над оксидом бария в течение 4 часов, жидкость декантировалась в отдельной круглодонной колбе и дистиллировалась при пониженном давлении над гидридом кальция и хранилась над молекулярными ситами Linde типа 4Å.

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> высушивался под вакуумом при 150°C в течение 6 часов.

О-крезол, циклопентанон, приобретенный у компании "Спектрохем" и используемый в качестве полученного.

10% Pd/C, 3-меркаптопропановая кислота, трифенилфосфат, 4, 4'-Оксибис (бензойная кислота), 4, 4'-Гексафторизопропилиден бис (бензойная кислота), 4,4'-Сульфонилдибензойная кислота и дифенил 4, 4'-Дикарбоксиловая кислота были закуплены у Sigma Aldrich (США) и использованы в качестве полученных.

4-хлорнитробензол приобретен у компании "Спектрохем" (Индия) и используется в качестве полученного.

Пиридин был рефлюксован твердыми гранулами гидроксида калия, фракционно дистиллированными и хранившимися на молекулярных ситах Linde типа 4Å.

Пирролидон N-Метил-2 (NMP) высушивался азеотропным удалением воды с бензолом в течение 6 часов, дистиллировался под пониженным давлением и хранился на молекулярных ситах Linde типа 4Å.

## **2А. 1.2 Синтез мономеров метилзамещенного диэфир-диамина**

### **2А. 1.2.1 Синтез 1, 1-бис(4-гидрокси 3-метилфенил) циклопентана (ВНМРС)**

В круглодонную колбу объемом 250 мл с тремя горловинами, оснащенную газовой трубкой HCl, конденсатором рефлюкса и магнитной мешалкой, было помещено 64,80 г (0,60 моль) о-крезола и 8,4 г (0,1 моль) циклопентанона, а также 0,2 мл 3-меркаптопропаноидальной кислоты. На эту реакционную смесь при комнатной температуре пузырился сухой газ HCl. Через 2 часа реакционная смесь становится твердой. Твердую реакционную смесь растворяли в этилацетате (600 мл) и нейтрализовали промывкой раствором NaHCO<sub>3</sub> 3 X 200 мл с последующей промывкой дистиллированной водой 2 X 200 мл. Органический слой высушивали над сульфатом магния, декантировали и дистиллировали для получения вязкой жидкости. Затем при добавлении в вязкую жидкость эфира домашнего животного, твердый продукт отделяется. Твердый продукт промывали водой и высушивали под действием вакцины. В конце концов, бисфенол репатенсбилизировался через смесь метанола и воды.

Доходность: 15,10 г (65%) М.П.: 140°C

### **2А. 1.2.2 Синтез 1, 1-бис[4-(4-нитрофенокси)-3-метилфенил] циклопентана (БМНФК)**

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную защитной трубкой из хлористого кальция, термокарманом, входом газа азота и магнитной мешалкой, были помещены 11,28 г (0,04 моль) 1, 1-бис(4-гидрокси 3-метилфенил) циклопентана (БХМПК) и 12,56 г (0,08 моль) 4-хлорнитробензола в 60 мл N, N-диметилформамида (ДМФ), далее было добавлено 11,04 г (0,08 моль) безводного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученную реакционную смесь рефлюксовали в течение 8 ч. Затем дали остыть при комнатной температуре и добавили воду в реакционную смесь для

осаждения продукта. Продукт изолировали методом фильтрации, промыли водой, промыли этилацетатом и окончательно высушили под вакуумом.

Доходность: 22,86 г (98%),

М.П.: 270°C.

**ИК:** 3062 см<sup>-1</sup> (ароматический -СН растяжка), 2959, 2870 см<sup>-1</sup> (алифатический -СН растяжка) 1505, 1346 см<sup>-1</sup> (-NO<sub>2</sub> растяжка), 1256, 1178 см<sup>-1</sup> (С-О-С растяжка).

**ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 8,13 (d, 4H), 7,31 (d, 4H), 7,12 (d, 4H), 6,87 (s, 2H), 2,31(s, 6H), 2,08 (m, 4H), 1,60 (m, 4H).

### **2А. 1.2.3 Синтез 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил]циклопентана (БАМПК)**

В одноместную круглую донную колбу объемом 250 мл, снабженную защитной трубкой из хлористого кальция и магнитной мешалкой, помещали 13,10 г (0,025 моль) смеси этанола и N, N'-диметил ацетамида 1, 1-бис [4- (4- (4-нитро 3-метилфеноксид)] циклопентана (БМНПК) и 0,284 г 10% Pd/C и 13,5 г гидразина в 100 мл 75:25 смеси этанола и N, N'-диметил ацетамида. Полученную реакционную смесь выдерживали при температуре рефлюкса в течение 10 ч. Ход реакции контролировался ТЛК. В конце реакции смесь фильтруется в горячем состоянии для удаления катализатора. Полученный фильтрат заливали в 500 мл воды под сильным перемешиванием для получения светло-желтого продукта. Затем продукт фильтруется, промывается этанолом и высушивается. ВАМРС перекристаллизовался из системы DMAc-вода.

Урожайность: 9,86 г (85%) М.П.: 160°C.

**ИК:** 3464, 3377 см<sup>-1</sup> (-NH<sub>2</sub> растяжение), 3010, 2957, 2869, 1276, 1165 см<sup>-1</sup>

**ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 7,28 (с, 2H), 7,11 (d, 2H), 7,02 (d, 2H), 6,78 (с 4H), 3,35 (с, 4H), 6,68 (с, 4H), 2,25(с, 10H), 1,70(м, 4H).

**13С-ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):** 153.93, 149.80, 143.28, 141.84, 129.79, 127.84, 125.26, 119.77, 116.75, 116.27, 54.64, 38.94, 23.02, 16.55.

### **2А. 1.3 Синтез гомополи(эфир-амида)s из 1, 1-бис[4-( 4-аминофенокси)-3-метилфенила] циклопентана**

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, оснащенную рефлюксным конденсатором, магнитной мешалкой, защитной трубкой из хлористого кальция и входом газа азота, размещали 0.464 г (0.001 моль) 1, 1-бис [4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентан (БААМПЦ), 0.258г (1ммол) 4,4'-дикарбоксидифениловый эфир(ОДКА), 0.115г хлористого лития [5 мас. % на основе смеси растворителя N-метилпирролидона (NMP) и пиридина] и 0.744г (0.63 мл, 2.4ммол) трифенилфосфита (ТЭС), 0.5 мл пиридина и 2 мл NMP. Смесь хорошо перемешивали и медленно поднимали температуру до 100°C в течение 30 мин. Смесь нагревали при температуре 100°C в течение 3 часов под действием азота. После охлаждения полученный вязкий раствор заливали в быстрое перемешивание 200 мл метанола. Осажденный полимер (НРА-1) фильтровали, промывали метанолом и высушивали. Полимер очищали путем растворения в N, N-диметилформамиде (ДМФ) и регазификации в метаноле. Фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме при температуре 100°C в течение 6 ч. Выход полимера НРА-1 составил 99%, а вязкость в ДМФ - 0,45 дл/г.

Остальные поли(эфир-амид)ы НРА -2-НРА -4 были синтезированы с различными диоксидами по аналогичной процедуре.

#### **ИК-спектр**

**НРА-1:** 3300 (N-H растяжение), 2970, 2877, 1648 (C=O), 1596, 1223, 1164, 756, см-1

**НРА-2:** 3429(N-H растяжение), 2954, 2850, 1647(C=O), 1607, 1225, 1165 750 см-1

**НРА-4:** 3311 (N-H stretch), 2968, 2865, 1660 (C=O), 1606, 1226, 1207 (C-F stretch), 1173 748 cm-1

## 2А.2 Результаты и обсуждение

Ароматические полиамиды обратили внимание на производство материалов с высокими эксплуатационными характеристиками благодаря их исключительной химической стойкости, термической стабильности, механическим и электрическим свойствам. Однако их применение ограничено из-за их плохой растворимости в органических растворителях и чрезвычайно высоких температур стеклования, что делает их очень трудными для обработки методом спинового покрытия или термоформования. Значительные усилия были приложены для создания ароматических полимеров с улучшенными структурными характеристиками, повышающими их растворимость и технологичность с сохранением их высокой термической стабильности. Известно, что растворимость полимеров часто улучшается при использовании вдоль полимерной основы гибких связей, таких как [-O-, CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], громоздких подвесных групп (например, т-бутил, метил, адамантил и т.д.). При осторожном выборе фонаря можно повысить растворимость, не жертвуя при этом в значительной степени термическими и механическими свойствами.

В статье сообщается о синтезе и характеристике четырех новых поли(эфир-амид)s, содержащих цикlopентилиденовые фрагменты и подвесную метиловую группу в основной цепи, в результате реакции поликонденсации 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] цикlopентана с коммерчески доступными диоксидами, а именно: аз. , 4,4'-Оксибис(бензойная кислота), 4,4'-Гексафторбис(бензойная кислота), 4,4'-Сульфонилдibenзойная кислота и дифенил 4,4'-Дикарбоксилловая кислота с использованием N-метил-2-пирролидона (NMP), трифенилфосфита и пиридина в качестве конденсирующих агентов. Эти полимеры имеют алифатическую цикlopентилиденовую влажность, подвесное метильное замещение и эфирную связь в основной цепи для улучшения растворимости

в органических растворителях по сравнению с ароматическими полиамидами.

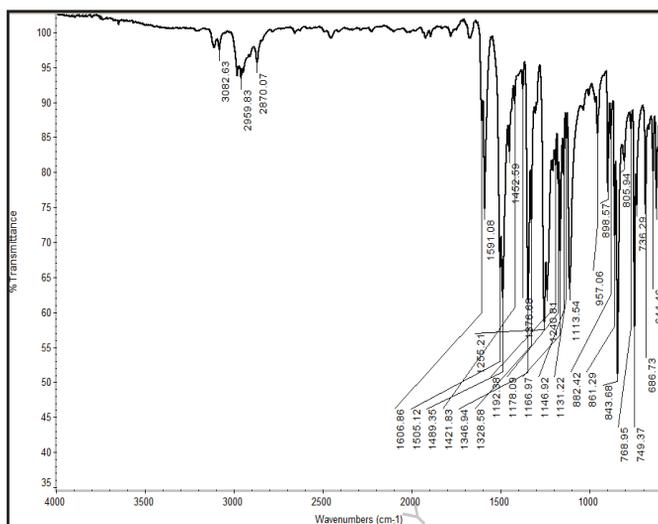
### **Синтез мономеров**

#### **2А.2.1 Синтез 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана**

На первом этапе циклопентанон реагировал с о-крезолом, используя газ HCl в присутствии 3-меркапто-пропановой кислоты в качестве катализатора для получения бисфенола (ВНМРС). Затем бисфенол вступает в реакцию с 4-хлорнитробензолом в присутствии безводного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для получения промежуточного динитросоединения *абз.* 1, 1-бис [4-(4-нитрофенокси)-3-метилфенил] циклопентана (БМНФК). Чистая БМЯПК характеризовалась ИК-Фурье, <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопией.

**Схема 2А.1** описывает маршрут синтеза диаминов, содержащих предварительно сформированные эфирные связи.

ИК-Фурье спектр БМНК (**рис. 2А.1**) показал характерные полосы поглощения на 1505 см<sup>-1</sup> (асимметричное -NO<sub>2</sub> растяжение) и 1346 см<sup>-1</sup> (симметричное -NO<sub>2</sub> растяжение). Полосы на 3062 и 2959 см<sup>-1</sup> были отнесены к ароматическому -СН растяжению и алифатическому -СН растяжению соответственно. В полосе 1255 и 1178 наблюдается С-О-С растяжение, что указывает на наличие эфирных связей в динитросоединении.

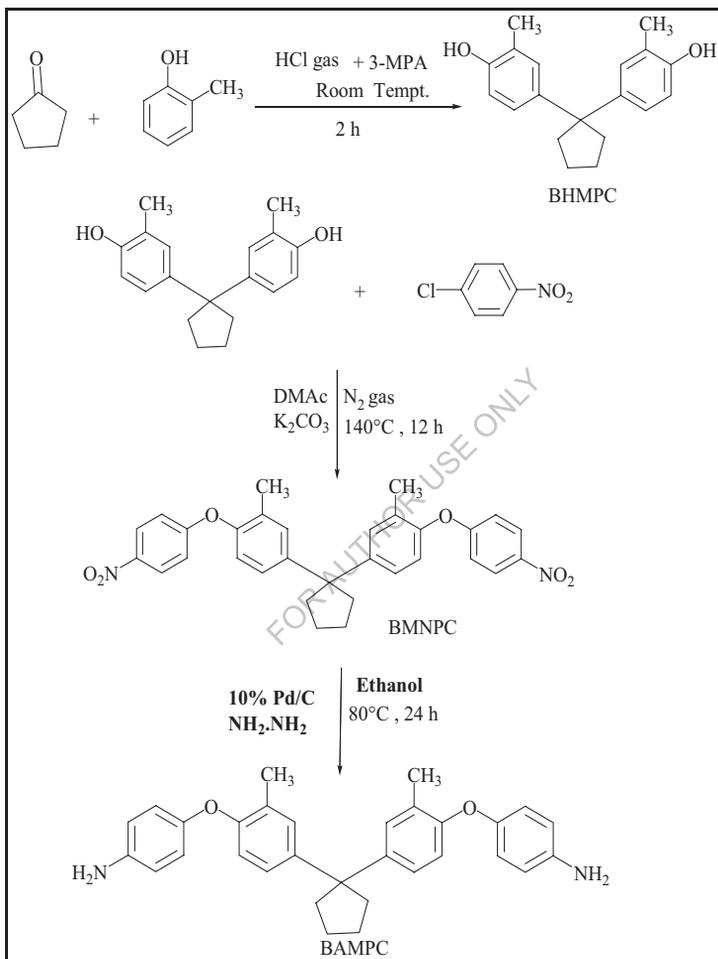


**Рис. 2А.1** ИК-Фурье спектр 1, 1-бис [4- (4-нитрофенокси)-3-метилфенил] циклопентан

<sup>1</sup>H-ЯМР спектр БМНК изображен на **рис. 2А.2**. Ароматические протоны "h" и "g" появились в диапазоне 8,13 δ, ppm и 7,31 δ, ppm в виде дублета, что соответствует ароматическим протонам фенилового кольца, присоединенного к нитрогруппе. Ароматические протоны "с", "г" и "е" появились в диапазоне 7,12 δ, ppm и 6,87 δ (ppm) в виде синглетов и дублетов, соответственно, что соответствует ароматическим протонам фенилового кольца, присоединенного к циклопентановому. Протон "f", фланкированный двумя метильными группами, имел пиковый уровень 2,08 δ (ppm) в виде синглетов, а алифатические протоны "а" и "б" появились в виде двух мультиплететов при 1,60 и 2,31 δ (ppm), соответственно.

На следующем этапе БМЯПК методом каталитического гидрирования с использованием гидрата гидразина и Pd-C (10 мас.%) восстанавливали до диамина аминофенокси-1, 1-бис [4- (4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана (БААМПЦ). Неочищенный диамин был очищен путем

рекристаллизации из DMAc-воды и характеризовался ИК-Фурье,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  и масс-спектрокопией.



**Схема 2А.1** Синтез 1,1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил]циклопентана

В ИК-Фурье спектре ВАМРС (рис. 2А.3) представлены полосы поглощения растяжения N-H на 3464 (асимметричное растяжение N-H) и 3377 см<sup>-1</sup> (симметричное растяжение N-H), а также C-O-C на 1223 см<sup>-1</sup> и 1122 см<sup>-1</sup>. Полоса в 3010 см<sup>-1</sup> обусловлена ароматическим вытягиванием C-H, а полоса в 2957 и 2869 см<sup>-1</sup> - алифатическим вытягиванием C-H цикlopентановой фрагментации.

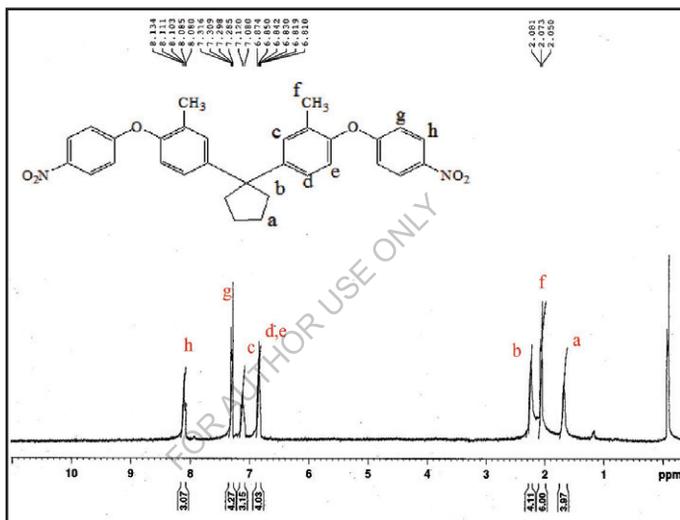
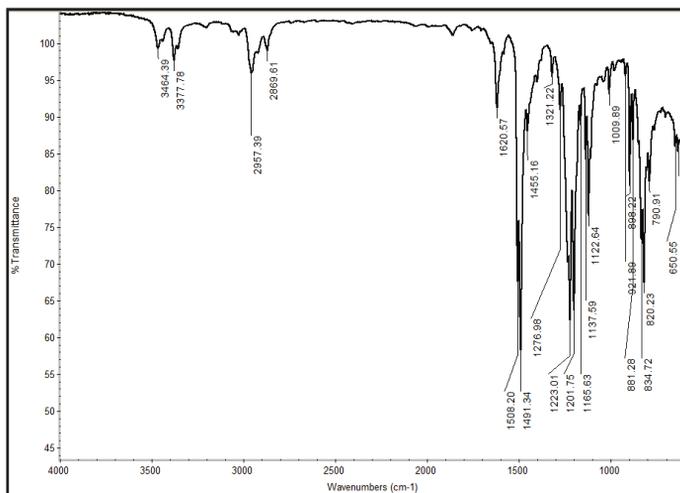


Рис. 2А.2 ЯМР-спектр <sup>1</sup>H 1, 1-бис[4- (4-нитрофенокси)-3-метилфенил] цикlopентан



**Рис. 2А.3** ИК-Фурье спектр 1, 1-бис [4- (4-аминофенокси)- 3-метилфенил] циклопентан

<sup>1</sup>H-ЯМР-спектр 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил]циклопентана (БАМПК) представлен на **рис. 2А.4**.

Для метиленовой группы циклопентилиденового кольца алифатические протоны "а" и "б" наблюдались при 1,70 и 2,25 δ, ppm. Алифатические протоны "г" при 2,25 δ, ppm, перекрытые протоном "b", соответствуют метильной группе, присоединенной к ароматическому кольцу. Пики ароматических протонов "d" и "е" отображаются в виде дублей, соответственно, при 6,78 и 6,68 δ (ppm). Ароматические протоны "g" и "i" появились в виде дублета при 7,02 δ (ppm) и 7,28 δ (ppm), что соответствует фениловому кольцу, образованному циклопентилиденовым кольцом. h' протон "h" появился в виде синглета при 7,11 δ (ppm). Сигнал при 3,35 δ в миллионном импульсе поступает от протонов -NH<sub>2</sub>.

<sup>13</sup>C-ЯМР-спектр 1, 1-бис [3-метил-4- (4-аминофеноксид) фенил]циклопентан (БАМПК) вместе с назначениями представлен на **рис. 2А.5**. <sup>13</sup>C-ЯМР-спектр показал четырнадцать ЯМР-сигналов к 14 типам



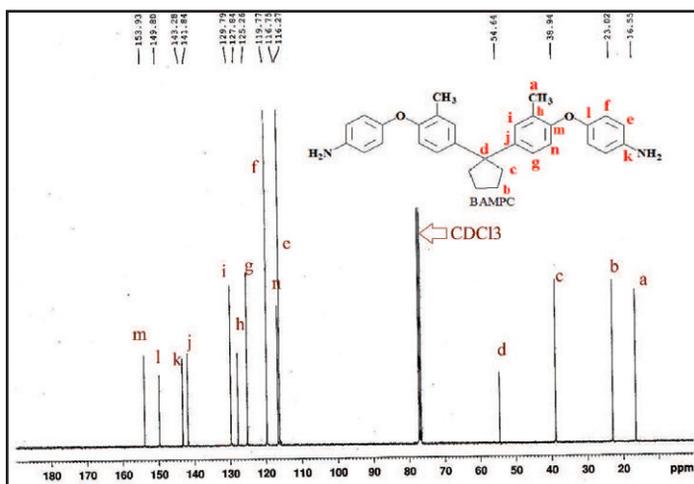


Рис. 2А.5  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр 1, 1-бис [4- (4-аминофенокси) - 3-метилфенил]  
циклопентан

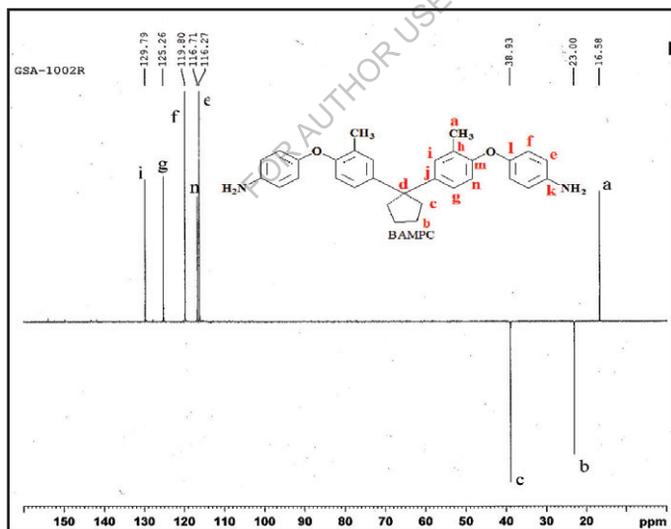


Рис. 2А.6 DEPT-135 спектр 1, 1-бис [4- (4-аминофенокси)-3-метилфенил]  
циклопентан

В массовом спектре (рис. 2А.7) БААМПХ обнаружен молекулярный ионный пик на  $m/e$  465, соответствующий молекулярной массе БААМПХ.

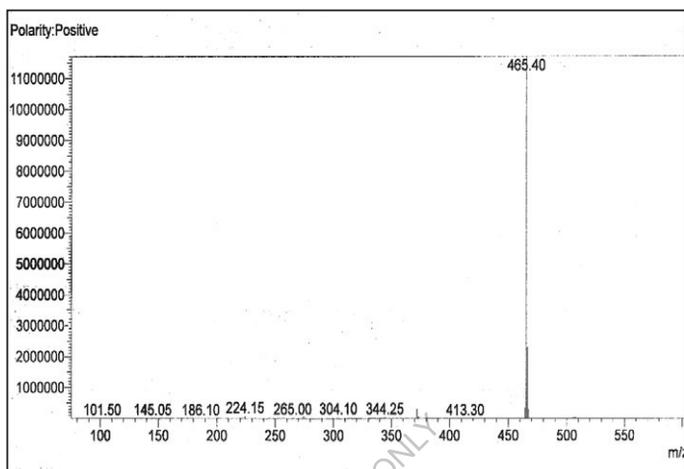


Рис. 2А.7 Спектр масс 1, 1-бис [4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентан

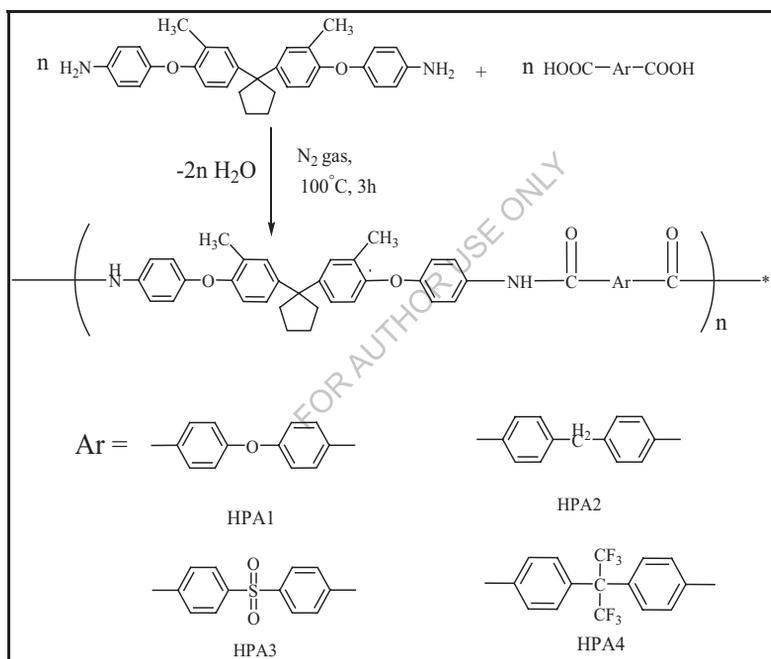
## Синтез полимера

### 2А.2.2 Синтез поли(эфир-амида)s из 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенила] циклопентана

Как показано на **Схеме 2А.2**, ряд новых ароматических полиамидов был синтезирован поликонденсацией прямого фосфорилирования Ямадзаки 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенила] циклопентана с различными ароматическими диоксидами в НМЗ, содержащем хлористый литий, с использованием трифенилфосфита и пиридина в качестве конденсаторов.

Метод прямой поликонденсации, о котором сообщили Ямадзаки и др., является хорошо признанным и очень ценным лабораторным методом синтеза полиамидов [164-166]. Этот метод включает однокпельную поликонденсацию ароматических диамидов с ароматическими диоксидами в присутствии арилфосфита, например, трифенилфосфита, и органического основания, например, пиридина. Добавление неорганических солей, таких

как LiCl, увеличивает растворимость полимера и максимизирует достижимую молекулярную массу. Преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет избежать использования влажочувствительных хлоридов дикислоты. Реакции поликонденсации проводились при 100°C в течение 3 часов. Полимеризации были однородными на протяжении всей реакции и позволяли получить вязкие растворы полимеров. Результаты полимеризации приведены в **таблице 2А.1**.



**Схема 2А.2** Синтез полиэфир-амидов из 1, 1-бис [4- (4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана

**Таблица 2А.1** Урожайность и вязкость полиамида (эфир-амид)s

Полимер	Мономеры		Доход ность %	когерентная вязкость дл/г <sup>a</sup>
	Диамин	Диациды		
<b>НРА-01</b>	ВАМРС	ОДСА	99	0.45
<b>НРА-02</b>	ВАМРС	ВРДСА	99	0.41
<b>НРА-03</b>	ВАМРС	СДСА	95	0.50
<b>НРА-04</b>	ВАМРС	6-ФКСР	99	0.46

<sup>a</sup>Когерентные вязкости были измерены при концентрации 0.5% (Вт/В) в ДМФ при 30°C.

Когерентные вязкости полиамидов находились в диапазоне 0,41-0,50 дл/г, что указывает на образование средне- и достаточно высокомолекулярных полимеров. Прочные, прозрачные и гибкие пленки полиамидов могли быть отлиты из их растворов ДМФ.

#### Структурная характеристика

Образование полиамидов подтверждено ИК-Фурье спектроскопией. На **рис. 2А.8** представлен ИК-Фурье спектр полиамида НРА-1, полученный из 1, 1-бис [4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил]циклопентана и 4,4'-оксисбис(бензойная кислота). Образование полиамида характеризовалось частотой растяжения -NH в широкой полосе около 3300 см<sup>-1</sup>. Благодаря водородной связи полоса растягивающих колебаний >C=O сместилась на более низкое волновое число и появилась на отметке 1648 см<sup>-1</sup>.

Полимер НРА-4 (рис. 2А.9) показал аналогичные полосы поглощения, которые слегка смещены в сторону более низкой частоты, а именно: 3311 (N-H растяжение), 1492 (N-H изгиб), 1660 см<sup>-1</sup> (амид C=O растяжение).

Исчезновение пиков -COOH & -NH<sub>2</sub> и появление амидных карбонильных & -NH пиков подтверждает образование полиамидов.

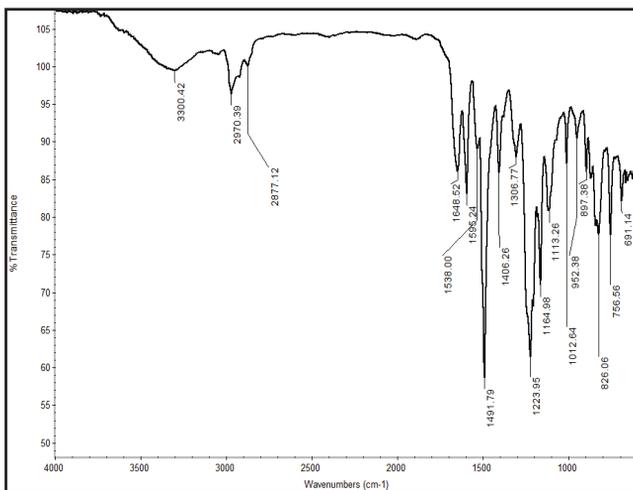


Рис. 2А.8 ИК-Фурье спектр НРА-1

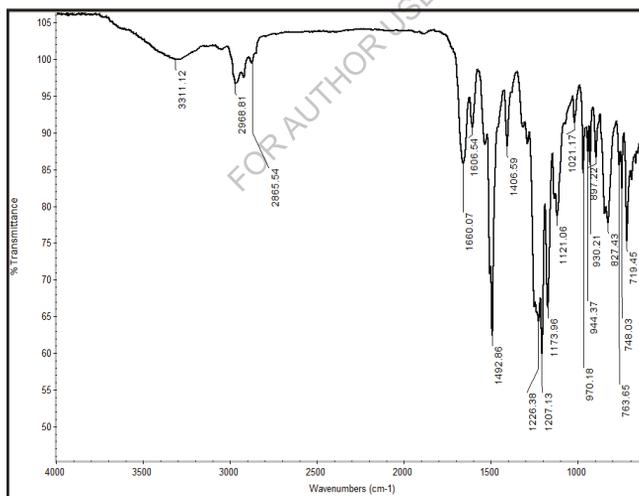


Рис. 2А.9 ИК-Фурье спектр НРА-4

## 2А. 2.3 Свойства поли(эфир-амида)

### Растворимость полиамидов

Растворимость полиамидов была испытана в различных органических растворителях в концентрации 3 мас. %, данные приведены в табл. 2А.2.

