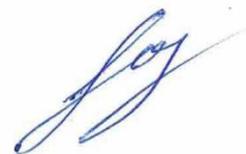


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Кочемасова Дарья Владимировна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОЭФИРАМИДОВ НА
ОСНОВЕ 4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ, АРОМАТИЧЕСКИХ
ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ, НАФТОЛА И ФЕНОЛОВ РАЗЛИЧНОГО
СТРОЕНИЯ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических
и природных полимеров и композитов

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор
технических наук, профессор
Дебердеев Тимур Рустамович

Казань - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Общие положения о полимерах с повышенной термостойкостью	10
1.2 Структура полимера и его термостойкость	11
1.3 Ароматические полиамиды. Характеристика и структура	14
1.4 Практические свойства ароматических полиамидов	15
1.5 Виды получаемых материалов из ароматических полиамидов	17
1.6 Некоторые особенности при изготовлении волокон из полиамидов	22
1.7 Получение ароматических полиамидов	24
1.8 Некоторые особенности ароматических полиамидов	27
1.8.1 Химические свойства полиамидов	27
1.8.2 Особенности растворимости ароматических полиамидов	28
1.9 Жидкокристаллическое состояние	32
1.9.1 Основные понятия о жидкокристаллическом состоянии вещества	32
1.9.2 Классификация структур жидких кристаллов	37
1.9.3 Методы идентификации и исследования мезофаз	41
1.10 Обзор направлений исследований в области ароматических полиэфирамидов	42
Выводы	50
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
2.1 Характеристика реагентов	52
2.2 Описание способа получения	54
2.2.1 Синтез олигоэфирамида на основе 4-аминобензойной кислоты	56
2.2.2 Синтез олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, изофталевой и терефталевой кислот, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана	57
2.2.3 Синтез олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана	60
2.2.4 Синтез олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана	62
2.2.5 Синтез олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, 1,5-дигидрокси-нафталина, терефталевой и изофталевой кислот	64
2.3 Методы исследования	67
2.3.1 Инфракрасная спектроскопия	67
2.3.2 Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия	67
2.3.3 Рентгеноструктурный анализ	67
2.3.3.1 Определение размера структурных элементов	68

2.3.3.2	Определение степени кристалличности полимеров	68
2.3.4	Кинетические методы исследования	69
2.3.5	Исследование термических свойств методом термогравиметрического анализа	69
2.3.6	Исследование фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии	71
2.3.7	Поляризационная оптическая микроскопия	71
2.3.8	Исследование растворимости.....	71
2.3.8.1	Исследование показателя растворимости методом инкрементов	71
2.3.8.2	Исследование экспериментальной растворимости	72
3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	73
3.1	Олигоэфирамид на основе 4-аминобензойной кислоты	73
3.1.1	Структурные свойства методом ИК-спектроскопии	73
3.1.2	Структурные свойства методом ¹ H ЯМР-спектроскопии	74
3.1.3	Кинетические исследования.....	76
3.1.4	Термогравиметрический анализ.....	82
3.1.5	Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость	84
3.2	Олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, изофталевой и терефталевой кислот, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана	88
3.2.1	Структурные свойства методом ИК-спектроскопии	89
3.2.2	Структурные свойства методом ¹ H ЯМР-спектроскопии	92
3.2.3	Рентгеноструктурный анализ	96
3.2.4	Термогравиметрический анализ.....	97
3.2.5	Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость	100
3.3	Олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана.....	106
3.3.1	Структурные свойства ИК-спектроскопии	107
3.3.2	Структурные свойства методом ¹ H ЯМР-спектроскопии	109
3.3.3	Термогравиметрический анализ.....	112
3.3.4	Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость	114
3.4	Олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана	117
3.4.1	Структурные свойства методом ИК-спектроскопии	118
3.4.2	Структурные свойства методом ¹ H ЯМР-спектроскопии	120
3.4.3	Термогравиметрический анализ.....	123

3.4.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость	125
3.5 Олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, 1,5-дигидроксинафталина, терефталевой и изофталевой кислот	136
3.5.1 Структурные свойства методом ИК-спектроскопии	137
3.5.2 Структурные свойства методом ¹ H ЯМР-спектроскопии	139
3.5.3 Рентгеноструктурный анализ	142
3.5.4 Термогравиметрический анализ.....	143
3.5.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость	145
3.6 Влияние структуры олигоэфирамидов на их растворимость, мезоморфные и термические свойства	153
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	158
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	160
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	161
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	177

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Разработка перерабатываемых высокоэффективных полимеров с повышенной термической стабильностью и высокими механическими свойствами стала важной задачей современной химии. Ароматические полиамиды (АПА) широко известны полезными физико-механическими свойствами наряду с высокой термической стабильностью и легкостью материала. Благодаря АПА, существует большое разнообразие материалов, имеющих колоссальное значение для разных отраслей промышленности (высокопрочные термостойкие волокна, пластики для формованных изделий, бумага, сотовые пластики, органопластики, многослойные металлополимерные супергибридные материалы, высокопрочные канаты, полимерные броневые материалы для защиты от высокоскоростного воздействия).

При этом в классе АПА существуют ограничения по переработке: большинство полимеров данной группы являются неплавкими и обладают высокими температурами стеклования и плавления, имеют плохую растворимость, что повышает сложность процессов их переработки в изделие. В связи с этим разработка структур АПА повышающих их технологичность без ущерба для термической стабильности и поиск новых методов синтеза таких полимеров является актуальной задачей.

Перспективными мономерами для достижения комплекса полезных свойств (высокой термостойкости, улучшения растворимости, жидкокристаллического состояния) являются 4-аминобензойная кислота, различные дикарбоновые кислоты, нафтолы, и фенолы различного строения. Выбранные соединения придают структуре полиэфирамида достаточную жесткость, обеспечивают термостабильность и имеют различные мостиковые группы и фрагменты снижающие межмолекулярное взаимодействие, что улучшает их растворимость.

Степень разработанности темы исследования.

Несмотря на научную значимость, прикладную пользу и большой интерес со стороны отечественных и зарубежных производителей, подбор оптимального набора свойств полиэфирамидов и изучение специфических качеств находятся в недостаточно разработанном состоянии. Это относится в первую очередь к отсутствию компромисса между высокими термическими и прочностными свойствами полиэфирамидов и их технологичностью, а также изучению разнообразных модификаций структур полиэфирамидов и анализу влияния структуры на их свойства.

При анализе проблем синтеза и изучения свойств в области промышленного производства АПА использовались работы ведущих ученых: В.В. Коршак, В.П. Шибяев, Н.А. Платэ, М.Л. Кербер, К.У., Бюллер, Ю.А. Михайлин, Л.Б. Соколов, П.Г. Бабаевский, и других.

Целью работы являлись синтез и исследование физико-химических свойств ароматических олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, ароматических дикарбоновых кислот, нафтаола и фенолов различного строения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Обоснование выбора мономеров для синтеза оптимальной структуры олигоэфирамидов.
2. Подбор оптимальных параметров синтеза олигоэфирамидов.
3. Синтез ароматических олигоэфирамидов.
4. Идентификация химического строения полученных соединений методами ИК-спектроскопии и ^1H ЯМР-спектроскопии.
5. Исследование параметров термодеструкции методом термогравиметрического анализа.
6. Определение параметров растворимости в различных растворителях;
7. Исследование фазовых переходов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии.

Научная новизна работы.

Исследованы кинетические закономерности реакций поликонденсации 4-аминобензойной кислоты и фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты, рассчитаны константы скорости и энергия активации. Установлено, что использование фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты в качестве мономера для синтеза олигоэфирамида позволяет провести реакцию синтеза с более высокой скоростью за счет более низкой энергии активации реакции поликонденсации по сравнению с реакцией поликонденсации 4-аминобензойной кислоты.

Получено 10 олигоэфирамидов на основе фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты методом каталитической поликонденсации и показано, что используемые сочетания мономеров (терефталевой, изофталевой, 2,2'-дифеновой, 4,4'-оксибисбензойной кислот, 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, бензол-1,4-диола и 1,5-дигидрокси нафталина) за счет ослабления межмолекулярного взаимодействия способствуют их хорошей растворимости в полярных апротонных растворителях и серной

кислоте, дают возможность реализации лиотропного жидкокристаллического состояния и не оказывают существенного влияния на термическую стабильность.

Показано, что 2,2'-дифеновая кислота в сочетании с бензол-1,4-диолом и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропаном за счет нарушения линейного строения макромолекулы, уменьшения персистентной длины цепи и увеличения поперечного диаметра макромолекулы способствует понижению температур плавления и стеклования в олигоэфирамидах, что позволяет перерабатывать данные олигоэфирамиды стандартными методами без участия растворителя.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость исследования состоит в изучении термического, мезоморфного поведения, а также в расширении количества фундаментальных знаний о совокупности влияния структуры, способе синтеза и прочих параметров на свойства олигоэфирамидов, что позволяет более точно прогнозировать будущие качества разрабатываемых полимеров.

Практическая значимость работы состоит в том, что совокупность исследованных физико-химических свойств олигоэфирамидов, позволяет перерабатывать данные олигомеры из раствора при невысоких температурах, что облегчает их переработку в изделие и расширяет ассортимент представленных на рынке термостойких полиэфирамидов. Комплекс исследованных свойств и сравнение их с промышленными продуктами позволяет судить о том, что олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты могут найти применение в качестве термостойких волокон специального назначения. Результаты исследования помогут использовать рекомендации для достижения лиотропных мезофаз и сохранения их стабильности.

Установлены температурные и концентрационные характеристики фазовых переходов олигоэфирамидов в полярных апротонных растворителях, приводящие к анизотропии свойств в олигоэфирамидах, что позволяет получить изделия с более высокими прочностными свойствами.

Практическая значимость работы подтверждается использованием результатов исследования на предприятии АО «МИПП НПО Пластик». На предприятии получены 2 типа экспериментальных волокон толщиной 10 мкм методом мокрого формования из растворов олигоэфирамидов в диметилацетамиде и диметилформамиде. Волокна обладают высокими термическими и механическими характеристиками. Надмолекулярный уровень полученных волокон 1 типа, где предполагается реализация жидкокристаллического

состояния в процессе переработки, характеризуются более высокой степенью молекулярной ориентации.

Методы и методология исследования. Объектами исследования являлись гомоолигоэфирамид на основе 4-гидроксибензойной кислоты, 4 ряда ароматических олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, дикарбоновых ароматических кислот (терефталевой, изофталевой, 2,2'-дифеновой, 4,4'-оксибисбензойной кислот), фенолов (4,4'-дигидрокси-2,2'-дифенилпропана, бензол-1,4-диола) и нафтола (1,5-дигидрокси нафталина). Структурные свойства полученных соединений определялись с помощью ИК-спектроскопии и ¹H ЯМР-спектроскопии. Для определения термостойкости полученных олигоэфирамидов использовался термогравиметрический анализ. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии были изучены мезоморфные свойства. Концепцией улучшения технологичности олигоэфирамидов является определенная комбинация мономеров с целью снижения межмолекулярного взаимодействия, нарушение регулярности водородных связей и повышения растворимости.

Положения, выносимые на защиту:

- Высокотемпературная каталитическая поликонденсация 4-аминобензойной кислоты, двухосновных ароматических кислот, нафтола и фенолов различного строения.
- Синтез и структура олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты.
- Термические свойства олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты.
- Особенности растворимости и мезоморфных свойств олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов исследований и выводов на их основе подтверждается хорошей воспроизводимостью результатов и взаимосогласованностью структуры использованных мономеров и характеристик олигоэфирамидов, исследованных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследований.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня: ежегодные отчетные внутривузовские конференции студентов и аспирантов (2020, 2021, 2022, Казань); всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2023); международная научная конференция «Современная Химическая физика – на стыке физики, химии и биологии» (2021, Черноголовка); международная научно-техническая конференция «перспективные полимерные

композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология.» (Энгельс, 2022); всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2022).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, из них 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 1 статья в издании, входящем в базу данных Web of Science, 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Работа выполнена на кафедре технологии переработки полимерных композиционных материалов в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Личный вклад автора состоял в участии в постановке цели и задач работы, поиске, анализе и систематизации литературных данных, планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлении публикаций и докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитированной литературы (198 наименований). Работа изложена на 178 страницах, включает 47 таблиц, 130 рисунков, 29 уравнений. В первой главе приведен литературный обзор, в котором рассмотрены ароматические полиамиды, их особенности и области применения. Вторая глава содержит экспериментальные данные проведенных исследований. В третьей главе представлены результаты исследований.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в пунктах 1, 6 области исследований.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Т.Р. Дебердееву за ценные советы при планировании и позиционировании исследования, за участие в обсуждении результатов диссертационной работы. Автор также считает своим долгом выразить искреннюю благодарность к.х.н., доценту А.И. Ахметшиной, к.т.н., доценту Л.К. Каримовой, д.т.н., профессору Р.Я. Дебердееву за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Поиск термостойких полимеров начался примерно в 1960 году, и продолжается разработка материалов, способных длительное время служить при повышенных температурах. Интенсивный интерес к этим полимерам обусловлен новыми технологическими процессами, требующими более высоких температур использования для разработки. С течением времени потребности человека меняются. Наука и техника несут ответственность за обеспечение этих потребностей. Одной из таких потребностей, особенно в сфере высоких технологий, являются полимеры, способные выдерживать высокие температуры. Прогресс в этой области обусловлен требованиями различных областей промышленности, где для замены многих тяжелых металлов необходимы термостойкие полимеры с малым весом и подходящей формуемостью и технологичностью.

1.1 Общие положения о полимерах с повышенной термостойкостью

К термостойким полимерам относят высокомолекулярные соединения, сохраняющие свои физические и эксплуатационные свойства при температуре выше 250-300°C. Наличие в макромолекулах химических фрагментов с высокой энергией разрыва связи, таких как кратные связи и связи углерод-гетероатом, способствует стойкости полимерных материалов к высоким температурам. Одна из таких групп полимеров включает в себя мезогенные фрагменты в основной цепи и называется жидкокристаллическими (ЖК) полимерами, которые широко используются благодаря уникальному сочетанию реологических, механических и термических свойств [2].

Физические (температура плавления и температура стеклования) и химические (стойкость к термической, термоокислительной, гидролитической и др. деструкции) факторы термостойкости определяются химическим строением полимера. При описании кратковременного теплового воздействия рассматривают в основном физические факторы, а при длительной термостойкости большое значение имеют химические факторы. Поведение полимеров при нагреве описывается формоустойчивостью, деформационной устойчивостью (теплостойкость), химической устойчивостью (термостойкость).

Переход полимера за пределы температуры (области) стеклования (для аморфных и аморфно-кристаллических полимеров) сопровождается резким изменением физических свойств, формоустойчивости (сохранение формы под воздействием эксплуатационных и других нагрузок), жесткости, прочности. Теплостойкость полимера определяет возможность эксплуатации данного изделия до определенной температуры. Теплостойкость полимеров характеризуют температурами стеклования (T_c) и плавления

($T_{пл}$), которые определяется жесткостью цепей и прочностью межмолекулярного взаимодействия в полимере [4, 5].

Термостойкость определяет максимальную рабочую температуру, при которой работоспособность полимера зависит от его устойчивости к химическим превращениям, обычно в инертных или окислительных средах. Чистая термодеструкция обычно очень ограничена, так как даже небольшое количество кислорода приводит к термоокислительной деструкции, протекающей с более высокой скоростью.

Значительная часть исследований в области термостойких полимеров направлена на синтез новых полимерных материалов или модификацию существующих, у которых теплостойкость близка к термостойкости. Это повышает верхний температурный предел и продолжительность эксплуатации изделий [4].

1.2 Строение полимера и его термостойкость

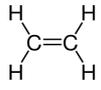
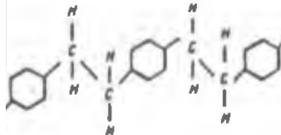
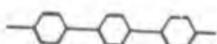
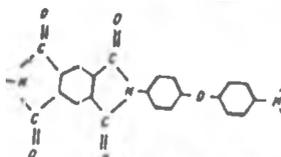
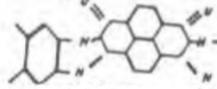
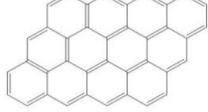
Химическое строение полимеров, структура их макромолекулярных цепей, а также структура полимерных твердых тел определяют физические и химические свойства полимеров. [6,7,8]

Переходы, которые происходят при высоких температурах, включают релаксационные и фазовые переходы, характеризуемые температурами T_c и $T_{пл}$. Эти переходы тесно связаны с теплостойкостью полимеров. [9].

Для определения термостойкости и устойчивости полимеров к деформации при нагреве, исследования фокусируются на молекулярной структуре полимеров, их размерах и взаимодействии с окружающими молекулами. Важным аспектом при этом является гибкость (жесткость) макромолекулы. [10, 11].

Равновесная (термодинамическая) и кинетическая (механическая) гибкость и межмолекулярные взаимодействия характеризуются геометрическими размерами молекул (параметрами σ и σ_c), значением потенциала торможения $U(\phi)$ (взаимодействием боковых групп соседних звеньев), энергией активации внутреннего вращения ΔE , энергией межмолекулярного взаимодействия плотностью энергии когезии (ПЭК). Фазовые и релаксационные переходы в полимерах связаны с изменением свободного объема. Мерой термодинамической гибкости служит энтропия плавления $\Delta S'_{пл}$. Между жесткостью полимеров и указанными параметрами существуют очевидные качественные корреляции. [4, 12, 13]. В таблице 1.1 представлены типы макромолекул, структура и их тепло- и термостойкость.

Таблица 1.1 - Структура полимера и их тепло- и термостойкость [14].

Тип макромолекул	Структура макромолекул	Название полимера	Тепло- или термостойкость, °С
Линейные макромолекулы, построенные из углеводородных цепей		Полиэтилен	100
Линейные макромолекулы, содержащие в углеводородной цепи гетероатомы		Полиэфир на основе адипиновой кислоты	70
Линейные макромолекулы, содержащие в цепи ароматические кольца и гетероатомы		Полигликоль-терефталат	260
Линейные макромолекулы, содержащие в углеродной цепи ароматические кольца		Поликсилилен	400
Линейные макромолекулы, построенные из ароматических колец		Полифенилен	600
Полулестничные полимеры		Полидифенилок-си-дпиромелитимид	Кратковременно 1000 Длительно 450
Лестничные полимеры		Полимидазобенз-о-фенантролин	Кратковременно 480 Длительно 300
Плоскостные полимеры		Графит	3600

Р.М. Асеева и Г.Е. Заиков описали общие закономерности деструкции полимеров и связь между термическими свойствами и химическим строением полимеров. [15]. К ним относятся следующие:

- С увеличением относительного содержания ароматических групп в основной цепи макромолекулы возрастает термостойкость полимеров и количество карбонизованного остатка, получаемого при пиролизе;
- Увеличение степени ароматичности гетероциклов приводит к усилению связей в гетероцикле и повышению термостойкости гетероциклических полимеров;

- При пиролизе в первую очередь разрушаются сравнительно слабые мостиковые связи, соединяющие ароматические ядра или гетероциклы;
- Содержание заместителей ароматических ядер и гетероциклов в макромолекуле влияет на скорость формирования летучих остатков и выход карбонизованного остатка при пиролизе. Если в макромолекуле присутствуют заместители, то скорость образования кокса будет невысокой. В этом случае заместители отщепляются и выделяются в виде летучих продуктов, что приводит к снижению термостойкости полимеров;
- термостойкость гетероцепных ароматических и гетероциклических полимеров в большой степени зависит от устойчивости гетероатомных связей к гидролитическим, ионным реакциям;
- уменьшение в звене макромолекулы числа подвижных атомов водорода, способных участвовать в реакциях передачи цепи и диспропорционирования, повышает термостойкость полимеров;
- Мета-изомеры ароматических полимеров обладают меньшей термостойкостью, чем пара-изомеры, и имеют меньшие коксовые значения при пиролизе;
- линейные полимеры имеют меньшую термостойкость и образуют меньше коксовых остатков при пиролизе, чем полимеры с лестничным или пространственно-сетчатым строением [14].

Также в статьях [16-18] рассматриваются процессы разрушения полимеров, их поведение при разложении и различные методы стабилизации.

В список термостойких полимеров входят различные типы полимеров, такие как карбоцепные полимеры (например, фторопласты, полифенилены, поли(п-ксилилен)ы), гетероцепные и гетероциклические ароматические полимеры (полигетероарилены), полиарилаты, ароматические полиамиды, полиимиды, полибензимидазолы, полибензоксазолы, поли(ароилен-бис-бензимидазол)ы и некоторые элементоорганические полимеры. Эти полимеры обладают высокой устойчивостью к повышенным температурам.

Отдельную группу термостойких полимеров составляют полимеры со сравнительно невысокой собственной термостойкостью, образующие при нагревании вторичные полимерные структуры, это обеспечивает эксплуатацию изделий на их основе при повышенных температурах (полимеры с карборановыми фрагментами) [6].

Ароматические полиамиды, включающие п-фениленовые циклы, такие как поли-п-фенилентерефталамид или поли(п-бензамид), являются одними из самых жестких синтетических полимеров. Их сегмент Куна достигает $(5-6) \cdot 10^{-2}$ мкм при очень высоких

значениях характеристической вязкости в H_2SO_4 (до 7-14 дл/г). В то же время, полиамиды, содержащие м-фениленовые циклы (например, поли(м-фениленизофталамид)), или имеющие мостиковые атомы и группы атомов (например, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$) между звеньями, имеют более низкую жесткость цепей, с сегментом Куна всего лишь $4 \cdot 10^{-3}$ мкм [19].

Из исследований, проведенных в литературе, следует, что химическое строение, структура и состав полимерных материалов существенно влияют на их способность к сохранению структуры при повышенных температурах.

1.3 Ароматические полиамиды. Характеристика и структура

Ароматические полиамиды (АП) являются высокомолекулярными соединениями, которые содержат амидную группу $-\text{NHCO}-$ в основной цепи макромолекулы. Эта амидная группа связана с ароматическими фрагментами, такими как фенильные, нафталиновые, гетероароматические и другие. Пример структуры приведен на рисунке 1.1.

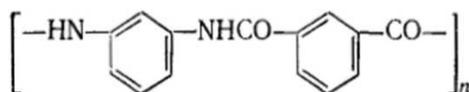


Рисунок 1.1 – Структура АП, с амидной группой в основной цепи макромолекулы

Ароматические полиамиды – бесцветные высокоплавкие. Могут иметь кристаллическую или аморфную природу. Молекулярный вес 30-100 тысяч [19].

Возможно наличие метиленовых групп, не связанных непосредственно с амидной группой, такие полиамиды называются жирно-ароматическими (рисунок 1.2). Также в основную цепь АП могут входить группы другой химической природы (гетероатомы, гетероциклы), а также боковые заместители.

Ароматические полиамиды можно разделить на три основных класса: простейшие ароматические полиамиды (полифениленфталамиды), ароматические полиамиды с мостиковыми группами в макромолекуле, ароматические полиамиды с конденсированными ядрами в макромолекуле [20].

Важная черта ароматических полиамидов - их изомерия. Пара- и мета-изомеры АП синтезируются беспрепятственно, а вот орто-изомеры из-за стерических препятствий могут быть получены только с низкой молекулярной массой. Свойства изомерных АП сильно различаются: например, температура стеклования поли(п-фениленизофталамид)а $=270^\circ\text{C}$, поли(п-фенилентерефталамид)а $=520^\circ\text{C}$ [20].

Природа, число и положение заместителей в ядрах основной цепи полимера сильно изменяют свойства ароматических полиамидов. Все АП могут иметь от одного до нескольких заместителей в фениленовых фрагментах полимерной цепи. Самые распространенные заместители: Alk—, Hal—, —CN, —NO₂, SO₃H— и другие группы.

Ароматические полиамиды с мостиковыми группами в макромолекуле являются важнейшими представителями ароматических полиамидов. К простейшим мостиковым группам относятся группы, складывающиеся из одного или нескольких атомов углерода или атомов других элементов. В некоторых случаях амидную группу также целесообразно рассматривать как мостиковую, например, при синтезе ароматических полиамидов из ароматических диаминов. Сложные мостиковые группы содержат циклические группировки из атомов углерода (алициклические или ароматические кольца), входящие непосредственно в полимерную цепь либо являющиеся боковыми заместителями в алифатическом мостике, или циклические группировки из гетероатомов.

1.4 Практические свойства ароматических полиамидов

Применение АП обуславливается характерными для них свойствами.

Рабочие температуры.

Предельные температуры эксплуатации ароматических полиамидов определяются как их тепло-, так и термостойкостью. Такое промежуточное положение ароматических полиамидов связано с двумя обстоятельствами.

При изменении химического строения ароматических полиамидов их тепло- и термостойкость изменяются неодинаково. В результате предельные рабочие температуры одних ароматических полиамидов лимитируются их термостойкостью (поли-*p*-фенилентерефталамид, $T_p=520^\circ\text{C}$), а других — теплостойкостью (поли-*m*-фениленизофталамид, $T_p=270^\circ\text{C}$). Такого рода различия иногда наблюдаются даже для полиамидов очень близкого химического строения. Так, поли-4,4'-бензофенонтеререфталамид и поли-*p*-фенилен-4,4'-бензофенонамид разлагаются приблизительно с одинаковой скоростью, но имеют разные температуры размягчения (у первого $T_p=310^\circ\text{C}$, у второго $T_p=520^\circ\text{C}$) [21]. Естественно, что предельная температура эксплуатации первого полимера лимитируется его теплостойкостью, а второго — термостойкостью.

Прочностные показатели. Кроме достаточно высоких рабочих температур материалы на основе ароматических полиамидов характеризуются высокими прочностными показателями.

Наиболее прочные синтетические волокна получены также из ароматических полиамидов: из поли-*p*-фенилентеревфаламида и поли-*p*-бензамида. Их разрывная прочность составляет около 28 000 кгс/см², а модуль упругости — 1340 000 кгс/см² [20]. (Стеклянные волокна имеют примерно такую же прочность и вдвое меньший модуль.)

Прочность материалов из ароматических полиамидов остается довольно высокой и при повышенных температурах, что неоднократно подчеркивалось различными авторами [7-9].

Анализ современных взглядов на природу прочности полимеров [5,6] позволяет объяснить высокие прочностные показатели материалов на основе ароматических полиамидов следующим образом. Химическое строение полиамидов обладает интересной особенностью - возможностью формирования водородных связей между макромолекулами. Исследования, проведенные по укладке цепей ароматических полиамидов в кристаллической решетке, показали, что в ориентированных волокнах водородные связи полностью реализуются. [22].

Наличие в ароматических полиамидах большого числа атомов, которые могут быть связаны водородными связями, приводит к высокой концентрации этих связей, по-видимому, не только в ориентированных закристаллизованных волокнах, но и в аморфных изотропных материалах, получаемых из этих полимеров. Сильное межмолекулярное взаимодействие, обусловленное водородными связями, является, очевидно, одним из основных факторов, обеспечивающих прочность материалов из ароматических полиамидов.

Исследования деструкции схожих структур ароматических полиамидов и сравнение с ароматическими полиэфирами показали, что полиамиды имеют более высокие рабочие температуры, энергии активации процессов релаксации механических напряжений и температур стеклования (в среднем на 80°C). [23, 24]. Наличие в АП водородных связей, повышает данные параметры [36, 37, 25, 26]. Усиление внутримолекулярного взаимодействия за счет водородных связей часто используют при выполнении заготовок волокна в растворителе [26, 27].

Диэлектрические свойства. Ароматические полиамиды имеют достаточно большой дипольный момент амидной группы, равный 3,70 D, высокую диэлектрическую проницаемость (при 20°C $\epsilon=5$). [28]. Они являются полярными полимерами, высокую полярность задает в том числе водородная связь [29]. Высокие значения температур размягчения позволяют использовать их в качестве теплостойких диэлектриков. Электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость и потери не изменяются совсем или изменяются незначительно при повышении температуры до 200°C и более.

Электропроводность, несмотря на ее увеличение с повышением температуры, остается даже при сильном нагревании достаточно низкой (не более 10^{-12} — 10^{-13} Ом⁻¹•см⁻¹ при 200 °С) [20]. Таким образом, ароматические полиамиды можно охарактеризовать как высококачественные низкочастотные диэлектрики с широким диапазоном температур эксплуатации.

Радиационная стойкость. Радиационная стойкость полимеров повышается при введении в их состав ароматических ядер [30]. Ароматические полиамиды также относятся к классу радиационно стойких полимеров. Сравнительное изучение алифатических и ароматических полиамидов показало, что стойкость последних к γ -облучению (⁶⁰Co) значительно выше [31]. Так, по радиационному выходу водорода поли-м-фениленизофталамид и поликапроамид различаются более чем в 100 раз [31]. При переходе от жирно-ароматических полиамидов к полностью ароматическим радиационная стойкость также увеличивается. Наиболее высокая стойкость к радиации отмечена для ароматических политерефталамидов.

1.5 Виды получаемых материалов из ароматических полиамидов

Ненаполненные пластмассы.

На основе ароматических полиамидов выпускается пластическая масса фенилон, свойства которой изучены довольно подробно. По комплексу физико-механических показателей фенилон превосходит подавляющее большинство промышленных пластмасс. По прочности он уступает только некоторым маркам стеклопластиков.

Большим преимуществом фенилона при сравнении с другими пластмассами является сочетание большой жесткости и твердости с высокой ударной вязкостью и способностью к пластическим деформациям. Детали из фенилона, подобно металлическим, могут удовлетворять противоречивым требованиям. Поэтому фенилон часто используют в качестве замены стали, когда нужно понизить вес деталей, улучшить их антифрикционные свойства, обеспечить электроизоляцию, уменьшить шум, облегчить получение деталей сложного профиля. Детали из фенилона сохраняют работоспособность в интервале температур от -50 до +220 °С, обеспечивают высокую герметичность систем при давлениях до 350 кгс/см², имеют значительную химическую стойкость. [20].

Волокна.

Одно из главных применений АП - это высокопрочные волокна [4]. Простейшие ароматические полиамиды — полифениленфталамиды — имеют хорошие

волокнообразующие свойства. На основе этого класса ароматических полиамидов были созданы промышленные марки термостойких и высокопрочных волокон.

Хорошими волокнообразующими свойствами обладают также ароматические полиамиды с простейшими мостиковыми группами и с мостиковыми гетероциклическими группами. А вот кардовые ароматические полиамиды не пригодны для получения волокон [32]. Волокнообразующие свойства упорядоченных ароматических сополиамидов были подробно изучены Престоном и соавторами [33]. Полученные ими данные показывают, что упорядоченные ароматические сополиамиды имеют хорошие волокнообразующие свойства, а волокна из них — высокую термостойкость. Возможность получения волокон из статистических ароматических сополиамидов на основе 4,4'-диаминодифениленоксида и дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот исследовалась в работе [34].