Таблица 2А.2 Растворимость Поведение полиамида (эфир-амид)s

Полимер	Растворители								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	m-Cresol	THF	CHCl3	DCM	C.H2SO4
<b>НРА-01</b>	+	+	+	+	+	+	-	-	+
<b>НРА-02</b>	+	+	-	+	+	+	-	-	+
<b>НРА-03</b>	+	+	+	+	+	+	-	-	+
<b>НРА-04</b>	+	+	-	+	-	+	-	-	+

+ : Растворимый;

- : Нерастворимый при нагревании;

± : Скуднорастворимый

Полиамиды растворялись в DMF, DMAc, DMSO, NMP, m-cresol и H2SO4 либо при комнатной температуре, либо при нагревании. В то время как эталонные полиамиды, полученные из жестких диоксидов, таких как дифенил-4, 4'-дикарбоновая кислота или терефталевая кислота с 1,3-фенилендиамином, по сообщениям, были нерастворимы в вышеуказанных растворителях [167-169]. Улучшенную растворимость полиамидов, содержащих кардоциклопентилиденовое кольцо и подвесную метиловую группу, по сравнению с эталонными полимерами можно объяснить наличием циклопентанового кольца и метиловой группы. Кардоциклопентилиденовые кольца и подвесная метиловая группа вдоль полимерной основы значительно уменьшают сильные молекулярные взаимодействия жестких цепных ароматических полимеров, создавая эффект эффективного разделения цепей, что предотвращает их

герметичное цепное уплотнение и увеличивает свободный объем. Нарушенная упаковка макромолекулярных цепей облегчает диффузию малых молекул растворителя, что приводит к улучшению растворимости.

### Тепловые свойства

Тепловое поведение полимеров оценивалось с помощью динамической термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. В **табл. 2А.3** приведены такие тепловые данные, как температура стеклования ( $T_g$ ), температура начального разложения ( $T_i$ ), температура 10%-ной потери массы ( $T_{10}$ ) и остаточная масса при  $900^\circ\text{C}$ .

**Таблица 2А.3** Физические свойства полимеров (эфир-амид)s

Полиме р	Тепловое поведение <sup>b</sup>			
	температурны й режим	температур а $T_d$ $^\circ\text{C}$	Остально й сайт . Мат. % при $900^\circ\text{C}$	температур а $T_g$ $^\circ\text{C}$
<b>НРА-1</b>	297	448	16	225
<b>НРА-2</b>	285	401	25	240
<b>НРА-3</b>	285	472	33	245
<b>НРА-4</b>	283	457	29	196

<sup>b</sup> Температура, при которой начало разложения было зафиксировано ТГ при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

$T_g$  - Температура стеклования при втором нагреве определяется ДСК при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

$T_d$  - Температура 10% разложения

$T_i$  - Температура начального разложения.

Термическую устойчивость полиамидов определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере азота. Кривые ТГ полиамидов приведены на **рис. 2А.10**.

Значения 10% разложения (Td), полученные из кривых TG для полиамидов, были в диапазоне 401-472°C

что свидетельствует об их хорошей термической стабильности, что, очевидно, можно отнести к структуре диаминовых и дикислотных мономеров. Вдоль серии полиамидов получено максимальное значение Td для НПА-3, что связано со структурой диаминовых мономеров. Весовой остаток полиамидов при нагревании до 900°C в азоте находился в диапазоне 16-33%.

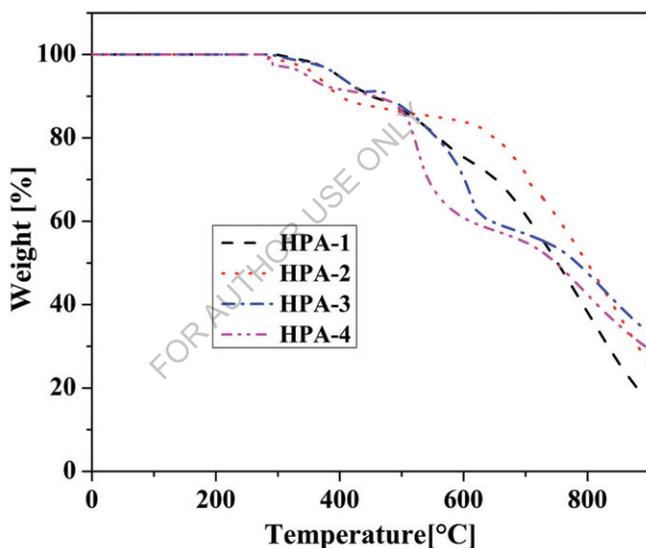


Рис. 2А.10 ТГА кривая полиамидов от НПА-1 до НПА-4.

Температуру стеклования (Tg) полиамидов оценивали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Значения Tg были получены по результатам второго нагрева образцов полиамидов при скорости нагрева 10°C/мин. Кривые ДСК воспроизведены на рис. 2А.11, а значения Tg приведены в таблице 2А.3.

T<sub>g</sub> полиамидов, содержащих кардоциклопентилиденовую звень, находилась в диапазоне 196°C-245°C. Увеличение порядка T<sub>g</sub> соответствует увеличению жесткости диацида. Полиамид НРА-4 имеет наименьшее значение T<sub>g</sub> (196°C) за счет трифторметилзаместителей диацидного мономера, которые препятствуют уплотнению цепи и увеличивают свободный объем. НРА-3 имеет самое высокое значение T<sub>g</sub> (245°C) среди ряда полиамидов, что связано со структурой диакислоты. Эти результаты являются обоснованными и могут быть объяснены тем, что кардо циклопентилиденовая влага и подвесные метиловые группы вдоль полимерной основы, выступающей в качестве внутреннего пластификатора, увеличивают свободный объем и тем самым увеличивают сегментную подвижность, что приводит к уменьшению T<sub>g</sub>. Большая разница в T<sub>g</sub> и температура разложения полиамидов предлагает широкое окно обработки.

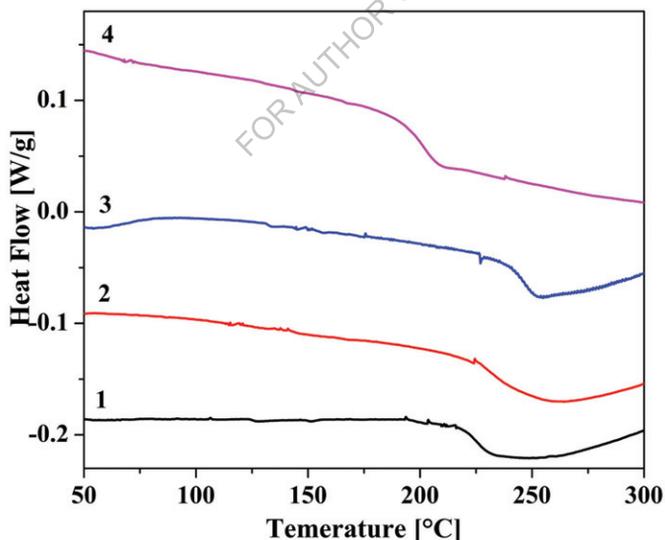
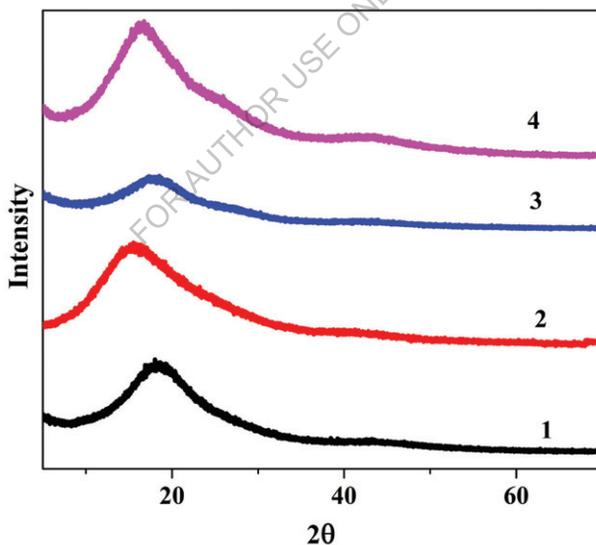


Рис. 2А.11 Кривая ДСК полиамидов от НПА-1 до НПА-

4.

Рентгенограммы полиамидов, полученных из 1, 1-бис [4-(4-амино 3-метилфенокси) фенила] циклопентана и ароматических диоксидов, показаны на **рис. 2А.12**.

Рентгеновские дифрактограммы всех полимеров имели широкий ореол в широкоугольной области (около  $2\theta \approx 20^\circ$ ), что свидетельствовало о том, что все полимеры аморфны по своей природе. Этот результат можно объяснить наличием в полимерной корешке кулачковых метильных групп и кардоциклопентилиденовой влаги, препятствовавшей упаковке полимерных цепей и снижавшей межмолекулярные силы, что впоследствии приводило к снижению кристалличности. Такое поведение хорошо поддерживалось растворимостью полимеров.



**Рис. 2А.12** Кривая XRD поли(эфир-амид)s HPA-1 - HPA-4

### 2А.3 Резюме и выводы

На основе представленных результатов были сделаны следующие резюме и выводы.

- Новый мономер; 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентан (БАМПК), синтезирован и охарактеризован физическими постоянными, ИК, ЯМР и масс-спектральными методами.
- Серия новых полиамидов (от НРА-1 до НРА-4), содержащих подвесную метиловую группу и фенилкардоциклопентилиденовую флору, была синтезирована путем прямой поликонденсации 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана и ароматических диоксидов.
- Когерентные вязкости новых полиамидов находились в диапазоне 0,41-0,50 дл/г, что указывает на образование средне- и высокомолекулярных полимеров.
- Полиамиды оказались растворимыми в DMF, DMAc, DMSO, NMP и *m*-крезоле при комнатной температуре или при нагревании. Это указывает на то, что включение подвесной гибкой метиловой группы, эфирной связи и кардоциклопентилиденовой влаги приводит к значительному улучшению растворимости полиамидов.
- Прочные, прозрачные и гибкие пленки полиамидов могут быть отлиты из раствора DMAc.
- Широкоугольная рентгеновская дифракция показала, что полиамиды, содержащие подвесную метиловую группу и циклопентилиден кардо являются аморфными по своей природе.
- Значения T<sub>d</sub> для полиамидов были в диапазоне 401-472°C, что указывает на хорошую термическую стабильность полиамидов.
- Значения T<sub>g</sub> для полиамидов были в диапазоне 196-245°C. Уменьшение значений T<sub>g</sub> полиамидов можно объяснить наличием

кардоциклопентилиденовой влаги, подвесных метильных групп, а также коммерческих диоксидов, используемых при полимеризации.

- Большая разница в  $T_g$  и температуре разложения полиамидов открывает широкие возможности для обработки этой новой серии полиамидов.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Глава-2В

*Синтез и характеристика сополи(эфир-амида) на основе метилзамещенных диаминовых мономеров методом низкотемпературной поликонденсации.*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

В последние годы различные усилия были направлены на улучшение технологичности и растворимости полиамидов путем химического изменения их структуры. Эти структурные изменения могут быть вызваны либо производством новых диамидов, либо синтезом новых диоксидов, которые, в конечном счете, составляют основу полимера. Ранее сообщалось, что интеграция кардогрупп, таких как циклододецилиден [170,171], адамантин [172,173], трицикл [5.2.1.0], декан [174,175], *терм-бутилциклогексилден* [176], в костяк полиамидов приводит к получению полимеров с улучшенной растворимостью с сохранением высокой термической стабильности. В настоящей работе сообщается о синтезе и характеристике кополи(эфир-амида), начиная с вновь приготовленного кардиодиаминового мономера - 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана (БАМПК) и коммерческого ИПХ/ТФХК.

## **2В. 1 Экспериментальный**

### **2В.1.1 Материалы**

Изофталойлхлорид (ИПХ) и терефталойлхлорид (ТХХ) были приобретены у Сигма Олдрич и использованы в качестве полученных.

Карбонат лития, высушенный под действием вакуума при 150°C в течение 6 часов.

### **2В. 1.2 Синтез метилзамещенного диэфир-диамина**

Для синтеза сополи(эфир-амида)s был использован тот же мономер Диэтр-диамин, т.е. 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентан, синтезированный в 2А.1.2.

### **2В. 1.3 Синтез сополи(эфир-амида)s из 1, 1-бис [4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана**

Во фляжку объемом 100 мл с магнитной мешалкой, входом газа азота, защитной трубкой из хлористого кальция и термовушкой помещали 0,464 г (0,001 моль) 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентан

(БАМПК) и 3 мл сухого ДМАКа. Смесь перемешивали в атмосфере азота до полного растворения. Реакционная смесь охлаждалась до  $-15^{\circ}\text{C}$  с помощью ледяно-солевой смеси. Затем в две партии добавляют 0,203 г (0,001 моль) хлористого терефталойла и выдерживают при комнатной температуре в течение 2 часов при  $0^{\circ}\text{C}$  и 12 часов. Реакционную смесь нейтрализовали 0,075 г (0,00104 моль) карбоната лития и нагревали при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин. Затем ее дегазировали в вакууме и осаждали полимер путем заливки раствора вязкого полимера в избыток быстро перемешанного метанола. Осажденный полимер фильтровали, промывали водой и, наконец, метанолом. Сушили при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  в вакууме в течение 6 ч. Выход полимера (КПА-1) составил 99%, а вязкость, присущая полимеру, - 0,83 дл/г.

Остальные сополи(эфир-амиды) CPA-2 - CPA-5 были синтезированы с использованием аналогичной процедуры, где в смеси различных моль % пропорций (TRC) и (IPC) были поликонденсированы с БААМПХ.

### **ИК-спектр**

**CPA 1:** 3297 (N-H растяжение), 2919, 2860, 1666 (C=O), 1606, 1206, 1182, 720  $\text{cm}^{-1}$

**CPA 3:** 3297 (N-H растяжение), 2970, 2865, 1649 (C=O), 1602, 1225, 1182, 722  $\text{cm}^{-1}$

**CPA 5:** 3306 (N-H растяжение), 2919, 2865, 1660 (C=O), 1603, 1207, 1182, 722  $\text{cm}^{-1}$

### **2B.2 Результаты и обсуждение**

Ароматические полиамиды имеют рыночную ценность, поскольку волокна и пленки этих полимеров не только обладают отличными физическими свойствами при комнатной температуре, но и сохраняют свою прочность и отличную реакцию на нагрузки при повышенных температурах в течение длительного времени. Большинство этих полиамидов синтезируется из ароматических диаминов и ароматических диоксидных

хлоридов методом поликонденсации в низкотемпературных растворах. Многие из термостабильных полимеров трудно поддаются переработке из-за их ограниченной растворимости. Было предпринято несколько попыток модифицировать ароматические полиамиды для получения превосходной растворимости и термической стабильности.

В настоящей работе подготовлена и использована в качестве строительных блоков для синтеза гомо-(4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил)циклопентана (БАМПК), содержащего подвесной метилзамениТЕЛЬ, связывающее кольцо и эфир кардо-циклопентилидена; получены и использованы в качестве строительных блоков для синтеза гомо-(4-аминофенокси)-3-метилфенил-циклопентана с ТРС/ІРС.

### **2В.2.1 Синтез 1, 1-бис [4- (4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана**

Новый бис (эфир-амин) а именно 1, 1-бис [4- (4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентан (БАМПК) был получен, начиная с циклопентанона, в несколько этапов (Схема 2А.1), как сообщается в главе 2А.

1, 1-бис (4-гидрокси 3-метилфенил) получен циклопентан, как описано в главе 2А. Циклопентан 1, 1-бис [4-(4-нитрофенокси)-3-метилфенил]циклопентан (БМНПК) синтезировали конденсацией циклопентана 1, 1-бис(4-гидрокси 3-метилфенил) с 4-хлорнитробензолом. Структура (БМЯФК) подтверждена ИК-спектрами, <sup>1H</sup> ЯМР-спектрами.

1, 1-бис [4- (4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентан (БААМПК) получен каталитическим гидрированием бис- (эфир-нитро) соединения БМНПК с использованием каталитического восстановления Pd/C водородом. Структура нового бис(эфир-амин) (БААМПК) подтверждена в ИК, <sup>1H</sup> ЯМР, <sup>13C</sup> ЯМР и масс-спектрах.

## 2В.2.2 Синтез сополи(эфир-амида)s из 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана

Сополи(эфир-амид)ы, содержащие кардо-циклопентилиденовую молекулярную и метиловую группы, синтезировали низкотемпературной реакцией поликонденсации раствора 1, 1-бис[4-(4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана и ИПХ и/или ТХК в DMAc при комнатной температуре (Схема 2В.1). Коэффициенты кормления ИРС/ТРС варьировались от 25% до 100%. Полученные полимеры осаждали путем заливки вязких растворов в метанол.

Выход и вязкость сополи(эфир-амида) представлены в таблице 2В.1. Все полимеры получены с хорошими выходами (от 98 до 99 %). Вязкости, присущие полимерам, находились в диапазоне от 0,81 до 0,84 дл/г, что свидетельствует об образовании высокой молекулярной массы полимеров.

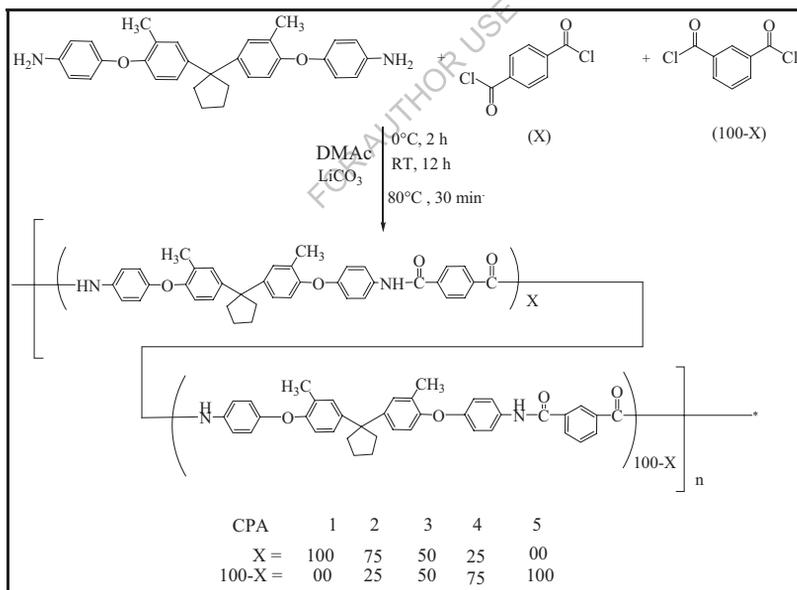


Схема 2В.1 Синтез поли(эфир-амида)s из 1, 1-бис [4-(4-аминофенокси)- 3-метилфенил] циклопентан

## Структурная характеристика

Кополиамиды характеризовались ИК-Фурье. Репрезентативный ИК-Фурье спектр полиамида СРА-1 на основе 1, 1-бис [4- (4-аминофенокси)-3-метилфенил] циклопентана и ТПК показан на **рис. 2В.1**. ИК-Фурье спектр полиамида показал -NH частоту растяжения в широкой полосе на 3297 см<sup>-1</sup>. В середине I полосы, связанной с вибрацией растяжения карбонильной группы, она появилась на отметке 1666 см<sup>-1</sup>. Амиде-II полоса, связанная с изгибом -NH, появилась на 1491 см<sup>-1</sup>.

**Таблица 2В.1 Урожайность и вязкость сополимеров (эфир-амида)s**

Полимер	Мономеры			Доходность %	когерентная вязкость дл/г <sup>a</sup>
	Диамин (БАМПК) мол %	TPC моллюск	IPC мол %		
CPA-1	100	100	0	99	0.83
CPA-2	100	75	25	98	0.84
CPA-3	100	50	50	99	0.82
CPA-4	100	25	75	99	0.83
CPA-5	100	0	100	99	0.81

<sup>a</sup>Инокерентные вязкости были измерены при концентрации 0.5 % (Вт/В) в ДМФ при 30°C.

Полимер КПА-3 (**рис. 2В.2**) показал аналогичные полосы поглощения при 3297 (N-H растяжение), 1501 (N-H изгиб), 1649 см<sup>-1</sup> (амид C=O растяжение).

ИК-Фурье спектр полиамида СРА-5 на основе 1, 1-бис [3-метил-4-(4-аминофенокси)фенил] циклопентана и ИПК показан на **рис. 2В.3**. ИК-Фурье спектр полиамида показал -NH частоту растяжения в широкой полосе на 3306 см<sup>-1</sup>. В середине I полосы, связанной с вибрацией растяжения карбонильной группы, она появилась на отметке 1660 см<sup>-1</sup>.

Амиде-II полоса, связанная с изгибом -NH, появилась на расстоянии 1536 см-1.

Все остальные поли(эфир-амидные)s CPA-1, CPA-3 и CPA-5 также обладали сильными характеристиками полос поглощения примерно на 1225 и 1182 см-1 (асимметричное и симметричное растяжение С - О -С, обусловленное эфирной группой).

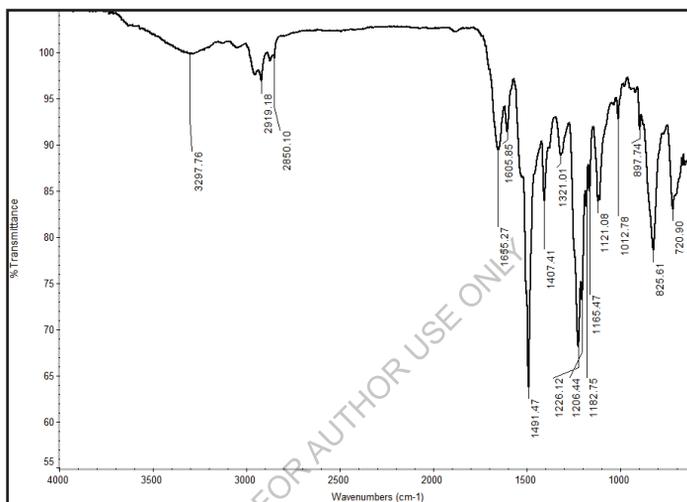


Рис. 2В.1 ИК-Фурье спектр CPA-1

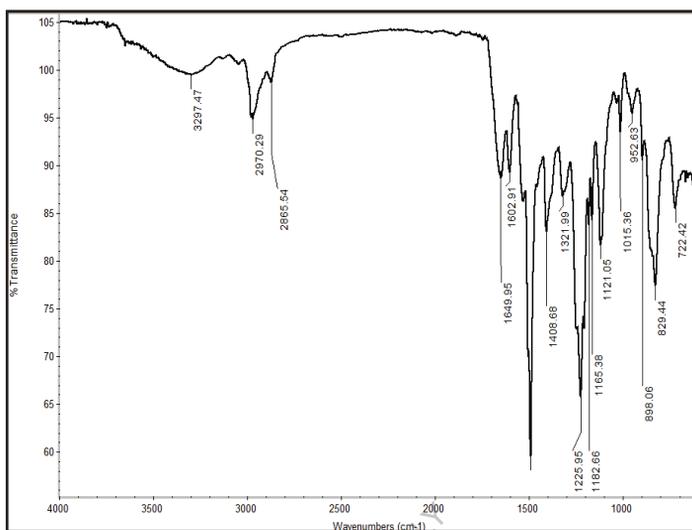


Рис. 2В.2 ИК-Фурье спектр СПА-3

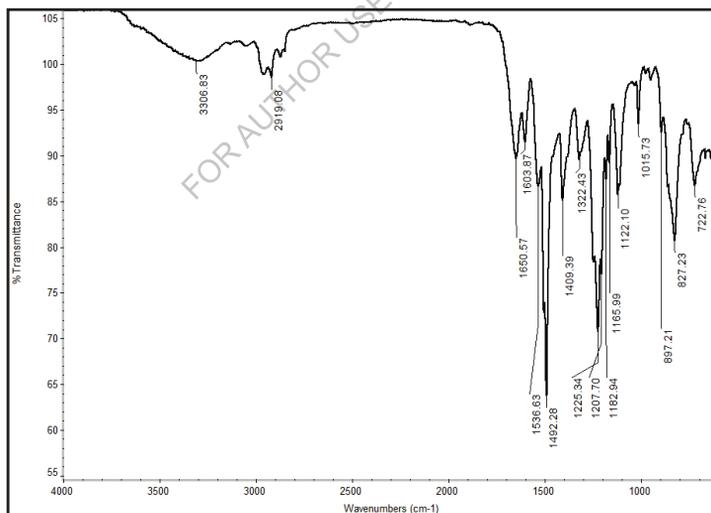


Рис. 2В.3 ИК-Фурье спектр СПА-5

### 2В.2.3. Свойства поли(эфир-амида)

#### Растворимость полиамидов

Растворимость полиамидов была испытана в нескольких органических растворителях в концентрации 3 мас. % (w/v), данные приведены в **табл. 2В.2.**

#### 2В.2.

**Таблица 2В.2** Поведение поли(эфир-амида)s в отношении растворимости

Полимер	Растворители							
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Пиридин	THF	DCM	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CPA-1	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-2	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-3	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-4	+	+	+	+	±	-	-	+
CPA-5	+	+	+	+	-	-	-	+

+: Растворимый;

-: Нерастворимый при нагревании;

±: частично растворимый

Было установлено, что сополиамиды растворимы в DMF, DMAc, DMSO, NMP, пиридине и кон. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре и нерастворимы в DCM и THF. В исключительных случаях сообщается, что полиамид, полученный из VAMPC с TPC, растворим в пиридине при комнатной температуре, а полиамиды, полученные из VAMPC с IPC, нерастворимы в пиридине. Эти результаты показали, что инкорпорация кардоциклопентилиденовой влаги и подвесной метиловой группы нарушила закрытую упаковку полимерных цепей.

Таким образом, лучшую растворимость этих сополимеров (эфир-амид), как и ожидалось, можно отнести к введению в полимерную основу

кардоциклопентилиденовой влаги, гибкой эфирной связи и подвесной метиловой группы.

### Тепловые свойства полиамидов

Тепловое поведение полимеров оценивалось с помощью динамической термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. В табл. 2В.3 приведены тепловые данные, такие как температура стеклования (Тг), температура для 10% потерь массы (Тд) и остаточная масса при 900°C.

Таблица 2В.3 Физические свойства поли(эфир-амида)s

Полимер	Тепловое поведение			
	температурный режим	температура Тd °С	Остальной сайт . Мат. % при 900°C	Тг °С
CPA-1	310	439	13	197
CPA-2	305	444	15	192
CPA-3	300	450	25	192
CPA-4	300	458	16	190
CPA-5	298	418	8	189

<sup>b</sup> Температура, при которой начало разложения было зафиксировано ТГ при скорости нагрева 10°C/мин.

Tg- Температура стеклования при втором нагреве определяется ДСК при скорости нагрева 10°C/мин.

Td - Температура 10% разложения

Ti- Температура начального разложения

Термическую устойчивость полиамидов определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере азота. Кривые ТГ полиамидов приведены на рис. 2В.4.

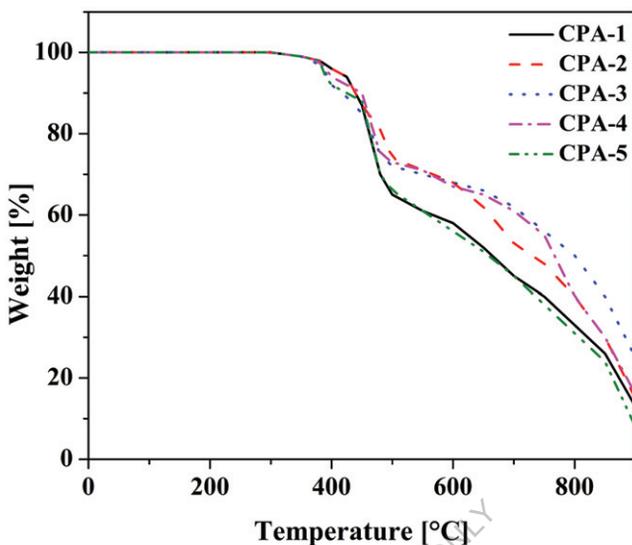
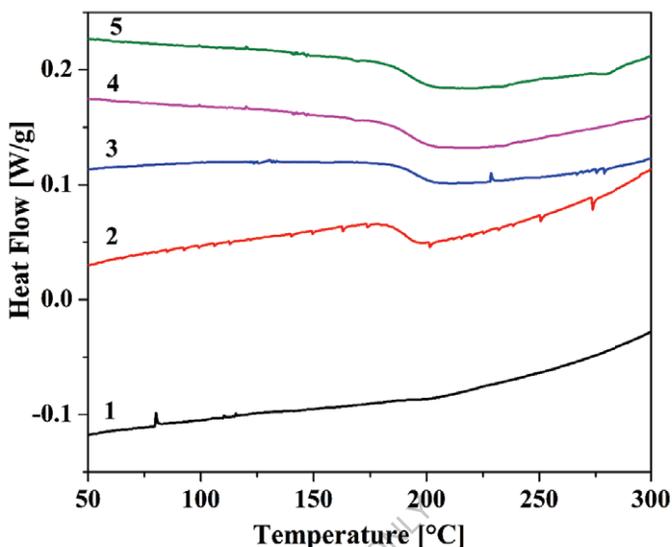


Рис. 2В.4 ТГА кривая поли(эфир-амид)s CPA-1 - CPA-5.

Значения  $T_d$ , полученные из кривых TG для полиамидов, были в диапазоне 418-458°C, что указывает на их хорошую термическую стабильность. Начальный диапазон декомпозиции находился в диапазоне 298-310°C. Весовой остаток полиамидов при нагревании до 900°C в азоте находился в диапазоне 8-28%. Эту хорошую термическую стабильность полимеров можно отнести к структуре нового диаминового и дикислотного хлоридного мономеров.

Кривые ДСК поли (эфир-амид)s из БАМРС показаны на рис. 2В.5.



**Рис. 2В.5** Кривая ДСК поли(эфир-амид)s CPA-1 - CPA-5.

Температура стеклования сополи(эфир-амид) находится в диапазоне от 189°C до 197°C. Кривые ДСК для всех полимеров показали похожую тенденцию с почти одинаковыми значениями для  $T_g$ . Полиамид CPA-1 показал более высокое значение  $T_g$  из-за паракатинации ТРС. Полиамид CPA-5 показал более низкое значение  $T_g$ , это связано с метакатионированием ИПХ.

Широкоугольная рентгеновская дифракция (WAXD) полиамидов, содержащих циклопентилденные группы кардо-циклопентилена, показана на **рис. 2В.6**. Кополи(эфир-амид)ы имели широкий ореол в диапазоне  $2\theta \approx 10-20^\circ$ , что указывает на их аморфную до частично кристаллическую природу. Полиамид (CPA-1), полученный из БААМПХ с ТПК, в отличие от ИПХ (CPA-5) имеет частично кристаллическую природу. По-видимому, введение в полиамид кардоциклопентилденовой влаги, эфирной связи и подвесных метиловых групп мешает плотной упаковке цепей, что приводит к их аморфной природе.

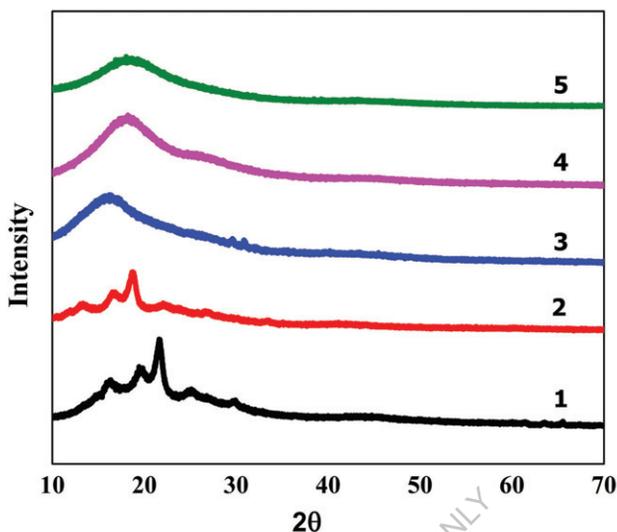


Рис. 2В.6 Кривая XRD Со-поли(эфир-амид)s CPA-1 - CPA-5

### 2В.3 Резюме и выводы

- С помощью низкотемпературной полимеризации раствора бис (эфир-амид); БАМПХ полимеризуется IPC и/или TPC в различных пропорциях в растворителе DMAc для синтеза новой серии сополимеров (эфир-амид)s CPA1 - CPA-5.
- Когерентная вязкость этих полиамидов находилась в диапазоне от 0,81 до 0,84 дл/г, что указывает на накопление умеренно высоких молекулярных масс.
- Растворимость поли(эфир-амида) проверялась в различных растворителях. Все полимеры были растворимы в полярных апротических растворителях: DMF, DMSO, DMAc, NMP и др. Эти полимеры также растворялись в пиридине и горячем м-крезоле. Полимеры имели лучшую растворимость благодаря случайному, неупорядоченному расположению и менее кристаллической (т.е. более

аморфной) природе. Это связано с гибкостью системы, вызванной повышенной подвижностью молекулярных сегментов при взаимодействии аморфных полимеров с растворителем. Инкорпорация ВАРРС значительно увеличила растворимость. Таким образом, подход инкорпорации ВАРРС оказался более эффективным для улучшения растворимости полимеров в органических растворителях, так как он дает эфир и метилсодержащий кардоциклопентилиденовую вязкость.

- Температура стеклования полимеров (эфир-амид)s ( $189^{\circ}\text{C}$  -  $197^{\circ}\text{C}$ ) может позволить переработку полимера выше  $197^{\circ}\text{C}$ .
- Термическая стабильность поли(эфир-амида) оценивалась с помощью динамического термогравиметрического анализа в атмосфере азота, и все полимеры показали 10%-ую потерю массы в диапазоне от  $418^{\circ}\text{C}$  до  $458^{\circ}\text{C}$ .
- Рентгеновская дифракционная картина полимеров показала, что введение кардо-циклопентановой группы, подвесной метиловой группы, эфирной связи и сополимеризации (с участием ТРС, ИРС; пара-пара и мета-мета-катенирование) могло нарушить регулярность цепочки и упаковки, что привело к аморфному характеру. Вышеупомянутое наблюдение также подтверждает свойства растворимости исследуемых полимеров.

## Глава-2С

*Синтез и характеристика сополи(эфир-амида)s на основе  
мономеров диэфир-диамин*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Ароматические полиамиды (арамиды) обладают отличной механической прочностью и высокой термостойкостью. Однако их непереносимость и ограниченная растворимость в органических растворителях ограничивают возможности их применения [177-181], поэтому было предпринято много усилий с целью проектирования химической структуры жесткой ароматической спинной кости с некоторыми алифатическими или гетероциклическими связями для получения арамидов, которые могут быть обработаны традиционными методами [182,183]. Попытки в этой области включают введение в полимерную цепь гибких связей,  $m$ ,  $m'$ -связей и громоздких подвесных групп, некопланарной конформации, что приводит к снижению кристалличности [184-186]. Эти изменения снижают температуру плавления и приводят к появлению растворимых и аморфных полимеров, которые могут открывать приложения в области газоразделительных мембран, техники, пленок, покрытий, пластмасс, полимерных смесей и композитов [187,188]. Исследования были сосредоточены на введении как эфирных, так и крупногабаритных подвесных групп вдоль арамидной основы для минимизации компромисса между технологичностью и полезными свойствами арамид. Известно, что введение эфирных связей повышает технологичность и вязкость ароматических полимеров без значительного снижения термической стабильности [189-192]. Кроме того, интеграция кардогруппы может снизить водородные связи и межцепочечные взаимодействия в полиамидах и в целом нарушить со-планарность ароматических агрегатов для снижения плотности упаковки и кристалличности [193-196]. Это должно улучшить растворимость [197,198].

В настоящем исследовании синтезирован и охарактеризован спектральными методами новый мета-ориентированный кардо ароматический диамин, содержащий циклопентилиденовую флору, 1, 1-бис

(3-аминобензоилфенил)циклопентан; m-ВАРСР, (III). Из (III) методом низкотемпературной поликонденсации раствора синтезирована серия поли(эфир-амид)с различным молекулярным соотношением ИРС и ТРС. Полимеры характеризуются измерением ИК-Фурье-спектров, растворимости, вязкости, присущей полимерам, дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), термогравиметрическим анализом (ТГА) и рентгеновской дифракцией с целью изучения эффекта введения в полимерную структуру кардоциклопентилиденовой влаги и связи с эфиром, а также структуры ароматического хлористого диоксида. Показано, что интеграция в полимерную основу как эфирной, так и циклопентилиденовой связки кардо является успешным способом повышения растворимости арамидов при сохранении высокой термической стабильности.

## **2С. 1 Экспериментальный**

### **2С. 1.1 Материалы**

- Фенол, 4-нитробензойная кислота, ледниковая уксусная кислота, соляная кислота Концерна были закуплены у компании S.D. и использованы в качестве полученных.

### **2С. 1.2 Синтез мономеров Diester-Diamine**

#### **2С.1.2.1 Синтез m-нитробензоилхлорида (МНХХ).**

В круглодонную колбу объемом 100 мл, оснащенную конденсатором рефлюкса и защитной пробиркой из хлористого кальция, было помещено 20 г (0,12 моль) m-нитробензойной кислоты (МНБА) и 35 мл (0,48 моль) тионилхлорида. Смесь перемешивали магнитной мешалкой и добавляли 4 мл диметилформамида. Реакционную смесь нагревали при 80°C в течение 5 часов для получения прозрачного раствора. Избыток тионилхлорида удаляли дистилляцией, а следы тионилхлорида азеотропно удаляли сухим бензолом. Остатки растворялись в сухом гексане и быстро фильтровались под азотом, а фильтрат подвергался дистилляции для удаления гексана.

Остаточный хлорид кислоты (PNBC) очищался вакуумной дистилляцией, а дистиллят перекристаллизовался из сухого гексана.

Доходность: 81%

М.П.: 74-76°C (Лит. 75°C).

### **2С. 1.2.2 Синтез 1, 1-бис (4-гидрокси-фенил) циклопентана (ВНРР) (I)**

В круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную термовушкой, конденсатором и магнитной мешалкой, было помещено 141 г (1,5 моль) фенола и 21 г (0,25 моль) циклопентанона. К этому раствору добавляли 100 мл ок. 36 % HCl и 50 мл ледниковой уксусной кислоты. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 8 часов при 45°C и выдерживали в течение ночи при комнатной температуре. Затем продукт розового цвета выделяли методом фильтрации и промывали горячей водой до тех пор, пока он не освободится от фенола и кислоты. Сырой бисфенол (I) был очищен путем растворения в минимальном количестве 2 М NaOH при комнатной температуре, и полученный раствор был отфильтрован для удаления липкого продукта. Фильтрат был подкислен консистентным HCl для получения осадка. Осажденный продукт был отфильтрован, промыт водой до отсутствия кислоты и высушен. Наконец, сырой бисфенол, был восстановлен из смеси метанола с водой для получения слабых розовых сияющих кристаллов.

**Доходность:** 28,6 г (45,03 %)

**М.П.:** 168-170°C

**IR:** 3582, 3387, 3299, 2967, 2865, 1633, 1592, 1449, 1373, 1251, 1178, 1083, 835, 735, 681 cm<sup>-1</sup>

### **2С. 1.2.3 Синтез 1, 1-бис(3-нитробензоилфенил) циклопентана (БНПК) (II)**

1, 1-бис (4-гидрокси-фенил)циклопентан (ВНРР) (10,16 г, 0,04 моль) растворяли в 120 мл сухого N, N-диметил ацетамида (DMAc); и триэтил амин (12 мл, 0,088 моль) смешивали в круглодонной колбе объемом 500 мл

с тремя горловинами, оснащенной защитной трубкой из хлористого кальция, конденсатором, термовушкой и магнитной мешалкой. Полученную реакционную смесь охлаждали до 5°C и добавляли раствор 3-нитробензоилхлорида (15,6 г; 0,084 моль) в DMAc (40 мл) каплями в течение примерно 1 часа. После полного добавления реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа и при 80°C в течение 8 часов. Затем реакционную смесь наливали в 600 мл воды. Осадок собирали путем фильтрации, тщательно промывали водой, промывали метанолом и высушивали. Продукт был светло-желтоватого цвета.

Доходность: 19,90 г (90%)

М.П.: 186-188°C.

IR: 1742 см<sup>-1</sup> (C=O растяжка); 1548, 1324 см<sup>-1</sup> (-NO<sub>2</sub> растяжка) и 1284, 1170 см<sup>-1</sup> (C-O-C растяжка).

**ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 9,04 (с, 2H), 8,54 (с, 2H), 8,52 (dd, 2H), 7,77 (dd, 2H), 7,28 (d, 4H), 7,18 (d, 4H), 2,36(м, 4H), 1,80(м, 4H).

#### **2С. 1.2.4 Синтез 1, 1-бис(3-аминобензоилфенил) циклопентана (БАДФК) (III)**

При комнатной температуре под давлением водорода 4 кг/см<sup>2</sup> перемешивали смесь из 13,80 г (0,025 моль) бис(эфир-нитро) соединения БНКС и 0,284 г 10% Pd/C в 150 мл ДМАК. Ход реакции контролировался ТЛК. Время, необходимое для полного превращения динитро в диамин, составило около 30 часов. Раствор был отфильтрован для удаления катализатора, а полученный фильтрат был залит в 700 мл размешанной воды для получения светло-зеленого продукта m-BAVPC. Наконец, бис (эфир-амин) (m-BAVPC) был перекристаллизован из смеси DMF-метанола, отфильтрован, промыт метанолом и высушен.

Доходность: 9,6 г (78%)

М.П.: 264-266°C.

**IR:** 3450 см<sup>-1</sup> (N-H растяжение), 3360, 2960 (C-H растяжение), 1728 см<sup>-1</sup> (C=O растяжение) и 1292, 1168 см<sup>-1</sup> (C-O-C растяжение).

**ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 7,59 (d, J = 8,9 Гц, 2H), 7,49 (d, J = 8,6 Гц, 2H), 7,46 (s, 2H), 7,24 (d, J = 7,6 Гц, 4H), 7,06 (t, J = 7,8 Гц, 4H), 6,96 (d, J = 7,8 Гц, 2H), 5,12 (s, NH<sub>2</sub>, 4H), 2,30(m,4H), 1,68(m,4H).

**<sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ (ppm):** 165.47, 152.61, 148.88, 146.08, 129.95, 128.95, 127.96, 121.46, 119.64, 118.05, 115.31, 55.14, 38.65, 22.82.

### **2С. 1.3 Синтез поли(эфир-амида)s из 1, 1-бис(3-аминобензоилфенил)циклопентана**

Во фляжку объемом 100 мл с магнитной мешалкой, входом газа азота, защитной трубкой из хлористого кальция и термопарой были помещены 0,492 г (0,001 моль) 1, 1-бис (3-аминобензоилфенил) циклопентан (м-БАДФК) и 3 мл сухого ДМАКа. Смесь перемешивали в атмосфере азота до полного растворения. Реакционная смесь охлаждалась до -15°C с помощью ледяно-солевой смеси. Терефталойлхлорид 0,203 г (0,001 моль) добавляют двумя партиями с непрерывным перемешиванием в течение 2 часов при 0°C. Затем смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, нейтрализовали 0,075 г (0,00104 моль) карбоната лития и нагревали при 80°C в течение 20 мин. Затем ее дегазировали в вакууме и осадили полимер путем добавления реакционной смеси к избытку быстро перемешанного метанола. Осажденный полимер фильтровали, промывали водой и, наконец, метанолом. Высушивали при 80°C в вакууме в течение 6 ч. Выход полимера (ПЭА-1) составил 100%, а вязкость, присущая полимеру, - 0,46 дл/г. Остальные поли(эфир-амид)s ПЭА-2 до ПЭА-5 получали по аналогичной технологии, где в смеси различных молотнопропорций (ТПК) и (ИПХ) поликонденсировались с (м-БАБФК).

### **2С.2 Результаты и обсуждение**

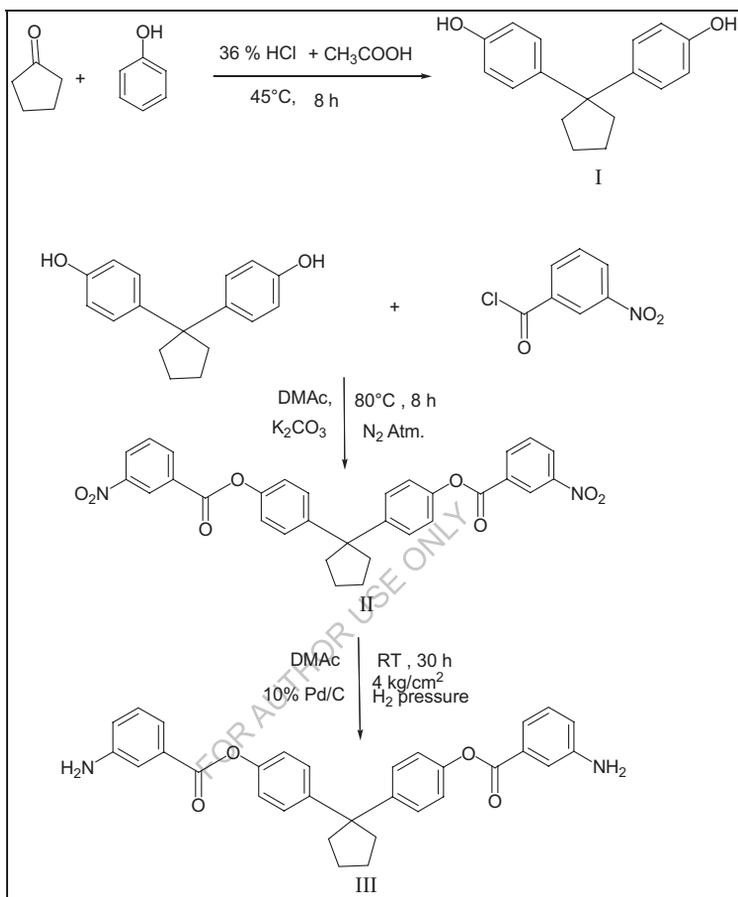
Диамины являются ценными строительными блоками для синтеза высокоэффективных полимеров, в том числе полиамидов и их

сополимеров. Для повышения эффективности этих высокоэффективных полимеров долгое время ставилась задача разработки и подготовки диаминов, которые позволяют получать растворимые и легко перерабатываемые полиамиды без слишком большого ущерба для термической стабильности. Кроме того, сополимеризация является эффективным подходом к повышению растворимости полиамидов [199-201]. Несмотря на то, что большинство растворимых полимеров получают комбинациями структурных модификаций, для растворимости, по всей видимости, требуется гибкая или перекрученная связь. Сополимеры, имеющие связи между эфиром и эфиром, приводят к гибкости полиамидов без согласования термической стабильности.

Основная цель этого исследования была сосредоточена на улучшении растворимости новых полиамидов путем проектирования и синтеза новых диаминов. Поэтому для приготовления гибкого диамина со встроенной группой эфиров была проведена серия реакций.

#### **2С.2.1 Синтез 1, 1-бис(3-аминобензоилфенил) циклопентана**

Из фенола и циклопентанона в несколько этапов синтезировали новый диазер-диамин 1, 1-бис (3-аминобензоилфенил) циклопентан (III) (m-BAВРС). (Схема 2С.1)

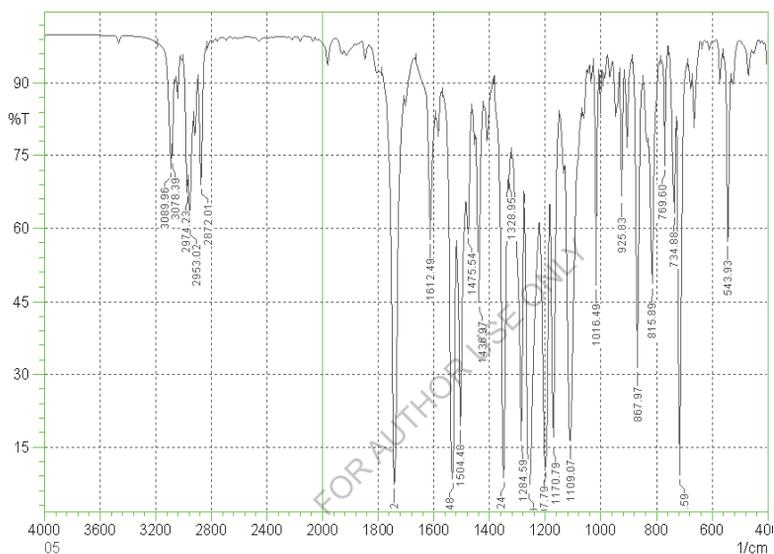


**Схема 2С.1** Синтез циклопентана 1, 1-бис(3-аминобензоилфенил) (III)

1, 1-бис (4-гидрокси-фенил) циклопентан (I) синтезировали путем реакции фенола с циклопентаном в присутствии кислотного катализатора. М-нитробензоилхлорид (МNBC) синтезировали из м-нитробензойной кислоты (МNBA) и тионилхлорида.

1, 1-бис (3-нитробензоилфенил) циклопентан (БНПК) (II) был получен путем конденсации БТЭС с двумя кротами м-нитробензоилхлорида. Структура нового БНКЦ подтверждена ИК-спектрами, <sup>1</sup>H ЯМР-спектрами.

Инфракрасный спектр (II) показал характерные поглощения при растяжении 1742 карбонила ( $>C=O$ ); 1548, 1324 нитро ( $-NO_2$ ) растяжении и 1284, 1170  $cm^{-1}$  эфира (C-O-C) растяжении (рис. 2С.1). Полоса поглощения при 867  $cm^{-1}$  и 702  $cm^{-1}$  происходит за счет мета-замещения на ароматическое кольцо.



**Рис. 2С.1** ИК-ФТ 1, 1-бис (3- нитробензилфенил) циклопентан (II)

В ЯМР-спектре  $^1H$  (рис. 2С.2) из (II) представлены синглеты при 9,04; 9,02; дублеты при 8,54; 8,52; дублеты при 7,77; 7,75; 7,63  $\delta$ , соответствующие ароматическим протонам фенилового кольца, прикрепленного к нитрогруппе, и при 7,48; 7,28; 7,18; 7,16  $\delta$  для ароматических протонов фенилового кольца с цикlopентилиденовой влажностью. Пиковые значения при 2,36 и 1,80  $\delta$  соответствуют алифатическому протону цикlopентилиденовой фениловой группы.

Бис (эфир-нитро) соединение (II) при каталитическом (Pd/C) гидрировании дает 1, 1-бис (3- аминобензоилфенил) циклопентан (III) (m-ВABPC). Структура бис (эфир-амин) (III) подтверждена в спектрах ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, DEPT-135.

ИК-Фурье спектр m-bis(ester-amine) (III) (рис. 2С.3) показал характерный диапазон поглощений на 1728  $\text{cm}^{-1}$  (C=O растяжение). Полосы поглощения наблюдались на расстояниях 3440-3360  $\text{cm}^{-1}$  (N-H растяжение) и 1220, 1168  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C растяжение). Полоса на 3010  $\text{cm}^{-1}$  обусловлена ароматическим вытягиванием C-H, а полоса на 2939  $\text{cm}^{-1}$  - алифатическим вытягиванием C-H циклопентанового фрагмента. Полоса поглощения на 866  $\text{cm}^{-1}$  и 748  $\text{cm}^{-1}$  за счет мета-замещения на ароматическое кольцо.

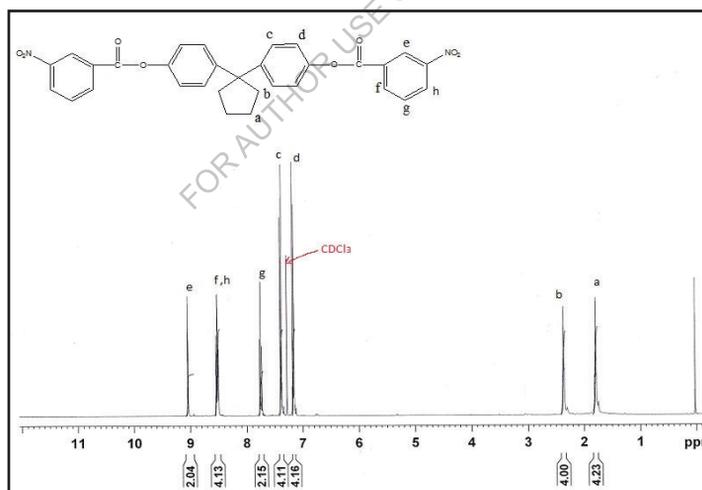
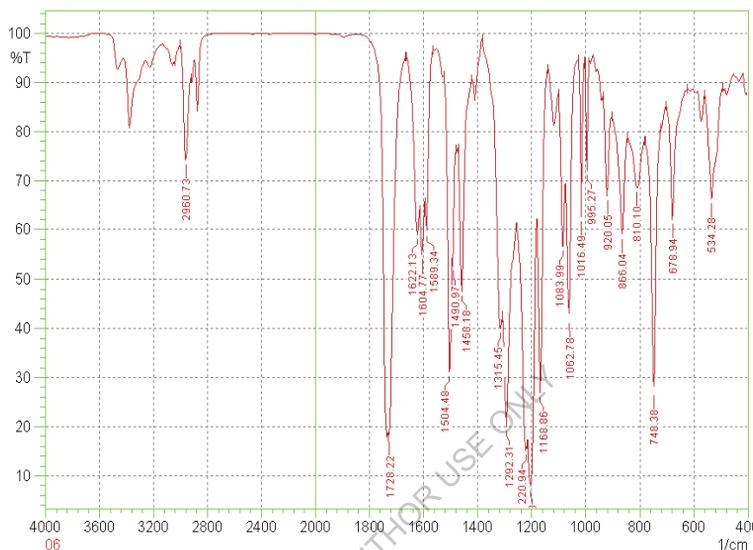


Рис. 2С.2 ЯМР  $^1\text{H}$  1, 1-бис (3- нитробензоилфенил) циклопентан (II)

Протонный ЯМР-спектр (рис. 2С.4) из (III) показал ароматические протонные сигналы при 7,59; 7,49; 7,24; 7,06; 6,86  $\delta$ , как и ожидалось, с желаемой схемой интегрирования и расщепления. Сигнал аминогруппы

появился при 5,12  $\delta$ . Пики 2,30 и 1,68  $\delta$  соответствуют метиловым протонам циклопентилиденовой части.



**Рис. 2С.3** ИК-Фурье спектр 1, 1-бис (3- аминобензоилфенил) циклопентан (III)

$^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектр (рис. 2С.5) из (III) показал четырнадцать ЯМР-сигналов для 14 типов различных атомов углерода. Сигналы ЯМР-спектра карбонильного углерода появились при 165,47  $\delta$ , а сигналы третичных углеродов - при 152,61 (C- $\text{NH}_2$ ), 148,88, 146,08, 129,95 и 55,14  $\delta$ . Углероды  $\text{CH}$  появились при 128,95, 127,99, 121,23, 119,64, 118,05, 115,31  $\delta$ , тогда как углерод  $\text{CH}_2$  давал сигналы ЯМР при 38,65 и 22,82  $\delta$ , подтверждающие образование аминокомпонентного соединения.

Спектр DEPT-135 бис (эфир - амин) также подтверждает структуру (III), в спектре отсутствуют все четвертичные углероды, а пики  $\text{CH}$  появляются в виде восходящих (положительные сигналы) на 129,34,

127,97, 121,47, 114,39  $\delta$  и CH<sub>2</sub> - в виде нисходящих (отрицательные сигналы) на 38,65 и 22,82  $\delta$  (рис. 2С.6).

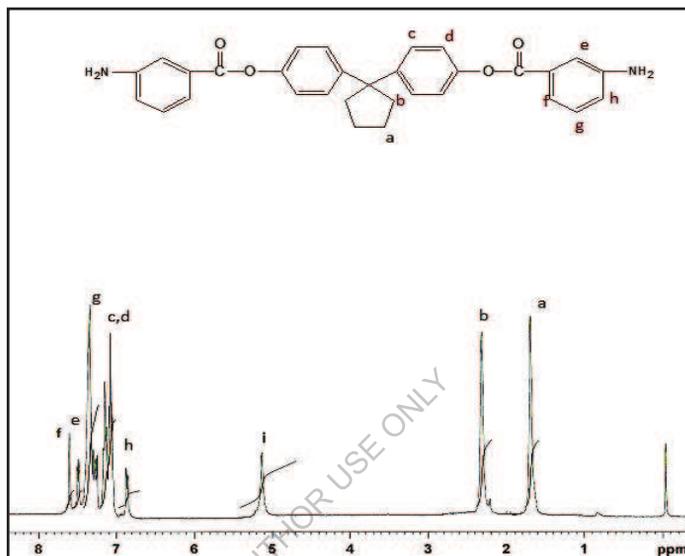


Рис. 2С.4 ЯМР <sup>1</sup>H 1,1-бис (3- аминобензоилфенил) циклопентан (III)

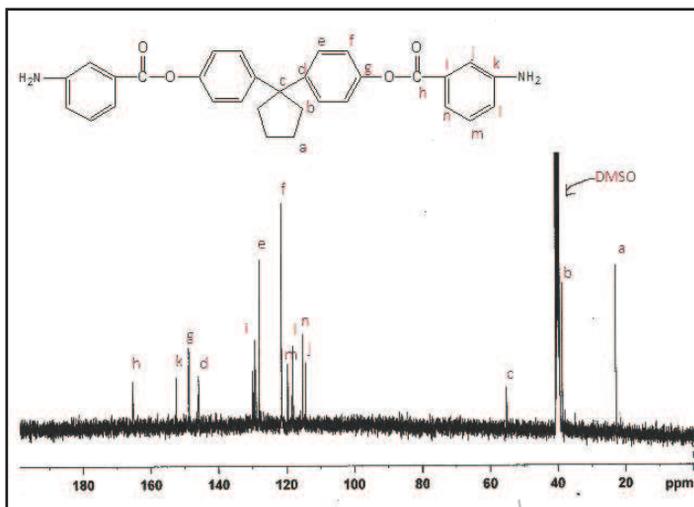


Рис. 2С.5  $^{13}\text{C}$  ЯМР 1, 1-бис (3- аминобензоилфенил) циклопентан (III)

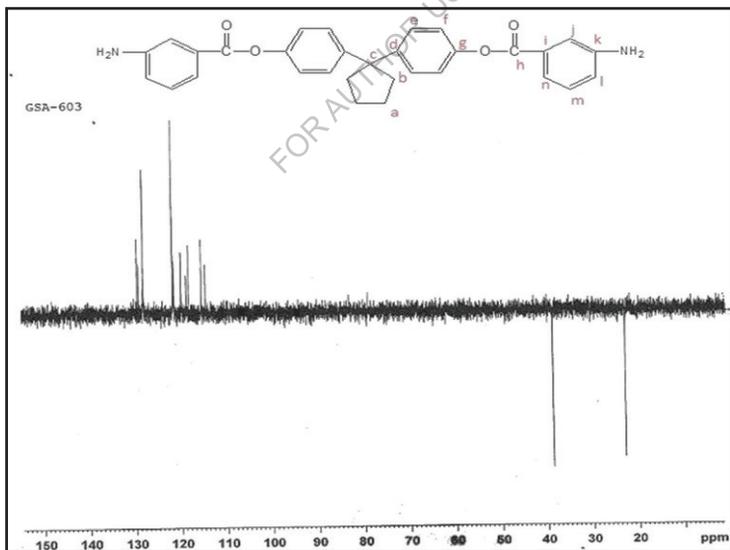


Рис. 2С.6 ДЕПТ-135 из 1, 1-бис (3- аминобензоилфенил) циклопентан (III)

### 2С.2.2 Синтез полиэфирных амидов из 1, 1-бис(3-аминобензоилфенил)циклопентана

Ароматические поли (эфир-амид) были синтезированы (Схема 2С.2) путем конденсации (m-ВABPC), (III) с IPC и/или TPC в различной мольной пропорции полимеризацией низкотемпературного раствора в DMAc. Полимеризации предшествовала плавная подача вязкого раствора. Полученные полимеры осаждали путем заливки вязких растворов в метанол.