Разработан большой ассортимент полиамидных волокон иностранными компаниями. Это такие представители как: Kevlar, Kevlar 29, Kevlar 49, Kevlar 149, Kevlar HM, HT, HP, T 981, T969, Nomex, Twaron, Twaron HM, D 1000, 1001, 1050, 1055, 1056, Technora (HM 50), Arenka 900, 930 и другие. Также в России представлены полиамидные волокна, такие как: СВМ, Армос, Терлон СД, С, СБК, ВМН-88, Фенилон, Сульфон-Т, Русар [4]. В таблице 1.2 представлены основные промышленные полиамиды.

Таблица 1.2 – Характеристика основных промышленных полиамидов [4].

Структура полиамида	T _c , °C	T _{пл} , °C	Название полимера
	-	550	Поли(п-бензамид)
	-	425	Поли(м-бензамид)
	520	600	Kevlar 49, 149
	345-400	600	Терлон
	270-350	470	Армос
	300	470	СВМ
	270	375-430	Фенилон П, Nomex
		470	Kevlar 29

Российскими аналогами АП волокон являются волокна Русар, Армос, Терлон Фенилон [35-37]. Улучшение свойств волокон и модификация изготовления в России

(ВНИИВлон → СВМ → Армос → Терлон → Русар) шло параллельно зарубежным (Волокно В, Nomex → PRD-29, PRD-49 → Kevlar 29, Kevlar-49 → Kevlar PRD 149) [4].

Наибольшую популярность среди термостойких высокопрочных волокон получили волокна Кевлар 49, Кевлар 149, СВМ, Русар, Терлон, Армос. [38-43]. В таблице 1.3 приведены некоторые показатели волокон.

Термостойкое волокно Номекс выпускавшееся ранее под названием волокно НТ-1, производится фирмой «Дюпон» (США), получается из поли-м-фениленизофталамида, применяется для армирования резиновых материалов на основе фторсодержащих каучуков [43]. Получаемый материал сохраняет прочность и эластичность до 260°C, химически стоек, прост в изготовлении. Рекомендуется для изготовления транспортерных лент, для сосудов для топлива, уплотнительных диафрагм и т.д. Термостойкое волокно Конекс выпускается фирмой «Тейдзин» (Япония). По химическому составу и, следовательно, по свойствам оно аналогично волокну Номекс. [4].

Таблица 1.3 – Физико-механические свойства полиамидных волокон [38-42, 44].

Тип волокна	Страна, фирма	ρ , г/см ³	σ^+ , ГПа	E^+ , ГПа	ε^+ , %
Кевлар PRD, В, 29, К-29	США Дюпон	1,45	2,75-2,8	63-83	-
Кевлар 49, К-49, Т969, Т981	США Дюпон	1,44-1,45	3,6-4,0	130-140	1,9-2,3
Кевлар PRD-149	США Дюпон	1,47-1,48	3,8-4,2	150-180	2-4
Twaron, Arenka 900, Arenka 930	Голландия Епка АКЗО	1,44 1,45	2,5-3,0 2,5-3,0	68-70 130	- -
Technora, НМ-50	Япония Тэйдзин	1,39	3,1	71-75	4,4
СВМ	Россия	1,43-1,44	3,8-4,2	120-130	2-4
Армос	Россия	1,43-1,44	4,5-5,0	145-170	4
Терлон СД Терлон 85-120	Россия	1,45	3,5-3,8	150 184	—
Терлон С	Россия	1,45	3,5-3,8	-	1-2,5
ВМН-88	Россия	1,45-1,46	3,7-4,5	157-167	2,9
Фенилон	Россия	1,37-1,38	0,62-0,65	90	-
Nomex	США	1,37-1,38	0,73-2,70	70	-
Конекс	Япония	1,37-1,38	0,65	77	-

Недостатком полипараамидных волокон является их жесткость, однако это можно снизить путем уменьшения диаметра волокон. С другой стороны, полипараамидные волокна обладают рядом преимуществ, таких как высокая защитная стойкость к удару,

стабильность размеров, негорючесть, химическая стойкость к кислотам, щелочам, растворителям, жирам и маслам [45, 46]. Важной особенностью полиамидных волокон является их отсутствие хрупкости, которая присуща высокопрочным стеклянным или углеродным волокнам. Когда полиамиды разрушаются, они расщепляются на тонкие фибриллы вдоль волокна, что позволяет им сохранять высокие свойства при растяжении. В отличие от этого, стеклянные и углеродные волокна разрушаются в поперечном направлении, что может привести к разрушению изделий [4].

Основные направления использования волокон из АПА: шинный корд — 27%, тормозные колодки — 24%; транспортерные ленты, ремни — 8%, органопластики — 10% и 30% — другое. [4].

Композиционные материалы с волокнами из ароматических полиамидов.

В настоящее время создан ряд композиционных материалов, в которых в качестве наполнителя или армирующего элемента применяются волокна на основе ароматических полиамидов. Особо прочными являются слоистые пластики, армированные высокопрочными волокнами типа Кевлар, Армос сформованными из анизотропных растворов [47, 48].

Примеры изделий из термоустойчивых полимеров представлены на рисунке 1.2.



1 — одежда для пожарных (ткани и шлемы из АПА Nomex); 2 — элемент газораспределительной системы из ПЭИ Ultem 3 — нити из АПА Kevlar

Рисунок 1.2 - Изделия из термоустойчивых полимеров [4]

Бумага и изделия на ее основе. Ароматические полиамиды являются единственным классом термостойких полимеров, широко используемых для получения термостойкой

бумаги и изделий из нее. Фирмой «Дюпон» (США) Номекс на основе поли-м-феннленизофталамида. В СССР выпускалась электроизоляционная бумага из фенилона [20].

Пленки, покрытия. Способность АП растворяться в ряде растворителей делает возможным применение таких растворов в качестве покровных лаков для изготовления пленок. Покровные лаки представляют собой растворы ароматических полиамидов в таких растворителях, как диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид и ряд других. Покрытия из ароматических полиамидов по металлу имеют хорошие эксплуатационные свойства и диэлектрические показатели.

Мембраны. Мембраны из ароматических полиамидов могут быть плоскими (листы), цилиндрическими, т.е. трубчатыми, а также полыми волокнами [49]. Мембраны на основе ароматических полиамидов весьма эффективны при удалении NaCl из воды и очистки других растворов методом обратного осмоса. С помощью мембран из АП можно выделять из водных растворов фильтрацией: неорганические соли, мочевины, фруктоза, полиэтиленгликоли и другие. Мембраны из ароматических полиамидов отличаются высокой селективностью при разделении смесей газов [49]. Например, фирмой «Дюпон» (США) производятся мембраны пермасеп (permaser) на основе ароматических полиамидов [20].

Адсорбенты. Применение полиамидов в качестве сорбентов описано в литературе. Сорбционные свойства их обусловлены тем, что амидная группа способна к комплексообразованию со многими неорганическими и органическими соединениями. Соединения с амидной связью могут давать комплексы со многими металлами (хромом, цинком, никелем, титаном, ртутью) [50]. Ароматические полиамиды также обладают комплексообразующей способностью, например, по отношению к металлам. Кроме того, возможна адсорбция полиамидами различных органических соединений за счет образования водородных связей и по другим механизмам. Эта способность в сочетании со значительной внутренней поверхностью материалов ($\sim 30\text{ м}^2/\text{г}$) позволяет рассматривать ароматические полиамиды как перспективные сорбенты для тонкой очистки различных соединений [51]. В работе [52] описываются результаты использования порошкообразного фенилона для осветления водных растворов м-фенилендиамина путем пропускания водного раствора м-фенилендиамина через колонку, наполненную фенилоном.

Добавки. Ароматические полиамиды добавляют к другим полимерам или материалам для облегчения их переработки или улучшения свойств. Отмечается, что добавка ароматических полиамидов значительно улучшает текучесть расплавов таких термопластов, как ароматические полисульфоны [20].

В работе [53] фенилон (до 10%) добавляли в раствор поливинилхлорида (ПВХ) в диметилформамиде и изучали особенности формования и свойства получаемых при этом волокон. Было показано, что добавка фенилона к ПВХ приводит к получению более плотного, малопористого волокна с более высокими физико-механическими показателями.

1.6 Некоторые особенности при изготовлении волокон из полиамидов

Один из самых популярных методов переработки АП – прядение волокна. Концентрированные растворы АП, подготовленные для формования, называют рабочими или прядильными.

Течение растворов и расплавов полимеров сопровождается ориентацией макромолекул, что способствует формированию в волокнах анизотропии механических свойств [54].

Однако если у гибкоцепных полимеров зафиксировать ориентированное расположение достаточно трудно, так как они с высокой скоростью восстанавливают свернутую конфигурацию, то у ЖК полимеров достигнутая ориентация фиксируется в результате формирования мезофазы, достаточно устойчивой во времени в условиях понижения температуры в сформованном волокне (пленке). Поэтому именно в волокнах из ЖК полимеров удалось впервые приблизиться к реализации теоретической прочности [55].

Эффекты повышения прочностных характеристик в смесях термопластов с ЖК полимерами также закладываются в процессе течения (рисунок 1.9). Гетерофазная структура дисперсной смеси в процессе течения трансформируется в структуру композита, в котором матрица термопласта армирована волокнами из ЖК полимера. В зависимости от свойств термопластичной матрицы и ЖК полимера структура матричного полимера и армирующих волокон может быть в различной степени фибриллизирована (рисунок 1.3).

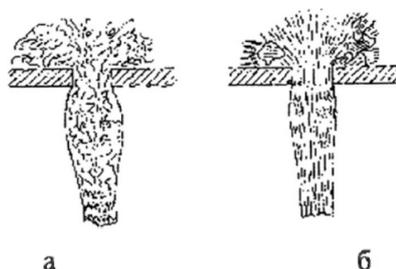


Рисунок 1.3 - Схема формирования структуры волокна при течении через капилляр гибкоцепного (а) и жидкокристаллического (б) полимеров [55]

Полиамидные нити в основном производят тремя способами: жидкофазным (мокрым) прядением – когда волокно формируется из растворителя; сухим прядением, где

используется газовоздушная среда; комбинированный способ (сухо-мокрый) – состоит из комбинации этих двух способов. Самыми высокими механическими характеристиками обладают волокна, полученные комбинированным способом (их используют в баллистических материалах и других тканях ответственного назначения. [56]

Надмолекулярный уровень полиамидного волокна, независимо от типа волокнообразующего полимера, характеризуется высокой степенью молекулярной ориентации. [57] Формирование структуры волокна происходит в процессе его формирования из раствора полимера. Стадии ориентации, частичной разориентации и дополнительной ориентации молекул представлены на рисунке 1.4.

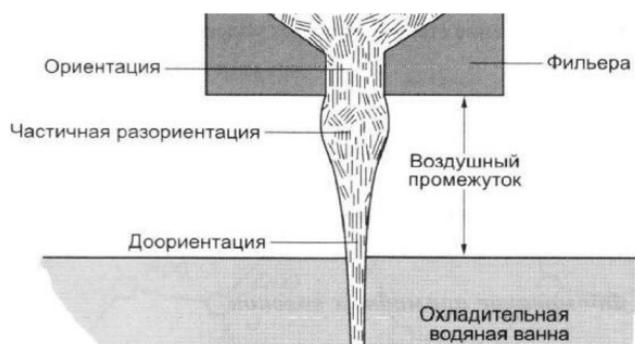


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение течения и ориентации волокна АПА [56]

Полиамидное волокно в своем надмолекулярном уровне имеет вытянутую фибриллярную структуру. О фибрилле нельзя говорить в контексте полностью аморфного полимера. Именно поэтому важна жесткоцепная структура полиамидов и степень их кристалличности. Фибрилла представляет главное силовое звено волокна [56]. Размер фибрилл в поперечном направлении составляет около 600 нм.

Поверхность волокна характеризует его микроуровень. Полиамидное волокно независимо от вида используемого волокнообразующего полимера обладает круглым поперечным сечением. А его поверхность очень зависит от метода формования. В России обычно используется мокрый способ формования.

Высокие прочностные характеристики полиамидного волокна имеют прямую зависимость с их структурой. В полиамидах реализованы два типа связи, которые обеспечивают прочность волокну: ковалентные (продольные) связи и водородные (поперечные) связи. В волокнах с пара- и мета-положениями амидных мостиков водородная связь имеет значение. Водородная связь реализуется поперек оси волокна. Высокая анизотропия прочности обеспечивается различием энергий продольных и поперечных связей, таким образом, у волокна будет высокая прочность в продольном направлении и низкая прочность в поперечном направлении [58].

Ароматические кольца в структуре макромолекулы полиамида определяет высокую химстойкость волокна за счет делокализации (резонанса) электронов в кольце. Полиамидное волокно устойчиво к различным химическим веществам, в том числе к концентрированным кислотам.

Одним из перспективных методов по изготовлению волокон является метод электроформирования (электроспиннинга), – это процесс, который приводит к образованию нановолокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава. Метод включает в себя большое количество параметров: концентрация полимера и соли-прекурсора, вязкость раствора, конфигурация иглы и осадительного коллектора, напряжение и расстояние между иглой и коллектором, Изменение этих параметров позволяет получать материалы с требуемыми структурой, составом и свойствами. Метод описан в работах [59-62].

1.7 Получение ароматических полиамидов

В основе процессов получения линейных ароматических полиамидов лежит реакция поликонденсации различных бифункциональных соединений, приводящая к образованию амидной связи (реакция полиамидирования) [63-66]. Наиболее известный пример, реализованный в промышленности, – образование поли-*n*-фенилентерефталамида (Kevlar, Терлон, Армос) из *n*-фенилендиамин и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Реакция получения поли-*p*-фенилентерефталамида и поли-*m*-фенилентерефталамида представлены на рисунках 1.5-1.6 [63].

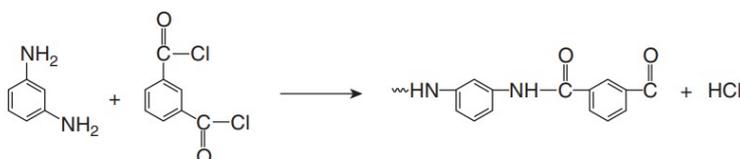


Рисунок 1.5 – Схема реакции получения поли(*m*-фенилентерефталамид)а (Nomex)



Рисунок 1.6 – Схема реакции получения поли(*p*-фенилентерефталамид)а (Kevlar 49)

В зависимости от условий проведения реакции различают следующие способы синтеза ароматических полиамидов: поликонденсация в расплаве, в твердой фазе, гетерофазный метод синтеза, межфазая поликонденсация, эмульсионная поликонденсация, газофазная поликонденсация, поликонденсация в растворе. [63,67-72].

Значительные успехи в области синтеза ароматических полиамидов были достигнуты при осуществлении поликонденсации в различных растворителях. Этот способ

обеспечивает необходимый контакт между реагирующими соединениями и поддержание их эквимольных соотношений в зоне реакции. В зависимости от реакционной способности исходных веществ поликонденсацию в растворе проводят либо при достаточно низких температурах, либо при повышенных (высокотемпературная поликонденсация). Однако даже в последнем случае температура процесса, как правило, гораздо ниже, чем при поликонденсации в расплаве или в твердой фазе, что является большим преимуществом этого способа. Большое число ароматических полиамидов различного строения было получено именно низкотемпературной поликонденсацией в растворе, при использовании исходных веществ с высокой реакционной способностью. [63].

Назначение и выбор растворителя. При получении ароматических полиамидов поликонденсацией в растворе большое значение приобретает выбор растворителя. Это связано с тем, что функции растворителя в процессе очень разнообразны. Растворитель растворяет исходные соединения, обеспечивает равномерное распределение их по объему и облегчает возможность контакта; он растворяет или способствует набуханию образующегося полимера, вследствие чего реакция протекает на необходимую глубину; растворитель обеспечивает отвод выделяющегося продукта реакции; он облегчает теплоотвод или равномерный подвод тепла, вследствие чего легко поддерживается температурный режим процесса.

Мономеры синтеза. К числу наиболее реакционноспособных мономеров относятся галоген ангидриды кислот и диамины. В ряду производных кислот реакционная способность функциональных групп уменьшается в следующем порядке: галогенангидрид>ангидрид>эфир>кислота [73]. Наиболее часто используемыми из реакционноспособных мономеров являются хлорангидриды дикарбоновых кислот.

Характер взаимодействия между функциональными группами оказывает большое влияние на закономерности поликонденсации и условия проведения процесса. Для мономеров с однотипными группами (ARA и BR'B) обязательным условием получения полимера является наличие в системе мономеров обоих типов и соблюдение эквимольного соотношения между их функциональными группами. Это требует точного дозирования мономеров в процессе осуществления синтеза.

В мономерах с разнотипными функциональными группами в одной молекуле (ARB) необходимая эквимольность функциональных групп обуславливается строением этих мономеров. Здесь, однако, возникают трудности, связанные с получением и хранением этих мономеров, поскольку возможна их поликонденсация до начала синтеза полимера. Это обычно достигается путем блокирования одной из функциональных групп.

Взаимное расположение функциональных групп в молекуле мономера влияет на их реакционную способность и, таким образом, на ход самого процесса поликонденсации и особенно на свойства получаемого полимера. Проявляется это в том, что активность одной из функциональных групп изменяется после вступления в реакцию другой группы (особенно это характерно для мономеров ароматического типа). Было показано [74], что «первая» группа в дихлорангидриде терефталевой кислоты реагирует с амином в 2,7—4,9 раза быстрее, чем «вторая». Такое различие в активности функциональных групп зависит от взаимодействующего с ним амина и практически не зависит от природы применяемого растворителя. Соотношение активностей функциональных групп в дихлорангидриде изофталевой кислоты изменяется от 1,5 до 2,0 [74].

Если в ароматическом ядре бифункционального мономера кроме двух функциональных групп имеется еще нерекционноспособный в условиях поликонденсации заместитель, расположенный несимметрично по отношению к ним, то функциональные группы в нем не только взаимозависимы, но с самого начала имеют разную активность.

Степень взаимозависимости активности функциональных групп мономеров имеет важное значение. Было показано [75], что она влияет на такие важные закономерности поликонденсации, как зависимость молекулярного веса полимера от глубины проведения поликонденсации, исходного соотношения мономеров и т. д. Различная реакционная способность функциональных групп мономера также имеет практическое значение, поскольку позволяет в ряде случаев избирательно проводить поликонденсации (например, синтезировать линейные полимеры из мономеров с функциональностью больше двух).

Исходный мономер не должен вступать в побочные реакции с другими веществами, применяемыми в процессе синтеза (с растворителями, водой и т. п.). В случае проведения поликонденсации при высоких температурах (поликонденсация в расплаве, в твердой фазе) особое значение приобретает термостойкость мономеров, так как разложение мономеров может нарушить их экимольное соотношение и в результате получатся полиамиды с недостаточно высоким молекулярным весом.

Очень важное значение имеет стабильность мономеров при их длительном хранении. Так, продолжительность хранения дихлорангидридов ограничена, поскольку при взаимодействии их с влагой воздуха хлорангидридные группы омыляются и превращаются в неактивные карбоксильные группы. Ароматические диамины при длительном хранении окисляются кислородом воздуха и становятся также непригодными для синтеза полиамидов. С этой точки зрения в качестве исходных мономеров большой интерес представляют хлоргидраты диаминов, которые являются более стабильными соединениями.

1.8 Некоторые особенности ароматических полиамидов

1.8.1 Химические свойства полиамидов

Химические свойства ароматических полиамидов изучены мало, хотя в ряде случаев они определяют эксплуатационные свойства материала и их знание необходимо для осуществления модификации ароматических полиамидов.

Авторы работы [76] установили корреляцию между гидролитической стойкостью ароматических полиамидов и двуположительностью связи С—N в амидной группе, т. е. суммарным эффективным положительным зарядом на атомах С и N. Из этой концепции вытекает, что введение электронодонорной мостиковой группы (например, —O—) должно увеличить гидролитическую стойкость; введение электроноакцепторных групп — понизить ее причем несколько в большей степени при введении ее в аминный компонент [76]. В работе [77] показана возможность превращения ароматических полиамидов в полихиназолины.

В связи с изучением реакционной способности амидной группы ароматических полиамидов большое значение приобретают как квантовохимические расчеты распределения электронной плотности, так и экспериментальные исследования строения амидной группы в зависимости от соседних звеньев (природы фрагментов цепи) [78]. Типичными концевыми группами ароматических полиамидов являются amino- и карбокси-группы. Реакции концевых групп обуславливают увеличение молекулярного веса ароматических полиамидов при нагревании [79]. Участие концевых групп в этих превращениях можно выявить при нагревании образцов ароматических полиамидов с увеличенным содержанием концевых групп и без них. Такие образцы можно получить при поликонденсации диаминов и дихлорангидридов в присутствии специальных стабилизаторов.

Боковые заместители в макромолекулах ароматических полиамидов могут в соответствующих условиях вступать во внутримолекулярные и межмолекулярные реакции.

К внутримолекулярным относятся реакции функциональных групп (—NH₂, —COOH, —OH, —COOR, —CO, —C≡N), находящихся в орто-положении к амидной группе. При реакции этих групп с амидной группой получают такие важные полимеры, как полибензимидазолы, полипиромеллитимиды, полибензоксазолы и др. [80]. Несколько отличается реакция метокси-группы, находящейся в орто-положении к амидной связи. [81,82].

Для повышения негорючести изделий из ароматических полиамидов используются реакции с галогенами и галогенидами элементов 4, 5 и 6-й групп периодической системы Д. И. Менделеева при повышенных температурах (S_2Cl_2 , хлористым сульфидом, $C_2O_2Cl_2$, PCl_5 и др.) [83].

1.8.2 Особенности растворимости ароматических полиамидов

Существуют специфические особенности растворимости АП.

Полиэлектролитный эффект.

Ароматические полиамиды в некоторых растворителях обнаруживают полиэлектролитный эффект [84, 85]. К таким растворителям относятся амидные растворители, содержащие соли, а также хлорсульфоновая кислота.

Авторы работы [84] при измерении вязкости изомерных ароматических полиамидов в хлорсульфоновой кислоте наблюдали увеличение приведенной вязкости при разбавлении растворов. При добавлении к хлорсульфоновой кислоте электролита (хлористого лития) аномальный ход кривой зависимости вязкости от концентрации полимера исчезает. При добавлении различных количеств $LiCl$ появляется типичное для полиэлектролитов семейство кривых. Было показано, что зависимость характеристик вязкости от концентрации $LiCl$ в хлорсульфоновой кислоте для поли-м-фениленизофталамида удовлетворительно описывается уравнением (1.1) [86]:

$$[\eta]^{1/3} = \frac{A}{\sqrt{c}} \quad (1.1)$$

где c — концентрация «постороннего» электролита; A — константа.

Высказано предположение, что полиэлектролитный эффект вызван протонированием амидной связи [84]. Для растворов ароматических полиамидов в серной кислоте полиэлектролитного эффекта обнаружено не было. По полиэлектролитному эффекту растворов ароматических полиамидов в хлорсульфоновой кислоте авторы работ [84-86] получили данные об относительной гибкости макромолекул ароматических полиамидов.

Термохимические эффекты.

При растворении многих ароматических полиамидов в амидных и амидно-солевых растворителях выделяется большое количество тепла [87]. Данные о теплотах растворения некоторых ароматических полиамидов приведены в таблице 1.4.

Из таблицы видно, что теплоты растворения полиамидов значительно превышают теплоты растворения многих полимеров [88]. Это свидетельствует о сильном взаимодействии полимера с растворителем, вероятно, вследствие образования водородных

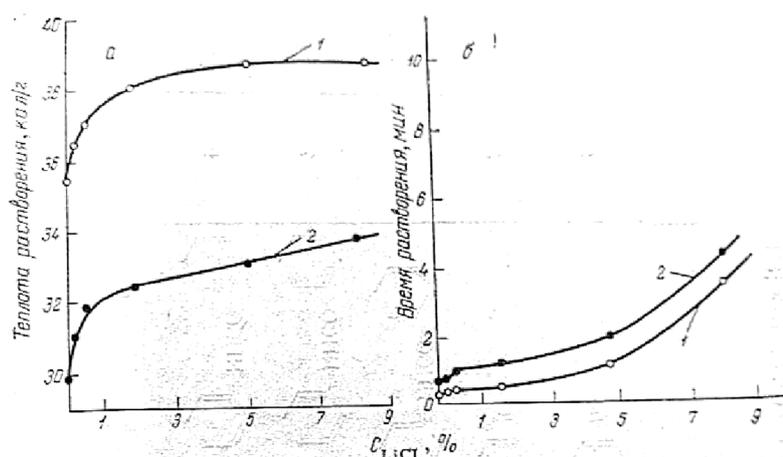
связей с участием амидных групп. Закономерности, наблюдаемые в теплотах растворения низкомолекулярных аналогов ароматических полиамидов, также подтверждают это положение (таблица 1.4).

Таблица 1.4 - Теплота растворения некоторых ароматических полиамидов в диметилформамиде +5% LiCl [87].

Полиамид	Структура	Теплота растворения, кал/г
$\left[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_n$	Аморфная	До 40
	Заметно кристаллическая	20
$\left[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_n$	Аморфная	31,1
$\left[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_n$	»	29,2
$\left[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_n$	»	32,5
$\left[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_n$	»	22,9
$\left[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_n$	»	27,0

Из данных, приведенных выше, видно, что при переходе от м-изомеров к п-изомерам теплота растворения изменяется на одно и то же значение (1,35 кал/моль). При переходе от групп -NHCO- к группам -CONH- примерно на 0,6 кал/моль как для п-, так и для м-изомеров.

Также термохимические характеристики ароматических олигоамидов из меняются с увеличением молекулярного веса олигомера (рисунок 1.7).



1— аморфные образцы; 2 — кристаллические образцы

Рисунок 1.7 - Зависимость теплоты (а) и продолжительности (б) растворения поли-м-фениленизофталамида от содержания LiCl в растворителе — диметилформамиде [87]

Теплота растворения любого соединения складывается из энергии преодоления межмолекулярного взаимодействия, которая для твердого тела в основном соответствует энергии разрушения кристаллической решетки (отрицательный эффект) и энергии взаимодействия растворенного вещества с молекулами растворителя (положительный эффект).

Поскольку олигоамиды с $n=3$ являются типично кристаллическими соединениями, то энергия, необходимая для разрушения кристаллической решетки, преобладает, и поэтому растворение происходит с поглощением тепла. Для олигоамида с $n=5$ тепловой эффект растворения становится положительным, что свидетельствует о том, что прочность кристаллической решетки этого соединения ниже. Для олигомера с $n=9$ теплота растворения близка к теплоте растворения аморфного поли-м-фениленизофталамида, т.е. упаковка их молекул примерно одинакова.

На примере поли-м-фениленизофталамида было показано, что теплота растворения ароматических полиамидов в амидно-солевых системах зависит от соотношения компонентов системы — растворителя, соли и полимера. Так, теплота растворения (в кал/г) одного и того же аморфного образца поли-п-(фениленизо-фталамида) в различных растворителях составляет [87]: Диметилформамид. 35,5; Диметилацетамид. 40,8; N-Метил-2-пирролидон 42,2.

Теплота растворения ароматических полиамидов различной степени упорядоченности хорошо коррелирует со многими другими их свойствами, что позволяет использовать ее для оценки прочих характеристик, и, наоборот, получать сведения о теплоте растворения по другим свойствам.

Другие особенности растворимости.

У ароматических полиамидов при растворении в амидно-солевых системах практически отсутствует стадия набухания: растворение происходит быстро, за несколько минут. При растворении ароматических полиамидов в концентрированных кислотах стадия набухания существует.

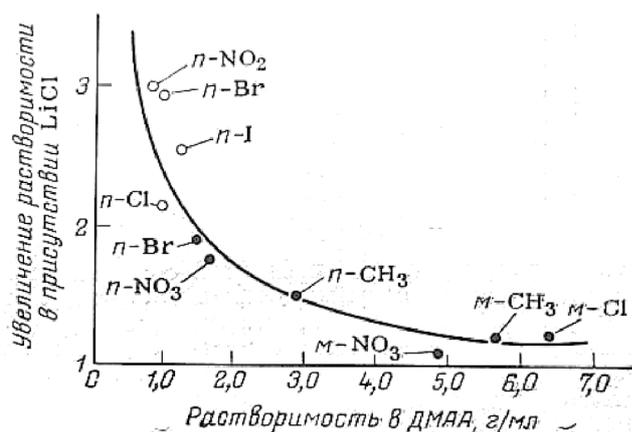
В работе [89] изучались термодинамические свойства системы диметилформамид — поли-м-фениленизофталамид. Было показано, что эта система в широком диапазоне концентраций полимера (10—100%) не стабильна: изменение свободной энергии dG при растворении больше нуля ($dG > 0$). Это обусловлено, по мнению авторов, высокой степенью ориентации молекул растворителя в сольватационных слоях полимерных цепей, а также в области больших концентрации полимера ассоциацией полимерных цепей (вплоть до кристаллизации).

Эта система имеет нижнюю критическую температуру смешения. Аналогично ведет себя система диметилацетамид — поли-*m*-фениленизофталамид. Интересно отметить, что по косвенным данным, один из наиболее широко применяемых растворителей N-Метил-2-пирролидон образует с поли-*m*-фениленизофталамидом растворы с верхней критической температурой смешения.

Распространено мнение о возможности оценивать растворимость в рядах ароматических полиамидов по растворимости их низкомолекулярных аналогов — олигомерных продуктов. В связи с этим следует упомянуть о количественном изучении растворимости низкомолекулярных аналогов ароматических полиамидов — бензанилидов различного строения — в зависимости от природы заместителя в ароматическом цикле анилина или бензойной кислоты.

Было найдено [90], что растворимость замещенных бензанилидов зависит как от природы заместителя, так и от его положения: введение заместителей в *m*-положение к амидной связи увеличивает растворимость (по сравнению с *p*-положением).

Природа заместителей оказывает влияние на растворимость пара-замещенных бензамидов: введение электронодонорного заместителя увеличивает растворимость, введение электроноакцепторного — уменьшает ее. Введение пара-заместителей в цикл амина меньше изменяет растворимость, чем введение их в цикл кислоты. На рисунке 1.8 представлена зависимость увеличения растворимости замещенных бензанилидов в амидно-солевой системе диметилацетамид — LiCl от растворимости в диметилацетамиде.