### 2С.2.3 Свойства поли(эфир-амида)

Данные по Mol %, выходу и вязкости поли(эфир-амида)s из (m-ВABPC), (III) представлены в табл. 2С.1. Все полимеры получены с хорошими выходами (98-100 %). Вязкости, присущие полимерам, находились в диапазоне от 0,30 до 0,46 дл/г, что свидетельствует об образовании полимеров с умеренной или достаточно высокой молекулярной массой.

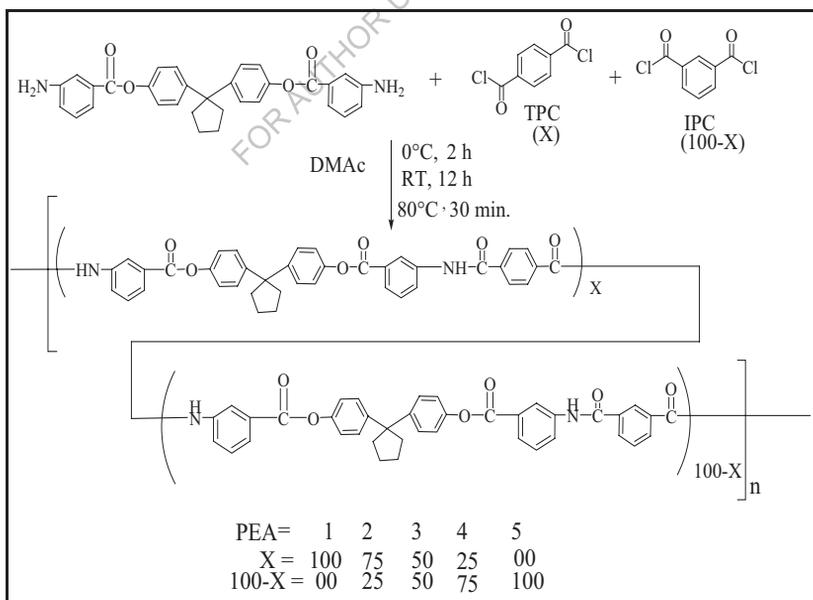


Схема 2С.2 Синтез поли(эфир-амида)s (от PEA-1 до PEA-5)

**Таблица 2С.1 Уход и вязкость полиамида** <sup>кого-л.</sup>

Полимер	Мономеры			Доходность %	когерентная вязкость дЛ/Г <sup>а</sup>
	Диамин ВАВРС мол %	TRC мол %	IPC моллюсок		
<b>РЕА-1</b>	100	100	0	100	0.46
<b>ПЭА-2</b>	100	75	25	99	0.32
<b>РЕА-3</b>	100	50	50	98	0.36
<b>РЕА-4</b>	100	25	75	99	0.33
<b>РЕА-5</b>	100	0	100	100	0.30

<sup>а</sup>Инокгерентные вязкости были измерены при концентрации 0.5 % (Вт/В) в NMR при 30°C.

<sup>б</sup>Polymerization осуществлялась с 1 ммоль m-BAVPC (III) и 1 ммоль TRC и/или IPC.

### Структурная характеристика

Структурные особенности поли(эфир-амида) характеризовались ИК-Фурье спектроскопией. ИК-спектр полимера ПЭА-1 показал поглощение характеристик при 3320 см<sup>-1</sup> (N-H растяжение), 1502 см<sup>-1</sup> (N-H изгиб), 1670 см<sup>-1</sup> (амид C=O растяжение). Полоса поглощения при 864 см<sup>-1</sup> и 748 см<sup>-1</sup> указывает на метакатенирование (**рис. 2С.7**).

Полимер ПЭА-2 показал аналогичные полосы поглощения, которые слегка смещены в сторону более низкой частоты, а именно: 3343 (N-H растяжение), 1502 (N-H изгиб), 1650 см<sup>-1</sup> (амид C=O растяжение). Поглощающая полоса на 862 см<sup>-1</sup> и 747 см<sup>-1</sup> указывает на метакатенат (**рис. 2С.8**).

Полимер ПЭА-5 показал аналогичные полосы поглощения, которые слегка смещены в сторону более низкой частоты, а именно: 3310 (N-H растяжение), 1504 (N-H изгиб), 1660 см<sup>-1</sup> (амид C=O растяжение). Полоса

поглощения при 864 см-1 и 750 см-1 указывает на метакатенированность (рис. 2С.9).

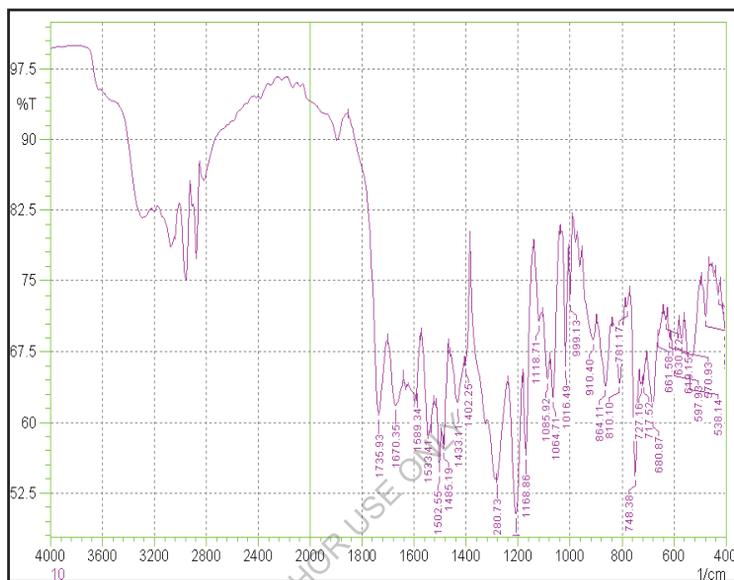


Рис. 2С.7 ИК-Фурье спектр ПЭА-1

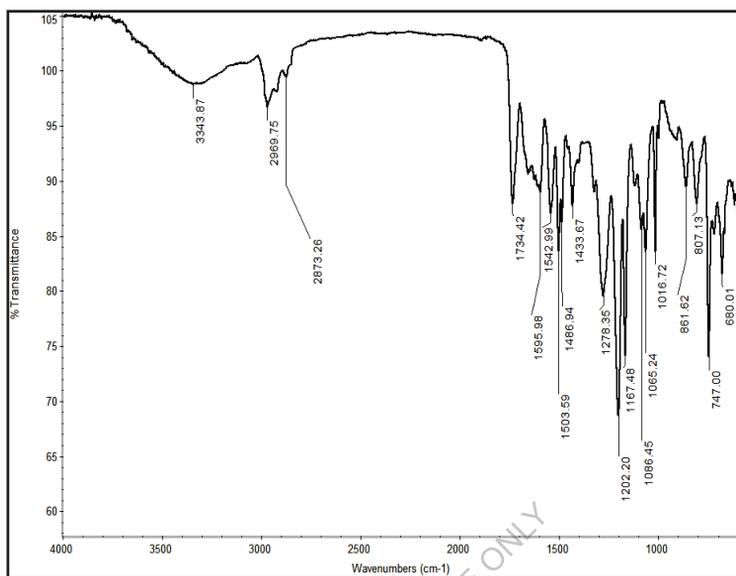


Рис. 2С.8 ИК-Фурье спектр ПЭА-2

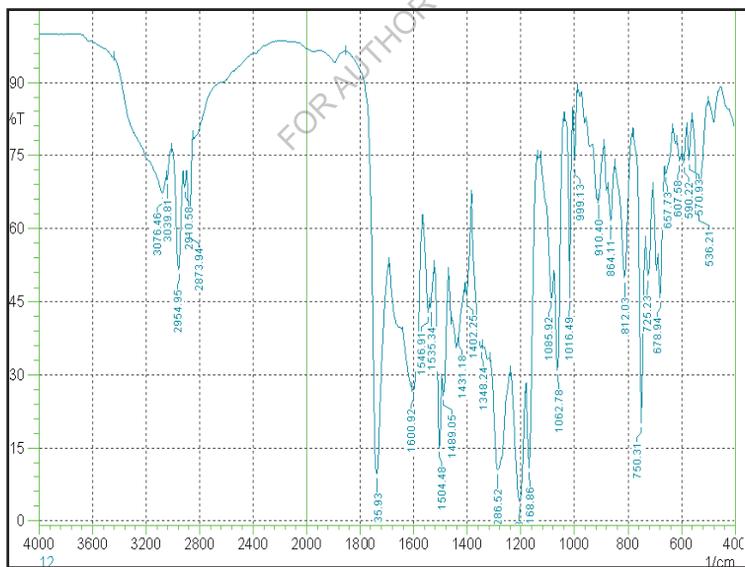


Рис. 2С.9 ИК-Фурье спектр ПЭА-5



лучшая растворимость этих полимеров (эфир-амид)s, как и ожидалось, может быть связана с введением в полимерную основу кардоциклопентилиденовой влаги, связыванием гибких эфиров, метакатинацией нового мономера и сополимеризацией, что привело к аморфной природе полимеров.

### Тепловые свойства

Тепловое поведение полимеров оценивалось с помощью термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

В таблице 2С.3 приведены температурные данные, такие как температура стеклования ( $T_g$ ), температура начального разложения ( $T_i$ ), 10% Температура потери массы ( $T_d$ ) и остаточная масса при 900°C.

Таблица 2С.3 Тепловые свойства полиамида (эфира)

Полимер	Термальное поведение			
	температурный режим	температура $T_d$ °C	Остаточная масса % при 900°C	температура $T_g$ °C
РЕА-1	245	425	44	222
ПЭА-2	205	355	35	214
РЕА-3	215	315	40	202
РЕА-4	205	375	47	200
РЕА-5	215	365	35	196

<sup>b</sup>Температура, при которой начало разложения было зафиксировано ТГ со скоростью нагрева

10°C/мин.

$T_g$  - Температура стеклования, определяемая при втором нагреве ДСК со скоростью нагрева

10°C/мин.

$T_d$  - Температура 10% разложения

$T_i$  - Температура начального разложения.

Термическую устойчивость полиамидов изучали методом термогравиметрического анализа (рис. 2С.10) при скорости нагрева

10°С/мин в атмосфере азота. По исходным термограммам определяли температуру начального разложения ( $T_i$ ), температуру, при которой потери массы ( $T_d$ ) составляют 10 %, а выход угля - 900°С. Значения  $T_i$  и  $T_d$  варьируются в диапазоне от 205°С до 245°С и от 315°С до 425°С соответственно. Остаточная потеря массы % при 900°С находилась в диапазоне от 35 до 47 %. Эффект мета- и паракатенирования отчетливо проявлялся вдоль ряда полимеров по мере того, как композиция ТРС увеличивала стабильность.

Кривые ДСК, показанные на **рис. 2С.11**, представляют  $T_g$  полиамидов, синтезированных из нового диаминa m-ВAВРС. Температуры стеклования этих полиамидов находятся в диапазоне от 196°С до 222°С.

Температура стеклования ( $T_g$ ) полимеров ПЭА-1, показала более высокое значение 222°С, так как она получена из терефталойлхлорида (ТХХ), который имеет паракатинацию и обладает свойством образовывать жесткую цепь, но полимер ПЭА-5 показал относительно более низкие значения  $T_g$  за счет метакатинации изофталойлхлорида (ИПХ). Полимеры показали  $T_g$  в диапазоне 196 -222°С. Такое снижение значения  $T_g$  можно объяснить использованием нового мономера, содержащего метакатинацию, связь эфира, а также циклопентилденкардо, нарушающую регулярность цепочки и плотность упаковки.

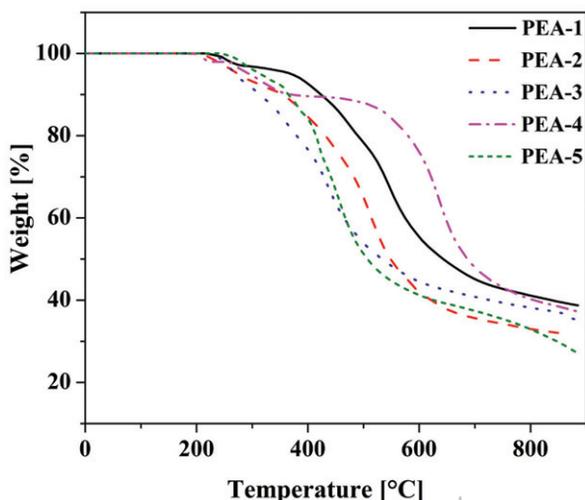


Рис. 2С.10 ТГА поли(эфир-амид)с ПЭА-1 по ПЭА-5

#### исследования XRD

Все поли(эфир-амид)ы структурно характеризовались широкоугольной рентгеновской дифракцией (WAXD) (рис. 2С.12). Наблюдается, что все полимеры имеют полукристаллическую аморфную природу. Дополнительное усиление аморфности полимера ПЭА-3 может быть связано со случайным расположением мономеров, вызванным сочетанием двух мономеров (ТПК и ИПХ) в сополимеризации с новым мономером, содержащим метасвязь, что уменьшает упорядоченное расположение полимерных цепочек, приводящее к снижению кристалличности и приданию аморфности. Такое поведение поддерживается растворимостью, при которой РЕА-3 растворяется во всех полярных апротических растворителях и остаточных полимерах, щадяще растворимых в DMF, DMAc, DMSO и др.

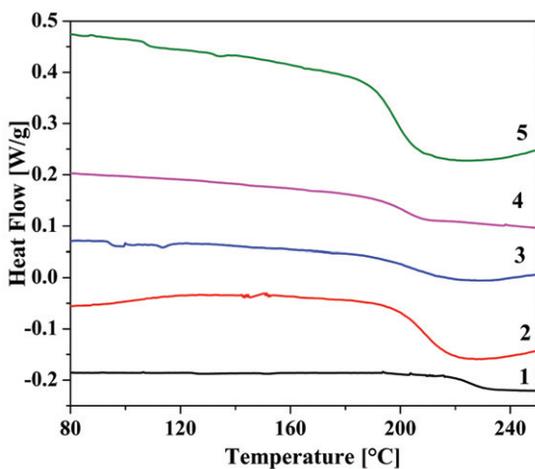


Рис. 2С.11 ДСК поли(эфир-амид)с ПЭА-1 по ПЭА-5

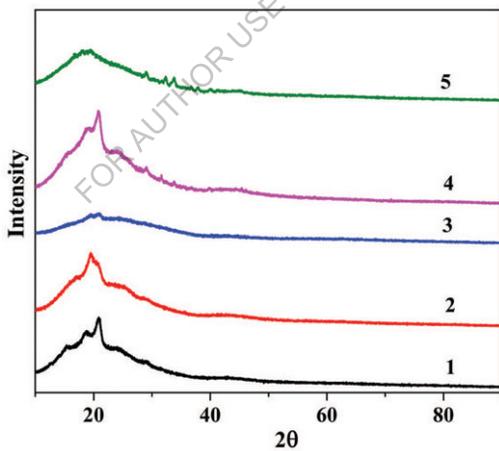


Рис. 2С.12 РРД полиэфира (эфир-амида)с ПЭА-1 по ПЭА-5

### 2С. 3 Резюме и выводы

- Новый мономер; 1, 1-бис (3-аминобензоилфенил) циклопентан (m-BAВРС), синтезирован и характеризуется физическими постоянными, ИК, ЯМР и масс-спектральными методами.
- С помощью низкотемпературной полимеризации раствора бис (эфир - амин); m-BAВРС полимеризовали IPC и/или TPC в различной пропорции в растворителе DMAc.
- Значения когерентной вязкости находились в диапазоне от 0,25 до 0,46 дл/г, что указывает на накопление умеренно высоких молекулярных масс.
- Растворимость поли(эфир-амида)s тестировалась в различных растворителях. Все полимеры растворялись в полярных апротических растворителях, а именно в NMP и пиридине. Эти полимеры также частично растворялись в DMF, DMAc и DMSO. Полимеры имели умеренную растворимость из-за случайного, неупорядоченного расположения и менее кристаллической (т.е. более аморфной) природы. Таким образом, лучшая растворимость этих полимеров (эфир-амид)s, как и ожидалось, может быть объяснена введением в полимерную структуру кардо-циклопентилиденовой влаги, гибкой связью эфира, кривошипной структурой нового мономера и сополимеризацией, что привело к полукристаллической и аморфной природе полимера.
- Температура стеклования поли (эфир-амид) находилась в диапазоне 196 -222°C.
- Термическая стабильность поли(эфир-амида) оценивалась с помощью динамического термогравиметрического анализа в атмосфере азота, и все полимеры показали 10%-ую потерю массы в диапазоне от 315°C до 425°C. Такая высокая термическая стабильность характерна для ароматических полимеров (эфир-амид).

- Рентгеновская дифракция полимеров показала, что введение подвесной циклопентилиденовой группы и связывание и сополимеризация эфиров (с участием ТРС, ПРС; пара-пара и мета-мета-катенирование) могли нарушить регулярность цепочки и упаковки, что привело к аморфному характеру. Вышеприведенные наблюдения также подтверждают свойства растворимости исследуемых полимеров.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Глава-2D

*Синтез и характеристика поли(эфир-амида)s на основе  
диацидных мономеров*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Ароматические полиамиды привлекают большое внимание из-за их химической и термической стойкости, а также высокой прочности и высокого модуля упругости в виде волокон. Однако эти материалы обладают очень низкой технологичностью из-за их недостаточной растворимости, чрезвычайно высоких температур стеклования и непластичности, вызванных высокой кристалличностью и жесткостью полимерных основ, что затрудняет их обработку методом спинового покрытия или термоформования [202,203]. Много усилий было приложено для получения конструктивно модифицированных ароматических полимеров, обладающих повышенной растворимостью и технологичностью с сохранением их высокой термической стабильности. Известно, что растворимость полимеров часто повышается, когда в полимерную основу интегрированы гибкие связи, такие как [-O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-], громоздкие подвесные группы (например, т-бутил, адамантил и нафтил), крупные подвесные группы или полярные составляющие, например, гетероциклические сегменты, которые изменяют кристалличность и межмолекулярные взаимодействия [204-206]. При тщательном подборе кардо или подвесной части можно увеличить растворимость, не влияя при этом в большей степени на механические и тепловые свойства [207-215]. В литературных исследованиях мы отметили, что синтез различных полиамидов, содержащих подвесные или кардомотивы, таких как циклогексиден, т-бутил, адамантно, нафтил, а также вставка гибких связей типа O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- в основную цепь с повышенной растворимостью и тепловыми свойствами [216-239].

В статье сообщается о синтезе и характеристике шести новых полиамидов SPA-1 - SPA-6, содержащих циклопентилиденовые фрагменты в основной цепи, по реакции фосфорилиционной поликонденсации Ямадзаки 1,1-бис[4-(4-карбоксиметиленфенокси) фенил]циклопентана

(БЦМФП) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (SPA-1); 4,4'-диаминодифенилметан (SPA-2); 4,4'-диаминодифенилсульфон (SPA-4); 1,4-фенилендиамин (SPA-3); 1,1-бис(4(4'-аминофенокси)фенил)циклопентан (SPA-5) и 1,3-бис(4-аминофенокси)бензол (SPA-6) путем использования N-метил-2-пирролидона (NMP), трифенилфосфита и пиридина в качестве конденсирующих агентов. Эти полимеры имеют циклопентилиденовое кольцо в качестве кардомолекулярной и -O-, -CH<sub>2</sub>- гибкие связи в основной цепи для повышения растворимости в органических растворителях без значительного ущерба для термической стабильности. Поэтому синтез растворимых и перерабатываемых полиамидов представляет большой научный интерес. Крайне желательно, чтобы эти полимеры были растворимы в некоторых специфических органических растворителях для облегчения переработки, однако они должны сохранять устойчивость к обычным растворителям во время их использования. Мы сообщили о серии новых поли(эфир-амидов) из вновь синтезированной дикислоты.

## **2D. 1 Экспериментальный**

### **2D. 1.1 Материалы**

- Все реагенты, такие как 4, 4'-оксидианилин; 4, 4'-метилendiанилин; 4, 4'-сульфонилданилин, трифенилфосфат были закуплены у Sigma Aldrich и использовались как полученные.
- Р-фенилен диамин очищался путем рекристаллизации в этаноле.
- Из этанола были перекристаллизованы мономеры 1, 3-бис(4-аминофенокси) бензола (BAPB) и 1, 1'-бис(4(4-аминофенокси)фенил)циклопентан (BAPC).
- 4-фторнитробензол был приобретен у компании "Спектрохем" и использован в качестве полученного.
- N, N'-диметилформамид (DMF) рефлюксовал над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, декантировался и очищался путем вакцинной дистилляции. Коммерчески доступная сера

также очищалась рефлюксом с окисью кальция в течение 30 минут и повторно осаждалась с 1:1 HCl.

## **2D. 1.2 Синтез мономеров диэфир-диацидной кислоты**

### **2D. 1.2.1 Синтез 1, 1-бис(4-гидрокси фенил) циклопентана (I)**

Бисфенол (I) был синтезирован в соответствии с процедурой, описанной в главе 2C.1.2.2.

### **2D. 1.2.2 Синтез 1, 1-бис [4- (4-ацетилфенокси) фенил]циклопентана(II)**

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную защитной трубкой из хлористого кальция, термокарманом, входом газа N<sub>2</sub> и магнитной мешалкой, поместили 12,7 г бисфенола (I) (0,05 моль) и 13,814 г 4-фторацефенона (0,1 моль) в 125 мл N,N-диметил ацетамида (DMAc), затем добавили 13,821 г безводного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученную реакционную смесь рефлюксовали в течение 12 часов, затем ее охлаждали при комнатной температуре и добавляли воду, осаждающую продукт. Продукт изолировали методом фильтрации, промыли водой и окончательно высушили под вакуумом. Сырой продукт был очищен путем рекристаллизации из метанола.

Доходность: 21,7 г (88,97%)

М.П.: 90-92°C.

IR: 2972, 2868, 1985, 1591, 1497, 1452, 1355, 1321, 1243, 1169, 1159, 1107, 1012, 957, 880, 848, 828, 768, 712 cm<sup>-1</sup>

### **2D.1.2.3 Синтез 1, 1-бис[4-(4-тиоцетоморфолид фенокси)фенил] циклопентана (III)**

В круглодонную колбу объемом 100 мл, оборудованную рефлюксным конденсатором и магнитной мешалкой, были помещены 9,8 г (0,02 моль) дикетона (II); 1,84 г (0,06 моль) серы и 5,227 г (0,06 моль) морфолина (5,2 мл). Полученную реакционную смесь перемешивали первоначально под

мягким рефлюксом до полного исчезновения сероводорода и более энергично при температуре 140°C в течение 14 часов. Реакционную смесь охлаждали, а затем добавляли 90 мл этанола для получения буферного цветного продукта, который фильтровали, промывали с избытком этанола и высушивали.

Доходность: 11,0 г (79,47 %)

М.П.: 90°C.

**IR:** 2930, 2861, 1684, 1494, 1453, 1240, 1169, 1160, 1029, 1013, 957, 879, 868, 849, 839 см<sup>-1</sup>.

#### **2D.1.2.4 Синтез 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметиленфенокси) фенил]циклопентана (БЦМФП) (IV)**

В круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную конденсатором рефлюкса, магнитной мешалкой помещали 10,38 г (0,015 моль) (III) и 200 мл 10% раствора этанола NaOH, реакцию смесь выдерживали для рефлюкса при перемешивании в течение 14 ч. Затем большая часть этанола дистиллировалась под пониженным давлением. К остаточному продукту добавляли и фильтровали 200 мл горячей воды. Фильтрат подкисляли 1:1 HCl. Осажденный продукт фильтруют, тщательно промывают горячей водой и высушивают. Затем продукт растворили в растворе бикарбоната натрия и восстановили от 1:1 HCl. Продукт отфильтровали и тщательно промыли водой, высушили под вакуумом.

Доходность: 7,0 г (89,39%)

М.П.: 110-114°C.

**ИК:** 3500-3260, 2959, 2873, 1707, 1593, 1500, 1408, 1240, 1170, 878, 826, 540 см<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H ЯМР (DMSO, δ):** 7,27-6,83 δ (м, 16H), 3,5 δ (с, 4H), 2,23 δ (4H), 1,62 δ (4H).

**<sup>13</sup>C ЯМР (DMSO, δ):** 173 156 154 143 131 129 128 119 117 54 40 38 22 δ.

## **2D. 1.3 Синтез поли(эфир-амида)s из 1, 1-бис[4-(4-(4-карбоксиметиленфенокси) фенил] циклопентан**

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, оснащенную рефлюксным конденсатором, магнитной мешалкой, защитной трубкой из хлористого кальция и вводом газа азота, размещали 0.522 г (1 ммоль) 1,1-бис [4- (4-карбоксиметиленфеноксид) фенил] циклопентан (БЦМФП); (IV), 0.200 г (1 ммоль) 4,4'-диаминодифенилового эфира (ОДА), 0.115г хлористого лития [5 мас. % на основе растворителя смеси N-метилпирролидона (NMP) и пиридина] и 0.744г (0.63 мл, 2.4 ммоль) трифенилфосфита (ТЭС), 0.5 мл пиридина и 2 мл NMP. Смесь хорошо перемешивали и медленно поднимали температуру до 100°C в течение 30 мин. Реакционную смесь нагревали при температуре 100°C в течение 3 часов под действием азота. После охлаждения полученный полимерный вязкий раствор заливали в быстрое перемешивание 200 мл метанола. Осажденный полимер (SPA-1) фильтровали, промывали метанолом и высушивали. Полимер очищают путем растворения в N, N-диметилацетамиде (DMAc) и регазификации в метаноле. Фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме при температуре 100°C в течение 6 ч. Выход 100 %, а вязкость полимера в ДМАКе 0,20 дл/г.

Полиамиды SPA-2 - SPA-6 производились с различными диаметрами по аналогичной технологии.

### **ИК-спектр**

**SPA-1:** 3269, 3194, 3035, 2954, 2916, 2873, 1658, 1532, 1490, 1235, 1170, 1014, 875, 831, 756, 692, 557 cm<sup>-1</sup>

**SPA-4:** 3290, 3005, 2953, 2840, 1674, 1591, 1400, 1309, 1250, 1149, 1107, 875, 835, 758, 690, 553 cm<sup>-1</sup>

**SPA-5:** 3309, 2980, 2919, 2865, 1669, 1601, 1543, 1405, 1300, 1183, 1013, 962, 875, 796, 692, 668 cm<sup>-1</sup>

## 2D.2 Результаты и обсуждение

Основная цель этого исследования была сосредоточена на повышении растворимости новых полиамидов за счет разработки и синтеза новых мономеров диакислот. Таким образом, для приготовления гибкой диакислоты со встроенной метиленовой связью, влажностью карбо и эфирной группой была проведена реакция Виллигеродта-Кдлера. Поэтому в настоящей работе синтезированы и использованы в качестве строительных блоков для приготовления поли(эфир-амидных) циклопентана (IV) диакислоты, содержащие циклопентилиденую фракцию, а именно: 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметиленфенокси) фенил[4-(4-карбоксиметиленфенокси)]].

### 2D.2.1 Синтез 1, 1-бис [4-(4-карбоксиметиленфенокси) фенил] циклопентан

Из фенола и циклопентанона в несколько этапов приготовлен новый дикарбоновая кислота 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметиленфенокси) фенил] циклопентан (IV) (Схема. 2D.1).

Циклопентан (I) 1, 1-бис(4-гидрокси-фенил) был приготовлен путем реакции фенола с циклопентаном в присутствии кислотного катализатора. Циклопентан (II) 1, 1-бис[4-(4-ацетилфенокси)фенил] получен реакцией (I) с 4-фторацефеноном и карбонатом калия в DMAc. Структура (II) подтверждена инфракрасной спектроскопией.

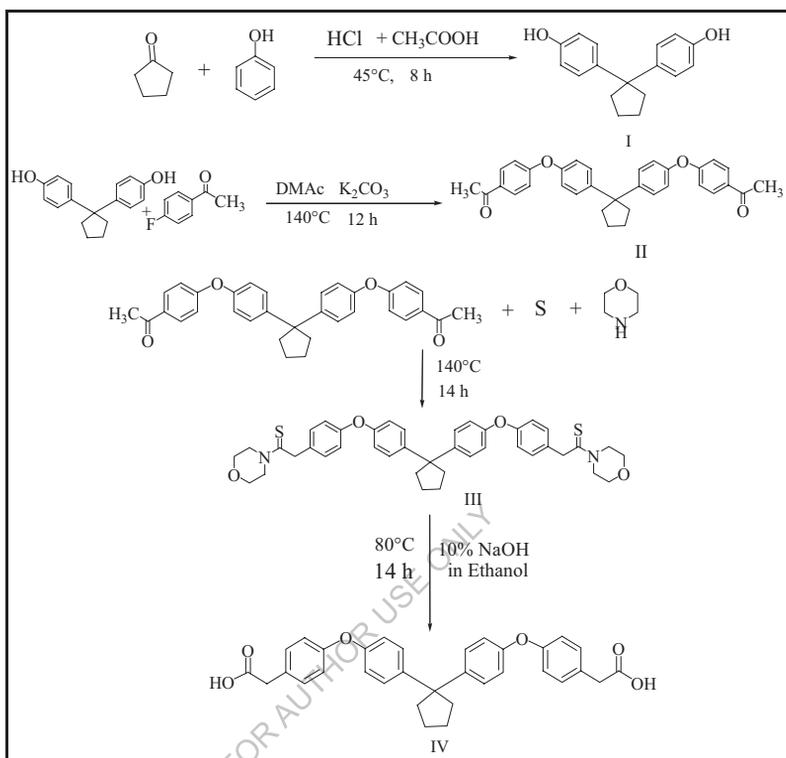
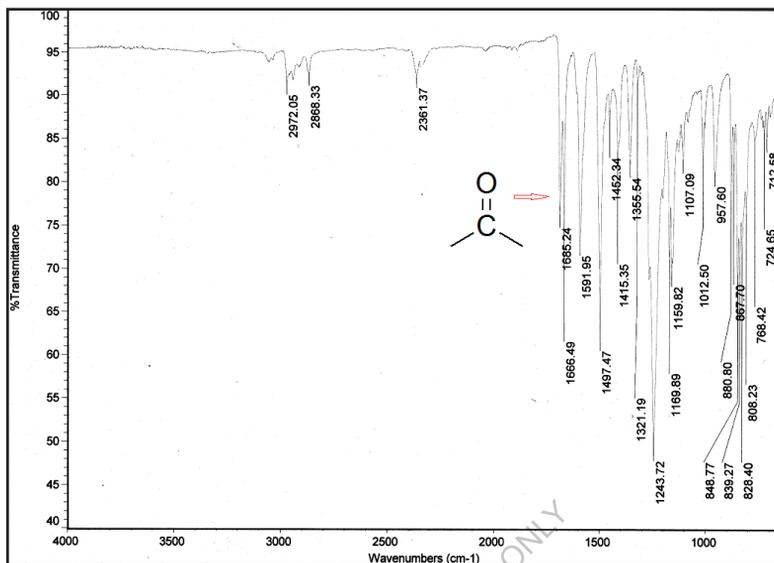


Схема 2D.1 Синтез 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси) фенил] циклопентан (IV)

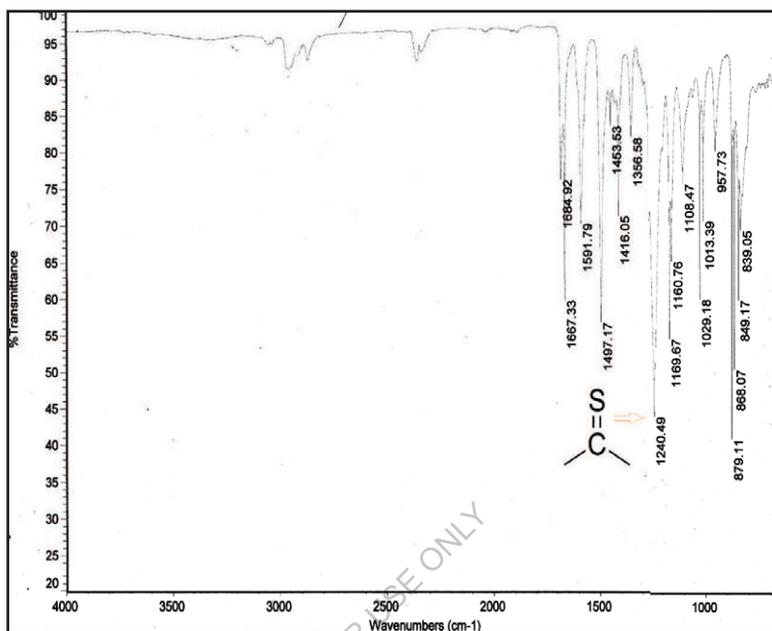
Инфракрасный спектр II (рис. 2D.1) показал средне сильные полосы поглощения на 2972 и 2868 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии алифатического растяжения С-Н, соответствующего фазовым и внефазовым колебаниям циклопентановых кольцевых и метиленовых групп. IR также показывает абсорбцию для ароматического растяжения С-Н около 3030 см<sup>-1</sup>. Спектр также показывает абсорбцию около 1497 из-за изгибающей вибрации С-Н. Поглощение при 1685 см<sup>-1</sup> карбонила (С=О) растягивающей адсорбции указывает на ацетилкарбонильную влажность.



**Рис. 2D.1** ИК-Фурье спектр 1, 1-бис [4- (4-ацетилфеноксид) фенил] циклопентан (II)

1, 1-бис[4-(4-карбоксиметилфеноксид) фенил]циклопентан (IV) был получен в результате реакции Конрада Вильгеродта с вариацией Киндлера.

Образование промежуточного производного тиоморфолида (III) подтверждено инфракрасной спектроскопией. ИК-спектр III (рис. 2D.2) показал средне сильные полосы поглощения на 2930 и 2861 см<sup>-1</sup>, что обусловлено наличием алифатического растяжения C-H, соответствующего фазовым и внефазовым колебаниям циклопентанового узла и метиленовой группы. Спектр также демонстрирует абсорбцию около 1497 см<sup>-1</sup> из-за вибрации изгиба C-H. Появление абсорбции при 1240 см<sup>-1</sup> (C=S) подтверждает образование тиоморфолида.



**Рис. 2D.2** ИК-Фурье спектр 1,1-бис [4- (4- тиацетоморфолид феноксид фенил] циклопентан (III)

Из производного тиоморфолида при щелочном гидролизе получается 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметилфенокси) фенил] циклопентан (IV). Структура IV была подтверждена с помощью ИК, ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) и масс-спектрометрии.

Инфракрасный спектр IV (**рис. 2D.3**) показал полосы поглощения на 3500-3260 см<sup>-1</sup> (растяжение -OH) и 1707 см<sup>-1</sup> (C=O), что указывает на наличие карбоксильной группы. Инфракрасный спектр также показал полосы поглощения на 2959 и 2873 см<sup>-1</sup>, соответствующие плоскостным и внеплоскостным колебаниям растяжения (-X2-) метиленовой группы и циклопентановой единицы.

В протонном ЯМР-спектре (**рис. 2D.4**) IV показан синглет ЯМР при 3,50 δ, соответствующий метиленовой (2H) группе -CH<sub>2</sub>COOH. Сигналы в

диапазоне от 7,27 до 6,83  $\delta$  (16H) отнесены к ароматическим протонам фениленовых колец, тогда как сигналы при 2,23 и 1,61  $\delta$  - к циклопентановым протонам.

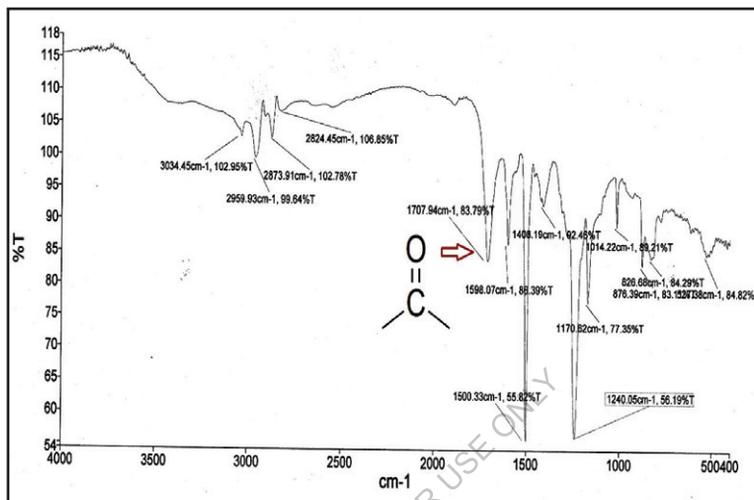


Рис. 2D.3 ИК-Фурье спектр 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси) фенил] циклопентан (IV)

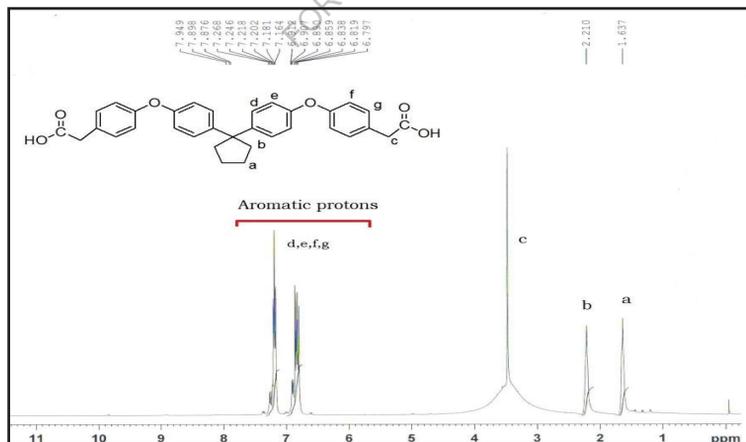


Рис. 2D.4 ЯМР  $^1\text{H}$  1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси) фенил] циклопентан (БЦМФП) (IV)

$^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (рис. 2D.5) из (V) отображали тринадцать ЯМР-сигналов, соответствующие тринадцати типам различных  $\delta$ , из которых карбонильный уголь появился при 173,24  $\delta$  для (C=O), а третичные - при 156,01; 154,80, 143,74, 128,57 и 54,88  $\delta$ . Углероды CH появились при 131,79, 129,79, 118,30 и 117,22  $\delta$ , тогда как углерод CH<sub>2</sub> давал ЯМР-сигналы при 40,53, 38,76 и 22,86  $\delta$ , что подтверждает формирование диацидного (V) мономера.

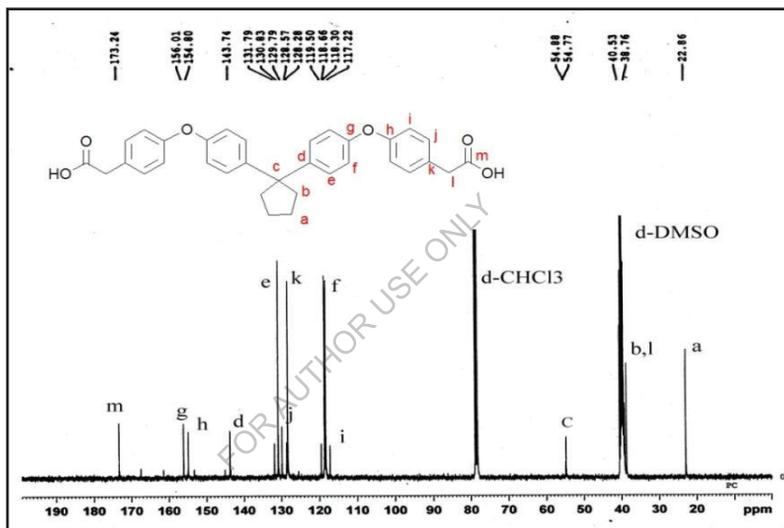


Рис. 2D.5  $^{13}\text{C}$  ЯМР 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси) фенил] циклопентан (БЦМФП) (IV)

Спектр DEPT (рис. 2D.6) из (IV) также подтверждает наличие диацидного мономера, в котором все четвертичные углеводороды отсутствуют в спектре, а пики углеводорода CH - верхние на 131,80, 128,58, 119,52, 118,65.118,30  $\delta$  и CH<sub>2</sub> появились в нижней части на 40,52, 38,74, 22,85  $\delta$ .

В массовом спектре (рис. 2D.7) (IV) показан молекулярный ионный пик при  $m/e$  521, соответствующий молекулярной массе ВАРМС.

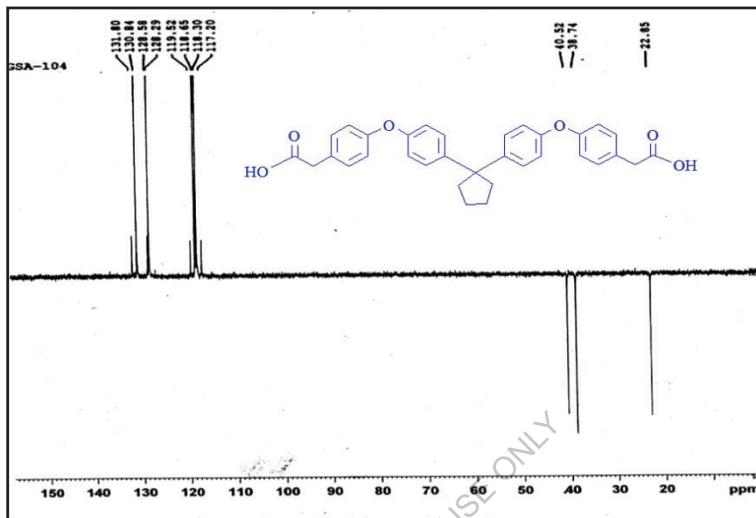
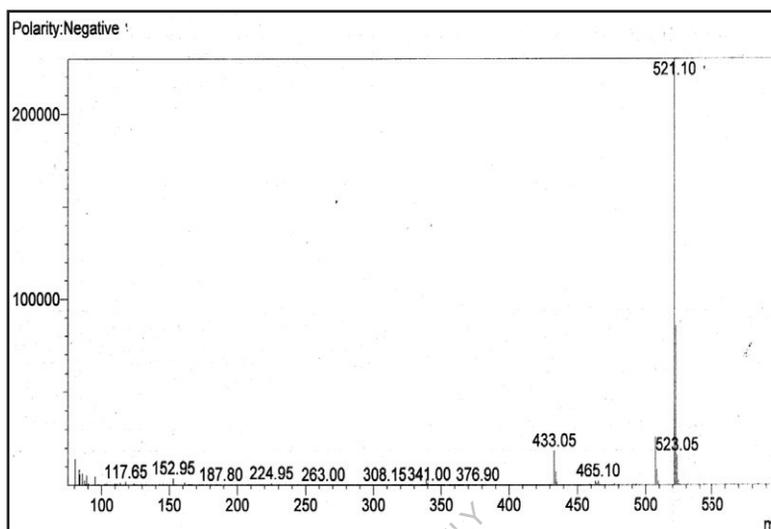


Рис. 2D.6 ДЭПТ из 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси) фенил] циклопентан (БЦМФП) (IV)



**Рис. 2D.7** Масс-спектр 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси) фенил] циклопентан (БЦМФП) (IV)

### 2D.2.2 Синтез поли(эфир-амида)s

Поли(эфир-амиды) получены методом фосфорилирования Ямазаки[128]. Серию поли(эфир-амиды) получали из стехиометрических количеств 1, 1-бис[4-(4-(4-карбоксиметилфенокси) фенил]циклопентана (IV) и многочисленных ароматических диаминов методом прямой поликонденсации (Схема. 2D.2). В качестве конденсационного агента использовался трифенилфосфит, где в смеси NMP и пиридина (4.1 по объему), содержащей 8 мас. % безводного хлористого лития, применялся в качестве растворителя. Полимеризацию проводили при температуре 100°C в течение 3 ч. Различные используемые ароматические диаметры показаны ниже. Полимеризация проходила гладко, в результате чего получался раствор высокой вязкости. Полученные полимеры осаждали путем заливки вязких растворов в метанол.

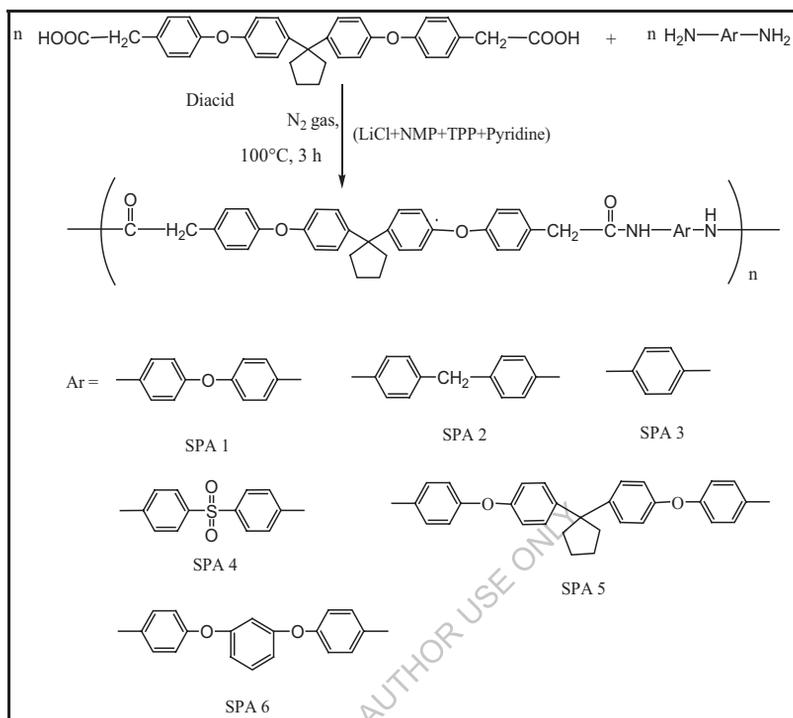


Схема 2D.2 Синтез поли(эфир-амида)s

Выход и вязкость полиамидов, синтезированных из 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметилфенокси) фенил] циклопентана (IV), представлены в табл. 2D.1. Все полимеры получены с хорошими выходами (96-100 %) в виде бледно-желтых до белых волокнистых материалов. Вязкости, присущие этим полимерам, находились в диапазоне от 0,20 до 0,40 дл/г, что свидетельствует об образовании полимеров с умеренным и высоким молекулярным весом. Полимеризацию проводили 1 ммолью диамина и 1 ммолью диакислоты (БКМПП) (IV).

**Таблица 2D.1** Урожайность и вязкость поли(эфир-амида)s

Полимер	Мономеры		Доходность %	когерентная вязкость дЛ/г <sup>a</sup>
	Романтическая диацидная	Диамин		
SPA-1	BCMPP	ОПР	100	0.20
SPA-2	BCMPP	MDA	99	0.28
SPA-3	BCMPP	p-PDA	100	0.40
SPA-4	BCMPP	SDA	97	0.35
SPA-5	BCMPP	ВАРС	96	0.24
SPA-6	BCMPP	ВАРВ	96	0.21

<sup>a</sup>Инокгерентные вязкости были измерены при концентрации 0.5 % (Вт/В) в ДМФ при 30°C.

Полиамиды характеризовались инфракрасной спектроскопией. Полиамид SPA-1 (рис. 2D.8) показал полосу поглощения в 3269 см<sup>-1</sup> (растяжение -NH), острую полосу в 1495 см<sup>-1</sup> (характеристика изгиба -NH) и полосу поглощения в 1658 см<sup>-1</sup> (за счет >C=O в амидной группе). Полоса поглощения на 3035 см<sup>-1</sup> характерно для ароматических -СН растяжения; и полоса поглощения на 2954 см<sup>-1</sup> соответствующие для алифатических (-СН растяжение) метиленовой связи были обнаружены. Исчезновение полос поглощения при 3500 и 3340 см<sup>-1</sup> указывало на то, что все кислотные и аминные группы полностью отреагировали на выход полиамида.

Аналогично полиамид SPA-4 (рис. 2D.9) показал полосы поглощения на расстоянии 3290 см<sup>-1</sup> (растяжение -NH), острую полосу на расстоянии 1500 см<sup>-1</sup> (характерно для изгиба -NH) и полосу поглощения на расстоянии 1674 см<sup>-1</sup> (за счет C=O в амидной группе). Наблюдалась полоса поглощения при 3035 см<sup>-1</sup>, характерная для ароматического -СН растяжения; и полоса поглощения при 2953 см<sup>-1</sup>, соответствующая алифатической (-СН растяжение) метиленовой связи. Исчезновение полос

поглощения при 3500 и 3340 см<sup>-1</sup> указывало на то, что все кислотные и аминные группы полностью отреагировали на выход полиамида.

Полиамид SPA-5 (рис. 2D.10) показал полосы поглощения на 3309 см<sup>-1</sup> (растяжение -NH), острую полосу на 1496 см<sup>-1</sup> (характерно для изгиба -NH) и полосу поглощения на 1669 см<sup>-1</sup> (за счет C=O в амидной группе). Наблюдалась полоса поглощения при 2980 см<sup>-1</sup>, характерная для ароматического -CH растяжения, и полоса поглощения при 2919 см<sup>-1</sup>, соответствующая алифатической (-CH растяжение) метиленовой связи. Исчезновение полос поглощения на 3500 и 3340 см<sup>-1</sup> указывало на то, что все кислотные и аминные группы полностью отреагировали на выход полиамида.

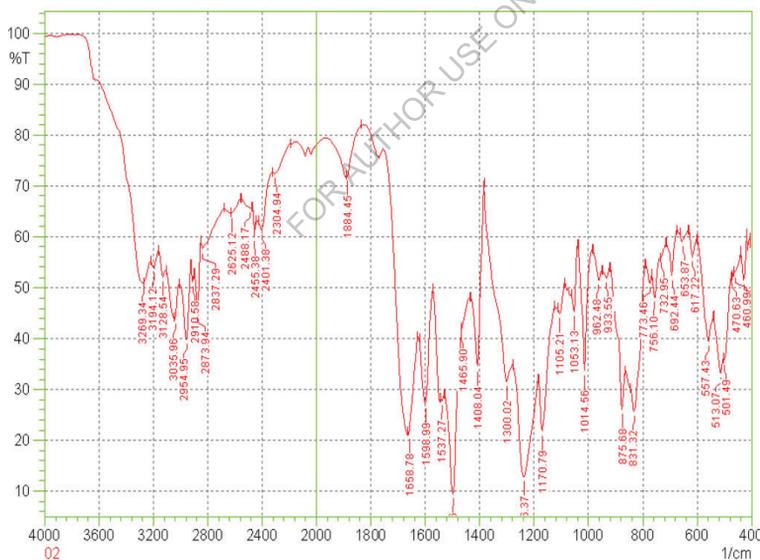


Рис. 2D.8 ИК-Фурье спектр SPA-1

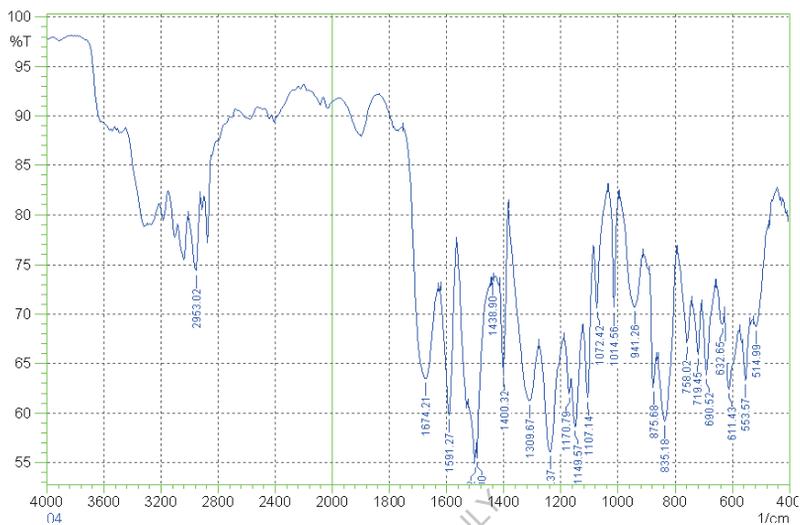


Рис. 2D.9 ИК-Фурье спектр SPA-4

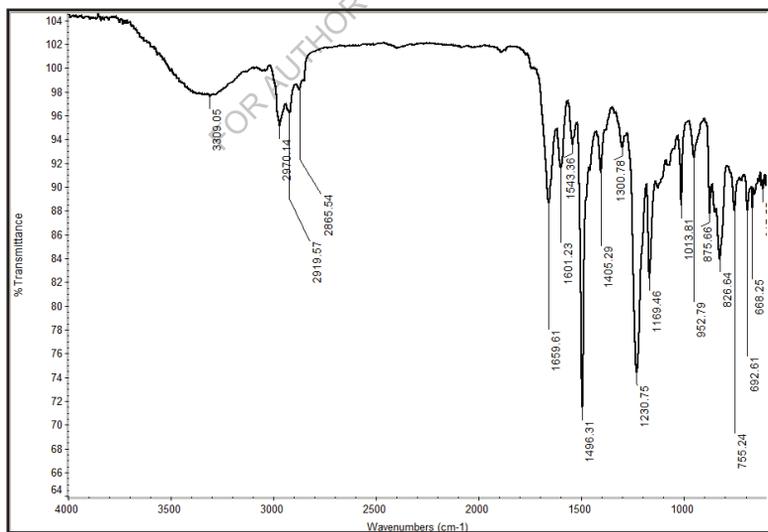


Рис. 2D.10 ИК-Фурье спектр SPA-5

### 2D.2.3 Свойства поли (эфир-амид)

#### Растворимость

Характеристики растворимости полиамидов приведены в **таблице 2D.2**. Растворимость полимеров определялась в различных распространенных органических растворителях. Отмечено, что полиамиды, синтезированные из 1, 1-бис[4-(4-(4-карбоксиметиленфенокси) фенил] циклопентана (IV), проявляют лучшую растворимость в различных полярных апротических растворителях, таких как N-метилпирролидон (NMP), N, N-диметилсульфоксид (DMSO), N, N-диметилацетамид (DMAc), N, N-диметилацетамид (DMF). Все эти поли(эфир-амид)ы также растворены в пиридине и концентрате. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Все эти полиамиды (от SPA-1 до SPA-6) нерастворимы в таких распространенных растворителях, как THF, DCM и хлороформ, но полимеры SPA-3, полученные из p-PDA, нерастворимы в DMSO. С другой стороны, фенилированные полиамиды (SPA-6) частично растворимы в ДМСО. Это можно отнести к эффекту кардоциклопентилиденовой влаги с метиленовым и эфирным проставочным блоком в мономерной структуре.

Таким образом, лучшая растворимость этих полиамидов, как и ожидалось, может быть объяснена также комбинированным эффектом введения алифатической метиленовой группы, эфирной связи в полимерной основе и циклопентилиденовой влаги.

**Таблица 2D.2** Поведение поли(эфир-амида)s в отношении растворимости

Поли мер	Растворители								
	DMF	DMAc	DMS O	NMP	Пиридин	THF	CH Cl3	DC M	C. H2 SO 4

SPA-1	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-2	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-3	+	+	-	+	+	-	-	-	+
SPA-4	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-5	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-6	+	+	±	+	+	-	-	-	+

+ : Растворимый;

- : Нерастворимый при нагревании;

± :

Скуднорастворимый

### Тепловые свойства

Тепловое поведение полимеров оценивалось с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. В табл. 2D.3 приведены температурные данные, такие как температура стеклования (T<sub>г</sub>), температура начального разложения (T<sub>и</sub>), температура потери массы (T<sub>д</sub>) 10% и остаточная масса при 900°C.

Термическую устойчивость полиамидов изучали методом термогравиметрического анализа (рис. 2D.11) при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере азота. По исходным термограммам определяли температуру разложения, при которой потери массы (T<sub>д</sub>) составляют 10%, а выход угля - 900°C. Значения T<sub>д</sub> варьируются в диапазоне от 425 до 495°C соответственно. Остаточная масляная потеря при 900°C составила от 38 до 53%.

**Таблица 2D.3** Физические свойства поли(эфир-амида)s

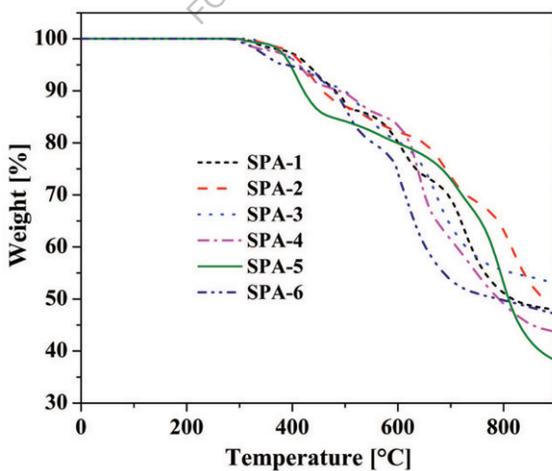
Полимер	Тепловое поведение <sup>b</sup>			
	температурный режим	температура Td °C	Tg °C	Остальной сайт . Матовый % при 900°C
SPA-1	305	475	208	48
SPA-2	295	455	200	47
SPA-3	325	495	220	53
SPA-4	295	475	186	44
SPA-5	285	425	181	38
SPA-6	295	475	177	46

<sup>b</sup> Температура, при которой начало разложения было зафиксировано Tg при скорости нагрева 10°C/мин.

Tg- Температура стеклования при втором нагреве определяется ДСК при скорости нагрева 10°C/мин.

Td - Температура 10% разложения

Ti- Температура начального разложения.



**Рис. 2D.11** ТГА кривая поли (эфир-амид)s SPA-1 - SPA-6

Кривые ДСК, показанные на **рис. 2D.12**, представляют Tg полиамидов, синтезированных из новой дикислоты (IV). Температура стеклования (Tg) различных полиамидов находилась в диапазоне 177-220°C, что показано в **таблице 2D.3**. Температуры стеклования полимеров SPA-1, SPA-2 и SPA-3 выше, чем у полимеров SPA-1, SPA-2 и SPA-3, но у полимеров SPA-4, SPA-5 и SPA-6 они были несколько ниже, чем у полимеров SPA-4, SPA-5 и SPA-6. Это может быть объяснено на основе новых диацидов и коммерческого диамина в соответствующих полимерах. Более высокие значения Tg для SPA-3 были обусловлены структурой p-фенилендиамина.