О — производные бензойной кислоты; • — производные анилина

Рисунок 1.8 - Зависимость увеличения растворимости замещенных бензанилидов в амидно-солевой системе ДМАА-LiCl от растворимости в диметилацетамиде [91]

При изучении модельных соединений в системах амидный растворитель — соль наибольшее увеличение растворимости при добавлении соли (LiCl) к диметилацетамиду

наблюдается у амидов, имеющих наименьшую растворимость в чистом растворителе. Эта закономерность, характерная и для других модельных соединений [91], справедлива и для высокомолекулярных ароматических полиамидов.

1.9 Жидкокристаллическое состояние

1.9.1 Основные понятия о жидкокристаллическом состоянии вещества

Молекулярная структура жидкокристаллических (ЖК) фаз является промежуточной между трехмерным кристаллическим порядком и неупорядоченностью изотропной жидкой фазы. Кристаллический порядок характеризуется дальним координационным порядком, от которого в значительной степени зависят свойства кристаллического вещества, в первую очередь термические и механические.

Жидкие кристаллы представляют собой системы, которые при фазовом переходе теряют координационный порядок, сохраняя порядок ориентационный, который в свою очередь нарушается при одном или нескольких последующих температурных переходах. Выше температуры просветления T_i образуется прозрачный изотропный расплав. Такие системы мезофазны, а молекулы, из которых они состоят имеют форму дисков или палочек. Именно асимметричное строение молекул является важнейшей предпосылкой возникновения жидкокристаллического состояния.

Молекулярная структура и морфология (текстура) мезофазы определяют ее технические и технологические свойства [92]. Существуют системы, которые переходят из кристаллического состояния в неупорядоченную жидкую фазу в несколько ступеней. Так, в некоторых системах ориентационный порядок нарушается при фазовом переходе, тогда как координационный порядок при температурах выше температуры перехода еще сохраняется и нарушается при более высоких - одной или нескольких - температурах перехода. Подобные системы представляют собой так называемые пластинчатые кристаллы; молекулы, образующие такие кристаллы, обычно имеют сферическую форму. Несферические частицы характеризуются не только координационным, но и ориентационным порядком; для идеального кристаллического вещества существует дальний ориентационный порядок [93].

Как уже отмечалось, важнейшей предпосылкой возникновения ЖК состояния является вытянутая форма и жесткость молекул полимера. Жесткость цепных макромолекул может быть обусловлена рядом факторов, связанных с их химическим строением или влиянием внешних условий. Значительную группу жесткоцепных

полимеров составляют ароматические полиамиды, полиэфиры, полибензоксазолы и другие гетероцепные полимеры с ароматическими фрагментами в главной цепи [94].

Возникновение жесткости обусловлено конформационным переходом «клубок-спираль», который может быть вызван изменением температуры, растворимости или кислотности среды и связан с реализацией внутримолекулярных водородных связей. Переходы такого рода характерны для биологических полимерных систем.

Наконец, одним из факторов, способствующих повышению жесткости цепей полимеров, особенно в растворах, может служить наложение внешних силовых полей, что в конечном итоге может способствовать формированию ЖК-состояния [95]. Однако следует иметь в виду, что если такая наведенная жесткость не будет зафиксирована одним из возможных способов, то после снятия внешнего поля релаксационные процессы вернут систему в исходное изотропное состояние.

В настоящее время известно несколько групп полимерных макромолекул, способных формировать ЖК-состояние.

Первую группу составляют жесткоцепные и полу жесткоцепные полимеры; независимо от пути реализации жесткости их цепи - спиральной конформации молекул полипептидов или ДНК, скелетной жесткости полиамидов или полиэфиров - во всех случаях могут быть аппроксимированы жесткими стержнями. Взаимное расположение жестких макромолекул в расплавах и, особенно, в растворах не может быть беспорядочным, как это характерно для полимеров с гибкими цепями. Как это теоретически было предсказано Флори и в дальнейшем подтверждено экспериментально, полимерные системы, начиная с определенной жесткости цепи, самопроизвольно переходят в упорядоченное состояние, которое характеризуется одно- или двумерным порядком. Поэтому жесткоцепные и полужесткоцепные полимеры как правило образуют в растворах ЖК фазу, давая лиотропные кристаллы. Отсутствие способности у таких полимеров переходить в ЖК состояние в расплаве обычно связывают с очень высокими температурами плавления, лежащими в области термического разложения [95].

Однако если в состав жесткоцепных молекул ввести гибкие фрагменты - развязки - то удастся понизить как температуру ЖК-фазы, так и температуру перехода в изотропный расплав что позволяет реализовать термотропные ЖК кристаллы. Такая структура, характерная для полимеров второй группы, может быть реализована либо за счет синтеза блок-сополимеров, отдельные фрагменты которых несовместимы в термодинамическом отношении, либо путем регулярного чередования в структуре макромолекулы достаточно больших фрагментов, существенно отличных по жесткости [96-98].

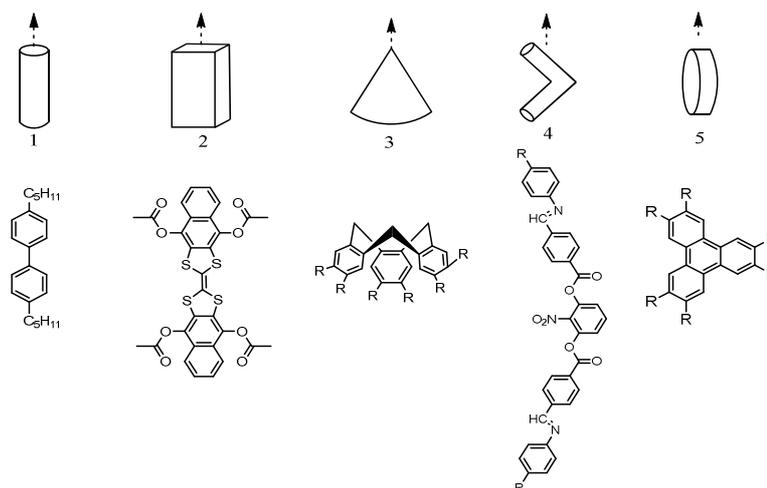
Третью группу полимеров составляют макромолекулы, у которых упорядочение достигается в результате взаимодействия боковых групп (привесков) достаточной протяженности. Связь боковых привесков с главной цепью препятствует реализации трехмерной упорядоченности. Такие полимеры получили название гребнеобразных. Наконец, в последнее время показана возможность реализации ЖК состояния в некоторых гибкоцепных полимерах, в частности у полиорганосилоксанов и полиорганофосфазенов. Обнаружена также способность к образованию мезофазы и у некоторых гибкоцепных полимеров с относительно небольшими ответвлениями в главной цепи, в частности у поли-4-метилпентена-1 [99].

Для полимерных ЖК систем характерно существование всех типов структур, найденных у низкомолекулярных жидких кристаллов [100]. Следует отметить, что возникновение смектических структур осложнено из-за естественной полидисперсности макромолекул, вследствие чего формирование мономолекулярных смектических слоев весьма затруднено. Тем не менее в полимерах возможна реализация смектического (точнее псевдосмектического) порядка как в пределах одной макромолекулы, так и на уровне мономерных звеньев соседних макромолекул.

Большие размеры макромолекул полимеров и их высокая равновесная жесткость приводят к тому, что трансляционный порядок может быть сформован в пределах макромолекулы. Таким образом, жидкокристаллический порядок в полимерах, в первую очередь в жесткоцепных, может быть реализован как на уровне повторяющихся мономерных звеньев, так и на уровне локальных надмолекулярных образований. Разнообразие строения макромолекул позволяет предполагать возможность образования промежуточных структур, а также новых типов ЖК структур.

Одна из интереснейших особенностей ЖК полимеров - возможность, используя анизотропию ЖК фазы и охлаждая полимер после механического воздействия ниже T_c или $T_{пл}$, фиксировать сформированную структуру с присущей ЖК полимеру анизотропией физических свойств в готовом изделии. Это открывает новые возможности как для переработки полимеров, так и для создания новых типов материалов [101].

Существует закономерность между структурой и наличием ЖК-состояния: необходимо наличие жестких ароматических блоков, называемых мезогенами (рисунок 1.9), они могут содержать, помимо того, азометиновые, карбоксильные, азо- и другие мостиковые группы с кратными связями [102-105].



1- стержнеобразные молекулы (каламитики), 2 - планкообразные молекулы (санидики), 3 - конические молекулы, 4 - бананообразные молекулы, 5- дискотики

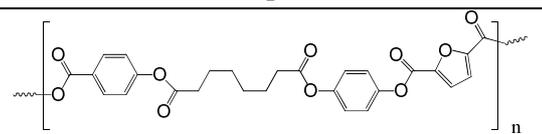
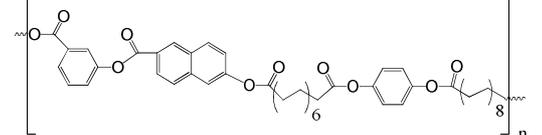
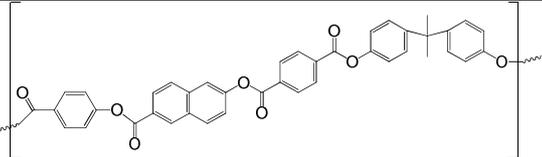
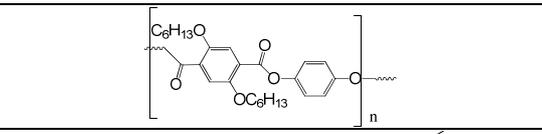
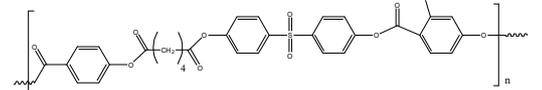
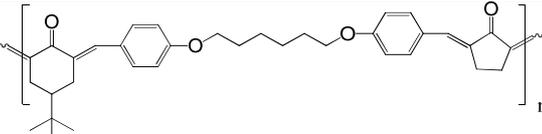
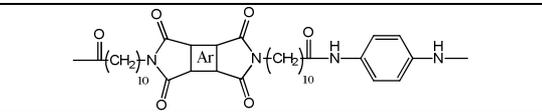
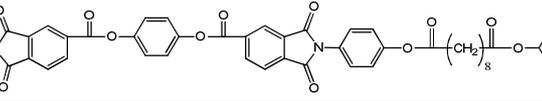
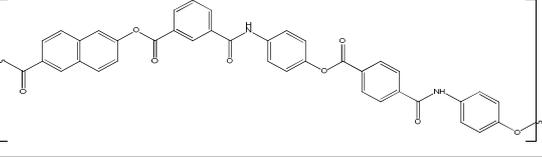
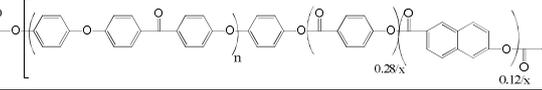
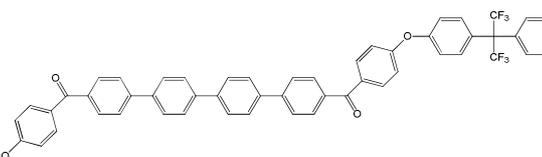
Рисунок 1.9 - Геометрическая форма мезогенов (стрелка – директор) [106-109]

Данные приведены в таблице 1.5. (Тж.к. – температура плавления кристаллической фазы и образования мезофазы; Тиз. – температура просветления; Тд. – температура начала деструкции).

Таблица 1.5 - Взаимосвязь структуры, термических и мезоморфных свойств статистических ЖК-сополимеров [110].

Химическая структура	Тж.к., °C	Тиз., °C	Мезофаза	Тд. °C	Ссылка
1	2	3	4	5	6
Полиэфиры					
	137.4-142,7	224.8-360	Sm A, Sm C	-	[111]
	180-195	330-360	N	407-413	[112]
	50-75	70-95	Sm A	-	[113]
	40	110	Sm A, Sm C	-	[114]
	315	324	N	487	[115]

Окончание таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6
	150-300	-	N	370-412	[116]
	125-155	190-360	N	≈400	[117]
	220-232	>410	N	387-458	[118]
	164-282	200-329	N	342-362	[119]
	117-165	>300	N	-	[120]
Поли(арилиденэфир)ы					
	81-197	87-210	N	361-370	[121]
Полиамидоимиды					
	215.3-316.1	223.4-360.2	N	389.2-421.3	[122]
Полиэфиримиды					
	349-370	391-416	N	-	[123]
Полиэфирамиды					
	-	-	-	359-371	[124]
Поли(эфирэфиркетон)арилаты					
	307-328	-	-	400	[125]
Полиэфиркетоны					
	330	400	SmC	-	[126]

1.9.2 Классификация структур жидких кристаллов

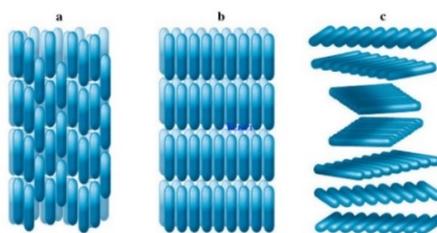
Материалы, образующие жидкие кристаллы, делятся на две основные категории: лиотропные и термотропные. Термотропные жидкие кристаллы зависят от температуры, а лиотропные жидкие кристаллы зависят главным образом от растворителя [127].

Термотропные и Лиотропные жидкие кристаллы могут существовать в нескольких жидкокристаллических фазах. Одну из самых исчерпывающих классификаций ЖК структур дал Браун в 1977 году (рисунок 1.10) [128].



Рисунок 1.10 - Классификация лиотропных и термотропных жидких кристаллов [128]

Существует три основных типа термотропных жидких кристаллов: смектические (мылоподобные), нематические (нитевидные) и холестерические (рисунок 1.11). [129-132]



а - нематик, б - смектик, с - холестерик

Рисунок 1.11 – Схема расположения молекул жидких кристаллов

Когда группы молекул самопроизвольно ориентируются своими длинными осями параллельно, но не упорядочены в слои, такое состояние называется нематическим жидкокристаллическим.

В смектическом жидкокристаллическом состоянии молекулы более упорядочены, чем в нематическом. Они расположены так, что их длинные оси параллельны, а также разделены на отдельные слои. Такое расположение приводит к тому, что он становится двумерно упорядоченным, вязким и не ориентированным магнитными полями. Существует проблема номенклатуры для смектиков, так как, в литературе смектики описываются по-разному. Существует, главным образом, 7 смектических структур, обозначаемых SmA, SmB, и т.д до SmG [133].

Холестерическое состояние характеризуется набором очень тонких двумерных нематикоподобных слоев, в которых вытянутые молекулы лежат параллельно друг другу в плоскости слоя [131-132].

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) являются термодинамически стабильной системой, где растворитель проникает в межмолекулярное пространство кристаллической решетки растворенного вещества. Лиотропная система состоит минимум из двух компонентов, один из которых является растворителем. Существует множество комбинаций веществ для реализации лиотропной жидкокристаллической системы. Органическая часть должна проявлять некоторые химические характеристики; в противном случае растворитель просто растворяет молекулу, образуя молекулярные растворы рассеянных и неупорядоченных молекул, и жидкие кристаллы не образуются. Лиотропные ЖК фазы наблюдаются в водных растворах амфифильных (в частности, бифильных) молекул [134].

Лиотропные мезофазы можно рассматривать как мицеллы с упорядоченным молекулярным расположением, характеризующиеся чередованием гидрофобных и гидрофильных областей. Добавление растворителя избирательно гидратирует гидрофильную часть молекул поверхностно-активного вещества, предотвращая образование гидрофобных областей. Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) являются термодинамически стабильной системой, где растворитель проникает в межмолекулярное пространство кристаллической решетки растворенного вещества. Лиотропная система состоит минимум из двух компонентов, один из которых является растворителем. Существует множество комбинаций веществ для реализации лиотропной жидкокристаллической системы.

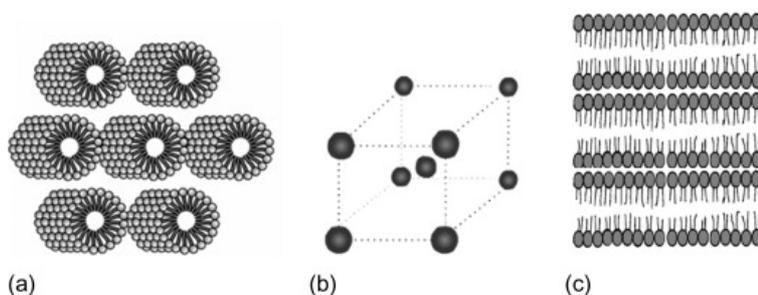
Лиотропные ЖК фазы наблюдаются в водных растворах амфифильных (в частности, бифильных) молекул [134].

В зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества могут образовываться различные жидкокристаллические фазы: ламеллярная, гексагональная и кубическая. При диспергировании ПАВ в воде в концентрациях, близких к критической мицеллярной концентрации, полученный раствор является прозрачным и изотропным. При этом величины таких физических свойств, как вязкость и показатель преломления, не зависят от направления, в котором эти свойства измеряются.

Однако с увеличением концентрации ПАВ происходит переход от типичной сферической мицеллярной структуры к более вытянутой или палочковидной мицелле. При увеличении концентрации ПАВ может произойти ориентация и плотная упаковка вытянутых мицелл в гексагональные массивы. Эта конформация или фаза содержит упорядоченные массивы и представляет собой жидкокристаллическое состояние, называемое мезофазой или гексагональной фазой.

Ламеллярная фаза получается за счет увеличения концентрации поверхностно-активного вещества. В некоторых системах ПАВ между гексагональной и пластинчатой фазами возникает другое жидкокристаллическое состояние — кубическая фаза.

Во всех системах поверхностно-активное вещество выделяется из раствора, и жидкокристаллические фазы, возникающие при увеличении концентрации растворов поверхностно-активных веществ, называются лиотропными жидкими кристаллами. Иллюстрация данных мезофаз приведена на рисунке 1.12.



а – гексагональная мезофаза; б – кубическая мезофаза; (с) ламеллярная мезофаза

Рисунок 1.12 - Схематическое изображение различных лиотропных мезофаз

Ламеллярная фаза состоит из параллельных плоских слоев бислоев ПАВ, разделенных слоями растворителя, образующих одномерную решетку. В гексагональной фазе агрегаты состоят из длинных цилиндров, образующих двумерные структуры. В нормальной (регулярной) фазе молекулы ПАВ агрегируются в круглые цилиндрические мицеллы, при этом объем между цилиндрами заполняет растворитель, а в обратной фазе цилиндры, содержащие водный канал, окружены полярными головками ПАВ, а маслянистая часть расположена вокруг цилиндра.

Ввиду этого факта, поляризационная микроскопия является одним из самых популярных методов идентификации мезофаз жидких кристаллов.

1.9.3 Методы идентификации и исследования мезофаз

Возникновение мезофазы сопровождается неизбежно специфическим изменением ряда свойств жидкокристаллических систем, что может быть использовано для подтверждения факта перехода в жидкокристаллическое состояние.

К числу таких свойств относятся, в первую очередь, оптические свойства - рассеяние света в результате возникновения новой фазы и его деполяризация как следствие упорядоченности в системе.

Рассеяние света жидкими кристаллами является одним из их фундаментальных свойств. В изотропных системах поляризация рассеиваемого в малых углах луча практически идентична поляризации падающего луча. Поэтому в скрещенных поляроидах рассеяния не наблюдается. При наличии оптической анизотропии системы происходит пропускание рассеиваемого света при скрещенных поляроидах. Это служит доказательством того, что рассеяние света в ЖК происходит главным образом вследствие согласованных флуктуаций направления ориентации оптических осей молекул и доменов [138, 139].

Анизотропия оптических свойств позволяет с помощью поляризационно-оптического метода идентифицировать различные текстуры мезофаз [132,139]. Эксперименты показали, что в тонком слое ЖК, заключенном между плоскопараллельными стеклами, молекулы ЖК обладают значительной адгезией к стеклу, что препятствует их переориентации в силовых полях, но в то же время может быть использовано для получения различных текстур. Ориентирующее влияние подложки проявляется в том, что молекулы нематического препарата располагаются либо параллельно поверхности стекол, образуя гомогенную (планарную) текстуру, либо перпендикулярно поверхности с получением гомеотропной текстуры. При этом большую роль играет соотношение поверхностного натяжения ЖК $\sigma_{жк}$ и подложки σ ; при этом если $\sigma < \sigma_{жк}$, то большие оси молекул располагаются перпендикулярно подложке, а если $\sigma > \sigma_{жк}$ - $\tau\theta$ параллельно [55].

Аналогичную роль для констатации жидкокристаллического состояния может играть рентгеновская дифракция в больших и малых углах [131,140].

Важной характеристикой, позволяющей оценить переход в жидкокристаллическое состояние, может служить реологическое поведение системы. Нарушение монотонности

изменения вязкости в зависимости от температуры или концентрации свидетельствует о наличии фазового перехода, особенно из изотропного в анизотропное состояние. [141-142].

Одним из наиболее чувствительных методов контроля за фазовыми переходами служит определение скрытых теплот с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии [131,138]. Реже используются методы ИК-спектроскопии и ЯМР.

Наконец, в присутствии магнитных и электрических полей под влиянием переориентации наблюдается резкое изменение оптических свойств жидких кристаллов, которое может быть легко зафиксировано. Это представляет большой практический интерес [55].

1.10 Обзор направлений исследований в области ароматических полиэфирамидов

В основном исследования фокусированы на разработке новых структур и модификацией существующих полиэфирамидов, улучшении растворимости и облегчении переработки.

В работе Sava [143] были синтезированы ароматические полиэфирамиды реакцией поликонденсации различных ароматических диаминов с хлорангидридом двухосновной кислоты, содержащим предварительно образованные сложноэфирные группы. Эти полимеры легко растворялись в N-метилпирролидиноне, отливались в прозрачные эластичные пленки различной толщины (5-40 мкм). Полимеры показали высокую термическую стабильность с начальной температурой разложения выше 340°C и температурой стеклования в диапазоне 190-220 °C. Исследование показывает, что путем введения в цепь ароматических полиамидов гибких изопропилиденовых, эфирных или CN-групп в качестве заместителей в бензольных кольцах вместе со сложноэфирными группами были получены продукты с существенно улучшенной растворимостью (особенно в N-метилпирролидоне) и перерабатываемостью в тонкие гибкие пленки. Некоторые из них растворимы и в других амидных растворителях, таких как ДМАА и ДМФА, что очень удобно для практических применений.

В работе [144] полиэфирамиды синтезировали реакцией поликонденсации ангидрида 1,3-фениленбис(2-оксазолина)карбоновой кислоты и диола. Поликонденсация протекает через образование дикарбоксиэфира в результате реакции двух молекул ангидрида с одной молекулой диола и последующего раскрытия 2-оксазолинового цикла за счет атаки дикарбоксиэфира. Также в данной работе была исследована гидролитическая разлагаемость полиэфирамида 2 в диоксановых растворах.

Shantilal L. и соавторы [145] получили ряд линейных ароматических полиэфирамидов (ПЭА) межфазной поликонденсацией хлорангидридов алифатических и ароматических двухосновных кислот (терефталойлхлорид, изофталойлхлорид, адипойлхлорид и себакойлхлорид) с аминофенолами (п-аминофенол, м-аминофенол) в смеси хлороформ/вода и с использованием межфазного катализатора. Полученные полиэфирамиды проявляли хорошую термическую стабильность. Полиэфирамиды с участием терефталойлхлорида и изофталойлхлорида показали большую термостабильность, чем с участием адипойлхлорида. Все ПЭА в данной работе растворимы в ДМСО, ДМФА и серной кислоте при комнатной температуре. Некоторые образцы также легко растворялись в диоксане.

В 2009 году Oswal и соавторы [146] также синтезировали термостойкие линейные ароматические полиэфирамиды межфазной поликонденсацией хлорида ароматической диаминокислоты с этиленгликолем, бисфенолом А, резорцином, 4,4'-бис(4-гидроксифенилидин) диаминобензанилидом и 4,4'-бис(4-гидроксифенилидин)-м-фенилендиамином в системе хлороформ/вода с использованием межфазового катализатора.

Shaul M. Aharoni в работе [147] получил и исследовал 47 строго чередующихся полиэфирамидов высокой регулярности полимеризацией в растворе при умеренных или низких температурах. Согласно работе, было обнаружено, что, когда метиленовые последовательности были достаточно длинными, полиэфирамиды демонстрировали множественные воспроизводимые переходы первого рода при нагревании, которые не все вновь появлялись при охлаждении. Многие полимеры с длинными алкиленовыми группами образовывали упорядоченные палочкообразные структуры при охлаждении из изотропного расплава. С помощью ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было выявлено, что в структуре этих полимеров даже в мезоморфной фазе преобладают Н-связи между амидными группами в соседних цепях. Также был получен 41 дополнительный полимер, в котором расстояния между парами амидов и парами сложных эфиров были рандомизированы, расположение сложного эфира и амида было нерегулярным, или группа сложного эфира была заменена либо группой простого эфира, либо группой амида. Все они, а также восемь низкомолекулярных модельных соединений сложного эфира и амида не проявляли мезоморфного поведения. Мезоморфность ПЭА в данном исследовании, как предполагают авторы, ограничивается высоко регулярными, строго чередующимися ароматическими и алифатическими полиэфирамидами, в которых метиленовые последовательности не слишком короткие и не слишком длинные, а межцепочечные Н-связи удерживают структуру вместе. Отклонения от регулярности и чередование полиэфирамидов приводят к потере мезоморфности. Замена амидов сложными эфирами

или сложных эфиров простыми эфирами или амидами приводит к потере жидкокристалличности.

В работе Hsiao и Leu [148] ряд нафталинсодержащих полиэфирамидов были получены путем прямого фосфорилирования полиамидированием бис(эфирамина) двумя различными ароматическими дикарбоновыми кислотами. Полиэфирамиды, полученные из терефталевой кислоты, 4,40-бифенилдикарбоновой кислоты, 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты и 4,4'-оксидибензойной кислоты, были полукристаллическими и менее растворимыми. Другие полимеры были аморфными и легко растворялись в полярных органических растворителях и давали гибкие и прочные пленки при литье из раствора. За исключением четырех примеров, полиэфирамиды демонстрировали заметные стеклования между 190 и 227°C по данным ДСК. Эти поли(эфирамиды) не показали значительного разложения при температуре ниже 400°C в азоте или воздухе. Все аморфные полиэфирамиды продемонстрировали хорошую растворимость, хорошую пленкообразующую способность, приемлемую термическую стабильность и умеренные значения T_g или $T_{пл}$, подходящие для обработки термоформованием. Исследование термической деструкции полиэфирамидов в работе [148] с помощью ИК-спектроскопии показало, что сложноэфирные группы являются термически слабыми местами этих полимеров.

Imen Ben Mansour с соавторами [149] синтезировали ряд алифатико-ароматических полиэфирамидов реакцией конденсации ароматических бисоксазолинов с алифатическими дикарбоновыми соединениями. Эти полимеры имеют среднечисловую молекулярную массу 20000-25000. Для всех ПЭА была характерна хорошая растворимость в апротонных растворителях.

В работе Sudha J.D. и соавторов [150] были получены двенадцать ароматически-алифатических полиэфирамидов с водородными связями, отличающихся структурой ароматических частей (изофталевой, терефталевой, 2,6-нафтиловой и 4,40-бифенильной частей дикарбоновой кислоты и фениленовой и ксилиленовой частей амидодиольной части). Полиэфирамиды получали поликонденсацией амидодиолов с хлорангидами изофталевой кислоты, терефталевой кислоты, 2,6-нафталевой дикарбоновой кислоты и 4,40-бифенилдикарбоновой кислоты соответственно. Авторы исследовали влияние ароматических фрагментов на термотропные и лиотропные (амфотропные) свойства ПЭА. В структуре полимеров даже в мезофазе преобладает взаимодействие водородных связей между соседними цепями, а также межплоскостное мезогенное взаимодействие жесткой ароматической группы. Авторами было замечено, что образование различных форм нематической/смектической/столбчатой/сфероллитовой фаз в ПЭА обусловлено тонким

балансом самосборки через гетеромолекулярные межмолекулярные водородно-связанные сети амид-амид и амид-эфир, а также межплоскостные взаимодействия. Включение ароматических звеньев в ПЭА оказало сильное влияние на растворимость, характеристическую вязкость, термотропное и лиотропное поведение, а также на термическую стабильность [150]. Рентгеновская дифрактограмма ПЭА показала, что межмолекулярные водородные связи более или менее перпендикулярны направлению основной цепи, что обуславливает формирование и стабилизацию ЖК свойств в этих ПЭА. Сегменты сложного эфира могут существовать более чем в одной конформационной форме, и, следовательно, они демонстрируют переход от одной смектической текстуры к другой той же текстуры. Мезогенное взаимодействие представляет собой межплоскостное взаимодействие, а водородная связь возникает из-за плоскостных взаимодействий между соседними цепями, и, таким образом, жесткость из-за ароматических структур в сочетании с водородной связью отвечает за жидкокристалличность ПЭА.

В работе Dobb и McIntyre [137] рассмотрено развитие жидкокристаллических полимеров, образование мезофазы которых обусловлено природой химических звеньев основной цепи. Основное внимание уделяется высоко ароматическим конденсационным полимерам и их применению. Синтез, свойства, физическая структура и применение двух наиболее важных лиотропных систем и ряда потенциально важных термотропных полимеров обсуждаются с особым упором на производство и использование волокон, пленок и анизотропных формованных изделий.

Изучение термических переходов и измерение надмолекулярной структуры в сополиэфирамидных пленках также показано в работе [151].

В исследовании [152] различные лиотропные жидкокристаллические полиэфирамиды получали из бис(4-аминобензоилокси)бензола, п-фенилендиамина и терефталевой кислоты путем изменения соотношения амидных и сложноэфирных групп и наблюдали с помощью микроскопа с поляризованным светом. Текстуры жидкокристаллической фазы расширяются с увеличением доли амидных групп в основной цепи, поскольку увеличивается жесткость цепи и усиливается взаимодействие полимер-растворитель. В случае полиэфирамидов с гибкими мостиковыми группами полимер с одной п-фениленовой группой между двумя сложноэфирными группами не образует анизотропную фазу, но полимер с такой же группой между амидными группами проявляет анизотропию.