Широкоугольная рентгеновская дифракционная картина всех полиамидов показана на **рис. 2D.13**. Наблюдается, что все полимеры имеют аморфную природу, за исключением SPA-3, который имеет полукристаллическую природу за счет пара-замещенного фенилендиамида, что можно отнести к тесной упаковке цепей. Введение циклопентилиденовой влаги и алифатической метиленовой связи могло нарушить регулярность цепей и упаковки, что привело к появлению аморфных полиамидов. Аналогичным образом, введение диэфир-диамина, содержащего циклопентилиденовую влажность, в SPA-5 и фенилированную влажность в SPA-6; в значительной степени нарушает симметрию и полимеры становятся более аморфными. Полимеры из диамина, такие как ODA, SDA, p-PDA; менее аморфны, что можно отнести к тесной упаковке цепей. Таким образом, аморфность полимеров зависит от структуры диаминов и диаминов, выбранных для синтеза полимеров.

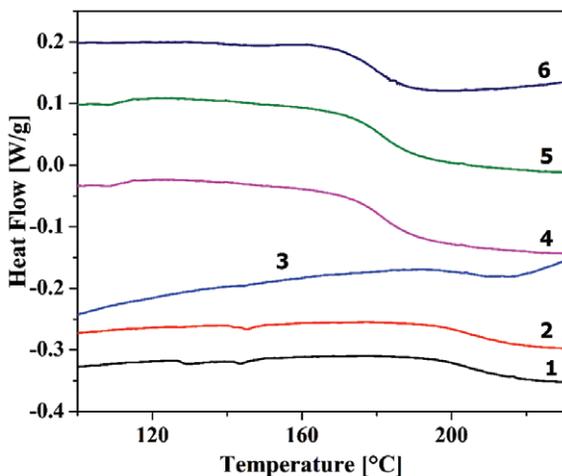


Рис. 2D.12 Кривая ДСК поли (эфир-амид)s SPA-1 - SPA-6

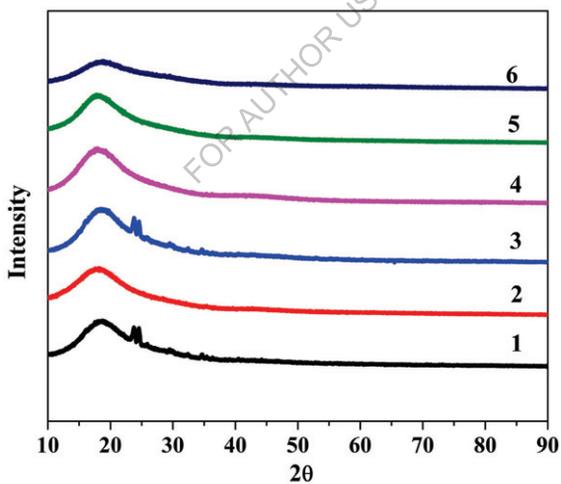


Рис. 2D.13 Кривая XRD поли (эфир-амид)s SPA-1 - SPA-6

### 2D.3 Резюме и выводы

- Серия новых полиамидов, содержащих метиленсвязь и кардо-циклопентилиденовую взвесь, была синтезирована по

фосфорилиционной реакции поликонденсации Ямадзаки 1,1-бис[4-(4-(4-карбоксиметиленфенокси) фенил] циклопентана (БЦМФП); (IV) и товарных диаминов.

- Когерентные вязкости полиамидов находились в диапазоне 0,20-0,40 дл/г, что указывало на образование средне- и достаточно высокомолекулярных полимеров.
- Полиамиды были найдены растворимыми в DMF, DMAc, DMSO, NMP и пиридине при комнатной температуре или при нагревании. Это указывает на то, что инкорпорация эластичной метиленовой группы и влаги циклопентилидена кардо приводит к значительному улучшению растворимости полиамидов.
- Широкоугольная рентгеновская дифракция показала, что полиамиды, содержащие связывание метилена и циклопентилиденкардо, аморфны по своей природе.
- Значения  $T_d$  для полиамидов были в диапазоне 425°C -495°C, что указывает на хорошую термическую стабильность полиамидов.
- Значения  $T_g$  полиамидов были в диапазоне 177°C -220°C. Снижение значений  $T_g$  полиамидов можно объяснить наличием подвесных циклопентилиденовых цепей.
- Большая разница в  $T_g$  и температуре разложения полиамидов открывает широкие возможности для обработки.
- С целью улучшения растворимости и технологичности полимеров было синтезировано несколько новых ароматических поли(эфир-амидных), содержащих циклопентилиденкардо-установки в полимерной основе. Вязкость этих полимеров варьируется от 0,20 до 0,40 дл/г. Большинство этих полимеров аморфны и растворимы в ряде органических растворителей, таких как DMF, NMP, DMAc и DMSO.  $T_g$  и  $T_d$  для 10%

потери веса находятся в диапазоне 177-220°C и 425-495°C соответственно, в зависимости от точной структуры полимера.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Глава-2Е

*Синтез и характеристика поли(эфир-амида) s на основе метилзамещенных мономеров диакислот*

FOR AUTHOR USE ONLY

---

Несмотря на то, что полиамиды приобрели большое коммерческое значение, изготовление незамещенных ароматических полиамидов, как правило, оказалось трудным, поскольку они проявляют сродство к разложению во время или даже перед плавлением и нерастворимы в большинстве распространенных органических растворителей. Однако переработка этих материалов затруднена из-за их ограниченной растворимости и непереносимости. Для преодоления этих ограничений было предпринято много усилий по улучшению перерабатываемых характеристик этих полиамидов, сохраняя при этом другие выгодные свойства. Среди успешных подходов - внедрение громоздких подвесных групп [240-244], гибких алкильных боковых цепей [245, 246], несимметричных заместителей [247, 248], гетероциклических колец [249, 250], кардо-групп [251, 252]. Недавно Гуо, Д.Д. и др. сообщили о диацидном мономере и полимере из несущих эфирных связей и метильном замещении в позвоночнике [253]. Установлено, что сочетание арилового эфира, метиленовых связей, громоздких метил-замещающих и кардо-групп вдоль полимерной основы может повысить растворимость полиамидов без ущерба для их высоких теплофизических свойств. Поэтому возрос интерес к синтезу полиамидов с метил-заместителями, несущими в полимерной основе связи с эфиром и метиленом, с целью повышения их технологичности.

В настоящем исследовании синтез и характеристика семи новых полиамидов SPA-7 - SPA-13, содержащих циклопентилиденовые фрагменты в основной цепи, получены по реакции фосфорилиционной поликонденсации Ямадзак 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметиленфенокси)-3-метилфенил] цикlopentана (БЦММФ) и 4, 4'-диаминодифениловый эфир, 4,4'-диаминодифениловый метан, 1,4- фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилсульфон, 1, 1-бис (4-(4'-аминофенокси)фенил)

циклопентан и 1, 3-бис(4-аминофенокс)бензол путем использования N-метил-2-пирролидона (NMP), трифенилфосфита и пиридина в качестве конденсирующих агентов. Эти полимеры имеют цикlopентилиденное кольцо в качестве кардо-влага и эфира; метиленовую гибкую связь, а также метил-замениль в основной цепи для улучшения растворимости в органических растворителях без значительного ущерба для термической стабильности. Поэтому приготовление растворимых и перерабатываемых полиамидов представляет большой научный интерес. Крайне желательно, чтобы эти полимеры были растворимы в некоторых специфических органических растворителях для облегчения переработки, однако они должны сохранять стойкость к обычным растворителям во время их использования.

## **2Е. 1 Экспериментальный**

### **2Е. 1.1 Материалы**

- Р-фенилен диамин очищался путем рекристаллизации в этаноле.
- Из этанола были перекристаллизованы мономеры 1, 3-бис(4-аминофенокс) бензола (ВАРВ) и 1, 1'-бис(4(4-аминофенокс)фенил)циклопентан (ВАРС).

### **2Е. 1.2 Синтез метилозамещенного мономера диэфир-диацидной кислоты**

#### **2Е. 1.2.1 Синтез 1, 1-бис(4-гидрокси 3-метилфенил) циклопентана (ВНМРС)(I)**

Бисфенол (I) был синтезирован в соответствии с процедурой, описанной в главе 2А. 1.2.1

2Е.

1.2.2

Синт

**ез 1, 1-бис[4-(4-ацетилфенокси)-3-метилфенил] циклопентана (II)**

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную защитной трубкой из хлористого кальция, термокарманом, входом газа N<sub>2</sub> и магнитной мешалкой, поместили 14,1 г 1, 1-бис(4-гидрокси 3-метилфенил)циклопентан (I) (0,05 моль) и 13,814 г 4-фторацефенона (0,1 моль) в 125 мл N,N-диметил ацетамида (ДМАК), затем добавили 13,82 г безводного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученную реакцию смесь рефлюксовали в течение 12 часов, позволяли охладиться при комнатной температуре и осаждали продукт из раствора путем добавления воды. Продукт изолировали путем фильтрации, промывали водой, затем метанолом и окончательно высушивали под вакуумом.

Доходность: 23,30 г (89,96%)

М.П.: 130°C.

**IR:** 2955, 2866 1666 1597 1491 1273 1252 1180 1130 1019 881 769 688 см<sup>-1</sup>

**2Е. 1.2.3 Синтез 1, 1-бис[4-(4-тиоцетоморфолид фенокси)-3-метилфенил] циклопентана (III)**

В круглодонную колбу объемом 100 мл, оборудованную рефлюксным конденсатором и магнитной мешалкой, было помещено 10,36 г (0,02 моль) 1, 1-бис[4-(4-ацетилфенокси)-3-метилфенила] циклопентана (II); 1,84 г (0,06 моль) серы и 5,227 г (0,06 моль) морфолина (5,2 мл). Полученную реакцию смесь перемешивали первоначально под легким рефлюксом до тех пор, пока эволюция сероводорода не утихнет, и более энергично в течение 14 часов при 140°C. Реакционную смесь охлаждали и добавляли 90 мл этанола для получения буферного цветного продукта, который отфильтровывали, промывали с избытком этанола и высушивали.

Доходность: 11,80 г (81,94 %)

М.П.: 110°C.

**ИК:** 2969, 2861, 1657, 1594, 1490, 1230, 1181, 1062 898 747 см<sup>-1</sup>.

#### **2Е.1.2.4 Синтез 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметиленфенокси)-3-метилфенил]циклопентана (БЦММФ) (IV)**

В круглодонную колбу объемом 500 мл, оснащенную рефлюксным конденсатором, магнитной мешалкой помещали 10,80 г (0,015 моль) 1, 1-бис [4- (4- тиацетоморфолид фенокси)-3-метилфенил] циклопентана (III) и 200 мл этанолового 10% раствора NaOH, реакционную смесь рефлюксовали с перемешиванием в течение 15 ч. Затем большую часть этанола дистиллировали под пониженным давлением. К остаточному продукту добавлялась и фильтровалась горячая вода объемом 200 мл. Фильтрат подкислили 1:1 HCl. Осажденный продукт фильтруют, тщательно промывают горячей водой и высушивают. Затем продукт растворили в растворе бикарбоната натрия и восстановили от 1:1 HCl. Отфильтрованный продукт тщательно промыли водой, высушили под действием вакуума.

Доходность: 7,45 г (90%)

М.П.: 90-94 ГРАДУСА ПО ЦЕЛЬСИУ.

**IR:** 3324 (-OH stretch), 2989, 2869, 1702 (C=O stretch), 1601, 1492, 1230, 1162, 1014, 810, 668 см<sup>-1</sup>.

**ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO, δ):** 7.28(d, 2H); 7.16(s, 2H); 7.09(d, 4H); 6.92(d, 4H); 6.80(d, 2H); 3.62(s, 4H); 2.30(m, 4H); 2.20(s, 6H); 1.70 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C ЯМР (DMSO, δ):** 177.86(C=O); 157.38; 152.02; 46.68; 132.46; 130.56; 129.96; 125.67; 119.27; 117.35; 54.95 (четвертичная C); 40.26 (метилен CH<sub>2</sub>); 38.93; 23.02; 16.47(-CH<sub>3</sub>).

**Месса:** 549.05 (m-1 Пик)

## **2Е. 1.3 Синтез поли(эфир-амида)s из 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметиленфенокси)-3-метилфенил] циклопентана**

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, оборудованную рефлюксным конденсатором, магнитной мешалкой, защитной трубкой из хлористого кальция и входом газа азота, размещали 0.552 г 1, 1-бис [4-(4-карбоксиметиленфенокси)-3-метилфенил] циклопентан (БЦММФ), 0.200 г (1 ммоль) 4,4'-диаминодифенилового эфира (ОПР), 0,115 г хлористого лития [5 мас. % на основе растворителя смеси N-метилпирролидона (NMP) и пиридина] и 0,744 г (0,63 мл, 2,4 ммоль) трифенилфосфита (ТЭС), 0,5 мл пиридина и 2 мл NMP. Смесь интенсивно перемешивали и медленно поднимали температуру до 100°C в течение 30 мин. Смесь нагревали при температуре 100°C в течение 3 часов под действием азота. После охлаждения полученный вязкий раствор заливали в 200 мл метанола при сильном перемешивании. Осажденный полимер (SPA-7) фильтровали, промывали метанолом и высушивали. Полимер очищают путем растворения в N, N-диметилацетамиде (DMAc) и регазификации в метаноле. Фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме при температуре 100°C в течение 6 ч. Выход 96%, а вязкость полимера в ДМАКе 0,30 дл/г.

Поли(эфир-амид)ы SPA-8 - SPA-13 были синтезированы с различными диаметрами по аналогичной процедуре.

### **ИК-спектр**

**SPA-7:** 3307; 2969; 1660; 1603; 1494; 1405; 1227; 1165; 1013; 757; 826; 690 см<sup>-1</sup>.

**SPA-10:** 3344; 2970; 2915; 2853; 1663; 1589; 1400; 1181; 1073; 826; 668 см<sup>-1</sup>.

**SPA-11:** 3306; 2970; 2911; 1663; 1601; 1492; 1168; 1014; 826; 703 см<sup>-1</sup>.

### **2Е.2 Результаты и обсуждение**

В настоящей работе синтезирована и использована в качестве строительных блоков для приготовления метилзамещенных поли(эфир-

амид)s. В качестве составной части для получения поли(эфир-амида)s была использована метильнозамещенная дикислота, содержащая цикlopентилиденoвый фрагмент, а именно: 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметилeнфeнокси)-3-метилфeнил]циклопeнтан (БЦММФ); (IV). Эти поли(эфир-амид)ы, замещающие метил, характеризуются ИК-излучением, свойственной им вязкостью, растворимостью, термическим исследованием и картиной XRD.

### **2E.2.1 Синтез 1, 1-бис [4-(4-карбоксиметилeнфeнокси)-3-метилфeнил]циклопeнтана**

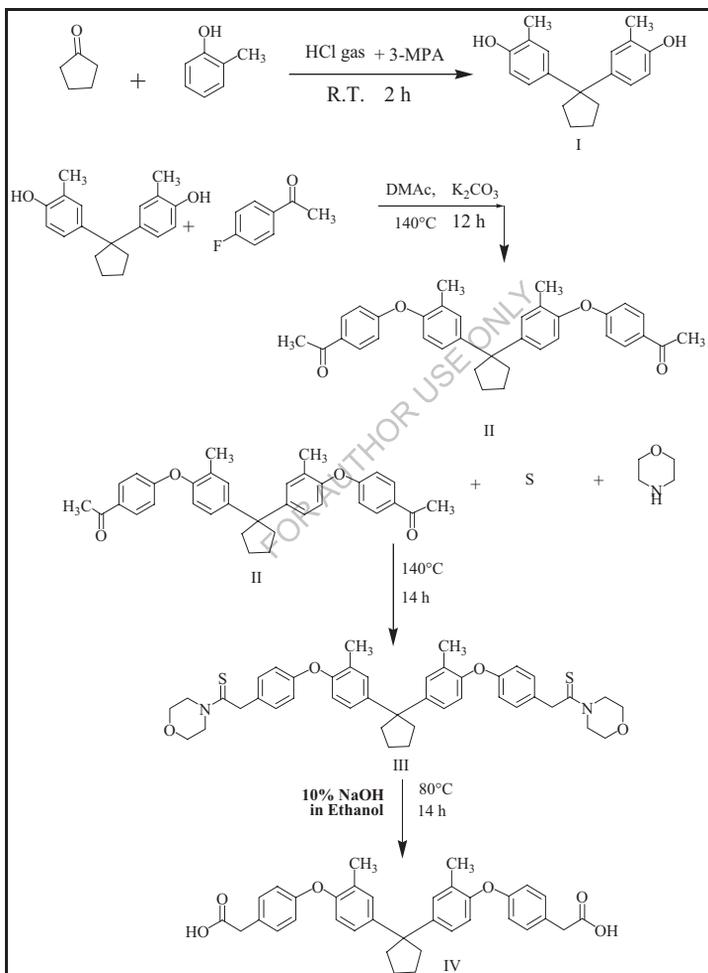
Новая дикарбоновая кислота, 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметилeнфeнокси)-3-метилфeнил]циклопeнтан (БЦММФ); (IV) синтезирована из фенола и цикlopентанона в несколько этапов (**Схема. 2E.1**).

Циклопeнтан (I) 1, 1-бис(4-гидрокси-3-метилфeнил) был синтезирован путем реакции о-крезола с цикlopентанoном в присутствии 3-МПА в качестве катализатора. Циклопeнтан (II) 1, 1-бис[4-(4-ацетилфeнокси)-3-метилфeнил] получен реакцией ВНМРС с 4-фторацeфeноном и карбонатом калия в DMAc. Структура (II) подтверждена инфракрасной спектроскопией.

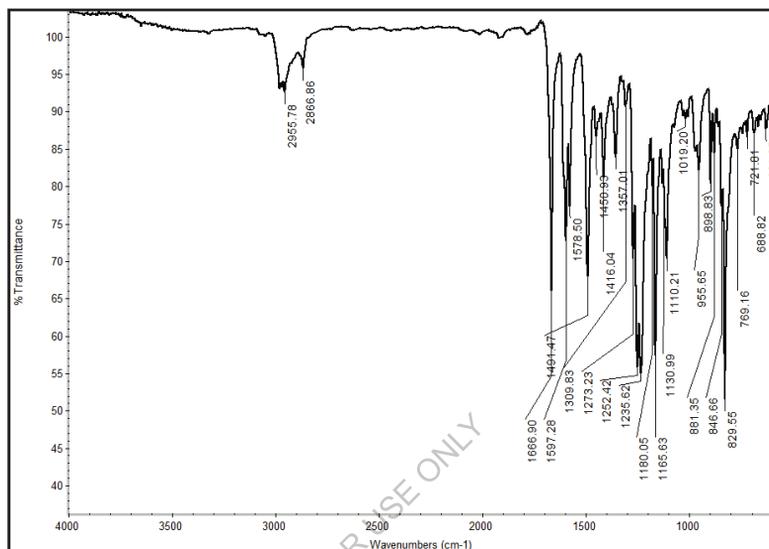
Инфракрасный спектр II (**рис. 2E.1**) показал средне сильные полосы поглощения на 2955 и 2866 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии алифатического растяжения C-H, соответствующего фазовым и внефазовым колебаниям цикlopентановых кольцевых и метиленовых групп. Спектр также показывает абсорбцию около 1491 из-за вибрации изгиба C-H. Абсорбция при 1666 см<sup>-1</sup> карбонила (>C=O) растягивающей адсорбции указывает на ацетилкарбонильную влажность. Пик на 1252 и 1019 указывает на растяжение C-O-C.

Образование промежуточного производного тиоморфолида (III) подтверждено инфракрасной спектроскопией. В ИК-спектре III (**рис. 2E.2**) были обнаружены средне сильные полосы поглощения на уровне 2969 и 2861 см<sup>-1</sup>, что обусловлено наличием алифатического растяжения C-H,

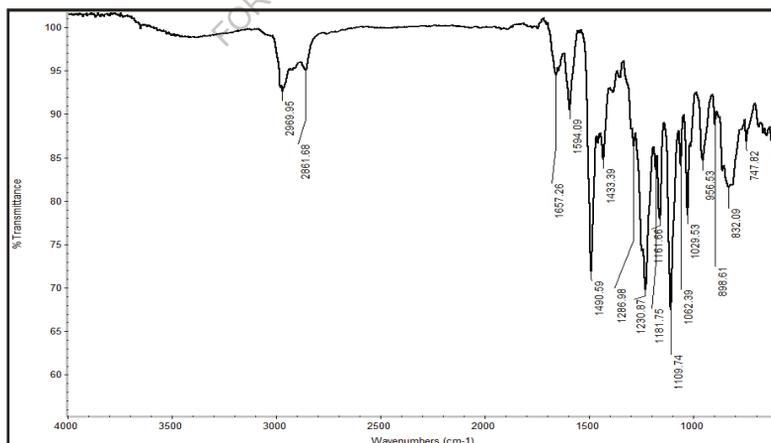
соответствующего фазовым и внефазовым колебаниям циклопентановой установки и метиленовой группы. Спектр также демонстрирует абсорбцию около 1490 см<sup>-1</sup> из-за вибрации изгиба С-Н. Появление абсорбции при 1230 см<sup>-1</sup> (>C=S) подтверждает образование тиоморфолида.



**Схема 2Э.1** Синтез 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси)-3-метилфенил] циклопентана (БЦММП)



**Рис. 2Э.1** ИК-Фурье спектр 1, 1-бис [4- (4-ацетилфенокси)-3-метилфенил] циклопентан



**Рис. 2Э.2** ИК-Фурье спектр 1, 1-бис [4- (4-тиоацетоморфолид фенокси)-3-метилфенил] циклопентан

Циклопентан (IV) 1, 1-бис[4- (4-карбоксиметиленфенокси)-3-метилфенил] получен в результате реакции Конрада Вильгеродта с вариацией Киндлера.

Из производного тиоморфолида при щелочном гидролизе получены циклопентан 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметиленфенокси)-3-метилфенил] (IV). Структура IV была подтверждена с помощью ИК, ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) и масс-спектрологии.

Инфракрасный спектр (БКММП); IV (**рис. 2Е.3**) показал полосы поглощения на 3324 (растяжение -COOH) и 1702 см<sup>-1</sup> (C=O), что указывает на наличие карбоксильной группы. ИК-спектр также показал полосы поглощения на 2989 и 2869 см<sup>-1</sup>, соответствующие плоскостным и внеплоскостным колебаниям растяжения (-X2-) метиленовой группы, метиловой группы и циклопентанового агрегата. Спектр также показывает абсорбцию около 1492 см<sup>-1</sup> за счет колебаний изгиба C-H.

В протонном ЯМР-спектре (**рис. 2Е.4**) IV показан синглет ЯМР с энергией 3,62δ, соответствующий метиленовой (2H) группе -CH<sub>2</sub>COOH. Сигналы в диапазоне от 7,28 до 6,80 δ (14H) отнесены к ароматическим протонам фениленовых колец, тогда как сигналы при 2,30 и 1,70 δ - к циклопентановым протонам. Сигнал появляется при 2,20 синглта, отнесенного к метиловой группе, присоединенной к ароматическому кольцу.

$^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (**рис. 2Е.5**); (IV) - шестнадцать ЯМР-сигналов, соответствующих шестнадцати типам различных δ, из которых карбонильный углерод появился при 177,86 δ для (C=O), а четвертичные - при 157,38; 152,02; 146,68; 132,46 и 54,95 δ. Углероды CH появились при 130,56; 129,96; 125,67; 119,27; 117,35 δ, тогда как углерод CH<sub>2</sub> давал ЯМР-сигналы при 40,26, 38,93 и 23,02 δ, а метильные углероды - при 16,47 δ, что подтверждает формирование метильнозамещенной дикислоты (БЗЗМР); (IV) мономер.

Спектр ДЭПТ (рис. 2Е.6) (БЦММП); (IV) также подтверждает наличие диацидного мономера, в котором все четвертичные углероды отсутствуют в спектре, а пики СН - верхние при 130,57, 130,00, 125,68, 119,28, 117,40, 117,35  $\delta$  и СН<sub>2</sub> появились в нижней части при 40,27, 38,92 и 23,00  $\delta$ . Первичный метильный углерод также показывает верхнюю часть сигнала при 16,49  $\delta$ , что подтверждает наличие метила, замещающего ароматическое кольцо.

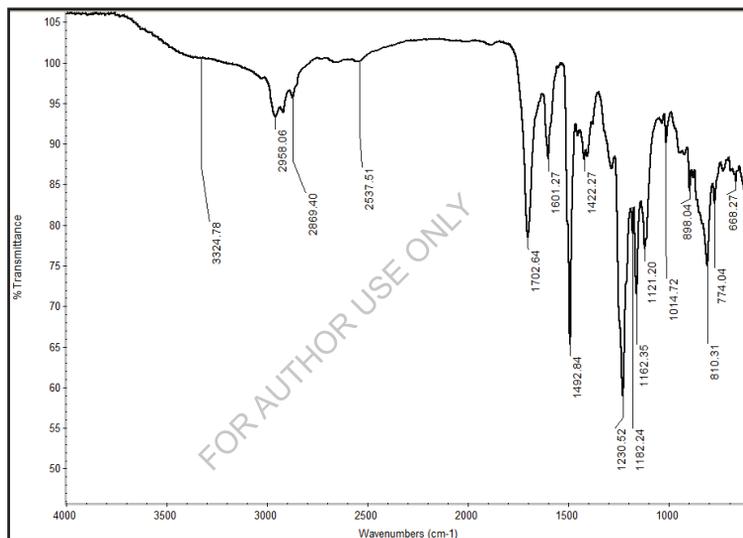
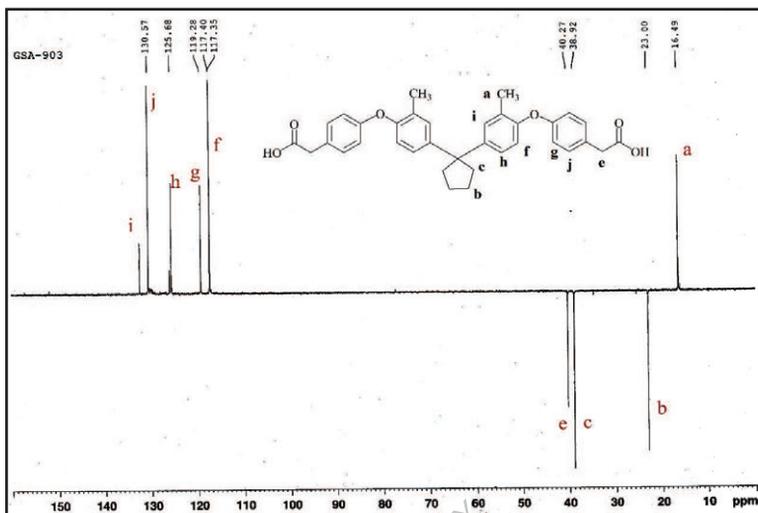


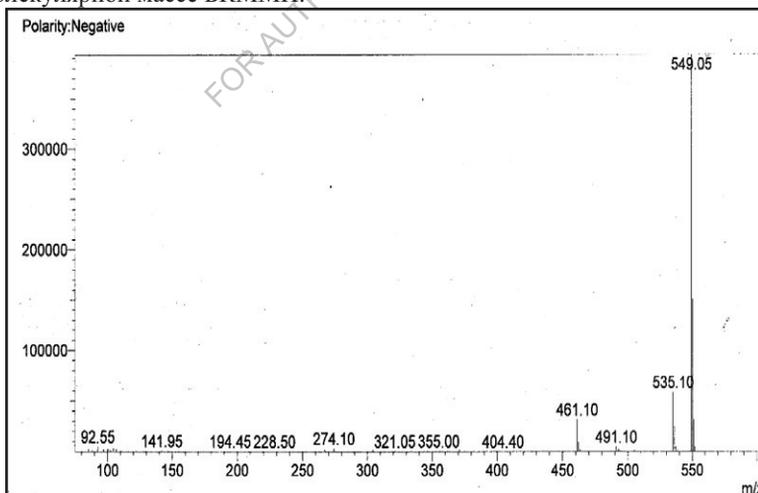
Рис. 2Е. 3 ИК-Фурье спектр 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси)-3-метилфенил] циклопентан (БЦММП)





**Рис. 2Е. 6** DEPT спектр 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси)-3-метилфенил] циклопентан (БЦММП)

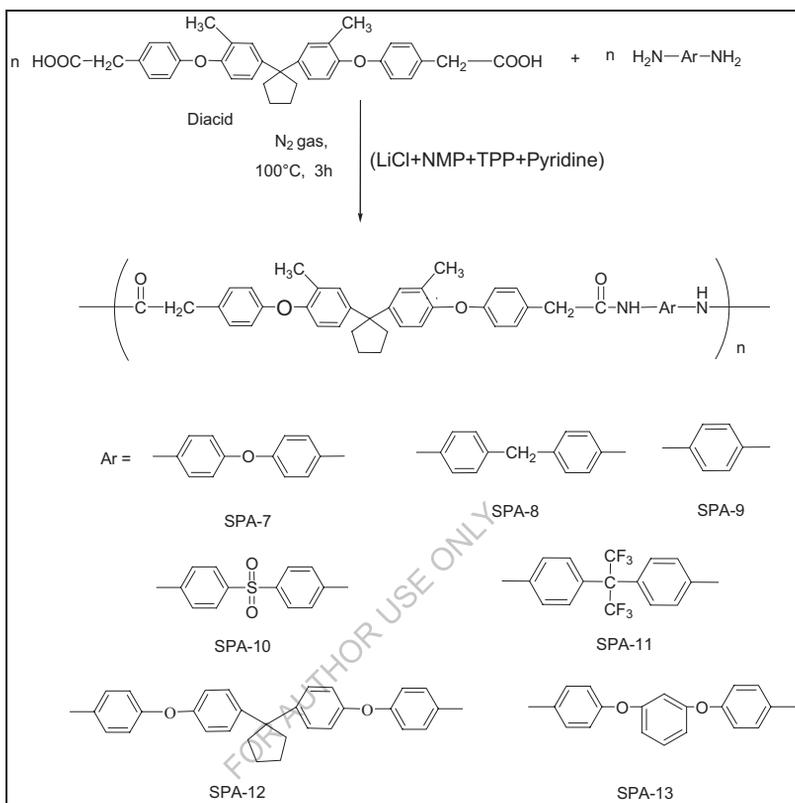
В массовом спектре (рис. 2Е.7) БКММП (IV) был обнаружен молекулярный ионный пик  $m/e$  ( $m-1$ ) 549.05, соответствующий молекулярной массе БКММП.



**Рис. 2Е. 7** Массовый спектр 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси)-3-метилфенил] циклопентан (БЦММП)

## **2Е.2.2 Синтез поли(эфир-амида)s из 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметиленфенокс) 3-метилфенил]циклопентана**

Метилозамещенные поли(эфир-амид)ы были синтезированы методом фосфорилирования Ямадзаки [228]. Серию поли(эфир-амид)-метилозамещенных поли(эфир-амид)-ов синтезировали из стехиометрических количеств 1, 1-бис [4-(4-карбоксиметиленфенокс)-3-метилфенил] циклопентана(БЦММП);(IV) и различных ароматических диаминов методом прямой поликонденсации (Схема 2Э.2), в качестве конденсатора использовали трифенилфосфит, где в смеси NMP и пиридина (4.1 по объему), содержащего 8 мас. % безводного хлористого лития, применяли в качестве растворителя. Полимеризацию проводили при температуре 100°C в течение 3 часов. Для полимеризации использовали различные ароматические диамины. Полимеризации предшествовала плавная подача высоковязкого раствора. Полученные полимеры осаждали путем заливки вязких растворов в метанол.



**Схема 2Э.2** Синтез полиэфир-амидов из 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметилфенокси)-3-метилфенил] циклопентана

Выход и вязкость полиамидов, полученных из 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметилфенокси)-3-метилфенила] циклопентана (IV), представлены в **табл. 2Е.1**. Все полимеры получены с хорошими выходами (96-100 %) в виде волокнистых материалов от бледно-желтого до белого цвета. Вязкости, присущие этим полимерам, находились в диапазоне от 0,30 до 0,42 дл/г, что свидетельствует об образовании полимеров с умеренным и

высоким молекулярным весом. Полимеризацию проводили 1 ммолью метильнозамещенной дикислоты (МЗМР) (IV) и 1 ммолью диамина.

**Таблица 2Е.1 Урожайность и вязкость поли(эфир-амида)s**

Полимер	Мономеры		Доход ность %	когерентная вязкость дл/г <sup>a</sup>
	Романтиче ская диацидна	Диамин		
SPA-7	BCMMP	ОПР	96	0.30
SPA-8	BCMMP	MDA	97	0.35
SPA-9	BCMMP	p-PDA	100	0.42
SPA-10	BCMMP	SDA	96	0.25
SPA-11	BCMMP	6-FDA	98	0.33
SPA-12	BCMMP	ВАРС	98	0.32
SPA-13	BCMMP	ВАРВ	99	0.30

<sup>a</sup>Инкогерентные вязкости были измерены при концентрации 0.5 % (Вт/В) в ДМФ при 30°C.

Структуры полимеров характеризовались инфракрасной спектроскопией. Репрезентативные спектры SPA-7, SPA-10 и SPA-11 рассмотрены ниже. Полиамид SPA-7 (**рис. 2Е.8**) показал полосу поглощения на уровне 3307 см<sup>-1</sup> (-NH растяжение), острую полосу на уровне 1494 см<sup>-1</sup> (характерно для -NH изгиба) и полосу поглощения на уровне 1660 см<sup>-1</sup> (за счет C=O в амидной группе). Наблюдалась полоса поглощения при 3036 см<sup>-1</sup>, характерная для ароматического -CH растяжения, и полоса поглощения при 2969 см<sup>-1</sup>, соответствующая алифатической (-CH растяжение) метиленовой связи.

Полиамид SPA-10 (**рис. 2Е.9**) показал полосы поглощения на расстоянии 3344 см<sup>-1</sup> (растяжение -NH), острую полосу на расстоянии 1492 см<sup>-1</sup> (характерно для изгиба -NH) и полосу поглощения на расстоянии 1663 см<sup>-1</sup> (за счет C=O в амидной группе). Наблюдалась полоса поглощения на 2970

и 2853 см<sup>-1</sup>, соответствующая алифатической (-NH растяжение) метиленовой связи.

Полиамид SPA-11 (рис. 2Е.10) показал полосы поглощения на 3306 см<sup>-1</sup> (растяжение -NH), острую полосу на 1500 см<sup>-1</sup> (характерно для изгиба -NH) и полосу поглощения на 1663 см<sup>-1</sup> (за счет C=O в амидной группе). Наблюдалась полоса поглощения при 2970 см<sup>-1</sup>, характерная для алифатической (-NH вытяжки) метиленовой связи.

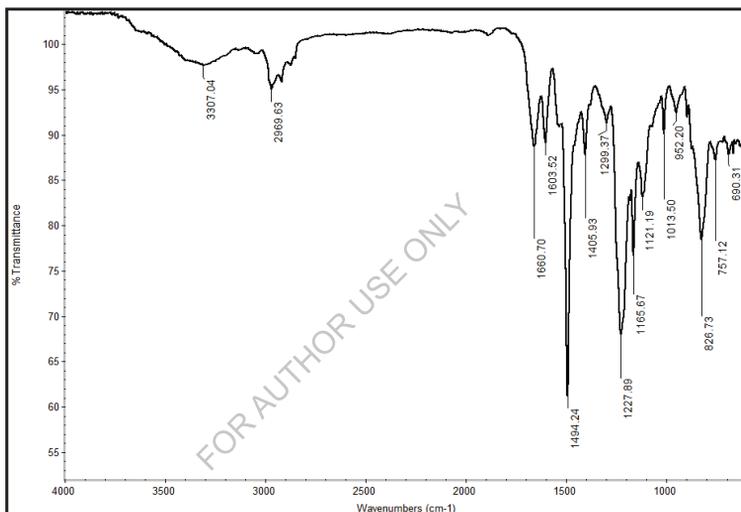


Рис. 2Е.8 ИК-Фурье спектр SPA-7

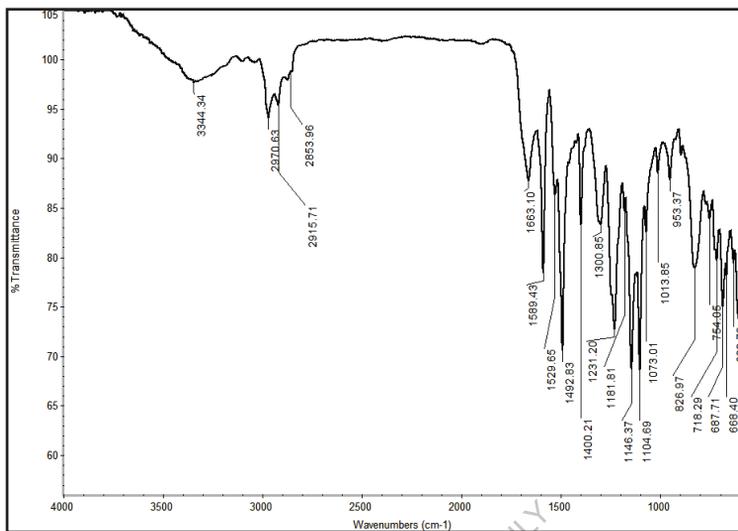


Рис. 2Е.9 ИК-Фурье спектр SPA-10

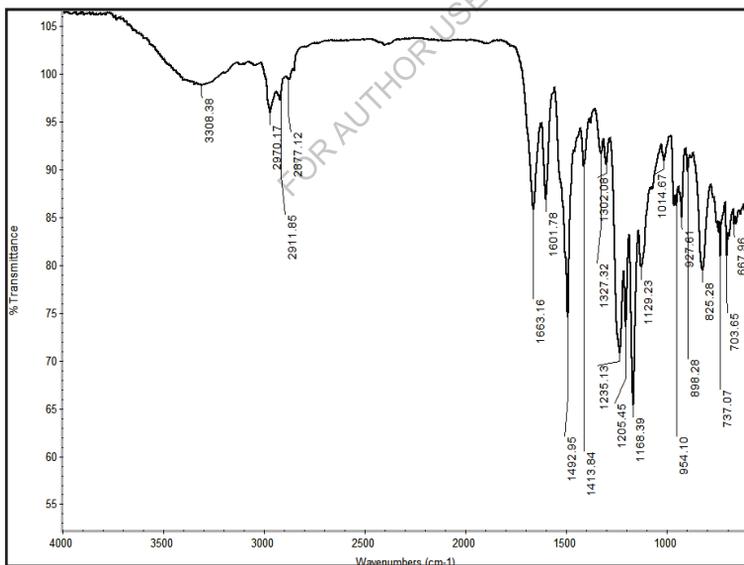


Рис. 2Е.10 ИК-Фурье спектр SPA-11

### 2E.2.3 Свойства поли(эфир-амида)замещенного метила

#### Растворимость

Характеристики растворимости полиамидов приведены в **таблице 2E.2**.

**Таблица 2E.2** Растворимость Поведение поли (эфир-амид)s

Полимер	Растворимость								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Пиридин	C.H2SO4	THF	DCM	CHCl3
SPA-7	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-8	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-9	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-10	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-11	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-12	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-13	+	+	+	+	+	+	-	-	-

+ : Растворимый;

- : Нерастворимый при нагревании;

± :

Скуднорастворимый

Растворимость полимеров определялась в различных распространенных органических растворителях. Отмечено, что полиамиды, синтезированные из 1, 1-бис [4- (4-карбоксиметиленфенокси)-3-метилфенил]циклопентана (IV), обладают лучшей растворимостью в различных полярных апротических растворителях, таких как N-метилпирролидон (NMP), N, N-диметилсульфоксид (DMSO), N, N-диметилацетамид (DMAc), N, N, N-диметилаформаид (DMF), пиридин. Все эти метилзамещенные поли(эфир-амид)s также растворены в концентрате. H2SO4. Все эти полиамиды (от SPA-07 до SPA-13) нерастворимы в таких распространенных растворителях, как THF, DCM и хлороформ. Это можно отнести к эффекту кардоциклопентилиденовой влаги с метиленовым и эфирным прокладочным блоком, а также метиловому замещению на ароматическую цепь в мономерной структуре. Таким образом, улучшается растворимость этих полиамидов, что, как и ожидалось, может быть связано

с комбинированным эффектом введения алифатической метиленовой группы, эфирной связи в полимерную магистраль, метильного замещения и циклопентилиденовой влажности.

### Тепловые свойства

Тепловое поведение полимеров оценивалось с помощью термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. В **табл. 2Е.3** приведены такие тепловые данные, как температура стеклования ( $T_g$ ), температура 10% Вт потери ( $T_d$ ), температура начального разложения ( $T_i$ ) и остаточная масса при 900°C.

Термическую устойчивость полиамидов изучали методом термогравиметрического анализа (**рис. 2Е.11**) при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере азота. По исходным термограммам определяли температуру разложения, при которой 10%-ная потеря массы ( $T_d$ ), температура начального разложения ( $T_i$ ) и выход угля при 900°C. Значения  $T_d$  варьируются в диапазоне от 413°C до 464°C соответственно. Остаточная масляная потеря % при 900°C находилась в диапазоне от 23 до 51 %.

**Таблица 2Е.3** Физические свойства поли(эфир-амида)s

Полимер	Тепловое поведение <sup>b</sup>			
	$T_i$ °C в N2	$T_d$ °C в N2	$T_g$ °C	Остальной сайт . Мат. % при 900°C
<b>SPA-07</b>	296	441	200	47
<b>SPA-08</b>	296	452	202	23
<b>SPA-09</b>	320	464	n.d.*	51
<b>SPA-10</b>	289	449	205	37
<b>SPA-11</b>	295	420	195	39

<b>SPA-12</b>	276	423	210	46
<b>SPA-13</b>	274	413	195	42

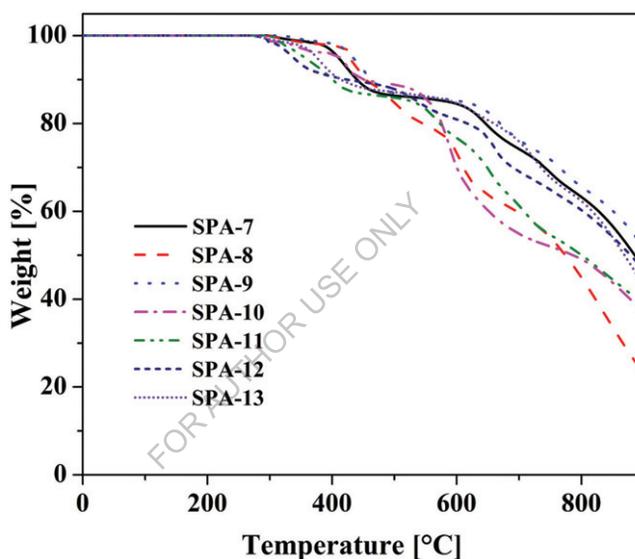
<sup>b</sup> Температура, при которой происходило разложение, была зарегистрирована ТГ при скорости нагрева 10°C/мин.

Tg- Температура стеклования при втором нагреве определяется ДСК при скорости нагрева 10°C/мин.

Td - Температура 10% разложения

Ti - Температура начального разложения.

n.d\*- Tg не обнаружен ДСК.



**Рис. 2Е.11** ТГА кривая поли(эфир-амид)s SPA-7 - SPA-13

Кривая ДСК, показанная на **рис. 2Е.12**, представляет Tg полиамидов, синтезированных из новой метилзамещенной дикислоты (БСЗМР); (IV). Температуры стеклования этих полиамидов находятся в диапазоне 195-210°C.

Из всех синтезированных полиамидов значение Tg SPA-9 не было обнаружено ДСК из-за наибольшей жесткости, которая ингибировала молекулярное движение. Введение жестких узлов вдоль полимерной основы ограничивает свободное вращение макромолекулярных цепей и

приводит к увеличению значения  $T_g$ . В то время как в SPA-7, SPA-8, SPA-10, SPA-11, SPA-12 и SPA-13 наличие гибких связей снижает жесткость позвоночника и уменьшает значения  $T_g$ .

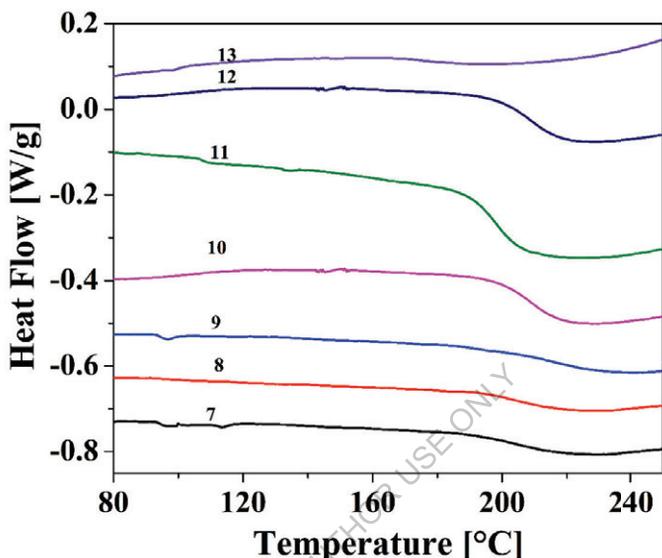


Рис. 2Е.12 Кривая ДСК поли(эфир-амид)s SPA-7 - SPA-13

Широкоугольная рентгеновская дифракционная картина всех полиамидов показана на рис. 2Е.13. Наблюдается, что все полимеры имеют аморфную природу. Введение циклопентилиденовой влаги, метилзамещающей и алифатической метиленовой связи могло нарушить регулярность цепочки и упаковки, что привело к появлению аморфных полиамидов. Аналогичным образом, введение диэфир-диамина, содержащего циклопентилиденовую влажность, в SPA-12 и фенилированную влажность в SPA-13; в значительной степени нарушает симметрию и полимеры становятся более аморфными. Таким образом, аморфность полимеров зависела от структуры новой диакиды и диаминов, выбранных для синтеза полимеров.

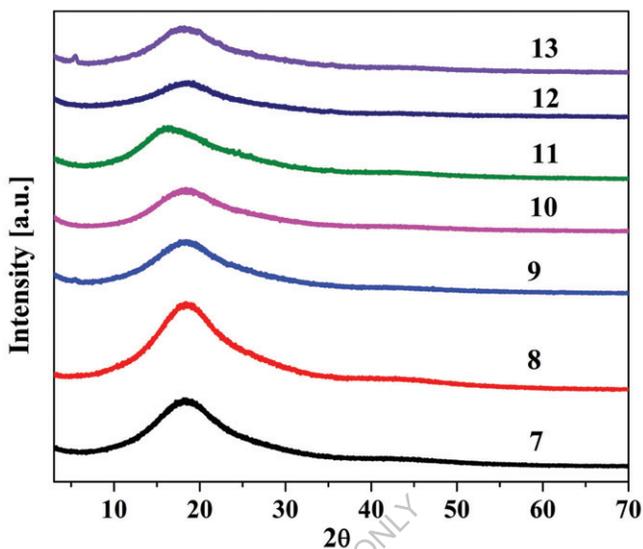


Рис. 2Е.13 Кривая XRD поли (эфир-амид)s SPA-7 - SPA-13

### 2Е.3 Резюме и выводы

- Серия новых поли(эфир-амид)s, содержащих подвесную метиловую группу, метиленовый спейсер, эфиросвязь и кардо-циклопентилиденовую вязкость, была синтезирована путем прямой поликонденсации 1, 1-бис[4-(4-карбоксиметиленфенокси)-3-метилфенил]циклопентана и товарных ароматических диаминов.
- Когерентные вязкости полиамидов находились в диапазоне 0,25-0,42 дл/г, что указывало на образование средне- и достаточно высокомолекулярных полимеров.
- Полиамиды были обнаружены растворимыми в DMF, DMAc, DMSO, NMP и пиридине при комнатной температуре или при нагревании. Это указывает на то, что включение подвесной гибкой метиловой группы, метиленового прокладочного аппарата и циклопентилиденовой влаги

кардо приводит к значительному повышению растворимости полиамидов.

- Широкоугольная рентгеновская дифракция показала, что полиамиды, содержащие подвесную метиловую группу, метиленовый спейсер и циклопентилиденкардо аморфны по своей природе.
- Значения  $T_d$  для полиамидов были в диапазоне  $413^{\circ}\text{C}$ - $464^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствует о хорошей термостабильности полиамидов.
- Значения  $T_g$  полиамидов были в диапазоне  $195^{\circ}\text{C}$ - $210^{\circ}\text{C}$ . Уменьшение значений  $T_g$  полиамидов можно объяснить наличием подвесных метильных групп, метиленового простраивателя, а также влаги циклопентилидена кардо.
- Большая разница в  $T_g$  и температуре разложения полиамидов открывает широкие возможности для обработки.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Ссылки

1. а) Янг, Си Джей, Дженэхэ, С. А., Хим. Мэтр., 3, 878, 1991.  
б) Спилиопулос, И.К.; Микрояннидис, Ж.А.; Макромолекулы, 29, 5313, 1996.  
в) Серрада П.; Ориол, Л.; Пинол, М.; Серрано, Ж. Л.; Ирибаррен, И.; Муньос, Г. С.; Макромолекулы, 29, 2515, 1996 год.  
г) Ли, Х. С.; Тяо, И.; Ли, С.; Евр. Полим. J., 27, 1345, 1991.  
д) Лопес, М.Т.; Мансо, Х.Л.Б.; Серна, Ф.; Гарсия, Ф.К.; Гарсия, Х.М.; Макромоль. Химия. Фи., 214, 2223, 2013.  
е) Биллиет, Л.; Хеллевере, Икс. К. Д.; Дю През, Ф. Е.; Евр. Полим. J., 48, 2085, 2012.  
ж) Маркильдон, К.; Макромоль. Реакция. Инж. 5, 22, 2011.
2. а) Морган П.В.; в Энциклопедии полимерной науки и техники, 2<sup>-е</sup> изд., том 8.  
б) Марк, Х.Ф., Крошвиц, Дж.И. (Эдс.), Уайли Интерсенс. Нью-Йорк, р-221, 1988.  
в) Райш, М.С.; Хим. Энгг. Новости, 9, 65, 1987.
3. Таннер Д.; Фицджеральд Д. А.; Филипс Б. Р.; Энгью Хим. Int. Эд. Adv. Mater., 28, 649, 1989.
4. Морган. П. В. в Энциклопедии полимерной науки и техники, 2-е изд., т. 11, Марк, Х. Ф., Крошвиц, Я. И. (Eds.), Уайли-Интерпрайнс. Нью-Йорк, стр. 381, 1988.
5. а) Кэссиди, П.Е.; "Термически стабильные полимеры", Нью-Йорк. Деккер; 1980 год. б) Янг, Х.Х.; ароматические высокопрочные волокна, Нью-Йорк. Уайли; 1989 год. в) Финк, Дж. К.; высокопрочные полимеры, Нью-Йорк. Уильям Эндрю, Инкорпорейтид; 2008 год. г) Фольбрахт, Л.; ароматические полиамиды, Ин. Аллен Г.; Бевингтон Б.; Истмонд Г.В.; Ледвиз А.;

- Руссо С.; Сигвальд П.; ред. Комплексная наука о полимерах, Оксфорд. Пергамон Пресс; 5, 373, 1989.
6. Гарсия, Х.М.; Гарсия, Ф.К.; Серна, Ф.; де ла Пена, Х.Л.; Прог. Полим. Sci., 35, 623, 2010.
  7. Галлини, Дж. Полиамиды, Галлини Дж. Энциклопедия полимерной науки и техники, Нью-Йорк. Джон Уайли и сыновья, том 3, 558, 2005.
  8. Престон Дж. Ароматические полиамиды, Ин. Марк, Х.Ф.; Бикалес, Н.М.; Овербергер, К.Г.; Мендженс, Г. редакторы. Энциклопедия полимерной науки и техники, Нью-Йорк. John Wiley & Sons, Inc., 11, 381, 1988.
  9. Ямадзаки Н.; Хигаси Ф.; Каватаба Дж.; Дж. Полим. Наука. Полим. Химия. Эд. 12, 2149, 1974.
  10. а) Маллакпур, С.; Рафии, З.; Аминокислоты, 37, 665, 2009 год. б) Маллакпур, С.; Сейеджамали, Х.; Евр. Полим. J., 44, 3615, 2008. с) Маллакпур, С.; Рафии, З.; Реакция. Функт. Полим. 69, 252, 2009.
  11. а) Гхаэми, М.; Моджтаба, С.; Насаб, А.; Тагави, М.; Хасанзаде, М.; Дж. Полим. Res., 19, 9905, 2012. б) Маллакпур, С.; Рафии, З.; Полимер, 49, 3007, 2008. с) Маллакпур, С.; Фанкт. Полим, 69, 206, 2009 год. д) Маллакпур, С.; Сейеджамали, Х.; Полим. Булл., 62, 605, 2009. е) Маллакпур, С.; Динари, М.; Дж. Аплл. Полим. Sci., 112, 244, 2009.
  12. Удеа, М.; Какута, М.; Моросуми, Т.; Сато, Р.; Полим. J., 23, 167, 1991.
  13. Хигаси, Ф.; Йокоте, С.; Муракава, Т.; Дж. Полим. Ш. Часть А. Полим. Хим. 42, 4126, 2004.
  14. Муньос, Д.М.; Лозано, А.Е.; де ла Кампа, Ж.Г.; де Абахо; Ж. Хайперс. Полим. 19, 592, 2007.
  15. Оиси Ю.; Какимото М.; Имай Ю.; Макромолекулы, 20, 703, 1987.
  16. Оиши, И.; Какимото, М.; Имай, И.; Макромолекулы, 21, 547, 1988.
  17. Имай, И.; Оиши, И.; Прог. Полим. Наука, 14, 173, 1989.

18. Лозано А.Е.; де Абахо Ж.; де ла Кампа, Ж.Г.; Макромолекулы, 30, 2507, 1997.
19. а) Симионеску, К.; Команита, Е.; Вата, М. Анжев. Макромол. Хим. 46, 135, 1975. б) Ондер, К.; Чен, А.Т. Полим. Энг. Ученые, 25, 942, 1985.
20. Вэй, И.; Цзя, Икс; Цзинь, Д.; Дэвис, Ф. А.; Гарнер, В. Е.; Макромоль. Rapid Commun., 17, 897, 1996.
21. Мицуи Тоаци Кемикал Лтд. Јрп. Кокаи Токкё Кохо. ЈП 63 317 510, 1988.
22. Мулик, АП, Гатдж, Н.Д., Джей Полим. Ученый. Часть А. Полим. Хим. 18, 1905, 1980.
23. Кубота, И; Накада, С.; Суги, И.; Мэтр. Транс., 43, 326, 2002.
24. Гаудина, Р. А.; Миннас, Р. А.; Роджер, Х. Г.; Д. Полим. Наука. Полим. Химия. 23, 1249, 1987.
25. Джадхав, Джей И.; Кригбаум, У. Р.; Престон, Джей; Джей Полим. Наука. Полим. Химия. 27, 1175, 1989.
26. Лин, Дж.; Шеррингтон, округ Колумбия; Достижения в полиме. Наука, 11, 177, 1994.
27. Reisch, M. S.; Chem.Eng.News, 9, 65, 1987.
28. Оиши, И.; Харада, С.; Какимото, М.; Имай, И., Джей Полим. Наука, Полим. Хим. 27, 3393, 1989.
29. Чаудхари А. К.; Мин Б. И.; Пирс М.; Дж. Полим. Наука, Полим. Хим. 18, 2949, 1980.
30. Какимото М.; Падманабан, М.; Йонеяма, М.; Имай, И.; Дж. Полим. Наука, Полим. Хим. 26, 2863, 1988.
31. Де ла Кампа, Ж.Г.; Гихарро, Е.; Серна, Ф.Ж.; Де Абахо, Ж.; Евр.Полим.Ж., 21, 1013, 1985.
32. Имай, И.; Малдар, Н. Н.; Какимото, М.; Дж. Полим. Наука, Полим. Хим. 23, 1797, 1985.

33. Чаудхари А. К.; Мин Б. И.; Пирс М.; Дж. Полим. Наука, Полим. Хим. 18, 2949, 1980.
34. Какимото М.; Падманабан, М.; Йонейма, М.; Имай, И.; Дж. Полим. Наука, Полим. Хим. 26, 2863, 1988.
35. Де ла Кампа, Ж.Г.; Гихарро, Е.; Серна, Ф.Ж.; Де Абахо, Ж.; Евр.Полим.Ж., 21, 1013, 1985.
36. Имай, И.; Малдар, Н. Н.; Какимото, М.; Дж. Полим. Наука, Полим. Хим. 23, 1797, 1985.
37. Чжон, Х.Чж.; Оиши, И.; Какимото, М.; Имай, И.; Чж. Полим. Наука, Полим. Хим. 28, 3293, 1990.
38. Се, М. Л.; Оиши, И.; Какимото, М.; Имай, И.; Дж. Полим. Наука, Полим. Хим. 29, 55, 1991.
39. Гергенротер, П.М.; Левин, Х.Х.; Дж. Полим. Ученый. Полим. Хим. 5, 1453, 1967.
40. Мукамал, Эйч, Харрис, Ф. У., Штилле, Дж. К., Дж. Полим. Наука. Полим. Хим. 5, 2721, 1967.
41. Врасильдо, У., Огл, Дж. М., Дж. Полим. Наука, часть А. Полим. Хим. 7, 3393, 1969.
42. Харрис, Ф. У., Фелд, У. А., Ланьер, Л. Х., Дж. Эппл. Полим. Ученый Аппл. Полим. Симпозиум, 26 421, 1975.
43. Акуцу Ф.; Катаока Т.; Наручи К.; Миура М.; Нагакубо К.; Полимер 28, 1787, 1987.
44. Имай, И.; Какимото, М.; Малдар, Н. Н.; Джпн. Кокаи Токкё Кохо, Джей-Пи 60, 226, 529, 1985.
45. Чимечиоглу А. Л.; Вайс, Р. А.; Дж. Полим. Ученый. Полим. Хим. 30, 1051, 1992.
46. Лосазно, А.Е.; Абазо, Ж.; Де ла Кампа, Ж.Г.; Ж.Полим. Наука. Полим. Хим. 31, 1203, 1993.