Описан [153] быстрый и высокоэффективный подход к ароматическим и полуароматическим сверх-разветвленным полиэфирамидам с помощью поликонденсации мономеров: 2,2-дифеновые ангидриды (мономеры АА) с ароматическим или

алифатическим многогидроксильным первичным амином (мономеры СВ) подвергали термической поликонденсации с получением ароматических и полуароматических сверхразветвленных полиэфирамидов с гидроксильными концевыми группами без какого-либо катализатора. Эти полимеры обладают отличной растворимостью в различных растворителях, таких как N,N-диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), тетрагидрофуран (ТГФ) и хлороформ, и обладают умеренной молекулярной массой с широким распределением. Термогравиметрическое аналитическое измерение показало, что температура разложения полимеров в азоте при температуре потери веса 10% (T_{10}) находится в диапазоне от 333 до 397 °С.

Лиотропные жидкокристаллические фазы для трех видов сополиэфирамидов с различным соотношением амидных и сложноэфирных групп наблюдали с помощью микроскопа с поляризованным светом. Растворы полимера в 100% серной кислоте показывают типичную нематическую фазу. Диапазон жидкокристаллической фазы полиэфирамида расширяется с увеличением доли амидных групп в основной цепи, так как мезофаза образуется не только за счет жесткости цепи, но и за счет водородных связей полимер-растворитель. Жидкокристаллическая фаза полиэфирамида появляется при более высокой концентрации и постепенно исчезает при добавлении в основную цепь более гибких спейсеров.

Термотропное жидкокристаллическое поведение демонстрируют полиэфирамиды, полученные в исследовании [154] содержащие звенья, полученные из п-аминофенола и дикарбоновых кислот, которые, хотя и содержат звенья жесткого стержня, также содержат кольцевые заместители или несимметричные внутрицепные структуры, которые снижают или подавляют кристалличность и температуру перехода кристаллического плавления полимера. Данные, полученные на сополимерах и полимерах [154] с низкой молекулярной массой, показывают, что довольно короткие средние длины сегментов жестких стержней в полимерах достаточны для обеспечения термотропного поведения. Звенья, полученные из п-N-метиламинофенола, менее эффективны в качестве мезогенов, чем звенья из п-аминофенола, но, поскольку они все же более эффективны в снижении перехода плавления, они действительно приводят к жидкокристаллическому поведению в сополимерах с жесткими стержнями дикарбоновых кислот.

Для повышения устойчивости ароматических полиамидов к термоокислительной деструкции и улучшения их перерабатываемости было предложено замещение подвижного водородного атома амидной связи на ароматический радикал. В результате получают N-фенилзамещенные ароматические полиамиды (ФАПА), что было проиллюстрировано в работе [155].

В работах Ion Sava [156, 157] были получены полиэфирамиды реакцией поликонденсации 1,8-диаминооктана или 1,12-диаминододекана с некоторыми хлорангидридами двухосновных кислот, содержащими предварительно образованные сложноэфирные группы. Средневесовая молекулярная масса находится в диапазоне 2150-3400 и имеет очень узкую полидисперсность. Эти полимеры проявляют термотропное поведение с переходом от кристалла к жидкому кристаллу в интервале 115-150°C и при температуре изотропизации в интервале 240-310°C. Увеличение количества метиленовых спейсеров и наличие м-инкatenации в полимерах приводит к снижению температуры изотропизации.

Ряд полиэфирамидов со случайно введенным соотношением сложноэфирных/амидных групп был синтезирован путем взаимодействия терефталойлхлорида, изофталойлхлорида и себакоилхлорида с тирамином и тирозином [158]. Полимеризацию проводили методом межфазной полимеризации в двухфазных системах растворителей, что давало различные полиэфирамиды с умеренными молекулярными массами с хорошими выходами. Хотя полиарилатамиды содержат алкильный фрагмент, они проявляют хорошую термическую стабильность.

Ряд полностью ароматических полиамидов, содержащих пара- и метазамещенные фениленовые кольца, сополимеризовались методом фосфорилирования с различным соотношением 4-аминобензойной и 3-аминобензойной кислот в работе Wang и соавторов [159]. Согласно исследованию, с увеличением содержания метазамещенных фениленовых колец в макромолекулярной цепи растворимость полимеров, очевидно, улучшалась без заметной потери их исходных термических свойств. При включении метазамещенного фрагмента в макромолекулярную цепь ослабляется эффект конъюгации в полимерном остове, при этом активируется движение цепи. После модификации растворимость полимеров значительно повышается в некоторых полярных апротонных растворителях, таких как ДМАА, N-Метилпирролидон, ДМФА и ДМСО, и без заметной потери термической стабильности. Стратегия, представленная в этой статье, не только улучшает растворимость ароматических полиамидов, но также сохраняет их первоначальные термические свойства, что квалифицирует их как потенциально высокоэффективные полимерные материалы.

Полностью ароматические упорядоченные сополиамиды необычайно высокой термической стабильности были получены в работе [160] путем конденсации ароматических хлорангидридов двухосновных кислот с симметричными диаминами, в результате чего предварительно образованные ароматические амидные звенья располагались в упорядоченности. Сохранение порядка на стадии конденсации

обеспечивалось использованием методов межфазной полимеризации или полимеризации в растворе при температуре ниже 50°C. Каждый полимер содержит звенья, полученные из аминобензойных кислот, арилендиаминов и арилендикислот. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ показали, что эти полимеры имеют точки плавления или температуры разложения в диапазоне от 410°C для полностью мета-замещенного полимера и до 555°C для всех с пара-замещением. Замещение внутренних N-водородов диаминов метильными или фенильными группами приводит к дополнительным упорядоченным сополимерам. Волокна, изготовленные из образцов в этой работе, состаренные при 300°C в течение длительных периодов времени показали замечательное сохранение свойств.

В работе [161] изучено термическое поведение поли(амид-эфиров) с амидной группой в боковой цепи. Полимеры были синтезированы из дифеноламидов N-(2,6-дихлор-4-нитрофен1)-2, 2-бис(4-гидроксифенил)-пропанамида, N-(2,6-дихлор-4-нитрофен1)-3,3-бис(4-гидроксифенил)бутанамида и N-(2,6-дихлор-4-нитрофенил)-4,4-бис(4-гидроксифенил)-пентанамида и терефталойлхлорида, изофталойлхлорида и адипойлхлорида с использованием нескольких катализаторов межфазного переноса. На температуру термического разложения влияли как природа двухосновной кислоты, так и длина боковой цепи, причем соединения, полученные из терефталойлхлорида, были более стабильными, чем соединения, полученные из изофталойлхлорида и адипойлхлорида.

Полиприсоединением ароматических бис(амидов) были получены три серии полуароматических поли(эфирамидов) с различными ароматическими фрагментами (т.е. 1,4-фенилен, 1,3-фенилен и 4,4'-бифенил) и пятью различными алкильными спейсерами (2-оксазолины) с алифатическими дикарбоновыми кислотами [162]. Результаты термической стабильности и кристаллографические измерения показывают, что термическая стабильность зависит от содержания аморфной фазы в полимере. Для полиэфирамидов, содержащих бифенильные звенья, наблюдается наличие жидкокристаллической фазы.

Реакцией терефталойлхлорида и 4-гидроксibenзойной кислоты была получена терефталилбис(4-оксибензойная) кислота в работе [163]. Диолы с предварительно образованными сложноэфирными и амидными группами были получены реакцией терефталойлдидоксибензоилхлорида с 4-аминофенолом и 5-амино-1-нафтолом. Реакции поликонденсации полученных диолов с различными хлорангидридами ароматических и алифатических двухосновных кислот позволили получить восемь ароматических и полуароматических полиэфирамидоэфиров. Сложные полиэфиры показали высокую термическую стабильность и улучшенную растворимость, а также были изучены отношения структура-свойство этих полимеров.

Биполиамиды, содержащие мезогенные группы, были получены методом поликонденсации в растворе ароматических дибутилдихлоридов и новых диаминов [164]. Орто-заместители, длина алифатической цепи α,ω -бис(4-аминофенил)алкиленов сильно повлияли на термические переходы полученных полиамидов. Введение этиленового звена в жесткий бифениленовый сегмент не только снижает температуру изотропизации, но и подавляет склонность к образованию жидких кристаллов.

В работе [165] лиотропное поведение поли(эфирамида) (ПЭА), поли[бис(терефталатбутирамида)гексана] (ПБТБГ), содержащих алифатические диамидные звенья, полученных амидолиольным путем, изучали путем измерения изотермической вязкости при различных скоростях сдвига и микроскопические измерения в поляризованном свете в м-крезоле, N-метилпирролидоне (НМП) и концентрированной серной кислоте. Исследовано влияние полярности растворителя, скорости сдвига и полидисперсности на пороговую концентрацию. Появление анизотропных включений в изотропной фазе начиналось до достижения критической концентрации.

В исследовании [166] показано, что N1-(4-Хлорфенил)бензол-1,2-диаминамид с длинными симметричными алифатическими цепями, проявляет монотропную термотропную жидкокристаллическую, а также лиотропную жидкокристаллическую форму в высокополярных растворителях. Существуют очевидные различия между двумя мезофазами с точки зрения молекулярной укладки и движущей силы, хотя обе мезофазы происходят из одной и той же молекулы. Кроме того, предполагается существование пластинчатой модели лиотропной мезофазы.

В работе [167] представлены основные мезогены и блоки, составляющие структуру ЖК-полимера. Про текстуры и дисклинации в жидких кристаллах также хорошо описано в работах [129, 136]. Там же представлено историческое развитие жидкокристаллических полимеров как с основной, так и с боковой цепью. Вводятся синтетические маршруты и характеристики для ЛЖК. Различные подходы к снижению температуры плавления ЛЖК и повышению мезогенного порядка ЛЖК, обсуждаются критерии образования жидкокристаллической фазы, проводятся сравнения между термотропными, лиотропными и низкомолекулярными жидкими кристаллами. В этих статьях также упоминается будущая исследовательская деятельность по ЖК полимерам для инженеров по пластмассам.

В литературе [168] также описаны структуры полимеров, их ПОМ-картины, приведены рентгенограммы и ДСК-термограммы полимеров конкретной структуры.

В работе [169] изучено формирование ленточной текстуры растворов нематического поли(1,4-фенилентерефталатида) в H_2SO_4 после сдвига между вращающимися пластинами. Было изучено влияние концентрации раствора, толщины слоя раствора, скорости сдвига и

времени сдвига на толщину слоя ЛЖК. Были также изучены факторы, влияющие на это время релаксации.

В работе Иовлеевой и соавторов [170] рассмотрены литературные и полученные авторами данные, раскрывающие характер взаимодействий между ароматическими полиамидами и растворителями. К таким данным относятся различия молекулярных масс, определяемых в растворителях разной природы и при изменении температуры; отличия термодинамических параметров макромолекул, найденных по известным молекулярным массам и вторым вириальным коэффициентам, определяемых РСА; экстремальный характер зависимости характеристической вязкости от концентрации серной кислоты; образование кристаллосольватов; различия критических концентраций перехода изотропных растворов в жидкокристаллические, рассчитанных по Флори и полученных экспериментально.

Авторами [171] высказан тезис: если жесткость цепи обусловлена пара-замещением фенильных циклов и транс-структурной амидной связи, то образование жидких кристаллов сопровождается резким возрастанием только анизотропных флуктуаций; если жесткость обусловлена вторичной спиральной структурой, то фазовому переходу предшествует резкое возрастание флуктуаций как концентрации, так и анизотропии.

Методом реометрических измерений исследована первая разность нормальных напряжений лиотропных жидкокристаллических растворов поли(п-фенилентерефталамида) (ПФТА) в серной кислоте в работе [172]. Исследование показало немонотонную зависимость от скорости сдвига, когда раствор ПФТА/серная кислота находился в нематической фазе. По сравнению с некоторыми хорошо изученными лиотропными системами реологическое поведение ПФТА/серная кислота более чувствительно зависело от концентрации. Исследования по повышению растворимости в полиамидах также представлены в работах Фенько Л.А. и соавторов [173, 174].

Выводы

Можно заключить, что спрос на ароматические полиамиды увеличивается в различных областях, химическая промышленность продолжает развивать производство этих полимеров из-за потребности в снижении веса изделий и повышении эффективности использования деталей. Повышенный спрос на полиамиды побуждает исследователей разрабатывать новые способы синтеза и применять все большее разнообразие мономеров.

На основании литературного обзора можно сделать вывод о том, что на данный момент синтез ароматических полиамидов в большинстве случаев ведется из

хлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов в растворителях амидного типа. Основными недостатками такого метода являются: возможное протекание побочных реакций; выделение ароматического полиамида из растворителя амидного типа; экстракция выделяющегося HCl в ходе поликонденсации из комплекса, образующегося с растворителем; использование дорогостоящих мономеров, которые являются прекурсорами.

Помимо этого, существует значительная проблема плохой технологичности ароматических полиамидов, поскольку они не имеют доступных для переработки стандартными методами температур плавления и плохо растворяются в органических растворителях.

В связи с этим ведётся поиск новых мономеров для синтеза, позволяющих создавать менее жесткие структуры, которые можно перерабатывать из растворителя, без негативного влияния на термостабильность. Наравне с этим идет параллельная ветвь исследований в области жидкокристаллического состояния полимеров, позволяющего различным классам термостойких полимеров, в частности полиэфирамидам, совершенствовать их свойства и облегчать переработку.

Согласно анализу литературных данных, комплекса полезных свойств (высокой термостойкости, улучшения технологичности, жидкокристаллического состояния) можно добиться, используя в качестве мономеров различные дикарбоновые кислоты, нафтолы, ароматические фенолы различного строения. Данные соединения придают структуре полиэфирамидов достаточную жесткость за счет линейной ароматической части, обеспечивающей термостабильность и имеют различные мостиковые группы и фрагменты для ослабления межмолекулярного взаимодействия, что улучшает их растворимость, обеспечивает наличие температур плавления и стеклования; а оптимальное соотношение жесткой части и гибких фрагментов дополнительно обеспечивает наличие жидкокристаллического состояния. На данный момент существует множество различных комбинаций этих мономеров, и до сих пор ведутся исследования по поиску оптимального соотношения гибких и жестких фрагментов, позволяющее реализовывать в полиэфирамидах жидкокристаллическое состояние.

Таким образом, разработка и синтез новых органорастворимых термостойких ароматических полиэфирамидов и сравнение их свойств с коммерческими аналогами представляется интересной и актуальной задачей.

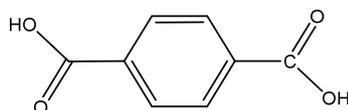
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика реагентов

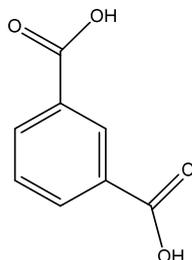
1) 4-Аминобензойная кислота (4-АБК) - аминокислота, производное бензойной кислоты, широко распространена в природе. В твёрдой фазе — бесцветные кристаллы. Плотность 1,374 г/см³; ММ=137,14 г/моль; Т_{пл}=187-189°С; Т_к=340°С; Регистрационный номер CAS -150-13-0.



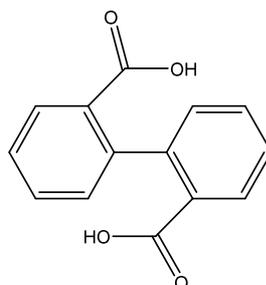
2) Теревталевая кислота (1,4-бензолдикарбоновая кислота) - бесцветное кристаллическое вещество. Плотность 1,52 г/см³; ММ=166,14 г/моль; Т_{пл}>300°С (с возгонкой), Т_{пл}=427°С (в запаянном капилляре). ТУ 2477-001-39989731-2003.



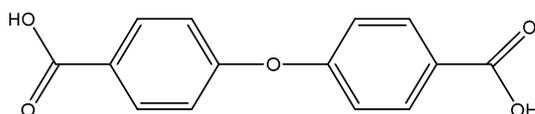
3) Изофталева кислота (1,3-бензолдикарбоновая кислота, м-фталева кислота) - белый кристаллический порошок. Плотность 1,54 г/см³; ММ=166,14 г/моль; Т_{пл}=348°С(возг.); Т_к=412,3°С. Регистрационный номер CAS - 121-91-5.



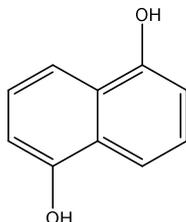
4) 2,2'-Дифенова кислота (дифенил-2-ортодикарбоновая) - белый или белый с желтым оттенком кристаллический порошок. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Плотность 1,2917 г/см³; ММ=242,23 г/моль; Т_{пл}=228-233°С; Т_к=422.8°С. Регистрационный номер CAS - 482-05-3.



5) 4,4'-Оксибис(бензойная кислота) - порошок белого цвета. Плотность 1,4 г/см³; ММ=258,23 г/моль, Т_{пл}=329°С. Регистрационный номер CAS - 2215-89-6.



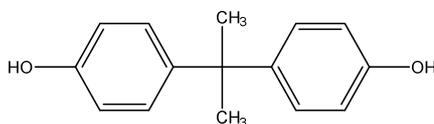
6) 1,5-Дигидроксинафталин - порошок от серого до коричневого цвета. Плотность 1,33 1,4 г/см³; ММ=160,17 г/моль; Т_{пл}=259-261°С. Регистрационный номер CAS - 83-56-7.



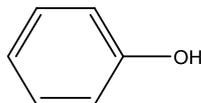
7) Бензол-1,4-диол (гидрохинон, пара-дигидроксибензол, хинол) - белые или бесцветные призматические кристаллы, сладковатые на вкус. Плотность 1,36 г/см³; ММ=110,11 г/моль; Т_{пл}=173,8-174,8°С; Т_к=286°С. Регистрационный номер CAS -123-31-9.



8) 4,4'-Дигидрокси-2,2-дифенилпропан (2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан,ДФП, дифенилолпропан) - химическое вещество, обычно в виде гранул белого цвета (1-2 мм). Плотность 1,20 г/см³; ММ=228,29 г/моль; Т_{пл}=155°С; Т_к=360°С. Регистрационный номер CAS - 80-05-7.



9) Фенол (гидроксибензол) - бесцветные игольчатые кристаллы с характерным запахом гуаши, розовеющие на воздухе. Плотность 1,07 г/см³; ММ=94 г/моль; Т_{пл}=40,9°С; Т_к=181,84°С; Регистрационный номер CAS -108-95-2.

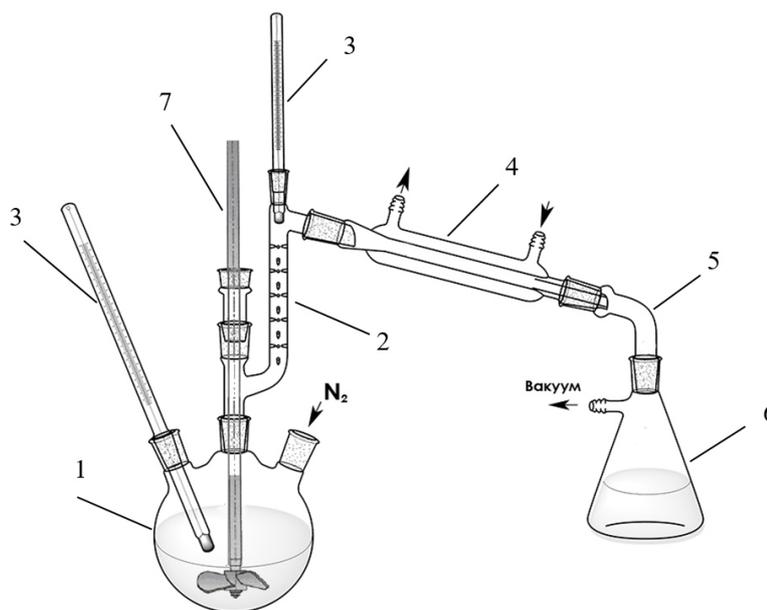


10) Дитолилметан (диметилдифенилметан, 4,4'-дитолилметан, ДТМ) - представляет собой техническую смесь орто - и параизомеров, используется в качестве теплоносителя. Плотность 0,9800 г/см³; ММ=196,3 г/моль; Т_{пл}=-30°С; Т_к=289-299°С; ГОСТ 38.10298-84.

11) Тетрабутоксититан (ТБТ, тетрабутилат титана, тетрабутилтитанат) - титанорганическое соединение, катализатор переэтерификации. Плотность 0,9004 г/см³; ММ=320,5 г/моль; Т_к=278°С; Регистрационный номер CAS - 5593-70-4.

2.2 Описание способа получения

Синтез олигоэфирамидов осуществлялся методом высокотемпературной поликонденсации под вакуумом в инертной среде азота. В качестве инертного высококипящего растворителя использовался дитоллилметан (ДТМ), в качестве катализатора переэтерификации – тетрабутоксититан, величина вакуума составляла 15-20 мм.рт.ст. Установка для получения олигоэфирамидов представлена на рисунке 2.1, блок-схема синтеза представлена на рисунке 2.2.



1 - трехгорлая реакционная колба, 2 - дефлегматор, 3 - термометр, 4 - обратный холодильник, 5 - аллонж, 6 - приемная колба, 7 - мешалка с мотор-редуктором

Рисунок 2.1 - Схема установки для получения олигоэфирамидов

Для олигоэфирамида 1 реакция проводилась в 2 стадии, для олигоэфирамидов 2-10 в 3 стадии. Для проведения реакции использовали трехгорлую колбу на 500мл с дефлегматором для контроля конденсации парового потока. Качественный анализ отгоняемого продукта производили с помощью фиксации температуры отгоняемых паров, а также измерения показателя преломления света на рефрактометре ИФР 454 Б2М. О завершении первой стадии судили по количеству отогнанной воды, а второй и третьей – фенола. Для предотвращения кристаллизации фенола в обратном холодильнике на 2-ой и 3-ей стадиях синтеза использовали прогрев воды холодильника до 45-50°C с помощью циркуляционного термостата LOIP LT-112a. Поддержание необходимого вакуума и продувка азотом использовались на каждой стадии синтеза.

На первой стадии в колбу загружаются исходные реагенты (4-АБК и дикарбоновая кислота) в стехиометрическом соотношении, катализатор (тетрабутоксититан) в количестве 0,3% масс, добавляется фенол с небольшим избытком и ДТМ (200 мл).

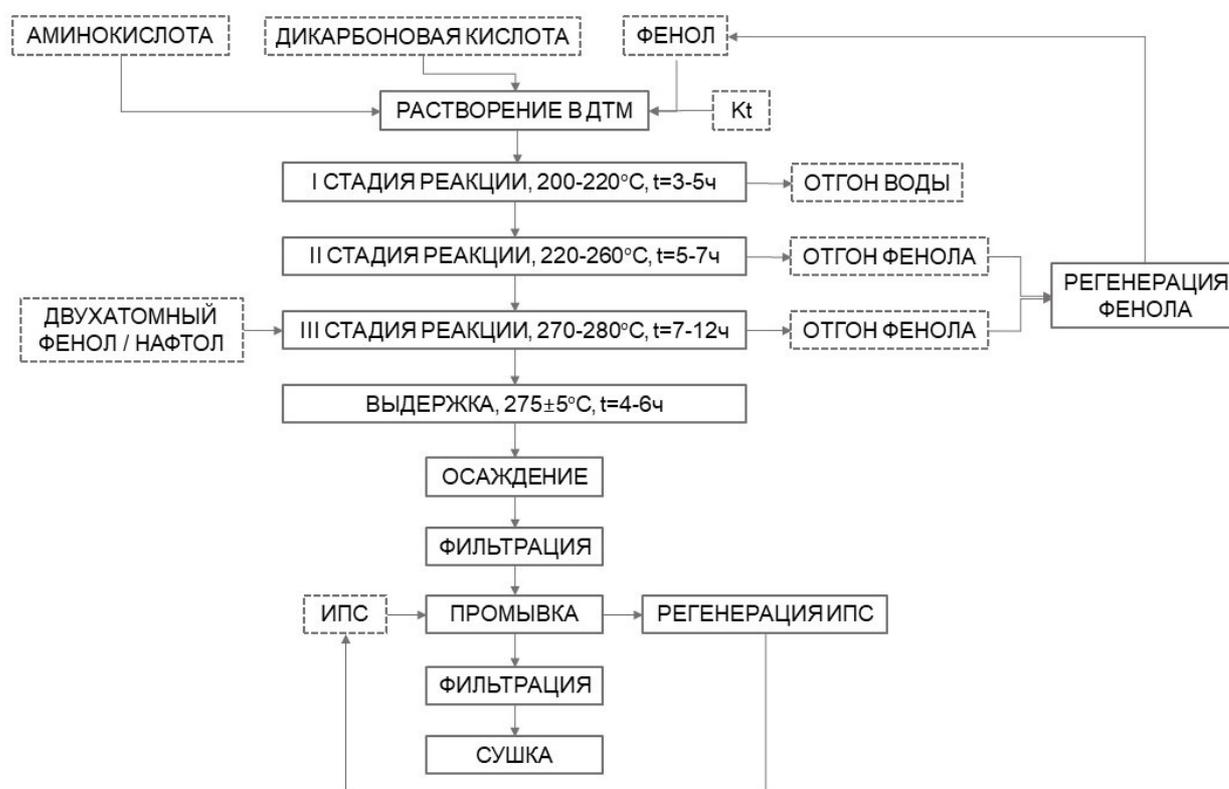


Рисунок 2.2 - Блок-схема получения олигоэфирамидов

На первой стадии реакцию проводили при 200-220°C при непрерывном перемешивании в течение 3-5 часов. О завершении первой стадии судили по количеству отогнанной воды. Далее на второй стадии образуются феноловые эфиры ароматических карбоновых кислот, реакционная масса выдерживается при температуре 220-260°C до полного отгона фенола в течение 5-7 часов. На третьей стадии в реакционную массу добавляется двухатомный фенол (4,4'-дигидроксидифенилпропан для синтеза образцов 4,6,8 или бензол-1,4-диол для образцов 2,3,5,7), или 1,5-дигидроксинафталин (в случае олигоэфирамидов 9,10) смесь нагревается до температуры 270-280°C и выдерживается в течение 7-12 часов при постоянном перемешивании до полного отгона фенола.

Завершение процесса и дозревание продукта проводили при температуре 275±5°C в течение 4-6 часов при непрерывном перемешивании. Полученный продукт осаждали и экстрагировали от ДТМ с помощью изопропилового спирта и н-гексана фильтровали под вакуумом и сушили в вакуумном шкафу при температуре 80°C.

Дикарбоновые кислоты, используемые в синтезе, используются попарно с фенолами и нафтолом. Комбинация выбранных мономеров обусловлена построением необходимой

пространственной архитектуры макромолекулы с точки зрения повышения растворимости и сохранения высокой термостойкости. В таблице 2.1 представлены упрощенные обозначения полученных олигоэфирамидов и мономеры, входящие в их состав.

Таблица 2.1 – Состав и упрощенные названия полученных олигоэфирамидов.

Упрощенное обозначение полученного продукта	Мономеры, входящие в состав, полное название
1	Фениловый эфир 4-аминобензойной кислоты
2	4-аминобензойная кислота, терефталевая кислота, бензол-1,4-диол
3	4-аминобензойная кислота, изофталевая кислота, бензол-1,4-диол
4	4-аминобензойная кислота, терефталевая кислота, 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан
5	4-аминобензойная кислота, 2,2'-дифеновая кислота, бензол-1,4-диол
6	4-аминобензойная кислота, 2,2'-дифеновая кислота, 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан
7	4-аминобензойная кислота, 4,4'-оксибисбензойная кислота, бензол-1,4-диол
8	4-аминобензойная кислота, 4,4'-оксибисбензойная кислота, 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан
9	4-аминобензойная кислота, терефталевая кислота, 1,5-дигидроксинафталин
10	4-аминобензойная кислота, изофталевая кислота, 1,5-дигидроксинафталин

2.2.1 Синтез олигоэфирамида на основе 4-аминобензойной кислоты

Синтез олигоэфирамида 1 включает две стадии.

На первой стадии происходит образование фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты, реакцию проводили при 200-220°C в течение 3 часов до полного отгона воды.

На второй стадии происходит переэтерификация фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты с образованием олигомера и отгоном фенола; температурный режим 220-260°C, время реакции 5 часов. Схемы реакций для получения олигоэфирамида 1 представлена на рисунке 2.3

Полученный олигомер экстрагировали от ДТМ, фильтровали и сушили согласно методике в п. 2.2. Олигомер представлял собой светло-бежевый порошок.

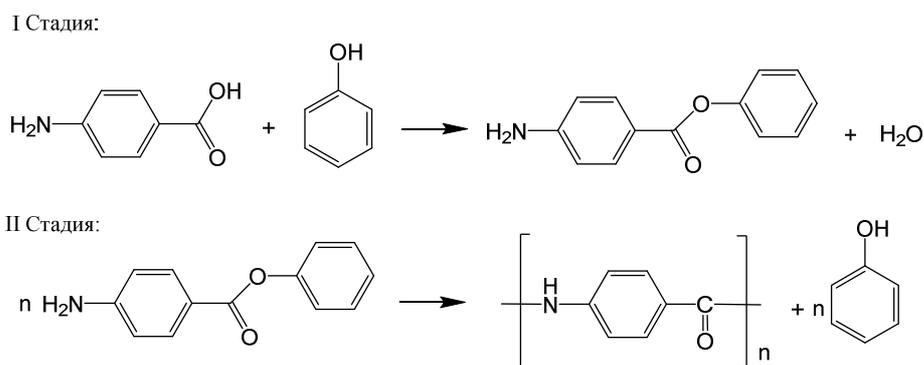


Рисунок 2.3 - Схема реакции получения олигоэфирамида 1

Олигоэфирамид 1. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1655 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1512 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3337 [ν (N-H)]; 800, 764, 741, 694 [Внеплоскостные верные колебания (N-H)]; 1184, 1242, 1265 [ν (C-O-C)]; 806, 845, 911, 1019, 1096, 1119 [δ (Ar C-H)]; 1601, 1439 [ν (Ar C-C)]; 1319, 1404 [δ (R-O-H)]; 2917-3021 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))].
 ^1H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 7.81 [(H)N-C₆H₄]; 10.35 [NH]; 5.72 [NH₂]; 7.42 и 7.14 [-O-C₆H₅]; 6.62 и 7.71 [O=C-C₆H₄-NH₂].

2.2.2 Синтез олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, изофталевой и терефталевой кислот и бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана

Синтез олигоэфирамидов 2, 3 и 4 велся в 3 стадии. Схемы реакций для получения олигоэфирамидов 2, 3, 4 представлены на рисунках 2.4-2.10.

На первой стадии в колбу загружали 4-АБК, изофталевую (в случае олигоэфирамида 3) или терефталевую (в случае олигоэфирамидов 2 и 4) кислоту в стехиометрическом соотношении, фенол, катализатор, дитолилметан. На первой стадии реакцию проводили при 200-220°C в течение 4 часов. На первой стадии образуются феноловые эфиры 4-АБК и соответствующих ароматических карбоновых кислот.

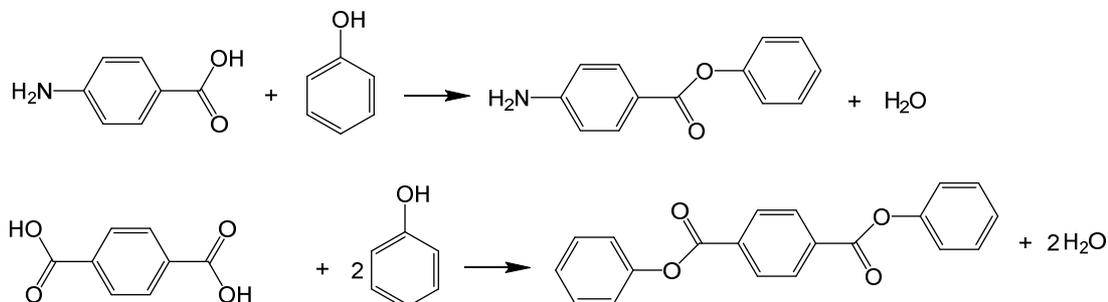


Рисунок 2.4 - Схема реакции 1-ой стадии олигоэфирамидов 2, 4

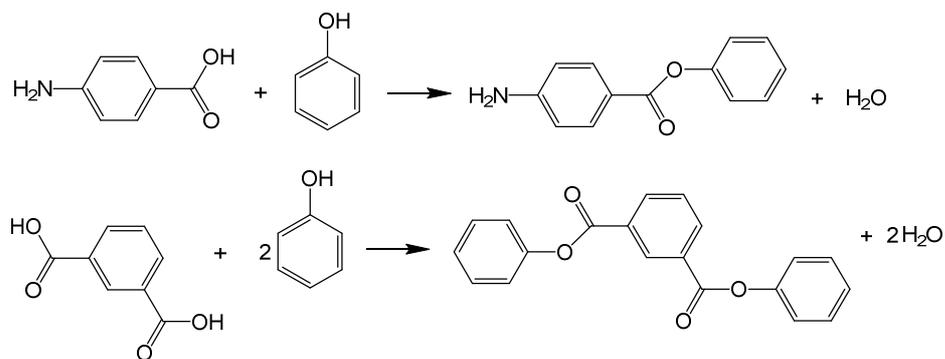


Рисунок 2.5 - Схема реакции 1-ой стадии олигоэфирамида 3

Далее на второй стадии происходит переэтерификация феноловых эфиров с образованием димеров 4-АБК и дикарбоновых кислот, реакционная масса выдерживается при температуре 220-260°C в течение 5 часов.

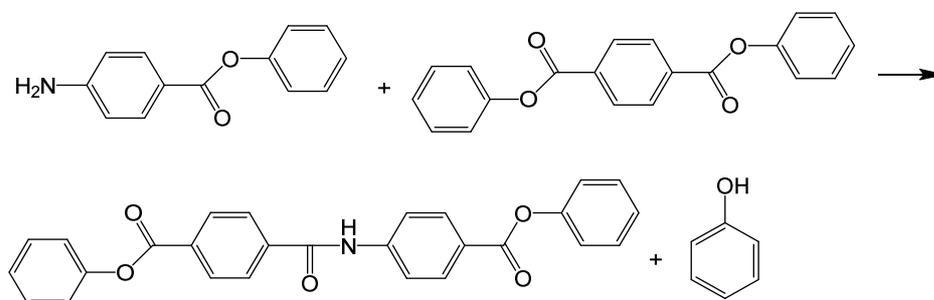


Рисунок 2.6 - Схема реакции 2-ой стадии олигоэфирамидов 2, 4

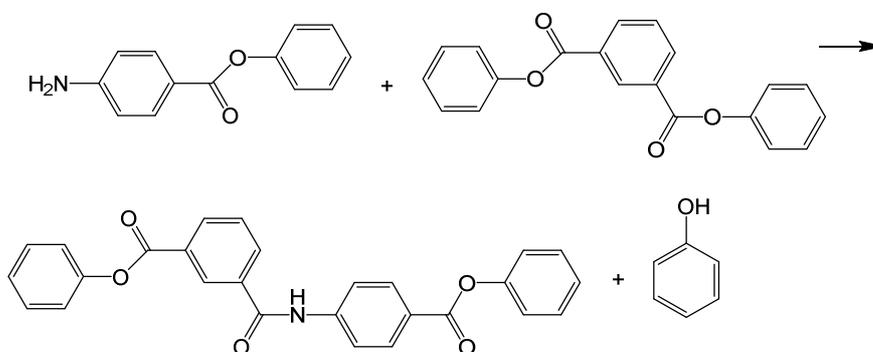


Рисунок 2.7 - Схема реакции 2-ой стадии олигоэфирамида 3

На третьей стадии в реакционную массу добавляется 4,4'-дигидрокси-2,2'-дифенилпропан (в случае олигоэфирамида 4) или бензол-1,4-диол (в случае олигоэфирамидов 2 и 3), смесь нагревается до температуры 270-280°C в течение 9 часов при непрерывном перемешивании.

Полученные продукты отделяли от ДТМ с помощью изопропилового спирта фильтровали и сушили согласно методике в п. 2.2. Олигоэфирамиды 2,3 представляли собой порошок песочного цвета олигоэфирамид 4 - светло бежевого цвета.

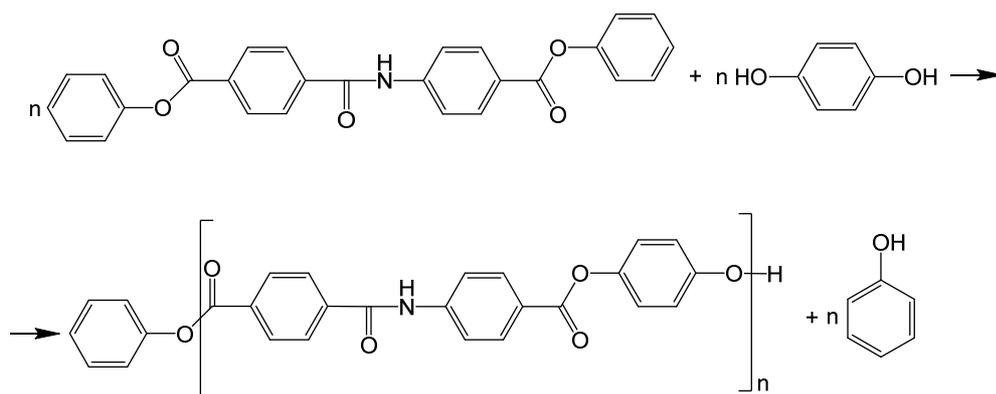


Рисунок 2.8 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфирамида 2

Олигоэфирамид 2. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1686 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1512 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3387 [ν (N-H)]; 691, 725, 764 [Внеплоскостные верные колебания (N-H)]; 1265, 1169 [ν (C-O-C)]; 1732 [ν (C=O)]; 845, 877, 1076, 1015 [δ (Ar C-H)]; 1601, 1443 [ν (Ar C-C)]; 1319, 1408 [δ (R-O-H)]; 2924-3025 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))]. ^1H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 7.92 [(H)N-C₆H₄]; 10.60 [NH]; 8.32 и 7.92 [(O=)C-C₆H₄-C(=O)]; 6.83 [(O-)C-C₆H₄-C(-O)]; 9.25 [-O-H (конц.)]; 7.26 и 7.45 [-O-C₆H₅ (конц.)].

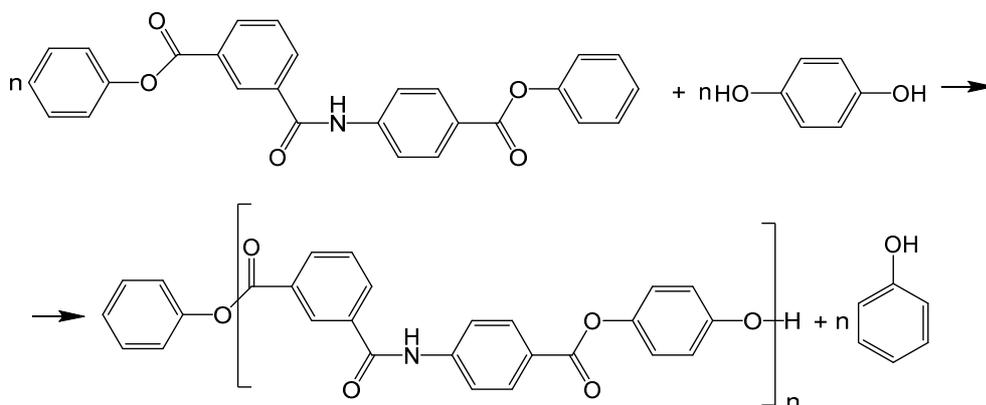


Рисунок 2.9 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфирамида 3

Олигоэфирамид 3. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1657 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1507 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3345 [ν (N-H)]; 762, 723, 693 [Внеплоскостные верные колебания (N-H)]; 1225, 1169 [ν (C-O-C)]; 1736 [ν (C=O)]; 851, 1017, 1069 [δ (Ar C-H)]; 1597, 1445 [ν (Ar C-C)]; 1323, 1406 [δ (R-O-H)]; 2926-3073 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))]. ^1H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 8.01 [(H)N-C₆H₄]; 10.77 [NH]; 8.74, 7.71, 8.01 [(O=)C-C₆H₄-C(=O)]; 6.76 [(O)C-C₆H₄-C(-O)]; 9.36 [-O-H (конц.)]; 7.43, 6.97 [-O-C₆H₅ (конц.)].

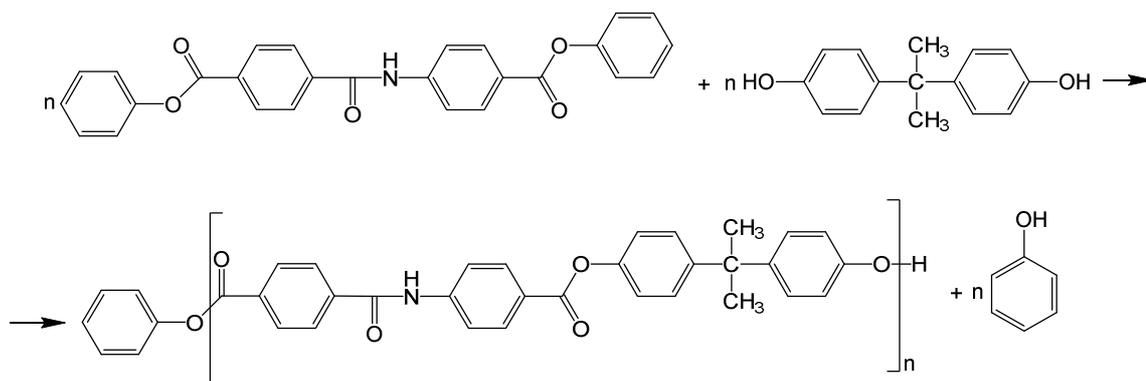


Рисунок 2.10 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфирамида 4

Олигоэфирамид 4. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1653 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1512 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3339 [ν (N-H)]; 766, 737, 718 [Внеплоскостные верные колебания (N-H)]; 1267, 1169 [ν (C-O-C)]; 1740 [ν (C=O)]; 1073, 1015, 806, 849, 876 [δ (Ar C-H)]; 1597, 1439 [ν (Ar C-C)]; 1323, 1408 [δ (R-O-H)]; 2917-3025 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))]; 1204 [δ (C(CH₃)₂)]. ¹H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 7.98, 8.36 [(H)N-C₆H₄]; 10.73 [NH]; 8.36 [(O=)C-C₆H₄-C(=O)]; 9.51[-O-H (конц.)]; 7.24, 7.45 [-O-C₆H₅ (конц.)]; 1.60 [C(CH₃)₂]; 7.24, 7.45 [O-C₆H₄-(C(CH₃)₂)]; 7.04, 6.91 [((CH₃)₂C)-C₆H₄-(O)-H].

2.2.3 Синтез олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана

Синтез олигоэфирамидов 5, 6 велся в 3 стадии. Схемы реакций для получения олигоэфирамидов 5 и 6 представлены на рисунках 2.11-2.14.

На первой стадии в колбу загружали 4-АБК, 2,2'-дифеновую кислоту в стехиометрическом соотношении, фенол, катализатор, дитолилметан. На первой стадии реакцию проводили при 200-220°C в течение 5 часов.

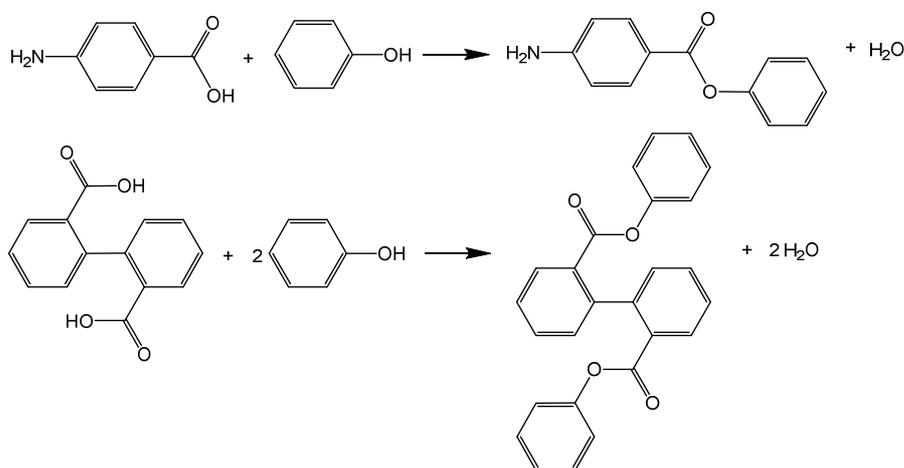


Рисунок 2.11 - Схема реакции 1-ой стадии олигоэфирамидов 5, 6

Далее на второй стадии происходит переэтерификация феноловых эфиров с образованием димеров 4-АБК и 2,2'-дифеновой кислоты, реакционная масса выдерживается при температуре 220-260°C до полного отгона фенола в течение 7 часов.

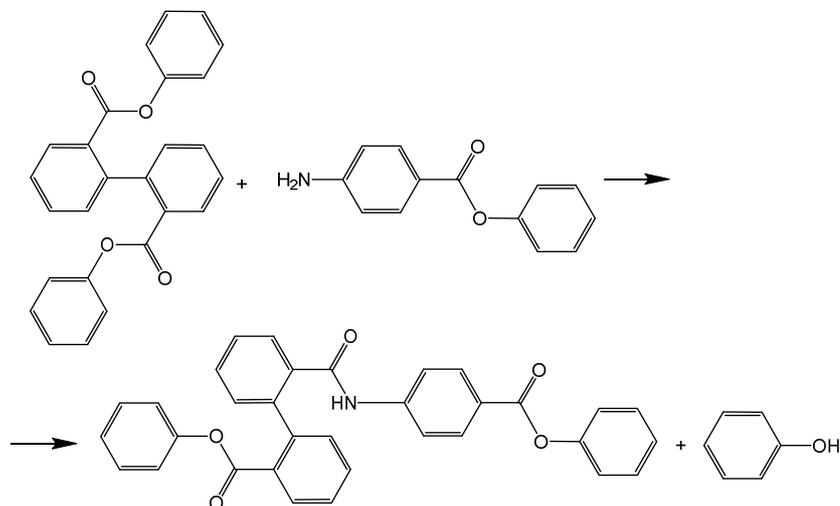


Рисунок 2.12 - Схема реакции 2-ой стадии олигоэфирамидов 5, 6

На третьей стадии в реакционную массу добавляется бензол-1,4-диол (в случае олигоэфирамида 5) или 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (в случае олигоэфирамида 6), смесь нагревается до температуры 270-280°C в течение 12 часов при непрерывном перемешивании.

Полученные продукты отделяли от ДТМ с помощью н-гексана, фильтровали и сушили согласно методике в п. 2.2. Олигоэфирамиды 5,6 представляли собой порошок коричневого цвета.

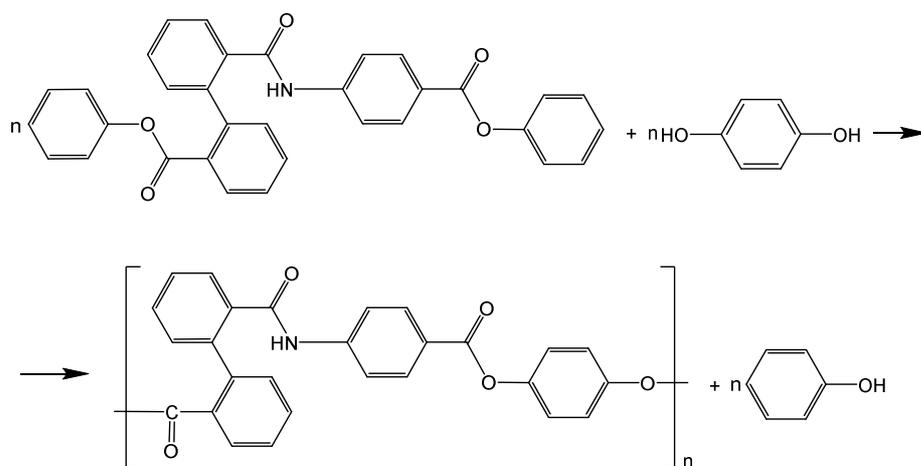


Рисунок 2.13 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфирамида 5

Олигоэфирамид 5. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1651 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1509 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3395 [ν (N-H)]; 756, 698 [Внеплоскостные веерные колебания (N-H)]; 1250, 1188 [ν (C-O-C)]; 1717 [ν (C=O)]; 810, 1042, 1073 [δ (Ar C-H)]; 1597 [ν (Ar C-C)]; 1443 [(Ar)C-C(Ar)]; 1327, 1408 [δ (R-O-H)]; 2917-3052 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))]. ^1H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 8.00 [(H)N-C $_6$ H $_4$]; 10.50 [NH]; 7.83, 8.51[(Ph $_1$)-C $_6$ H $_3$ -C(=O)NH]; 7.83, 8.51[(Ph $_2$)-C $_6$ H $_3$ -C(=O)-O]; 9.30[-O-H (конц.)]; 7.34, 6.86 [-O-C $_6$ H $_5$ (конц.)]; 6.86 [(O)-C $_6$ H $_4$ -C(-O-H)].

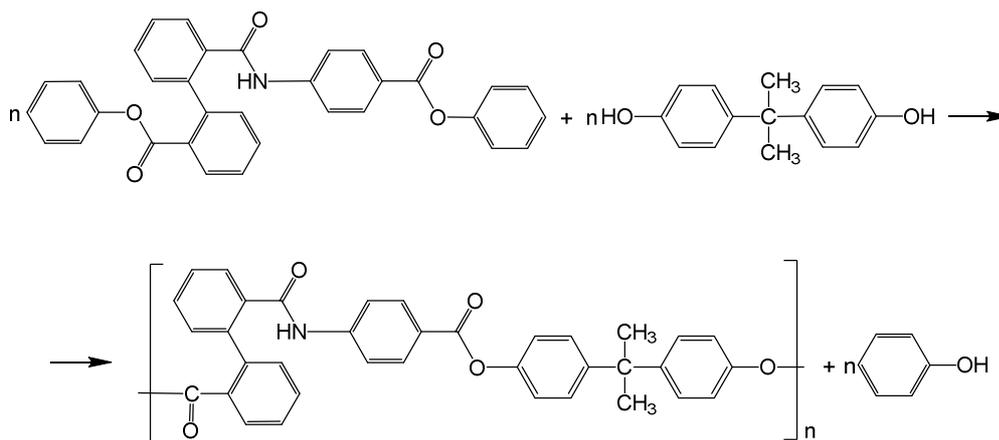


Рисунок 2.14 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфирамида 6

Олигоэфирамид 6. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1659 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1512 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3310 [ν (N-H)]; 756, 691 [Внеплоскостные веерные колебания (N-H)]; 1267, 1169 [ν (C-O-C)]; 1728 [ν (C=O)]; 833, 884, 1015, 1042, 1069 [δ (Ar C-H)]; 1597 [ν (Ar C-C)]; 1443 [(Ar)C-C(Ar)]; 1323, 1408 [δ (R-O-H)]; 2971-3056 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))]; 1204 [δ (C(CH $_3$) $_2$)]. ^1H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 8.19 [(H)N-C $_6$ H $_4$]; 10.50 [NH]; 7.82, 8.62, [(Ph $_1$)-C $_6$ H $_3$ -C(=O)NH]; 7.82, 8.62 [(Ph $_2$)-C $_6$ H $_3$ -C(=O)-O]; 9.22[-O-H (конц.)]; 7.10, 7.46 [-O-C $_6$ H $_5$ (конц.)]; 1.50 [C(CH $_3$) $_2$]; 7.10, 7.46 [O-C $_6$ H $_4$ -(C(CH $_3$) $_2$)]; 7.10, 6.68 [((CH $_3$) $_2$ C)-C $_6$ H $_4$ -(O)-H].

2.2.4 Синтез олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана

Синтез олигоэфирамидов 7, 8 велся в 3 стадии. Схемы реакций для получения олигоэфирамидов 7, и 8 представлены на рисунках 2.15-2.18.

На первой стадии в колбу загружали 4-АБК, 4,4'-оксибисбензойную кислоту в стехиометрическом соотношении, фенол, катализатор, дитолилметан. На первой стадии реакцию проводили при 200-220°C в течение 4 часов.

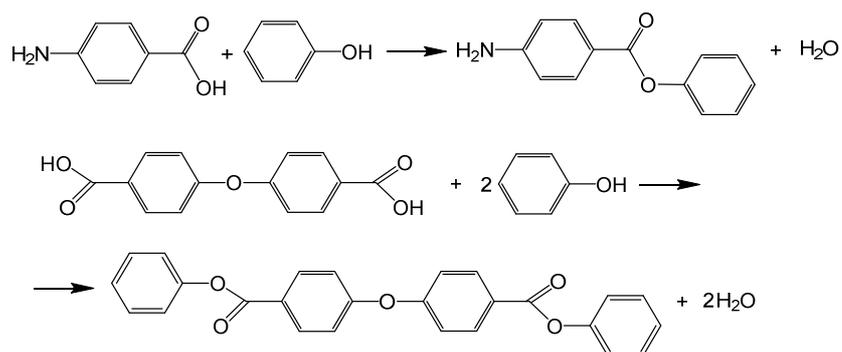


Рисунок 2.15 - Схема реакции 1-ой стадии олигоэфирамидов 7, 8

Далее на второй стадии происходит переэтерификация феноловых эфиров с образованием димеров 4-АБК и 4,4'-оксибисбензойной кислоты, реакционная масса выдерживается при температуре 220-260°C в течение 6 часов.

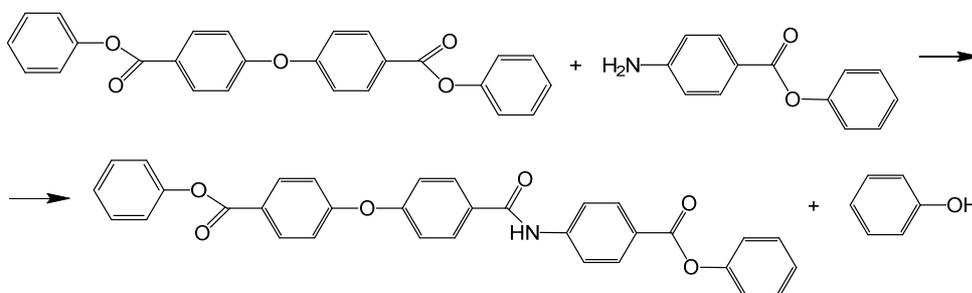


Рисунок 2.16 - Схема реакции 2-ой стадии олигоэфирамидов 7, 8

На третьей стадии в реакционную массу добавляется бензол-1,4-диол (в случае олигоэфирамида 7) или 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (в случае олигоэфирамида 8), смесь нагревается до температуры 270-280°C в течение 10 часов при непрерывном перемешивании.

Полученные продукты отделяли от ДТМ с помощью изопропилового спирта фильтровали и сушили согласно методике в п. 2.2. Олигоэфирамид 7 представляли собой порошок светло-коричневого цвета олигоэфирамид 8 - светло бежевого цвета.

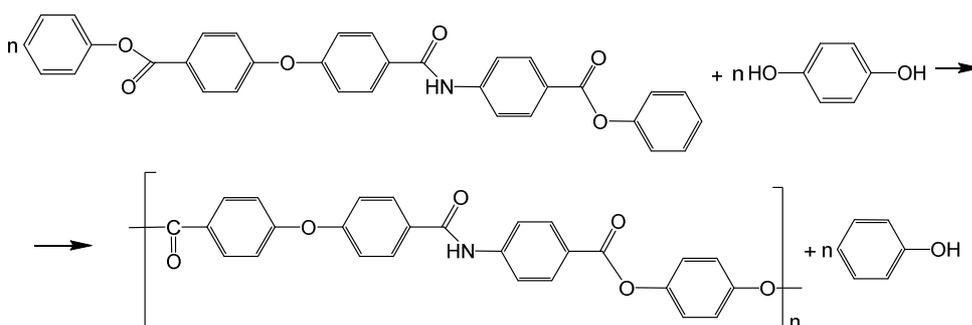


Рисунок 2.17 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфирамида 7

Олигоэфирамид 7. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1655 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1505 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3345 [ν (N-H)]; 764, 691 [Внеплоскостные веерные колебания (N-H)]; 1246, 1165 [ν (C-O-C)]; 1686 [ν (C=O)]; 849, 903, 1011 [δ (Ar C-H)]; 1597 [ν (Ar C-C)]; 1076, 1100 [(Ar)C-O-C(Ar)]; 1319, 1408 [δ (R-O-H)]; 2755-3148 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))]. ^1H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 7.97 [(H)N-C $\underline{\text{H}}_4$]; 10.44 [NH]; 7.97, 7.31 [(Ph $_2$)O-C $\underline{\text{H}}_4$ -C(=O)N(H)]; 7.97, 7.31[(O=)C-C $\underline{\text{H}}_4$ -(O)-(Ph $_2$)-]; 9.39 [-O-H (конц.)]; 7.67, 7.31 [-O-C $\underline{\text{H}}_5$ (конц.)]; 7.11, 7.31 [(O-)C-C $\underline{\text{H}}_4$ -C(-OH)].

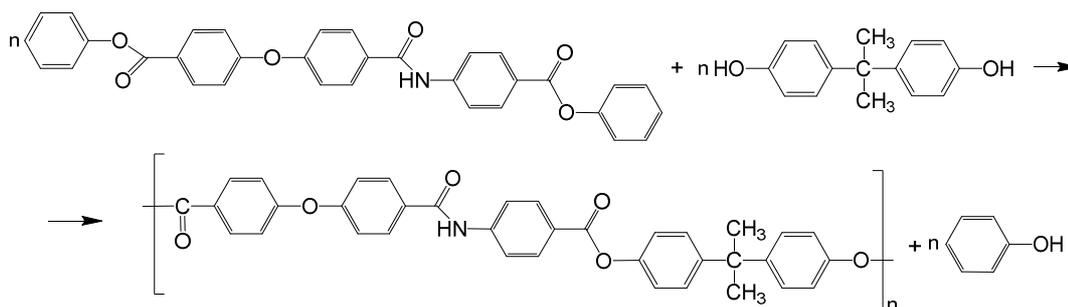


Рисунок 2.18 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфирамида 8

Олигоэфирамид 8. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1651 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1501 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3345 [ν (N-H)]; 764, 691 [Внеплоскостные веерные колебания (N-H)]; 1250, 1169 [ν (C-O-C)]; 1682 [ν (C=O)]; 849, 907, 1015 [δ (Ar C-H)]; 1597 [ν (Ar C-C)]; 1076, 1100 [(Ar)C-O-C(Ar)]; 1323, 1408 [δ (R-O-H)]; 3067 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))]; 1204 [δ (C(CH $_3$) $_2$)]. ^1H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 8.01 [(H)N-C $\underline{\text{H}}_4$]; 10.51 [NH]; 7.18, 8.01[(Ph $_2$)O-C $\underline{\text{H}}_4$ -C(=O)N(H)]; 7.18, 8.01 [(O=)C-C $\underline{\text{H}}_4$ -(O)-(Ph $_2$)-]; 9.21 [-O-H (конц.)]; 7.67, 7.18 [-O-C $\underline{\text{H}}_5$ (конц.)]; 1.67 [C(CH $_3$) $_2$]; 7.18 [O-C $\underline{\text{H}}_4$ -(C(CH $_3$) $_2$)]; 6.44, 7.18 [((CH $_3$) $_2$ C)-C $\underline{\text{H}}_4$ -(O)-H].

2.2.5 Синтез олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты, 1,5-дигидроксинафталина, терефталевой и изофталевой кислот

Синтез олигоэфирамидов 9, 10 велся в 3 стадии. Схемы реакций для получения олигоэфирамидов 9 и 10 представлены на рисунках 2.19-2.24.

На первой стадии в колбу загружали 4-АБК, изофталевую (в случае олигоэфирамида 10) или терефталевую (в случае олигоэфирамида 9) кислоту в стехиометрическом соотношении, фенол, катализатор, дитолилметан. На первой стадии реакцию проводили при 200-220 $^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов. На первой стадии образуются феноловые эфиры в-АБК и соответствующих ароматических карбоновых кислот.

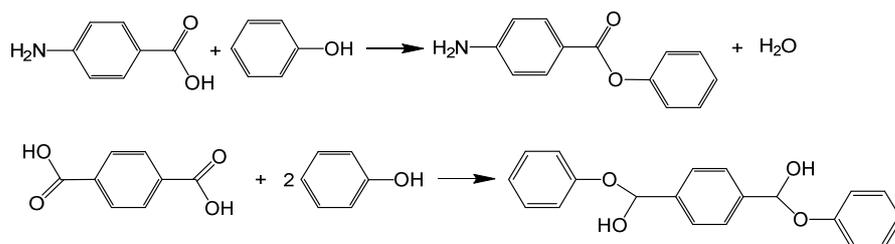


Рисунок 2.19 - Схема реакции 1-ой стадии олигоэфирамида 9

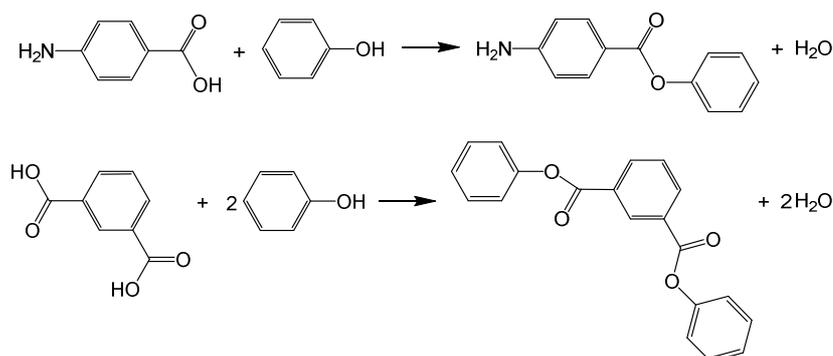


Рисунок 2.20 - Схема реакции 1-ой стадии олигоэфирамида 10

Далее на второй стадии происходит переэтерификация феноловых эфиров с образованием димеров 4-АБК и дикарбоновых кислот, реакционная масса выдерживается при температуре 220-260°C в течение 6 часов.

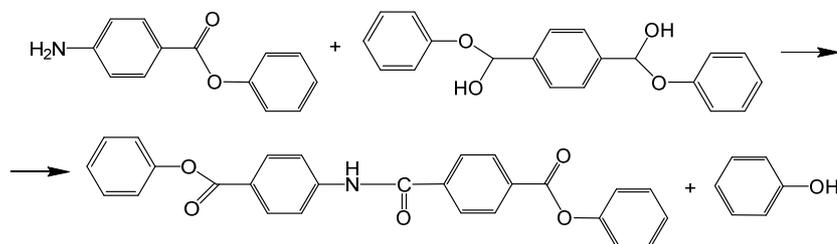


Рисунок 2.21 - Схема реакции 2-ой стадии олигоэфирамида 9

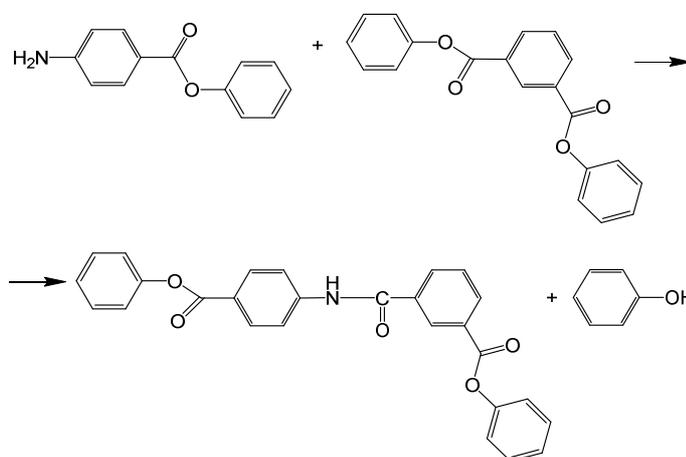


Рисунок 2.22 - Схема реакции 2-ой стадии олигоэфирамида 10

На третьей стадии в реакционную массу добавляется 1,5-дигидроксинафталин, смесь нагревается до температуры 270-280°C в течение 12 часов при непрерывном перемешивании. Полученные продукты отделяли от ДТМ с помощью изопропилового спирта фильтровали и сушили согласно методике в п. 2.2. Олигоэфирамиды 9, 10 представляли собой порошок зелено-коричневого цвета.

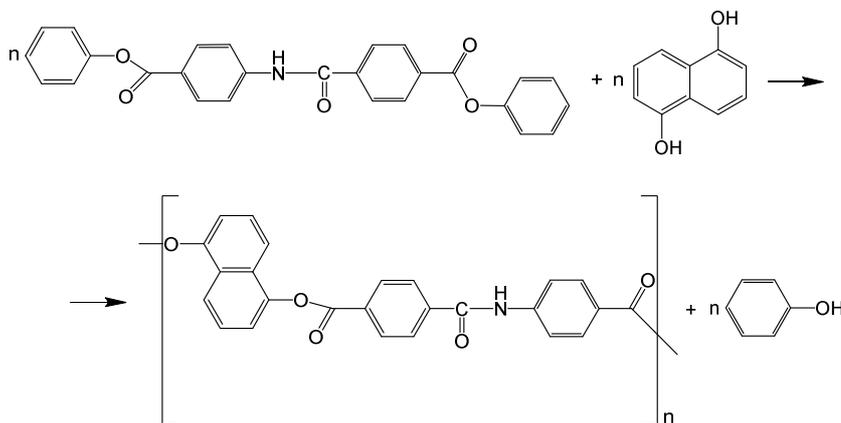


Рисунок 2.23 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфирамида 9

Олигоэфирамид 9. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1653 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1508 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3342 [ν (N-H)]; 783, 778, 734, 693 [Внеплоскостные веерные колебания (N-H)]; 1684 [ν (C-O-C)]; 1740 [ν (C=O)]; 1115, 1018, 950, 849 [δ (Ar C-H)]; 1601 [ν (Ar C-C)]; 1436 [Naphthalene C-C]; 2825-3103 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))]; 1204 [δ (C(CH₃)₂)]; d.2330-2360 [ν ((C-NH₂)⁺-C)]. ¹H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 7.91 [(H)N-C₆H₄]; 10.67 [NH]; 7.91, 8.07 [(O=)C-C₆H₄-C(=O)N(H)]; 6.23, 7.43, 7.91 [(O-)C-C₁₀H₆-C(-OH)]; 8.52 [-O-H (конц.)]; 7.26, 7.43 [-O-C₆H₅ (конц.)].

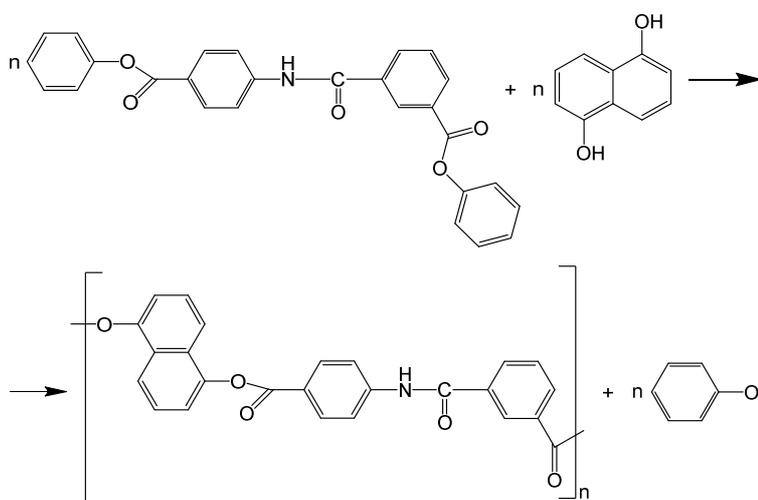


Рисунок 2.24 - Схема реакции 3-ей стадии олигоэфирамида 10

Олигоэфирамид 10. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1653 [ν (C=O), полоса Амид I]; 1522 [δ (N-H) (полоса Амид II)]; 3330 [ν (N-H)]; 769, 730, 691 [Внеплоскостные веерные колебания (N-H)]; 1260, 1178 [ν (C-O-C)]; 1683 [ν (C=O)]; 854, 1018, 1125 [δ (Ar C-H)]; 1598 [ν (Ar C-C)]; 1437 [Naphthalene C-C]; 1321, 1408 [δ (R-O-H)]; 2820-3100 [Внутри- и межмолекулярные (R-O(-H))]; d.2330-2360 [ν ((C-NH₂)⁺-C)]. ¹H ЯМР- спектр, δ , ppm.: 7.96, 7.69, 8.75 [(H)N-C₆H₄]; 10.67 [NH]; 7.96 [(O=)C-C₆H₄-C(=O)N(H)]; 6.23, 7.43, 7.96 [(O-)C-C₁₀H₆-C(-OH)]; 8.75 [-O-H (конц.)]; 7.19, 7.43 [-O-C₆H₅ (конц.)].

2.3 Методы исследования

2.3.1 Инфракрасная спектроскопия

Исследование образцов проводилось на ИК-спектрометре «Инфралюм ФТ-08. ИК - спектры снимали методом неполного внутреннего отражения.

2.3.2 Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ¹H были записаны на спектрометре Bruker Advance III HD 700 (700,13 МГц) в диметилсульфооксиде.

Наличие сигнала концевой группы позволила оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамидов. Для этого была использована формула расчета степени полимеризации 2.1 [66]:

$$DP = \frac{S_2 n_1}{S_1 n_2}, \quad (2.1)$$

где DP – степень полимеризации,

S₁, S₂ – площади пика, соответствующие мономерного фрагмента и концевой группе соответственно,

n₁ и n₂ – число протонов мономерного звена и концевой группы соответственно.

Молекулярную массу образца M_n можно найти по формуле 2.2:

$$M_n = M \cdot DP, \quad (2.2)$$

где M – молекулярная масса звена.

2.3.3 Рентгеноструктурный анализ

Для оценки структуры олигоэфиров был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000. Дифрактограмма характеризуется положением и интенсивностью дифракционных

максимумов. Положение пика измеряют углом отражения θ или 2θ , а интенсивность – высотой пика или площадью под ним.

2.3.3.1 Определение размера структурных элементов

Каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний d и соответствующих интенсивностей линий I , присущим только данной кристаллической фазе. Соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз пропорционально содержанию фаз в нем.

Размер кристаллита (L) можно рассчитать по формуле Селякова-Шерера 2.3 [176]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} , \quad (2.3)$$

L – размер кристаллита, Å;

λ – длина волны, Å;

β – расширение линии, радиан;

θ – брэгговский угол, градус;

k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита.

Величина β определяется на уровне половины высоты максимума линии после вычета фона и аморфного гало, если оно находится под пиками кристалличности. Коэффициент $k = 0,9$, если известна форма кристаллита, и $k = 1$, если кристалл имеет сферическую форму.

2.3.3.2 Определение степени кристалличности полимеров

Степень кристалличности ($СК$), т.е. соотношение кристаллической и аморфной фаз в полимере (относительная степень кристалличности), вычисляют по формуле 2.4.

$$СК = \frac{S_{кр}}{S_{ам}} \cdot 100\% , \quad (2.4)$$

где $СК$ – степень кристалличности полимера, %;

$S_{кр}$ – площадь кристаллической части (над гало), мм²;

$S_{ам}$ – площадь аморфной части (под гало), мм².

Общую степень кристалличности полимера, вычисляют по формуле 2.5:

$$СК_{общ} = \frac{S_{кр}}{S_{кр} + S_{ам}} \cdot 100\% , \quad (2.5)$$

где $СК_{общ}$ –общая степень кристалличности полимера, мм².

2.3.4 Кинетические методы исследования

Кинетику поликонденсации 4-АБК рассчитывали по массе образовавшегося побочного продукта [175]. В ходе полимеризации концентрация карбоксильных или фенокси групп убывала в соответствии с уравнением скорости реакции второго порядка 2.6:

$$DP = \frac{1}{1 - q} = 1 - ktC_0, \quad (2.6)$$

где DP – среднечисловая степень полимеризации;
q – конверсия мономера, найденная по формуле 2.7;
k – константа скорости реакции л/(моль·с);
t – время реакции, с;
C₀ – начальная концентрация мономера, моль/л.

$$q = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0}, \quad (2.7)$$

где C_τ – текущая концентрация мономера, моль/л.

Масса побочного продукта и текущая концентрация концевых групп мономера были связаны соотношением 2.8:

$$C_\tau = \frac{n_{исх} - n_{п}}{V_0 - V_\phi} = \frac{C_0V_0 - n_{п}}{V_0 - V_\phi}, \quad (2.8)$$

где n_{исх} – начальное количество вещества 4-АБК или фенолового эфира 4-АБК, моль;
n_п – количество побочного продукта, полученного в ходе реакции поликонденсации, моль;

V₀ – начальный объем реакционной массы, л;

V_п – объем выделившегося побочного продукта, л.

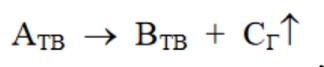
2.3.5 Исследование термических свойств методом термогравиметрического анализа

Для изучения термического разложения полимеров был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) на приборе Mettler Toledo TGA 2 (SF) в диапазоне температур от 25 до 600°C в токе азота при скорости нагревания 10°C/мин.

Для определения величины эффективной энергии активации процесса разложения органических полимеров можно использовать данные ТГА.

Следующие допущения были применены для обработки данных ТГА:

1) химическую реакцию разложения схематически изображают



где А – исходное твердое вещество, В – твердый остаток и С – газ.

2) Для расчета кинетических параметров по ТГ–кривой использовано уравнение термического разложения твердых веществ 2.9:

$$-\frac{dW}{dt} = kW^n, \quad (2.9)$$

где W – масса образца, вступившая в реакцию; k – константа скорости реакции; n – порядок реакции; t – время;

3) зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса.

Тогда из 2.7 получают дифференциальное уравнение 2.10:

$$-\frac{dW}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n, \quad (2.10)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – температура

Температуру начала деструкции (T_n), температура 10%-ой потери массы (T_{10}), температура максимальной скорости потери массы (T_{dm}), определяли проецированием вершины соответствующего пика ДТГ, и энергия активации термической деструкции (E_a). [177] Первые два показателя находились по ТГА-кривым. Для определения T_{dm} были предварительно построены кривые дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ), температура точки минимума на которых принималась за T_{dm} .

Было предположено, что процесс термодеструкции обусловлен одной реакцией первого порядка, и расчеты проводили по методу Горовица–Метгера [178]. Согласно данному методу энергию активации термодеструкции определяли по формуле 2.11:

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{E_a \theta}{RT_{dm}^2}, \quad (2.11)$$

где α – потеря массы, мг;

E_a – энергия активации термодеструкции, кДж/моль;

T_{dm} – температура максимальной скорости потери массы, °С;

$\theta = T - T_{dm}$,

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль К).

Предположение о высокой термической стабильности получаемых материалов основано на особенностях химического строения – высоком содержании ароматических фрагментов и кратных связей, в том числе с гетероатомами. Энергия химических связей в олигоэфирамидах составляет: С-С 348 кДж/моль, С=С 620 кДж/моль, С-О 344 кДж/моль, С=О 708 кДж/моль, С-N 305 кДж/моль. Очевидно, что термическая деструкция будет протекать по наименее прочным связям, а именно по С-N, С-С и С-О связям.

2.3.6 Исследование фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Фазовые переходы олигомеров исследовали на термогравиметрическом анализаторе TGA/DSC MettlerToledo со скоростью 10°C/мин в среде азота.

Термограммы ДСК в растворителе снято на приборе Netzsch 214 Polyma со скоростью 5 и 10°C/мин в среде азота и на приборе Star MettlerToledo 9.2, 9.3 со скоростью 10°C/мин в среде азота.

2.3.7 Поляризационная оптическая микроскопия

Для исследования межфазных переходов в работе применялся поляризационный микроскоп ПОЛАМ Р-312 с нагревательным столиком НС-300 в диапазоне от 25-270°C и цифровой камерой установленной на окуляр поляризационного микроскопа для фиксации изображения.

2.3.8 Исследование растворимости

2.3.8.1 Расчет показателя растворимости методом инкрементов

Для предсказания растворимости олигомера в органических растворителях, а также для предварительной оценки совместимости олигомера и растворителя используется параметр растворимости δ Гильдебранда (формула 2.12) [179, 180]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_0}{V}}, \quad (2.12)$$

где $\Delta E_0 = \Delta H_0 - RT$; ΔH_0 - скрытая теплота испарения жидкости; R – универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; V мольный объем жидкости.

Учет характера упаковки молекул в жидкостях и полимерах приводит к следующему уравнению для расчета плотности энергии когезии (формула 2.13).

$$\delta^2 = \frac{\Delta E^*}{N_A \cdot \sum_i \Delta V_i} = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \cdot \sum_i \Delta V_i} \quad (2.13)$$

$\Delta E^* = k \cdot \Delta E_0$ - энергия когезии жидкости или повторяющегося звена полимера, уменьшенная во столько раз, во сколько Ван-дер-Ваальсовый объем молекулы (или звена) меньше мольного объема; k - коэффициент молекулярной упаковки жидкости или полимера. Величина ΔE^* является аддитивной и представляется в виде $\Delta E^* = \sum_i \Delta E_i^*$, где ΔE_i^* вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в ΔE^* .

Химическое строение оказывает существенное влияние на величину δ . Наличие в полимере сильных полярных групп типа сложноэфирной, приводит к возрастанию энергии когезии, а следовательно, и величины δ . Особенно сильно увеличивают параметр растворимости водородные связи, возникающие при наличии —ОН и амидной групп, а также ароматические ядра [180].

Измеряется параметр растворимости полимера $\delta_{\text{п}}$ и растворителя $\delta_{\text{р}}$. Считается, что если соблюдается условие $\delta_{\text{п}} \approx \delta_{\text{р}}$, то можно ожидать растворения полимера в данном растворителе. Наиболее достоверным интервалом при оценке растворимости считается $|\delta_{\text{п}} - \delta_{\text{р}}| \leq 2$ [180, 181]. С помощью такой оценки удастся значительно сузить круг подлежащих проверке растворителей, в которых олигоэфирамид может растворяться.

2.3.8.2 Исследование экспериментальной растворимости

Для определения растворимости олигоэфирамидов были использованы: концентрированная серная кислота (99%), N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран. Порошок олигоэфирамида помещали в растворитель, смесь диспергировали с помощью ультразвукового генератора И10 2.0 при частоте 16-25 кГц в керамической чаше. Далее нагревали смесь между 2х покровных стекол с помощью нагревательного столика НС-300 со скоростью 10°C/мин и фиксировали температуру растворения с помощью цифровой камеры, установленной на окуляр поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-312. То же повторяли при охлаждении раствора. Цикл нагрев-охлаждение повторяли 2-3 раза с каждым растворителем.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Олигоэфирамид на основе 4-аминобензойной кислоты

Олигоэфирамид 1 является гомоолигомером 4-аминобензойной кислоты. Ожидается наибольшая термостабильность данного олигомера по сравнению с образцами 2-10, ввиду наибольшей жесткости цепи макромолекулы. Образец 1 наиболее близок по строению к наиболее термостойким промышленным полиамамидам (поли-*p*-бензамид, Kevlar, Армос, Терлон, СВМ).

На рисунке 3.1 представлена структура олигоэфирамида 1.

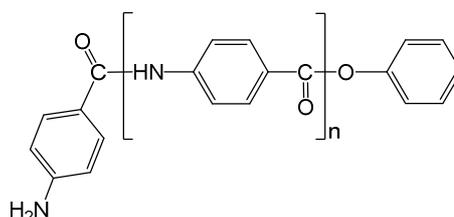


Рисунок 3.1 - Структура олигоэфирамида 1

3.1.1 Структурные свойства методом ИК-спектроскопии

Методом ИК-спектроскопии установлена структура полученного олигоэфирамида. ИК-спектр образца 1 представлен на рисунке 3.2, полосы поглощения указаны в таблице 3.1.

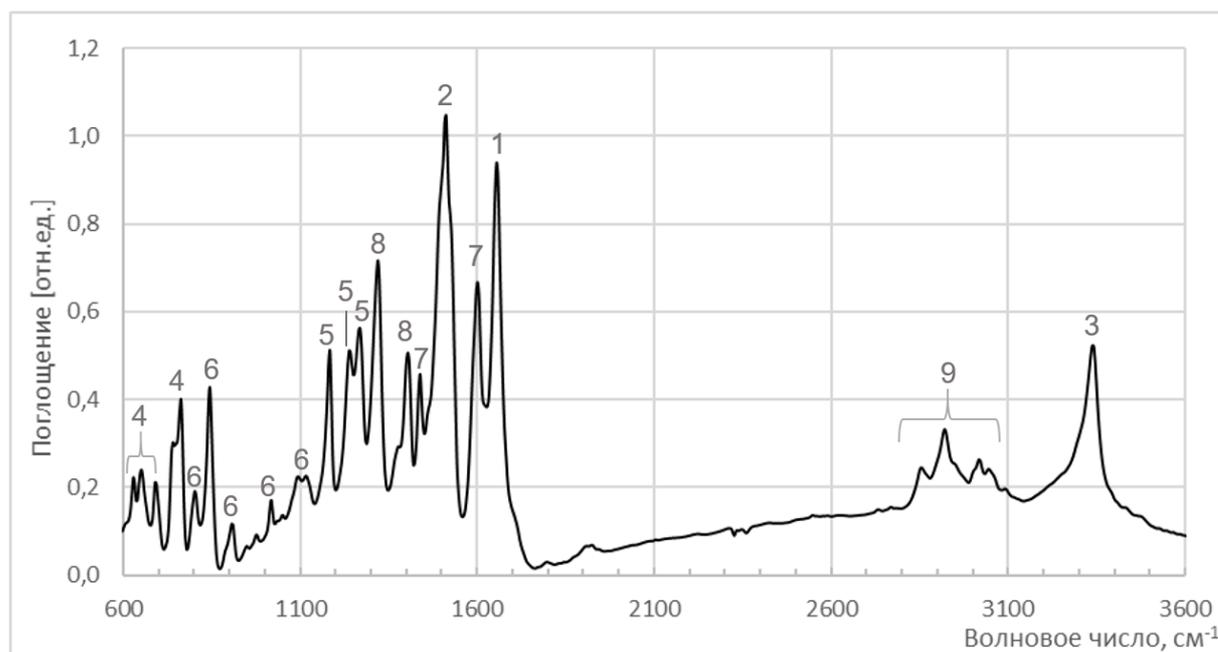


Рисунок 3.2 - ИК-спектр образца 1

Таблица 3.1 - Полосы поглощения образца 1.

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1655
2	δ N-H (полоса Амид II)	1512
3	ν N-H	3337
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	800, 764, 741, 694
5	ν C-O-C	1184, 1242, 1265
6	δ Ar C-H	806, 845, 911, 1019, 1096, 1119
7	ν Ar C-C	1601, 1439
8	δ R-O-H	1319, 1404
9	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	2917, 2870, 3021

Об образовании олигоэфирамида свидетельствует смещение валентных колебаний C=O из области 1573 см⁻¹ в мономере 4-АБК в область более низких частот 1656 см⁻¹. Полосы 1184, 1242, 1265 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям C-O-C связи в сложных эфирах, что еще раз подтверждает образование сложноэфирной группы.

Валентные колебания C=O в составе амидной группы (полоса Амид I) характеризует полоса 1655 см⁻¹. Деформационным колебаниям N-H (полоса Амид II), отвечает полоса средней интенсивности 1512 см⁻¹. Полосы поглощения 800, 764, 741, 694 см⁻¹ указывают на внеплоскостные веерные колебания N-H группы. Полоса средней интенсивности 3337 см⁻¹ определяет валентные колебания N-H.

Пики средней интенсивности частотой 1601, 1439 см⁻¹ определяют колебания C-C углеродного скелета бензольного кольца. Концевые группы R-O-H проявляются частотой 1319, 1404 см⁻¹. Полосы 806, 845, 1019, 1096, 1119 см⁻¹ соответствующие плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям C-H связи в 1,4-замещенном ароматическом кольце, свидетельствуют о линейной структуре макромолекул олигоэфирамида.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают поликонденсацию 4-АБК и подтверждают строение олигоэфирамида.

3.1.2 Структурные свойства методом ¹H ЯМР-спектроскопии

Для подтверждения строения полученного олигоэфирамида также была проведена ¹H ЯМР-спектроскопия. Однако, в силу плохой растворимости образца в ДМСО, несколько сигналов не разрешились и образовали слияние нескольких мультиплетов.

^1H ЯМР-спектр образца 1 представлен на рисунке 3.3, в таблице 3.2 представлен анализ сигналов протонов образца 1 и отнесение их к мультиплетам.

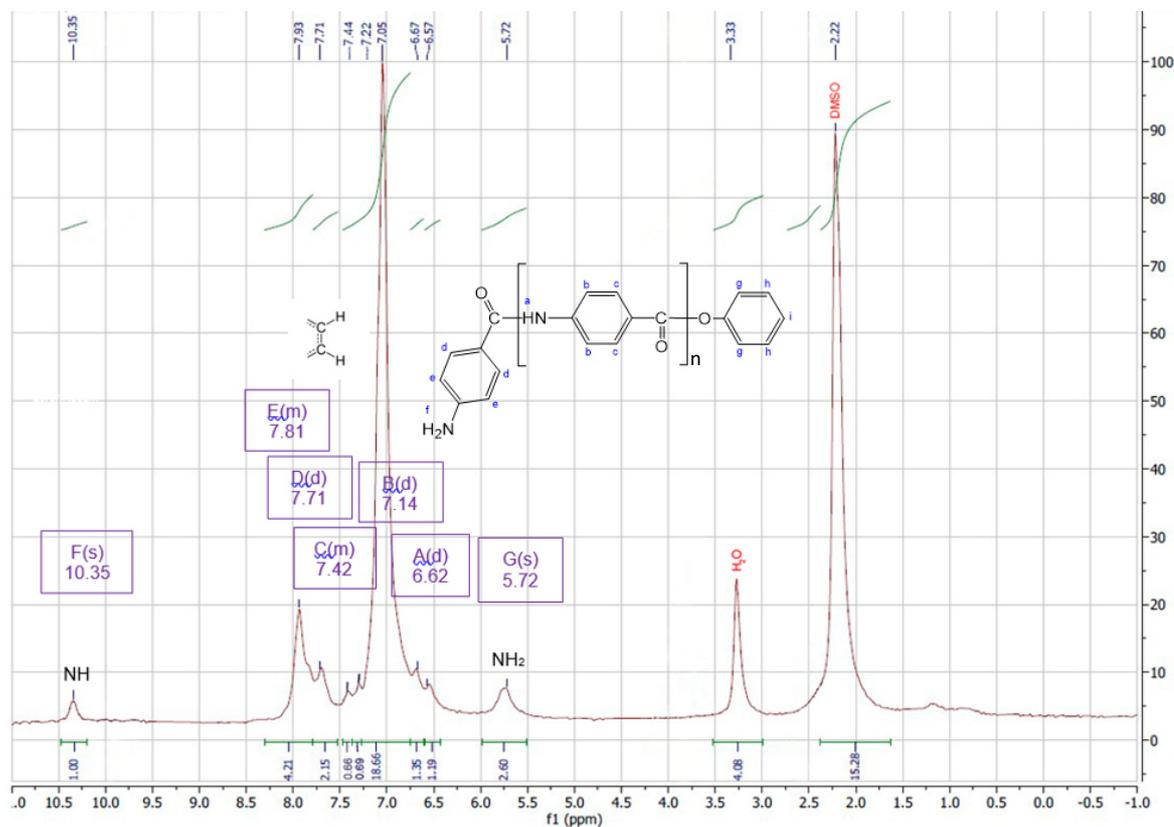


Рисунок 3.3 – ^1H ЯМР-спектр олигоэфирамида 1

Таблица 3.2 – Анализ ^1H ЯМР спектра олигоэфирамида 1

Мультиплет / Значение, ppm	A(d)	B(d)	C(m)	D(d)	E(m)	F(s)	G(s)
	6.62	7.14	7.42	7.71	7.81	10.35	5.72
Сигнал протона	e	g	h, i	d	b, c	a	f

Анализ ЯМР-спектра образца 1, показывает наличие синглета F(s) при значении химического сдвига 10.35 ppm, соответствующего NH-группе (a) в составе амидной. Концевой NH_2 -группе (f) соответствует сигнал 5.72 ppm (G(s)).

Мультиплет E(m) 7.81 ppm содержит 2 слившихся дуплета сигналов протонов b и c бензольного кольца структурного звена образца 1.

Сигналы протонов бензольного кольца, связанного с концевой NH_2 -группой, e и d, образуют дуплеты A(d) - 6.62 ppm и D(d) - 7.71 ppm соответственно.

Сигналы протонов концевого бензольного кольца h, i слились в мультиплете C(m) - 7.42- ppm, а протон g показывает дуплет B(d) - 7.14 ppm.

Таким образом, анализ ЯМР-спектра образца 1 говорит о формировании структуры олигоэфирамида.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2, можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 1 по соотношению сигналов протонов ароматических колец внутри звена к концевой NH₂ группы олигоэфирамида 1:

$$DP = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{2 \cdot 28.91}{2.6} - 5 \right) = 4.3;$$

$$M_n = M \cdot DP = 120 \cdot 4.3 + 93 = 610 \text{ а. е. м.}$$

Ввиду плохой растворимости олигомера в ДМСО, можно предположить, что растворилась самая низкомолекулярная фракция, и оценка молекулярной массы и степени полимеризации лишь приблизительная. В любом случае, можно заключить, что образец 1 имеет олигомерную природу.

3.1.3 Кинетические исследования

Реакция прямой поликонденсации 4-АБК относится к бимолекулярной реакции второго порядка, как показано на рисунке 3.4 [182].

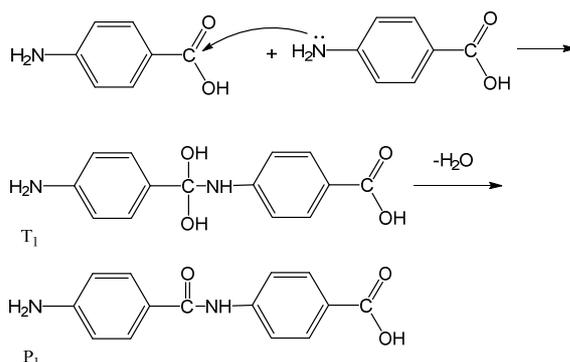


Рисунок 3.4 – Механизм реакции прямой поликонденсации 4-АБК

Первая стадия представляет собой нуклеофильное присоединение аминогруппы одной молекулы 4-АБК к карбоксильной группе второй молекулы, приводящее к образованию промежуточного интермедиата T₁. На второй стадии происходит отщепление молекулы воды с образованием продукта P₁. Для смещения равновесия в сторону образования полимера проводилась отгонка выделяющейся в ходе реакции воды. НАДО ВЗЯТЬ ИЗ СТАТЬИ

Пусть [COOH] обозначает концентрацию карбоксильных групп, [NH₂] – концентрацию аминогрупп, а скорость реакции зависит от концентрации карбоксильных и аминогрупп в смеси. Тогда обобщённое уравнение скорости реакции будет выглядеть следующим образом (3.1):

$$\frac{-\partial[\text{COOH}]}{\partial t} = k_2[T] - \overleftarrow{k}_2[P][\text{H}_2\text{O}] \quad (3.1)$$

Так как происходит отгон воды, $[H_2O] = 0$,

$$\frac{-\partial[COOH]}{\partial t} = \bar{k}_2[T], \quad (3.2)$$

Константы равновесия реакции:

$$K_1 = \frac{[T]}{[COOH][NH_2]}, \quad (3.3)$$

$$K_2 = \frac{[P][H_2O]}{[T]}, \quad (3.4)$$

Комбинируя уравнения 3.2–3.4 получим:

$$\frac{-\partial[COOH]}{\partial t} = K_1 \bar{k}_2 [COOH][NH_2], \quad (3.5)$$

Так как концентрация карбоксильных групп равна концентрации аминогрупп уравнение 3.5 будет иметь вид (3.6):

$$\begin{aligned} [COOH] &= [NH_2] \\ \frac{-d[COOH]}{\partial t} &= K_1 \bar{k}_2 [COOH]^2, \end{aligned} \quad (3.6)$$

Конверсия q определяется по формуле 3.7 [183]

$$q = \frac{[COOH]_0 - [COOH]}{[COOH]_0}, \quad (3.7)$$

где $[COOH]_0$ и $[COOH]$ – исходная и текущая концентрации карбоксильных групп.

Комбинируя уравнения 3.6 и 3.7, получим:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 \bar{k}_2 [COOH]_0 [1 - q]^2, \quad (3.8)$$

Интегрируя уравнение 3.8 от $t=0$ до $t=t$, получим:

$$\frac{1}{[1 - q]} = 1 + K_1 \bar{k}_2 [COOH]_0 t, \quad (3.9)$$

Среднечисленная степень полимеризации (DP) и константа скорости реакции (K_{obs}) определяется как [183]:

$$DP = \frac{1}{[1 - q]} = \frac{[COOH]_0}{[COOH]}, \quad (3.10)$$

$$K_{obs} = K_1 \bar{k}_2, \quad (3.11)$$

Преобразуя уравнения 3.9–3.11 получим уравнение скорости реакции поликонденсации 4–АБК.

$$DP = \frac{1}{[1 - q]} = 1 + K_{obs} [COOH]_0 t, \quad (3.12)$$

где K_{obs} – константа скорости реакции моль/(л·с);

$[COOH]_0$ – начальная концентрация мономера, моль/л;

q – конверсия 4–АБК.

Поликонденсацию 4–АБК проводили при двух температурах 220°C и 230°C с удалением выделяющейся воды, согласно приведенному в разделе 2.2 экспериментальной части описанию. Константа скорости реакции для разных температур была определена по графику зависимости DP от времени поликонденсации (рисунок 3.5). Полученные линейные зависимости показывают, что поликонденсация 4–АБК является реакцией второго порядка при этих температурах.

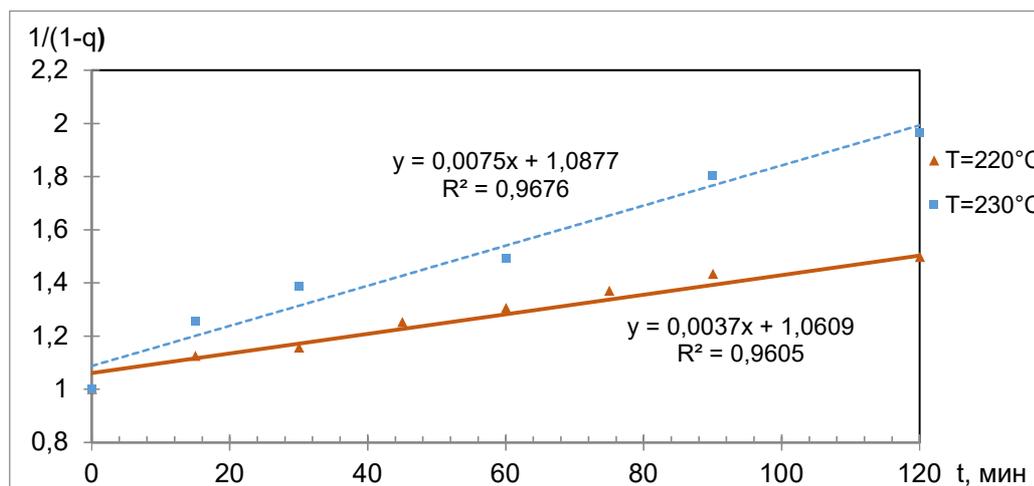


Рисунок 3.5 - Зависимость среднечисловой степени полимеризации от времени реакции поликонденсации 4–АБК

Механизм реакции поликонденсации фенолового эфира 4–АБК, показанный на рисунке 3.6, так же относится к бимолекулярной реакции второго порядка.

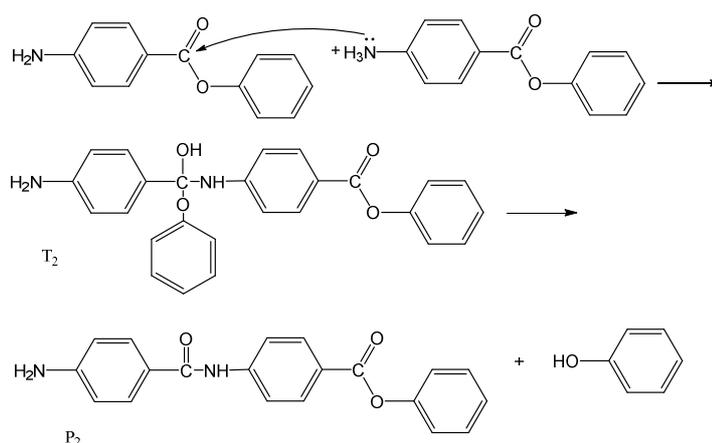


Рисунок 3.6 - Механизм реакции поликонденсации фенолового эфира 4–АБК

Первая стадия представляет собой нуклеофильное присоединение аминогруппы одной молекулы фенолового эфира 4–АБК к карбонильной группе второй молекулы, приводящее к образованию промежуточного интермедиата T_2 . [182]

На второй стадии происходит отщепление молекулы фенола с образованием продукта P₂. Для смещения равновесия в сторону образования полимера проводилась отгонка выделяющегося в ходе реакции фенола.

Пусть [NH₂] обозначает концентрацию аминогрупп, [PhO] –концентрацию фенокси–групп, а скорость реакции зависит от концентрации амино- и фенокси–групп в смеси. Преобразуя уравнения 3.1–3.11, получим уравнение скорости реакции (3.13):

$$DP = \frac{1}{[1 - q]} = 1 + K_{obs}[NH_2]_0 t, \quad (3.13)$$

где K_{obs} –константа скорости реакции, моль/(л·с);

[NH₂]₀ –начальная концентрация мономера, моль/л;

q –конверсия фенолового эфира 4–АБК.

Поликонденсацию фенолового эфира 4–АБК проводили при различных температурах в диапазоне от 225 до 250°C с отгонкой фенола, описанным в экспериментальной части (раздел 2.2). На рисунке 3.4 представлен график зависимости среднечисловой степени полимеризации фенолового эфира 4–АБК от времени реакции. Полученные прямые (рисунок 3.7) показывают, что поликонденсация фенолового эфира 4–АБК является реакцией второго порядка при этих температурах.

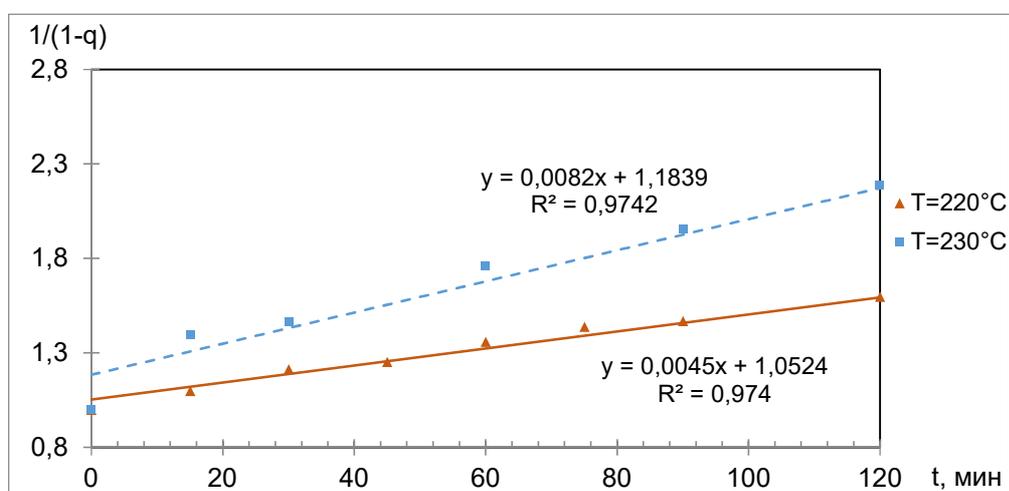


Рисунок 3.7 - Зависимость среднечисловой степени полимеризации фенолового эфира 4–АБК от времени реакции

Константа скорости реакции поликонденсации фенолового эфира 4–АБК для разных температур была определена по графику зависимости DP от времени поликонденсации (рисунок 3.5).

Из уравнения прямой находим значения константы скорости реакции при двух температурах, что в свою очередь позволяет вычислить значение энергии активации, исходя из уравнения Аррениуса в интегральной форме (3.14).

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln A - \frac{E_a}{R}, \quad (3.14)$$

где E_a – энергия активации реакции, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · К);

k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно, моль/(л·с);

T_1 и T_2 – температуры реакции поликонденсации, К.

Энергия активации – минимальное количество энергии, которое требуется сообщить системе, чтобы произошла химическая реакция. При этом суммарная энергия веществ должна превышать среднюю энергию всех молекул на величину энергии активации. При низкой температуре большинство молекул обладают энергией меньшей, чем энергия активации, и неспособны преодолеть энергетический барьер. Таким образом скорость химической реакции напрямую зависит от энергии активации процесса: чем ниже энергия активации, тем больше скорость реакции

Величину энергии активации E_a и логарифм предэкспоненциального множителя A можно определить графически как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (3.15).

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{R}, \quad (3.15)$$

Для определения энергии активации построен график зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры (рисунок 3.8).

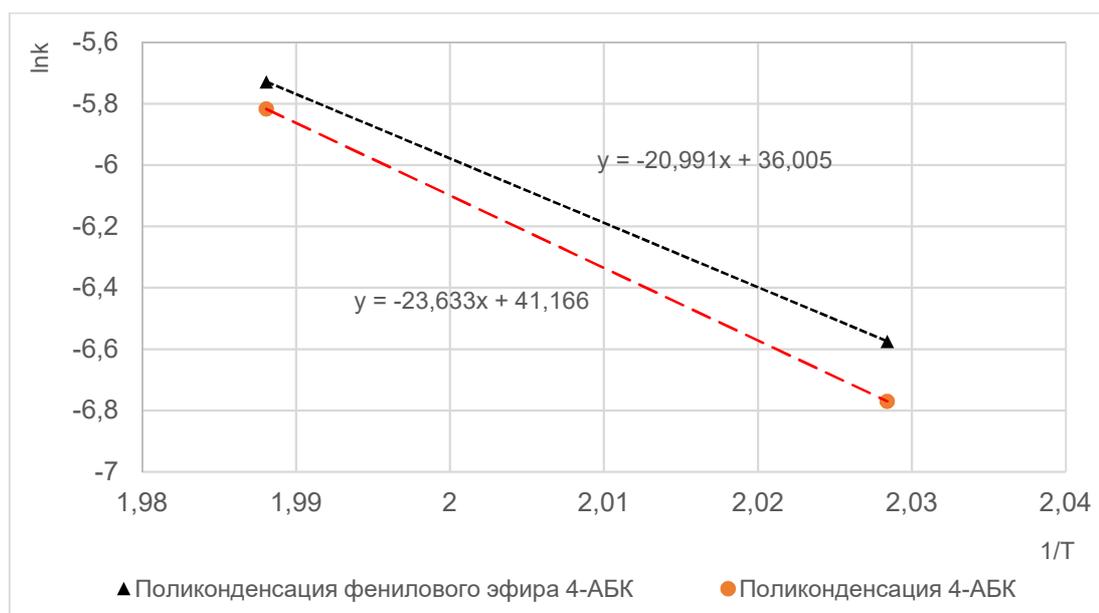


Рисунок 3.8 - Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Константы скорости реакции и энергия активации, найденные по графику 3.6 зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры, приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Кинетические параметры реакции поликонденсации 4-АБК и фенилового эфира 4-АБК

Способ синтеза	Прямая поликонденсация 4-АБК		Поликонденсация фенилового эфира 4-АБК	
	Температура, К	493	503	493
Константа скорости k , моль/(л·с)	0.0037	0.0075	0.0045	0.0082
Энергия активации E_a , кДж/моль	196,48		174,52	
$\ln A$	41,16		36	

Для сравнения в таблице 3.4 приведены значения энергии активации реакции поликонденсации 4-АБК и фенилового эфира 4-АБК, энергия активации процесса поликонденсации 4-аминобензойной кислоты, исследованной Khan A.R и соавторами на различных каталитических системах [182].

Таблица 3.4 - Значения энергии активации реакции поликонденсации 4-АБК, фенилового эфира 4-АБК и 4-АБК представленного Khan A.R [182].

Исследуемый образец	E_a , кДж/моль	$\ln A$
<i>Синтезированные образцы</i>		
4-АБК; Kt: ТБТ	196,48	41,16
Фениловый эфир 4-АБК; Kt: ТБТ	174,52	36
<i>Полиэфирамид, синтезированный Khan A.R и соавторами [182]</i>		
4-АБК; Kt: $Zn(OAc)_2$ (1 mol %)	181,10	35,5
4-АБК; Kt: Sb_2O_3 (1 mol %)	219,10	42,83

Показано, что полученные значения энергии активации коррелируют с литературными данными. Энергия активации реакции поликонденсации 4-АБК оказалась выше, чем у фенилового эфира 4-АБК. Так как энергия активации поликонденсации фенилового эфира 4-АБК находится даже ниже значений энергии активации, полученных Khan A.R и соавторами [182], можно судить о том, что метод синтеза олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты через фениловый эфир является хорошей альтернативой прямой поликонденсации 4-аминобензойной кислоты. К тому же, дополнительными позитивными моментами данного метода является наличие в синтезе регенерируемого продукта – фенола, что недоступно для низкотемпературной поликонденсации хлорангидридов кислот. Вторым позитивным моментом является замещение концевой карбоксильной группы, фенильной, что благоприятно для термической стабильности образца.

3.1.4 Термогравиметрический анализ

Термические характеристики образца были оценены с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). На рисунке 3.9 приведена термогравиметрическая кривая для олигоэфирамида 1.

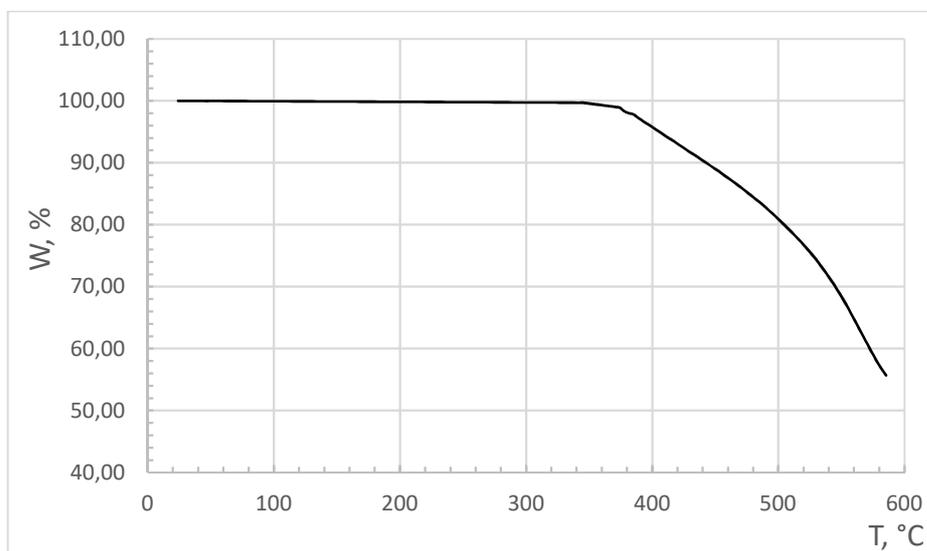


Рисунок 3.9 - Термогравиметрическая кривая образца олигоэфирамида 1

Были построены кривые дифференциального термогравиметрического анализа (рисунок 3.10), температура точки минимума на которых принималась за температуру максимальной скорости термодеструкции T_{dm} .

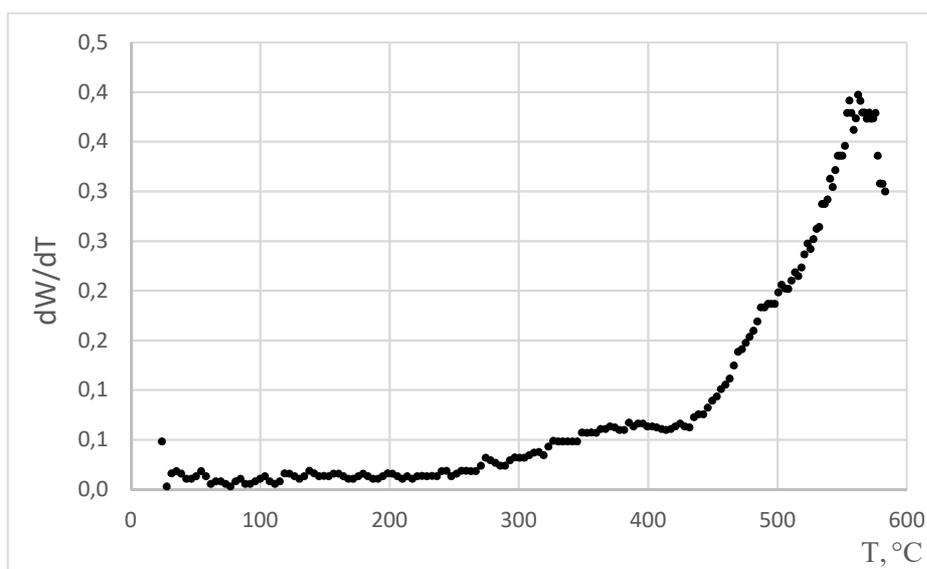


Рисунок 3.10 - Дифференциальная ТГ кривая для олигоэфирамида 1

Для полученного соединения энергия активации термодеструкции E_a определялась по углу наклона графика зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ (рисунок 3.11).

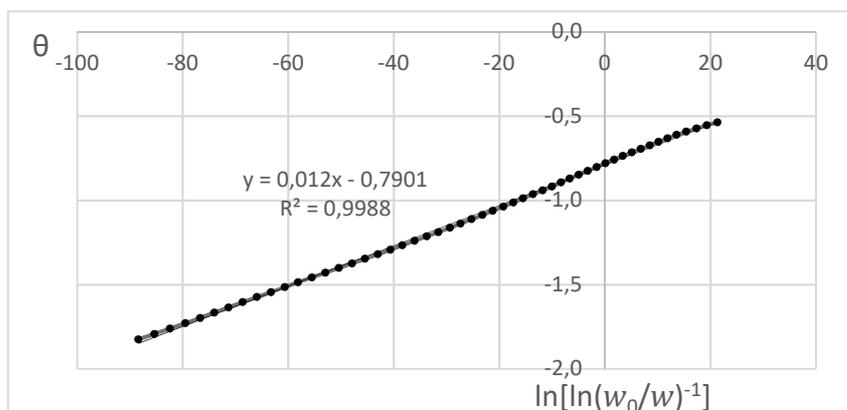


Рисунок 3.11 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфирамида 1

Данные термогравиметрического анализа (Температура 10%-ой потери массы (T_{10}), максимальной скорости потери массы (T_{dm}) и энергия активации термодеструкции (E_a)) по олигомеру 1 сведены в таблицу 3.5. Также в таблице для сравнения приведены некоторые данные приближенных промышленных аналогов. Согласно литературным данным [184-187] условия измерений термических характеристик аналогов были одинаковыми: нагрев осуществлялся в среде азота при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Таблица 3.5 – Результаты ТГА для синтезированного олигоэфирамида 1 и сравнение с промышленными аналогами.

Образец	T_{10} , $^\circ\text{C}$	T_{dm} , $^\circ\text{C}$	E_a , кДж/моль
1	436	564	70,48
Kevlar 49 [184]	531	553	140
СВМ [185]	~490	535	-
Терлон [186]	647	696	260
Аримид Р.2 [185]	-	650	-
Nomex type 455 [187]	400	427	-

Энергия активации термического разложения олигоэфирамида 1 составила $70,48 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что в 2 раза ниже, чем у промышленного аналога Kevlar 49 компании DuPont (США) [184], что, вероятно объясняется низкой молекулярной массой синтезированного олигоэфирамида. Однако температура максимальной скорости термодеструкции в 564°C коррелирует с промышленными полиамидами (Kevlar 49, СВМ) [184-186]. В целом результаты термического поведения образца, приведенные выше, согласуются со

структурой олигоэфирамида 1, содержащего большое количество регулярных жестких ароматических фрагментов, что повышает энергетический барьер для активации термодеструкции.

3.1.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость

На рисунке 3.12 приведена термограмма ДСК олигоэфирамида 1.

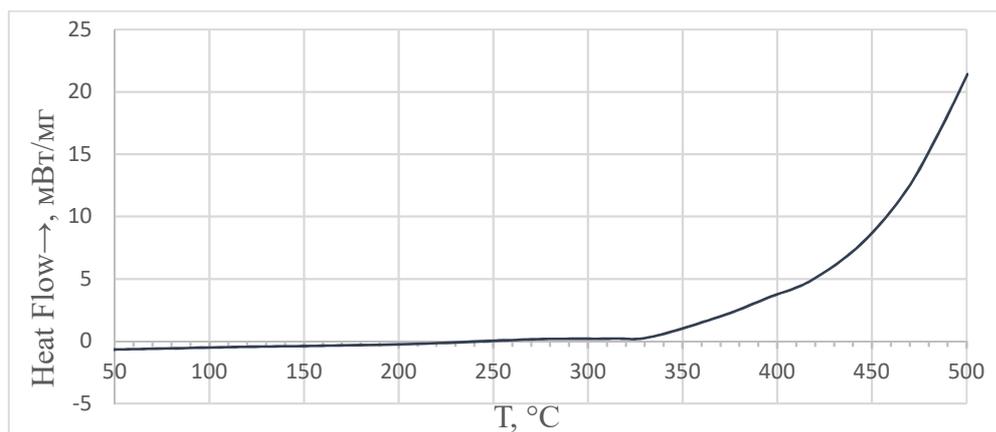


Рисунок 3.12 – Термограмма ДСК олигоэфирамида 1

На термограмме ДСК олигоэфирамида 1 не было обнаружено фазовых переходов, связанных с плавлением кристаллической фазы, что ожидаемо для жесткоцепного полимера 4-АБК. При температуре 337 начинается разложение образца, что коррелирует с температурой начала деструкции по ТГА в 353°C.

Была исследована растворимость олигоэфирамида 1 в растворителях: ДМАА, ДМФА, ДМСО, ТГФ методом групповых инкрементов. Данные расчета приведены в таблице 3.6. Расчет показал, что все приведенные растворители потенциально могут растворять олигомер 1, т.к. $|\delta_{\text{п}} - \delta_{\text{р}}| \leq 2$.

Таблица 3.6 – Данные по теоретической растворимости Гильдебранда.

Олигоэфирамид 1	Растворитель			
	ДМАА	ДМФА	ДМСО	ТГФ
$\delta_{\text{п}}, \delta_{\text{р}} (\text{Кал/см}^3)^{0,5}$	11,3	11,9	13,3	12,15
12,68	$\delta_{\text{п}}-\delta_{\text{р}}=1,38$	$\delta_{\text{п}}-\delta_{\text{р}}=0,78$	$\delta_{\text{п}}-\delta_{\text{р}}=0,62$	$\delta_{\text{п}}-\delta_{\text{р}}=0,53$

Однако в случае данного жесткоцепного олигомера нельзя полностью полагаться на данный показатель, ввиду жесткости структуры. Регулярное чередование амидных связей, отсутствие орто- и мета-заместителей оказывают существенное влияние на поведение при растворимости.

Было проанализировано поведение образца в данных растворителях, а также в концентрированной H_2SO_4 с помощью поляризационной микроскопии при нормальных условиях и при нагревании. Образец 1 был нерастворим в ТГФ, ДМСО. В ДМСО олигоэфирамид 1 при нагревании до $140^\circ C$ при скрещенных поляризаторах микроскопа обладал способностью частично пропускать свет, причем тем сильнее, чем выше была температура. Однако спустя 24 часа экспозиции в растворителе образец полностью не растворился в ДМСО. Вероятно, имеет место частичной растворимости низкомолекулярной фракции образца, что также подтвердило низкую молекулярную массу по ЯМР-спектроскопии.

Поскольку необходимо добиться оптимального баланса между концентрацией растворителя для возможности реализации лиотропного жидкокристаллического состояния и нормального растворения, экспериментально была определена необходимая концентрация олигоэфирамида в растворителе, максимально удовлетворяющая данным условиям. Выбираемая концентрация обусловлена структурой выбираемого олигоэфирамида, степенью сродства с растворителем, оптимальной температурой растворения. Известно, что, чем более линейное строение имеет растворяемый полимер, тем меньше растворителя в процентном соотношении потребуется для упорядочивания макромолекул и создания плотной упаковки [4]. Для олигоэфирамида 1 в случае H_2SO_4 данная концентрация составила 75%, для ДМФА - 70%. Для исследований ДСК в растворителе также использовались данные значения концентраций.

Также было проведено ДСК образца 1 в растворе ДМАА (рисунок 3.13) при скорости нагрева в первом цикле $10^\circ C/мин$ и скорости охлаждения и нагрева во втором цикле $5^\circ C/мин$, концентрация образца в растворителе составила 70%.

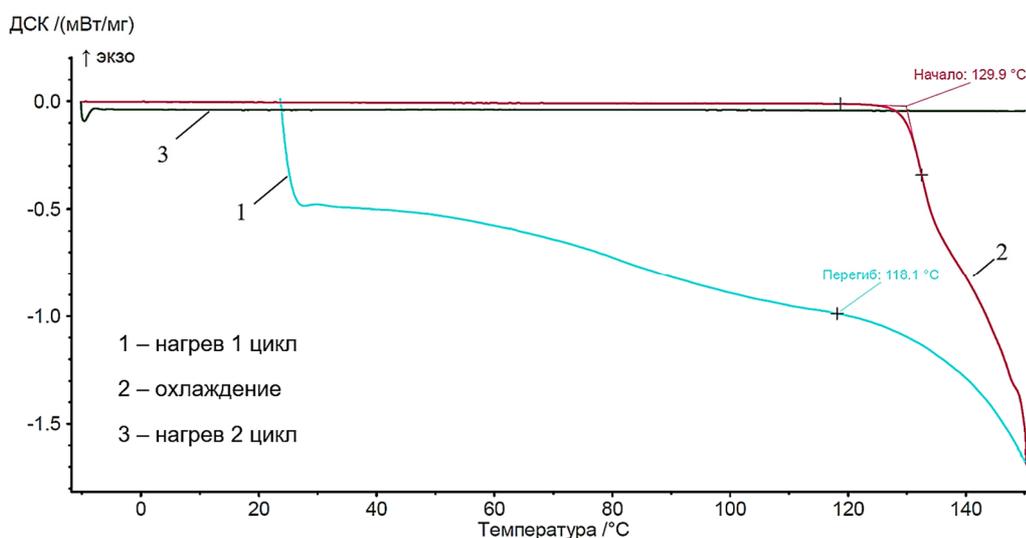


Рисунок 3.13 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 1 в ДМАА

На термограмме ДСК образца 1 в ДМАА нет четких эндопиков, связанных с плавлением, что также было подтверждено с помощью поляризационной микроскопии.

Даже при нагревании до 130°C на картине ПОМ можно было различить 2 фазы: нерастворенные частицы олигомера и растворитель. Оптической активности образца 1 в ДМАА не зафиксировано. Из чего можно сделать вывод, что образец 1 нерастворим в ДМАА. При охлаждении раствора олигоэфирамида 1 в ДМАА, а также при втором цикле нагрева на термограмме ДСК не зафиксировано фазовых переходов.

ДСК образца 1 в растворах ДМФА (рисунок 3.14) проводилась при скорости нагрева и охлаждения 10°C/мин в обоих циклах, концентрация образца в растворителе составила 70%.

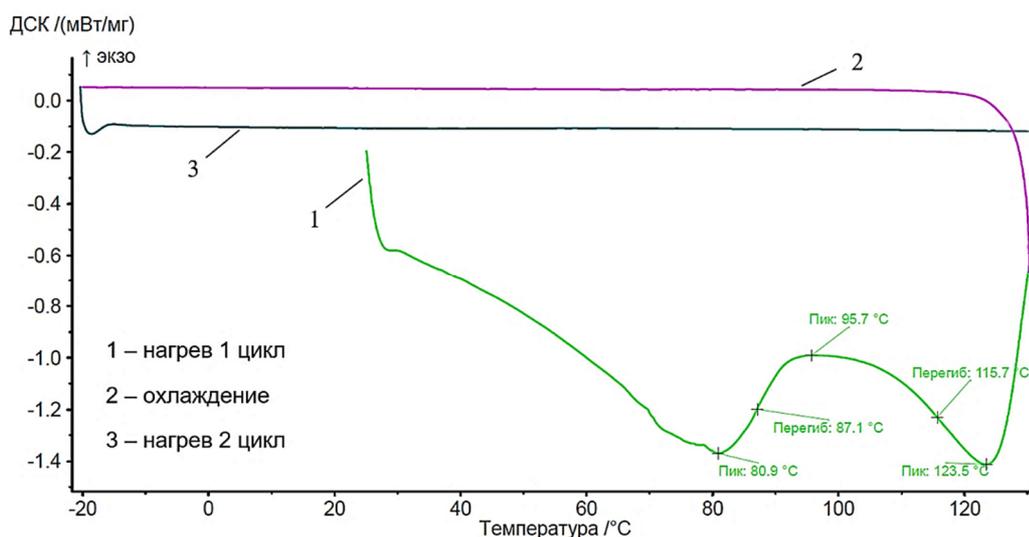


Рисунок 3.14 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 1 в ДМФА

На термограмме ДСК образца 1 в ДМФА виден эндопик, связанный с плавлением кристаллической фазы олигоэфирамида. Энтальпия плавления эндопика при 80.9°C составляет -41.82 Дж/г. С помощью поляризационного микроскопа визуально было видно плавление части образца, однако полного исчезновения включений в растворителе не было вплоть до 125°C. Оптической активности образца 1 в ДМФА не зафиксировано. При охлаждении раствора, а также при втором цикле нагрева на термограмме не зафиксировано фазовых переходов, связанных с обратной кристаллизацией и плавлением. Перегиб со 115 до 123°C является следствием приближения к температуре кипения растворителя и не свидетельствует о процессе плавления.

В концентрированной H₂SO₄ образец олигоэфирамида при 25°C проявлял оптическую активность, и растворялся при температуре 130°C. Благодаря наличию стабильной оптически анизотропной фазы с помощью поляризационной микроскопии выявлен

концентрационный диапазон существования мезофазы от критической до пороговой. Для олигоэфирамида 1 в H_2SO_4 данный диапазон составлял 70-77%.

При охлаждении до температуры $110^\circ C$ с последующим сдвигом образец проявил ориентационное двулучепреломление (рисунок 3.15). При охлаждении до $25^\circ C$ двулучепреломление сохранялось.

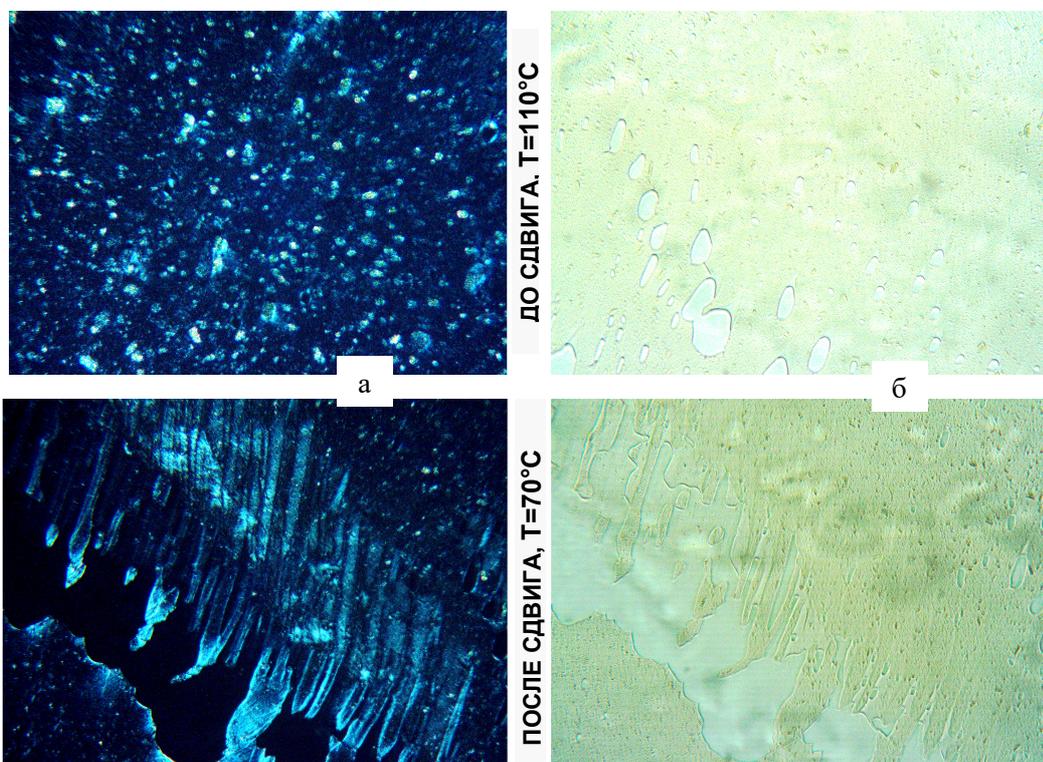


Рисунок 3.15 – Олигоэфирамид 1 в конц. H_2SO_4 в поляризованном свете (а), в неполяризованном (б), при охлаждении $T=110 \rightarrow 70^\circ C$, 500-кратное увеличение

Раствор ароматического олигоэфирамида в серной кислоте демонстрирует оптическое явление, проявляющееся при сдвиге при температуре $110^\circ C$ и, с последующим охлаждением раствора, сохраняет оптическую активность. Этот эффект имеет кинетическую природу и зависит от изменения температуры. Данные по растворимости образца 1 представлены в таблице 3.7

Таблица 3.7 – Сводная таблица растворимости олигоэфирамида 1.

Обр азец	ДМФА		ДМАА		ДМАА +LiCl		ДМСО		ТГФ		H_2SO_4	
	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C
1	+/-	127	-	-	-	-	-	-	-	-	+	130

s - растворимость; + растворим; +/- ограниченно растворим; - нерастворим;

Данный олигомер является наиболее жесткоцепным по строению из синтезированных в данной работе. В целом олигоэфирамид показывает хорошие термические

характеристики, но плохую растворимость апротонных растворителях, что в дальнейшем может способствовать трудностям при переработке его в изделие и ограничить области его применения. Однако растворимость в серной кислоте позволяет переработать данный олигомер из раствора. Ориентированное двулучепреломление при сдвиге в серной кислоте, проявленное олигоэфирамидом, позволяет применять данное свойство для получения большей анизотропии при изготовлении волокна мокрым способом и улучшения прочностных характеристик изделия. Кинетические исследования проведенные на основе данного олигоэфирамида показывают, что метод синтеза олигоэфирамидов на основе 4-аминобензойной кислоты через фениловый эфир является хорошей альтернативой прямой поликонденсации 4-аминобензойной кислоты.

3.2 Олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, изофталевой и терефталевой кислот, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана

Целью изучения группы олигоэфирамидов 2, 3, 4 является сравнение термических и мезоморфных свойств, а также оценка растворимости при изменении архитектуры структурного звена олигоэфирамида: оценка влияния пара- и мета-замещения и использования мономера с метильными боковыми группами, с целью добиться оптимального соотношения термических свойств и легкости переработки.

На рисунках 3.16-3.18 представлены структуры олигоэфирамидов 2, 3 и 4, соответственно.

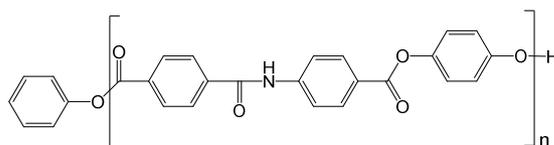


Рисунок 3.16 - Структура олигоэфирамида 2

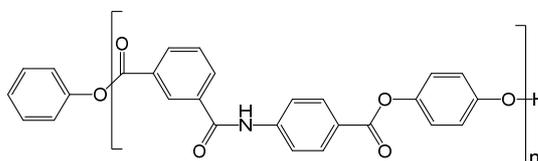


Рисунок 3.17 - Структура олигоэфирамида 3

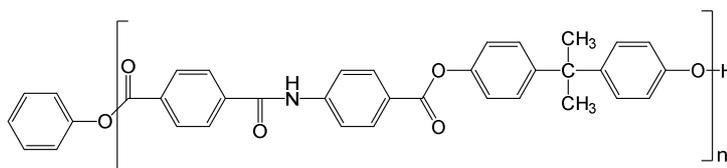


Рисунок 3.18 - Структура олигоэфирамида 4

3.2.1 Структурные свойства методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры образцов 2, 3 и 4 представлены на рисунках 3.19, 3.20 и 3.21 соответственно, полосы поглощения указаны в таблицах 3.8, 3.9 и 3.10.

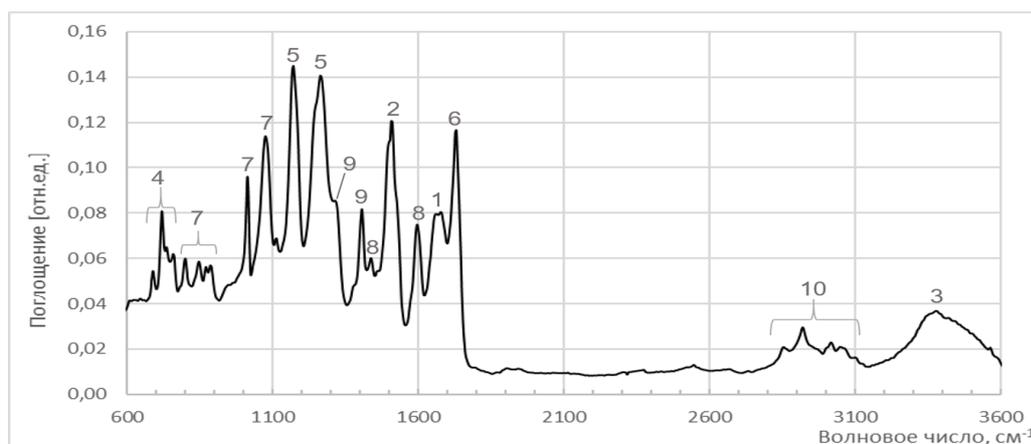


Рисунок 3.19 - ИК-спектр образца 2

Таблица 3.8 - Полосы поглощения образца 2.

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1686
2	δ N-H (полоса Амид II)	1512
3	ν N-H	3387
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	691, 725, 764
5	ν C-O-C	1265, 1169
6	ν C=O	1732
7	δ Ar C-H	845, 877, 1076, 1015
8	ν Ar C-C	1601, 1443
9	δ R-O-H	1319, 1408
10	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	2924, 2867, 3025

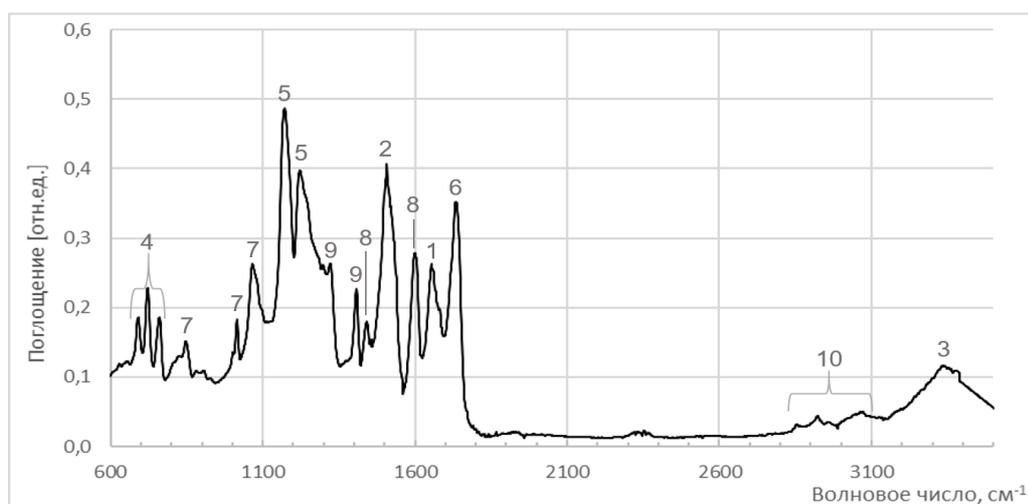


Рисунок 3.20 - ИК-спектр образца 3

Таблица 3.9 - Полосы поглощения образца 3

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1657
2	δ N-H (полоса Амид II)	1507
3	ν N-H	3345
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	762, 723, 693
5	ν C-O-C	1225, 1169
6	ν C=O	1736
7	δ Ar C-H	851, 1017, 1069
8	ν Ar C-C	1597, 1445
9	δ R-O-H	1323, 1406
10	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	2926, 2868, 3073

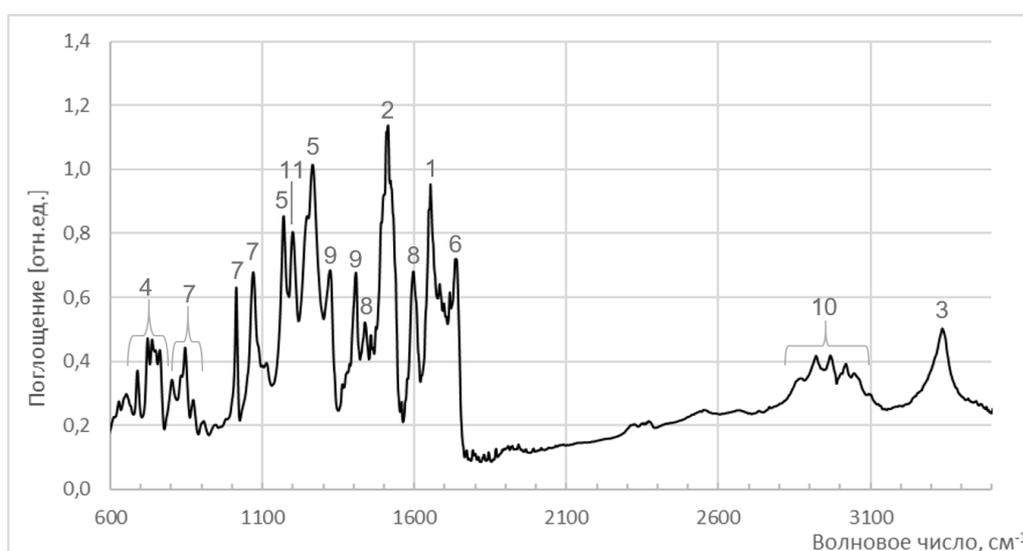


Рисунок 3.21 - ИК-спектр образца 4

Таблица 3.10 - Полосы поглощения образца 4

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1653
2	δ N-H (полоса Амид II)	1512
3	ν N-H	3339
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	766, 737, 718
5	ν C-O-C	1267, 1169
6	ν C=O	1740
7	δ Ar C-H	1073, 1015, 806, 849, 876
8	ν Ar C-C	1597, 1439
9	δ R-O-H	1323, 1408
10	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	2917, 2973, 3025
11	δ C(CH ₃) ₂	1204

Для терефталевой кислоты и *n*-аминобензойной кислоты из-за наличия в их структуре карбоксильной группы характерны полосы поглощения, соответствующие колебаниям С=О связи частотой 1673 см⁻¹ и 1663 см⁻¹ соответственно. В спектре поглощения изофталевой кислоты присутствует пик частотой 1685 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям карбонильной группы в ароматических кислотах. Так, для всех олигоэфирамидов видно смещение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям С=О связи, в область более низких частот 1732-1740 см⁻¹, что свидетельствует об образовании сложной ароматической эфирной группы.

На ИК-спектрах терефталевой и изофталевой кислот в области 3300-2500 см⁻¹ присутствует полоса поглощения, соответствующая колебаниям связанных групп –ОН. В спектрах фенола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в области 3400-3200 см⁻¹ и *n*-аминобензойной кислоты в области 3500-3600 имеются полосы поглощения, отвечающие колебаниям внутри- и межмолекулярных Н-связей гидроксильной группы. В ИК-спектре олигоэфирамидов 2, 3, 4 присутствуют характеристические полосы поглощения частотой 1265, 1267, 1225, 1169 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям С-О-С связи в сложных эфирах, что еще раз подтверждает образование сложного эфира. О присутствии 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в структуре олигоэфирамида 4 можно судить по пику частотой 1204 см⁻¹, который соответствует деформационным колебаниям С(СН₃) связи.

Для синтезированных олигоэфирамидов 2, 3, 4 характерны полосы Амид I (валентные колебания С=О в составе амидной группы) 1686 см⁻¹, 1657 см⁻¹, 1653 см⁻¹, соответственно, и Амид II (деформационные колебания NH) в области 1512-1507 см⁻¹. А также валентные колебания NH в области низких частот – 3387 см⁻¹ для образца 2, 3345 см⁻¹ для образца 3, 3339 см⁻¹ для образца 4.

Помимо этого, характерными для терефталевой кислоты являются полосы поглощения частотой 806, 845, 849, 1115 см⁻¹, которые указывают на плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания С-Н связи в 1,4-замещенном ароматическом кольце. Характеристические полосы поглощения в образце 3 частотой 851, 1017, 1069 см⁻¹, соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н связи в 1,3-замещенном ароматическом кольце, свидетельствуют о нелинейной (угловой) структуре макромолекул полимера.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают встраивание мономеров в олигомерную цепь.

3.2.2 Структурные свойства методом ^1H ЯМР-спектроскопии

^1H ЯМР-спектр образцов 2,3,4 представлены на рисунках 3.22-3.24, в таблицах 3.11-3.13. представлен анализ сигналов протонов образцов и отнесение их к мультиплетам.

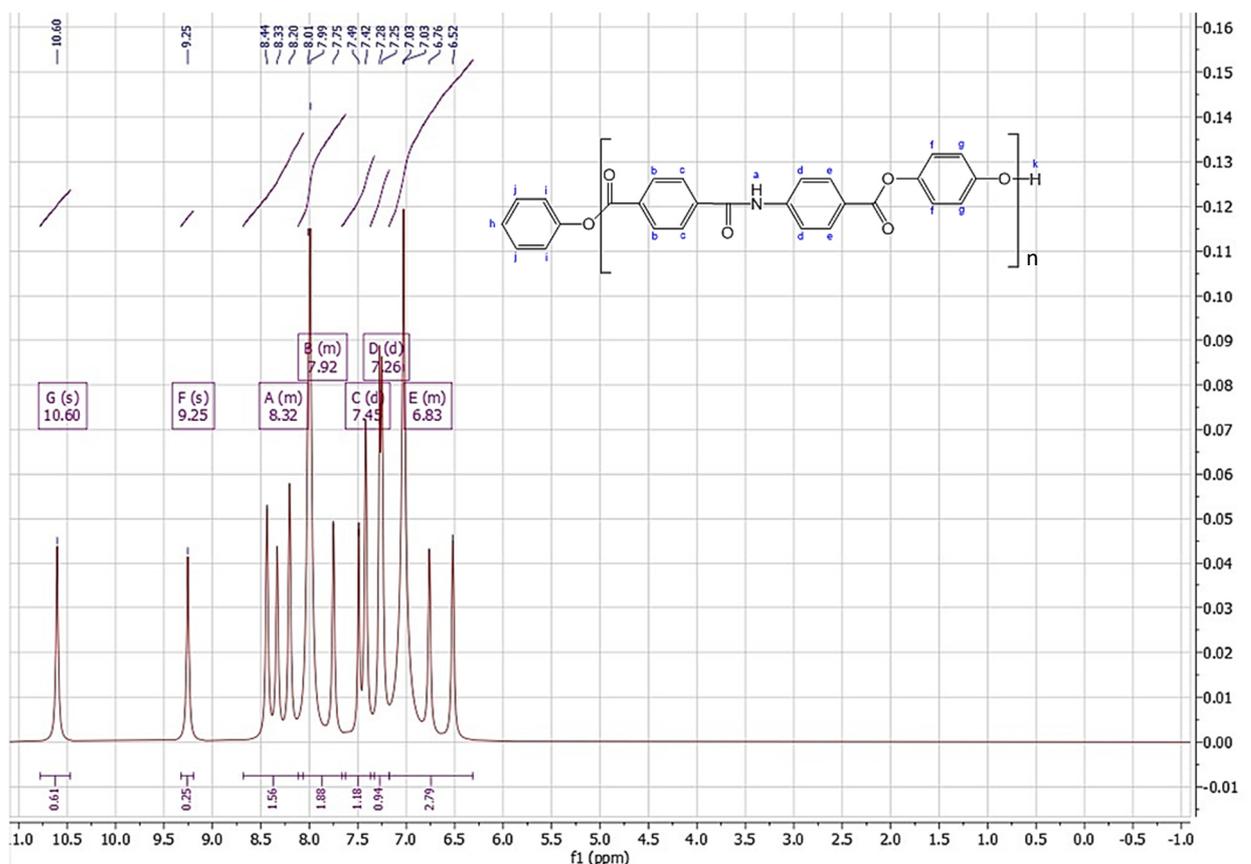


Рисунок 3.22 – ^1H ЯМР спектр олигоэфирамида 2

Таблица 3.11 – Анализ ^1H ЯМР спектра олигоэфирамида 2

Мультиплет / Значение, ppm	A(m)	B(m)	C(m)	D(d)	E(m)	F(s)	G(s)
	8.32	7.92	7.45	7.26	6.83	9.25	10.60
Сигнал протона	c	b, d, e	h, j	i	f, g	k	a

Анализ ЯМР-спектра образца 2, показывает наличие синглета умеренной интенсивности G(s) -10.60 ppm указывает на NH-группу (a) в составе амидной. Синглет F(s) средней интенсивности 9.25 ppm указывает на сигнал концевой –ОН группы (k).

Из-за близости химических сдвигов бензольных колец симметрия мультиплетов нарушена. Несколько сигналов сливаются в мультиплеты и остаются неразрешенными. В связи с этим нет возможности идентифицировать некоторые сигналы по отдельности.

Протоны b, e, d имеют наибольшее значение химического сдвига, в связи с близостью карбонильной группы, оказывающей дезэкранирующее влияние на протоны соседей, сигналы сливаются в мультиплете B(m) со значением химического сдвига 7.92 ppm.

Протон с близкий к карбонильной группе в составе амидной дает сигнал дуплета A(m) - 8.32 ppm.

Протоны i концевго бензольного кольца находятся близко к кислороду сложноэфирной группы и сливаются в сигнал мультиплета D(d) - 7.26 ppm.

Сигналам протонов h, g в концевом бензольном кольце соответствует мультиплет средней интенсивности C(m) со значением химического сдвига 7.45 ppm.

Мультиплет с меньшим химическим сдвигом E(m) - 6.83 ppm характеризует слившиеся сигналы протонов f, g бензольного кольца с концевой –ОН группой.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2, можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 2 по соотношению сигналов протонов ароматических колец внутри звена к протону концевой гидроксильной группы олигоэфирамида 2:

$$DP = \frac{1}{12} \cdot \left(\frac{8.35}{0.25} - 5 \right) = 2.36$$

$$M_n = M \cdot DP = 359 \cdot 2.36 + 93 = 942 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, можно заключить, что образец 2 имеет олигомерную природу.

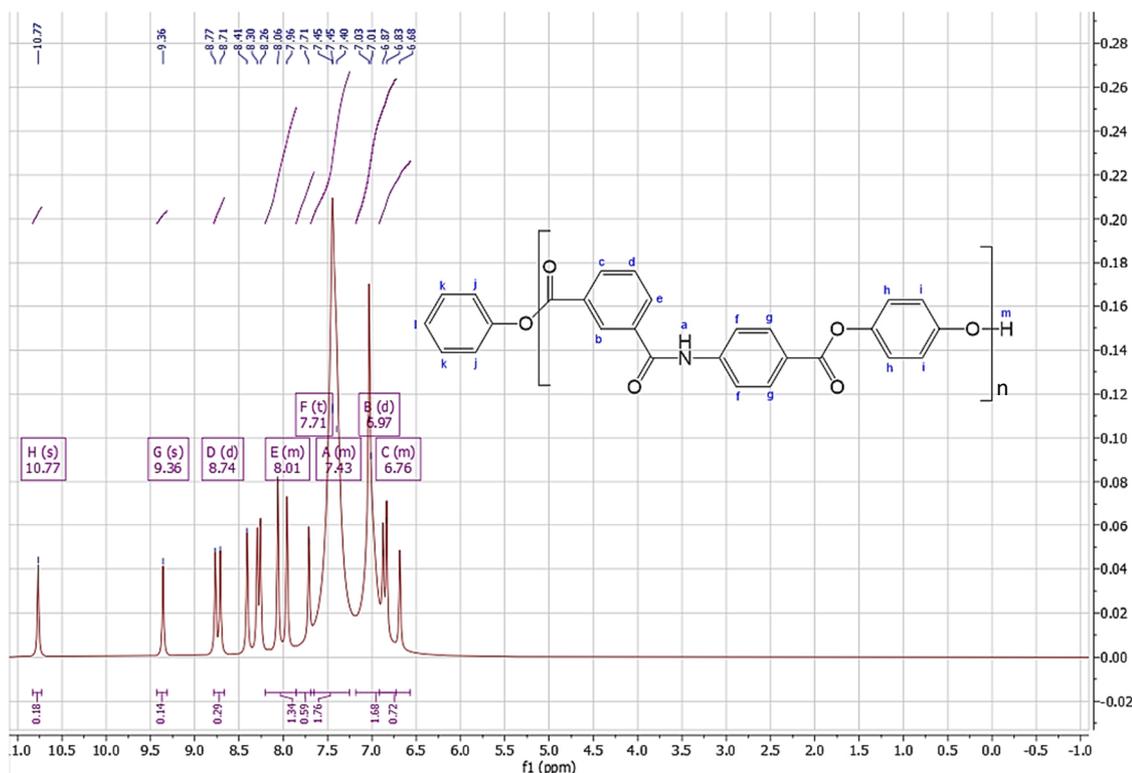


Рисунок 3.23 – ¹H ЯМР спектр олигоэфирамида 3

Таблица 3.12 – Анализ ¹H ЯМР спектра олигоэфирамида 3

Мультиплет / Значение, ppm	A(m) 7.43	B(d) 6.97	C(m) 6.76	D(d) 8.74	E(m) 8.01	F(t) 7.71	G(s) 9.36	H(s) 10.77
Сигнал протона	l, k	j	h, i	c	g, b, e, f	d	m	a

ЯМР-спектр образца 3, показывает наличие синглета умеренной интенсивности H(s) - 10.77 ppm указывает на NH-группу (a) в составе амидной. Синглет G(s) средней интенсивности 9.36 ppm указывает на сигнал концевой –ОН группы (m).

Из-за близости химических сдвигов бензольных колец симметрия мультиплетов нарушена. Несколько сигналов сливаются в мультиплеты и остаются неразрешенными. В связи с этим нет возможности идентифицировать некоторые сигналы по отдельности.

Протоны g, b, e, f имеют большое значение химического сдвига, в связи с близостью карбонильной группы, оказывающей дезэкранирующее влияние на протоны соседей, сигналы сливаются в мультиплете E(m) со значением химического сдвига 8.01 ppm.

Еще большим значением химического сдвига обладают протоны с, они проявляют сигнал в дуплете D(d)- 8.74 ppm.

Более удаленным от влияния карбонильной группы является протон d, он имеет триплет F(t) - 7.71, который сливается с другими мультиплетами.

Сигналам протонов l, k, в концевом бензольном кольце соответствует мультиплет средней интенсивности A(m) со значением химического сдвига 7.43 ppm.

Протоны j концевом бензольного кольца находятся близко к кислороду сложноэфирной группы и разрешаются дуплетом B(d) – 6.97 ppm.

Мультиплет с меньшим химическим сдвигом C(m) - 6.76 ppm характеризует слившиеся сигналы протонов h, i бензольного кольца с концевой –ОН группой.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2, можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 3 по соотношению сигналов протонов ароматических колец внутри звена к протону концевой гидроксильной группы олигоэфирамида 3:

$$DP = \frac{1}{12} \cdot \left(\frac{6.38}{0.14} - 5 \right) = 3.33;$$

$$M_n = M \cdot DP = 359 \cdot 3.3 + 93 = 1306 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, можно заключить, что образец 3 имеет олигомерную природу.

На ЯМР-спектре образца 4 синглет умеренной интенсивности E(s) - 10.73 ppm указывает на NH-группу (a) в составе амидной. Синглет D(s) средней интенсивности 9.51 ppm указывает на сигнал концевой –ОН группы (n).

Протоны метильной группы (h) дают синглет A(s) в зоне сильного магнитного поля со значением химического сдвига 1.60 ppm.

Из-за близости химических сдвигов бензольных колец симметрия мультиплетов нарушена. Несколько сигналов сливаются в мультиплеты и остаются неразрешенными. В связи с этим нет возможности идентифицировать некоторые сигналы по отдельности.

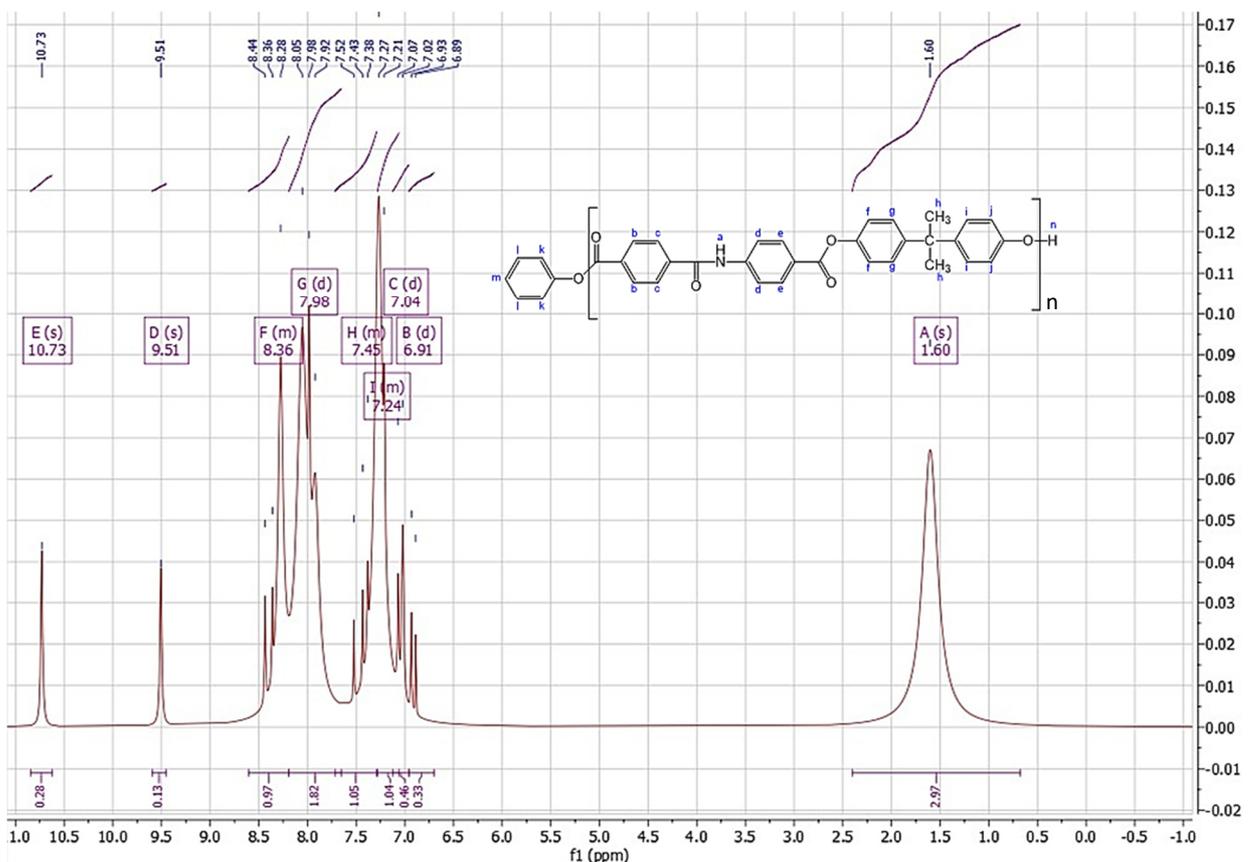


Рисунок 3.24 – ^1H ЯМР спектр олигоэфирамида 4

Таблица 3.13 – Анализ ^1H ЯМР спектра олигоэфирамида 4

Мультиплет / Значение, ppm	A(s)	B(d)	C(d)	D(s)	E(s)	F(m)	G(d)	H(m)	I(m)
	1.60	6.91	7.04	9.51	10.73	8.36