47. Лю, Г. С., Какимото, М., Имай, И., Д. Полимер. Наука. Полимер. Химия, 31, 3265, 1993.
48. Имай, И.; Малдар, Н. Н.; Какимото, М.; Дж. Полимер. Наука. Полимер. Хим. 22, 2189, 1984.
49. Имай, И.; Малдар, Н. Н.; Какимото, М.; Дж. Полимер. Наука. Полимер. Хим. 22, 3371, 1984.
50. Какимото, М.; Неги, И. С.; Имай, И.; Д. Полимер. Наука. Полимер. Химия, 23, 1787, 1985.
51. Ли, С.М.; Ким, К.С.; Ли, К.С.; Ли, С.К.; Полино, 13, 888, 1989.
52. Имай, И.; Малдар, Н. Н.; Какимото, М.; Дж. Полимер. Наука. Полимер. Хим. 23, 2077, 1985.
53. Какимото, М.; Неги, И. С.; Имай, И.; Д. Полимер. Наука. Полимер. Хим. 24, 1511, 1986.
54. Какимото, М.; Акияма, Р.; Неги, Ю. С.; Имай, Ю.; Дж. Полимер. Наука. полимер. Хим. 26, 99, 1988.
55. Хигаши, Ф.; Чжан, В. Х.; Накадзима, К.; Дж. Полимер. Наука. Полимер. Хим. 32, 89, 1994.
56. Чжан, У. Икс, Хигаши, Ф., Дж. Полимер. Наука. Полимер. Хим. 32, 1923, 1994.
57. Хигаши, Ф.; Накадзима, К.; Чжан, В. Х.; Дж. Полимер. Наука. Полимер. Хим. 32, 747, 1994.
58. Манами, Х.; Накадзима, М.; Оиси, И.; Какимото, М.; Имай, И.; Дж. Полимер. Наука, Полимер. Хим. 28, 465, 1990.
59. Джозеф, К. А.; Сринивасан, М.; Евр. Полимер. Ж., 29(5), 761, 1993.
60. Янг, К.П.; Чен, Р.С.; Ю, К.В.; Дж. Аппл. Полимер. Наука, 82, 275, 2001.
61. Сяо, С.Х., Чен, В.Т., Дж. Полимер. Наука. Полимер. Хим. 41, 420, 2003.
62. Сяо, С.Х.; Ян, С.П.; Чуан, М.Х.; Сяо, С.Х.; Дж. Полимер. Наука. Полимер. Хим. 38, 247, 2000.

63. Гарсия, Дж. М.; Гарсия, Ф.; Санс, Р.; Де ла Кампам, Дж. Г.; Дж. Полим. Наука. Полим. Хим. 39, 1825, 2001.
64. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung, C. Y.; Macromol.Chem. phys., 201, 1887, 2000.
65. Мехдипур-Атай, С.; Саррафи, И.; Хатами, М.; Евр. Полим. Ж., 41, 2887, 2005.
66. Лиау, Ди Джей, Хуанг, Си Си, Чен, В.Х., Макромоль. Хим. физика, 207, 434, 2006.
67. Лиау, Ди Джей, Лиау, Б. И., Лай, Су-Хуэй. Макромоль-Хим.физика, 202, 807, 2001.
68. Янг, К.П.; Оиси, И.; Какимото, М.; Имай, И.; Дж. Полим. Наука. Полим. Хим. 27, 3895, 1989.
69. Эспесо Ж. Ф.; Жозе Ж.; Ферреро, Э.; Де-Абайо, Ж.; Ж. Полим. Наука. Полим. Хим. 39, 475, 2001.
70. Сяо, С.Х., Чу, К.И., Макромоль. Хим. физика, 198, 819, 1997.
71. Лиау, Ди Джей, Лиау, Б.И., Полим. Ж., 33, 204, 2001.
72. Лиау, Д.Джей, Лиау, Б.И., Чен, Д.Джей, Д.Полим. Наука. Полим. Хим. 38, 797, 2000.
73. Лиау, Ди Джей, Лиау, Б.И., Полим. Adv. Tech., 9, 740, 1998.
74. Британский патент, а) 710237, 1954; б) 47644, 1955.
75. Гергенротер, П.М.; Клеохавен, Д.Ф.; Макромолекулы. 3, 387, 1970.
76. Дульбнора А.М., Котан М.М., Некрасов Ф.М. Высокомол Сёдин Сэр Б., 19, 39, 1977.
77. Чимура, К.; Шино, М.; Маэда, И. Джпн. Пат. 75, 79, 495, 1977. (компании Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)
78. Аддус, Джей М.; Фань, Г. Р.; Друзья, Г. Д. Полим. Пап. 14, 1306, 1973.+
79. Ходковский, К. Е.; Ставичка, Б.; Огожалек, А. Я.; Маковиала, В.; Домерацкий, В. К. Полимер. 18, 414, 1973.

80. Скариа, К. Джей, Кришнамурти. В. Н.; Рао, К. В. К.; Шринивасан, М. Ж.; Макромолекулы. Химия. 22, 1753, 1985.
81. Махаджан С.С.; Сарваде Б.Д.; Малдар Н.Н.; Полим. Бык. 24, 143, 1990.
82. Ленк, Р.С., Феллерс, Джей-Пи, Уайт, Джей-Ли, Полимер. J. 9, 9, 1977.
83. Хиндер, Х.И., Смит, Р.У. и Престон Джей, Джей Эплл. Полим. Наука, симпозиум. 21, 1, 1973.
84. Хиндер, Х.И., Престон, Джей, Джей Эплл. Полим. Sci. Symp., 21,11,1973.
85. Какимото, М.; Неги, Ю.; Имай Ю.; Джей Полим. Наука. Полим. Хим. 23, 1787, 1985.
86. Имай, И.; Малдар, Н. Н.; Какимото, М.; Дж. Полим. Наука. Полим. Химия. 23, 1797, 1985.
87. Гуи, С.Л., Шенг, Эйч, Джей Полим. Ученый. Полим. Химия. 40, 459, 2002.
88. Микрояннидис, Дж. А.; Полимер. 37, 2715, 1996.
89. Лозано, А.Е.; Де ла Кампа, Ж.Г.; Де. Абахо. Ж.; Престон. Ж. Ж.; Полимер. 35, 872, 1994.
90. Микрояннидис, Ж.А.; Макромолекул. 28, 5177, 1995.
91. Лозано, А.Е.; Престон, Дж.; де. Абасо, Ж.; де ла. Кампания. Ж. Г., Ж. Полим. Препр. Химия. Soc. Div.) Полим. Химия. 34, 517, 1993.
92. Сугавара С.; Итикава Н.; Ниппон К. К.; Полим. Препр. (Am. Chem. Soc. Div.) Polym .Chem., 1, 161, 1972.
93. Бизли Дж. К. Эволюция и выбор полимерных материалов для мембраны обратного осмоса, материалы Международного конгресса по опреснению воды и повторному использованию воды. Международная ассоциация по опреснению воды и охране окружающей среды, 1977 год.

94. Уилфонг, Р.Э.; Циммерман, Джей; Джей Appl. Polim. Наука, 31, 1, 1977.
95. Симмонс, Дж. У.; Патент США № 5,266,100, 1993.
96. Экинер, О.М.; Симмонс, Дж.У.; Патент США № 5 248 319, 1993.
97. Черн, Ю.-Т.; Чен, Л.-В.; Я. Яблоко. Polim. Ученые, 44, 1087, 1992.
98. Шоккрави, А.; Мехдипур-Атай, С.; Абузари-Лотф, Е.; Юсефи, А.; Европейский журнал полимеров, 42 133, 2006.
99. Накадзима К.; Сато С.; Вакэмото Х.; Ишихара С.; Мацуо Ю. Евр. Пат. Appl. EP 351718, 1990.
100. Майрволд, Би-О, Лик. Крист., 5, 1139, 1989.
101. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Huang, N.K.; Yang Y.L.; *Macromolecules.*, 5337, 2006.
102. а) Престон, Джей, Polim. Энг. Наука, 16, 298, 1976. б) Уилфонг, Р.Е.; Циммерман, Джей; Дж. Appl. Polim. Sci., 31, 1, 1977. в) Дженсон, J.H.; Патент США 3775361, на Du-Pont, 1973. д) Абахо, J.D.; De la Campration, J.G.; Lozano A.E.; *Macromol.Symp.*, 199, 293, 2003.
103. Янг, Си Джей, Дженэхэ, С.А., Хим. Мэтр., 3878, 1991.
104. Li, X.C.; Tiao, Y.; Li, S.; *Eur. Polim. J.*, 27, 1345, 1991.
105. Спилиопулос, И.К.; Микрояннидис, Ж.А.; Макромолекулы, 29, 5313, 1996.
106. Серрада П.; Ориол, Л.; Пинол, М.; Серрано, Дж.Л.; Ирибаррен, И.; Муньос, Г.С.; Макромолекулы, 29, 2515, 1996 год.
107. Янг, Х.Х.; Ароматические высокопрочные волокна; Вайли. Нью-Йорк, 66, 1989.
108. Лиау, Ди Джей; Лиау, Би Джей; Чен, Джей Джей; Джей Polim. Ученый. Часть А. Polim. Хим. 38, 797, 2000.
109. Крихельдорф, Х.Р.; Шварц Г.; В Справочнике по синтезу полимеров, часть В; Крихельдорф, Х.Р.; ред. Деккер. Нью-Йорк, 1673, 1992.

110. Лиау, Д.Джей; Хсу, П.Н.; Лиау, Б.Й.; Джей Полим. Научная часть А. Полим. Хим. 39, 63, 2001.
111. Лиу, Г.С.; Сяо, С.Х.; Исида, М.; Какимото, М.; Имай, И.; Дж. Полим. Научная часть А. Полим. Химия 40, 2810, 2002.
112. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Macromolecules, 38, 4024, 2005.
113. Маллакур, С.; Ковари, Е.; Полим. Технол. 16, 732, 2005.
114. Ченг, Л.; Цзянь, Х.Г.; Мао, С.З.; Джей Полим. Ученые, часть А. Полим. Хим. 40, 3489, 2002.
115. Ву, Эс-Си, Шу, К.Ф., Джей Полим. Научная часть А. Полим. Хим. 41, 1160, 2003.
116. Пал, Р.Р.; Патил, П.С.; Салунке, М.М.; Малдар, Н.Н.; Вадгаонкар, П.П.; Евр. Полим. J., 45,953, 2009.
117. Гэми, М.; Амине-Насаб, С.М.; Ализаде, Р.; Дж. Аппл. Полим. Sci., 116, 3725, 2010.
118. Ченг, Л.; Цзянь, Х.Г.; Джей Аппл. Полим. Наука, 92, 1516, 2004.
119. Ву, Эс-Си, Шу, К.Ф., Джей Полим. Ученые, часть А. Полим. Хим. 41, 1160, 2003.
120. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Macromolecules, 38, 4024, 2005.
121. Лиау, Ди Джей, Лиау. В.У.; Янг, С.М.; Хсу, П.Н.; Хван, С.У.; Джей Полим. Научная часть А. Химия Полима, 39, 1156, 2001.
122. Сяо, С.Х.; Ян, С.П.; Хуан, С.С.; Дж. Полим. Научная часть А. Полим. Хим. 42, 2377, 2004.
123. Янг, К.П.; Чен, Р.С.; Чен, К.Д.; Джей Полим. Научная часть А. Полим. Хим. 775, 39, 2001.
124. Сяо, С.Х.; Лин, К.Х.; Полимер, 45, 7877, 2004.
125. Ин, И.; Ким, С.Ю.; Полимер, 47, 547, 2006.
126. Лиау, Д.Джей; Лиау, Б.Й.; Полимер, 42, 839, 2001.

127. Наката, С.; Бриссон, Джей; Джей Полим. Ученые, часть А. Полим. Хим. 35, 2379.
128. Мехдипур-Атай, С.; Хайдари, Х. Макромоль. Симпозиум. 2003, 193, 159, 1997.
129. Сяо, С.Х.; Чанг, Ю.Х.; Евр. Полим. Ж., 40, 1749, 2004.
130. Чжан, Г.; Чжан, М-Л.; Ван, Икс-Джей; Лонг, С-Р.; Ян, Джей; Джей Макромол. Научная часть А. Чистая и прикладная химия, 47, 892, 2010.
131. Сяо, С.Х.; Чанг, Ю.Х.; Евр. Полим. Ж., 40, 1749, 2004.
132. Чжао, Джей; Сюй, Х.; Фан, Джей; Инь, Джей; Джей. Аппл. Полим. Наука, 126, 244, 2012.
133. Бера, Д.; Дасгупта, Б.; Чаттерджи, С.; Малджи, С.; Банерджи, С.; Полим. Технол, 23, 77, 2012.
134. Шэн, С-Р.; Ма, К-Х.; Цзян, Ч-У.; Ли, К.; Сун, К-С.; Полим. Технол. 22, 2523, 2011.
135. Цзян, Ж-У.; Пэй, Икс-Л.; Шэн, С-Р.; У, Икс-И.; Лю, Икс-Л.; Сун, К-С.; Полим. Булл, 67, 263, 2011 год.
136. Кунг, И-Ц, Сяо, С.Х., Дж. Полим. Ученый. Часть А. Полим. Хим. 49, 3475, 2011.
137. Чен, С.Х.; Шяу, К.С.; Цай, Л.Р.; Чен, Ю.; Полимер, 47, 8436, 2006.
138. Чанг, К.У.; Чанг, К.Х.; Лю, Г.С.; Макромоллекулы, 41, 8441, 2008 год.
139. Zeng, K.; Hong, H.B.; Zhou, S.H.; Wu, D.M.; Miao, P.; Huang, Z.F.; Yang, G.; Polymer, 50, 5002, 2009.
140. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, W.H.; Lin, S.L.; Macromolecules, 35, 4669, 2002.
141. Лиану, Д.Джей; Хуанг, К.С.; Чен, В.Х.; Полимер, 47, 2337, 2006.
142. Шэн, С.Р.; Пэй, Х.Л.; Лю, Х.Л.; Сонг, К.С.; Евр. Полим. Ж., 45, 230, 2009.

143. Вальдеморо, А.Г.; Хосе, Н.С.; Гарсия, Ф.К.; де Ла Пена, Х.Л.; Серна, Ф.; Гарсия, Х.М.; Полим. Хим. 1 1291, 2010.
144. Дамачану, М-Д.; Русу, Р-Д.; Николеску, А. Брума, М.; Русанов, А.Л.; Полим.Интерн., 60, 1248, 2011 год.
145. Лю, Джи-Си, Хуан, Н-К., Ян, И-Л., Дж. Полим. Ученые, часть А. Полим. Хим. 44, 4095, 2006.
146. Бехняфар, Х.; Хосрави-Борна, С.; Полим. М., 58, 1299, 2009.
147. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Macromolecules, 38, 4024, 2005.
148. Лиану, Д.Джей; Хсу, П.Н.; Чен, Д.Джей; Лиану, Б.Й.; Хван, К.Й.; Д.Полим. Научная часть А. Полим. Хим. 39, 1557, 2001.
149. Брума М.; Хамчук Е.; Шульц Б.; Копчик Т.; Каминож И.; Робинсон Д.; Я. Аплл. Полим. Sci. 87, 714, 2003.
150. Сяо, С.Х.; Чен, С.В.; Лю, Г.С.; Джей Полим. Наука. Часть А. Полим. Хим. 42, 3302, 2004.
151. Лиу, Г.С., Фанг, И.К., Йен, Х.Джей, Джей Полим. Res., 14, 147, 2007.
152. Пал, Р.Р.; Патил, П.С.; Салунке, М.М.; Малдар, Н.Н.; Вадгаонкар, П.П.; Полим. М., 54, 569, 2005.
153. Майя, Э.М.; Лозано, А.Е.; де ла Кампа, Ж.Г.; де Абахо; Ж. Макромоль. Rapid Commun., 25, 592, 2004.
154. Нечифор, М.; Реакция. Фанкт. Полим. 69, 27, 2009.
155. Эспесо, Ж. Ф.; Ферреро, Е.; де ла Кампа, Ж. Г.; Лозано, А. Е.; де Абахо, А.; Ж. Полим. Наука, пар А. Полим. Хим. 39, 475, 2001.
156. Сава, И.; Иосип, М. Д.; Брума, М.; Хамчук, К.; Робисон, Ж.; Окраса, Л.; Евр. Полим. J., 39, 725, 2003.
157. Пател, Х.С.; Шах, Р.Р.; Пател, К.С.; Инт. Джей Полим. Мэтр. 56, 499, 2007.
158. Чен, С.Х.; Шяу, К.С.; Цай, Л.Р.; Чен, Ю.; Полимер, 47, 8436, 2006.
159. Чанг, К.У.; Чанг, К.Х.; Лю, Г.С.; Макромолекулы, 41, 8441, 2008 год.

160. Zeng, K.; Hong, H. B.; Zhou, S. H.; Wu, D. M.; Miao, P.; Huang, Z. F.; Yang, G.; *Polymer*, 50, 5002, 2009.
161. Шенг, С.; Ли, Т.; Цзян, Д.; Хе, В.; Сонг, К.; *Полим. Интр.* 59, 1014, 2010.
162. Лиу, Г.С., Иен, Х.Джей, Су, И.Т., Лин, Х.И., Джей *Полим. Наука. Часть А. Полим. Хим.* 45, 4352, 2007.
163. Сагар, А.Д.; Шингте, Р.Д.; Вадгаонкар, П.П.; Салунхе, М.М.; Евр. *Полим. J.*, 37, 1493, 2001.
164. Ямадзаки, Н.; Хигаси, Ф.; Дж. *Полим. Наука. Полим. Летт.*, 12, 185, 1974.
165. Ямадзаки Н.; Мацумото М.; Хигаси Ф.; Дж. *Полим. Ученые, часть А. Полим. Хим.* 13, 1373, 1975.
166. Sojitra, P.N.; Patel, K. S.; Patel, H. S.; *High Perform. Полим.*, 22, 974, 2010.
167. Сяо, С.Х.; Чен, С.В.; Лю, Г.С.; Джей *Полим. Научная часть А. Полим. Хим.* 42, 3302, 2004.
168. Лин, Джей, Шеррингтон, Д., *Адв. Полим. Наука*, 111, 177, 1994.
169. Сяо, С.Х., Ю, Си.Х., Джей *Полим. Res.*, 3, 239, 1966.
170. Лиау, Д. Джей, Лиау, Б.Д., *Макромоль, Хим.Физ.*, 200, 1326, 1999.
171. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *Acta. Полим.*, 50, 135, 1999.
172. Лиау, Ди Джей, Лиау, Б.И., Чанг Си.И., *Макромоль. Химия. Доктор философии*, 200 1023, 1999.
173. Лиау, Д. Джей, Лиау, Б. И., Чанг Ч. И., Джей *Полим. Наука, часть А. Полим.хим.*, 37, 2815, 1999.
174. Лиау, Ди Джей, Лиау, Б.И., Чанг Си.И., *Макромоль. Химия. Фис.* 201, 1887, 2000.
175. Лиау, Ди Джей, Лиау, Б.И., *Полим. Технол*, 9, 740, 1998.
176. Лиау, Д. Джей, Лиау, Б. Й. *Полимер*, 40 3183, 1999.

177. Янг Х. Х., "Ароматические высокопрочные волокна", Публикация Джона Уайли и сыновей, Нью-Йорк, 1989 год.
178. Маглио, Джи; Пайумбо, Р.; Виньола, М.С.; Макромоль. Хим. Фи. 196, 775, 1995.
179. Совираджулу, Б.; Мутусами, С.; Дж. Полим Рес., 14, 261, 2007.
180. Шадпур, М.; Захра, Рафии.; Полим. Adv. Techno., 19, 1474, 2008.
181. Guey, S. L.; Hung, Yi. Л.; Макромолекулы, 42, 125, 2009.
182. Сяо, С.Х., Чанг, Ю. М.; Чен, Х. В.; Лю, Г. С.; Дж. Полим. Наука. Полим. Хим. 44, 4579, 2006.
183. Сяо, С.Х., Ян, Х.И., Дж. Полим. Ученый. Полим. Хим. 34, 1421, 1996.
184. Чан, Г.; Лао, Икс; Чжан, Л.; Лин, Р.; Макромолекулы, 40, 8625, 2007 год.
185. Имай, И.; Малдар, Н. Н.; Какимото, М. Джей; Джей Полим. Наука. Полим. Хим. 22, 2189, 1985.
186. Джадхав, А.С.; Малдар, Н.Н.; Вернекар, С.П.; Полим. Интернационал, 32, 5, 1993.
187. Джадхав, А. С. Докторская диссертация, представленная в Университете Шиваджи, Колхапур, 1997 год.
188. Эспесо, Ж.Ф., Де ла. Кампам, Ж.Г.; Лозано, А.Е.; Де Абасо, Ж.Ф.; Ж.Полим. Наука. Полим. Хим. 38, 1014, 2000.
189. Эспесо, Ж.Ф., Ферреро, Э., Де-Ла. Кампания. Ж. Г.; Де Абайо, Ж.; Лозано, А. Е.; Ж. Полим. Наука. Полим. Хим. 39, 475, 2001.
190. Сяо, С.Х., Чанг, Си.Ф., Джей Полим. Наука. Полим. Хим. 20, 1528, 1999.
191. Сяо, С.; Хуси, Т.; Лин, Х.; Дж. Полим. Наука. Полим. Хим. 40, 947, 2002.
192. Сяо, С.Х., Чен, И.Джей, Джей Полим. Res., 7, 205 2000.
193. Ямадзаки, Н.; Хигаси, Ф; Кавабата, Джей; Дж. Полим. Ученый Полим. Хим. 12, 2149, 1974.

194. Ямадзаки Н.; Мацумото М.; Хигаси Ф.; Дж. Полим. Наука. Полим. Хим. 13, 1373, 1975.
195. Гэми, М.; Баргамади, М.; Дж. Аплл. Полим. Наука, 110, 1730, 2008.
196. Басуткар, П.Х.; Джоши, М.Д.; Лоникар, С.В.; Малдар, Н.Н.; Идадж, Б.Б.; Дж. Аплл. Полим. Sci., 68, 1523, 1998.
197. Лиу, Г.С., Сяо, С.Х., Джей Полим. Наука. Полим. Хим. 40, 459, 2002.
198. Шоккрави А.; Абузари Л. Е.; Атабаки Ф.; Евро. Полимер. J., 45, 1599, 2009.
199. Крихельдорф, Х.Р.; Шмидт, Б.; Делиус, У; Евр Полим Джей; 26, 791, 1990.
200. Aducci, J.; Charoy, L.L; Jonsson, G.; Kops, J.; Shinde, V.M.; Polym Eng Sci., 28 2069, 1983.
201. Адуччи, Дж.; Чапой, Л.Л.; Джонссон, Г.; Копс, Дж.; Шинде, Б.М.; Полим Энг Сайенс, 21 712 1981.
202. Кэссиди, П.Е.; Термостабильные полимеры. Деккер, Нью-Йорк, 1980.
203. Парк, К. П.; Какимото, М. А.; Имай, И.; Д. Полим. У. ЧА. Полим.хим.,33,1031,1995
204. Ян, К.П.; Сяо, С.Х.; Ян, К.С.; Дж. Полим. Наука. Часть А. Полим. Хим. 35, 2147, 1997.
205. Ян, К.П.; Сяо, С.Х.; Чанг, К.Л.; Полим. Int., 54, 716, 2005.
206. Турбер, Э.Л., Расмуссен, П.Г., Джей Полим. Sci. A, 31, 351, 1993.
207. Ли, Н.; Цуй, З.; Чжан, С.; Син, В.; Полим. 48, 7255, 2007.
208. Хамчук, Е.; Хамчук, К.; Казаку, М.; Евр. Полим.Ж., 43, 4739, 2007.
209. Чжан, К.; Ли С.; Ли, В.; Чжан, С.; Полим. 48, 624, 2007.
210. Чжао, Икс; Ли, И. Ф.; Чжан, С. Ж.; Шао, И.; Ван, И. Л.; Полим. 48, 5241, 2007.
211. Чжу И.; Чжао П.; Цай Икс.; Мэн В. Д.; Цин Ф. Л.; Полим. 48, 3116, 2007.

212. Мехдипур Атайи, С.; Бахри Лалех, Н.; Амиршагаги, А.; Полим. Деградация и стабильность, 91, 2622, 2006.
213. Ли, С. Б.; Шин, Г. Дж.; Чи, Дж. Х.; Зин, В. К.; Чжун, Дж. К.; Хам, С. Г.; Ри, М.; Чанг, Т.; Полим. 47, 6606, 2006 год.
214. Мехдипур Атайи, С.; Араби, Х.; Бахри Лалех, Н.; Евр. Полим. J., 42, 2343, 2006.
215. Фагихи, К. Х.; Хаджибейги, М.; Макромоль. Res., 13, 14, 2005.
216. Сен-Клер, Т.Л.; Уилсон, Х.Д.; Стенценбергер, П.М.; Гергенротер (Эдс.); Полиимид, Блэки, Нью-Йорк, глава 4, 1990 год.
217. Янг, К.П.; Чен, И.П.; У, И.М.; Джей Полим. Наука. Часть А. Полим. Химия. 42, 3116, 2004.
218. Малдар, Н.Н., Какимото, М.А., Имай И., Джей Полим. Наука. Часть А. Полим. Химия. Эд. 23, 1797, 1985.
219. Малдар, Н.Н.; Какимото, М.А.; Имай, И.; Дж. Полим. Наука. Часть А. Полим. Химия. Эд. 22, 2189, 1984.
220. Пал, Р.Р.; Патил, П.С.; Дереве, Р.Т.; Салунке, М.М.; Вадгаонкар, П.П.; Малдар Н.Н.; Полим. М. 54, 569, 2005.
221. Пал, Р.Р.; Патил, П.С.; Дереве, Р.Т.; Салунке, М.М.; Вадгаонкар, П.П.; Малдар Н.Н.; Дж. Апл. Полим. Sci. 97, 1377, 2005.
222. Кальдерон, В.; Гарсия, Ф. К.; Де Ла Пена, Д. Л.; Майя, К. М.; Гарсия, Д. М.; Д. Полим. Научная часть А. Полим. Хим. Эд. 44, 2270, 2006.
223. Сан, Дж. Н.; Горнес, В. А.; Гарсия, Ф. К.; Серна, Ф.; Гарсия, Дж. М.; Дж. Полим. Научная часть А. Полим. Химия. Эд. 45, 4026, 2007.
224. Лю, Джей С.; Иен, Х. Джей; Су, И. Т.; Лин, Х. И.; Джей Полим. Наука. Часть А. Полим. Химия. Эд. 45, 4352, 2000.
225. Атай, М.С.; Хайдари, Х.Джей; Дж. Апл. Полим. Наука 91, 22, 2004.
226. Гэми, М.; Баргамади, М.; Дж. Апл. Полим. Sci. 110, 1730, 2008.
227. Басуткар, П.Х.; Джоши, М.Д.; Лоникар, С.В.; Малдар, Н.Н.; Идадж, Б.Б.; Дж. Апл. Полим. Sci. 68, 1523-1530, 1990.

228. Ямадзаки, Н.; Мацумото, М.; Хигаси, Ф.; Джей. Полим. Наука. Химия полимеров. 13, 1373, 1975.
229. Сингх, А.; Бхандери, Дж.; Расайян Дж. Хем., 2, 846-852, 2009.
230. Шоккрави А.; Мехдипур-Атай С.; э-полимеры, 044, 2011.
231. Тан, Джей, Ванг, Си, Панг, В., Полим. Бык, 62, 195-207, 2009.
232. Шенг С. -Р.; Синма К.; Цзян Ж. -В., 116, 1650-1659, 2010.
233. Фагихи, К., Джей Чил. Химия. Сок, 54, 2009.
234. Бостон, Х.Г.; Редди, В.С.; Хай Перфор. Полим. 9, 323-332, 1997.
235. Бера Д.; Бандиопадхяй П.; Дж. из мембранного исследования, 407-408, 116-127, 2012.
236. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H.; Macromol.Symp, 193, 159-167, 2003.
237. Саксена, А.; Рао, В. Л.; Прабакаран, П. В.; Евро. Полим. Журнал, 39, 401-405, 2003.
238. Хасио С.Х.; Леу, В.Т.; Го, В.; Polymer Journal, 34, 925-935, 2002.
239. Ганват, А. А.; Убале, В. П.; Инт. J. Eng. & Sci. Inv., 4, 75-82, 2319-6734, 2015.
240. Тагави М.; Гэми М.; Амини Насаб С. М.; Хасанзаде М.; Полимер 54, 3828, 2013 год.
241. Liaw, D. J.; Hsu, P. N.; Chen, W. H.; Lin, S. L.; Macromolecules, 35, 4669, 2002.
242. Гэми, М.; Хаджих, С.; китаец Джей Полим. Наука, 30, 82, 2012.
243. Гэми, М.; Амини Насаб, С. М.; Полим. Технол. 22, 2311, 2011.
244. Мигхани, Х.; Гэми, М.; китаец Джей Полим. Наука, 28 147, 2010 год.
245. Ван, В.З.; Чжан, И.Х.; китаец Джей Полим. Наука, 28 467, 2010.
246. Гэми, М.; Амини Насаб, С.М.; Реакция. Фанкт. Полим. 70, 306, 2010.
247. Сава, И.; Брума, М.; Макромол. Симпозиум, 239, 36, 2006.
248. Ион, Эс, Мария, Би, Хай. Выполняй. Полим., 16, 435, 2004.
249. Чжан, Г.; Бай, Д. Т.; Ли, Д. С.; Лонг, С. Р.; Ван, Икс. Джей; Ян, Джей; Полим. Интр., 62, 1358, 2013.

250. Ли, З. М.; Чжан, Г.; Ли, Д. С.; Ян, Д.; Китайская Д. Полим. Наука, 32, 292, 2014.
251. Лиану, Ди Джей, Лиану, Б.И., Полим. J., 33, 204, 2001.
252. Лю, Джей С.; Иен, Х. Джей; Су, И. Т.; Лин, Х. И.; Джей Полим. Наука, Часть А: Полим. Химия. Эд. 45, 4352, 2007.
253. Го, Д. Д.; Шенг, С. Р.; Санг, Икс. И.; Хуан, З. З.; Лю, Икс. Л.; Джей Макро. Sci., Part A, 52, 950-959; 2015.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Содержание

Глава 1: Введение .....	3
Ссылки .....	37
Глава-2: Полиамиды .....	44
Глава-2А.....	59
Глава-2В.....	84
Глава-2С.....	98
Глава-2D.....	122
Глава-2Е.....	147
Ссылки .....	171

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More  
Books!**



yes  
**I want morebooks!**

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн – в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов! окружающей среде благодаря технологии Печати-на-Заказ.

Покупайте Ваши книги на  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

KS OmniScriptum Publishing  
Brivibas gatve 197  
LV-1039 Riga, Latvia  
Telefax: +371 686 20455

[info@omniscryptum.com](mailto:info@omniscryptum.com)  
[www.omniscryptum.com](http://www.omniscryptum.com)

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY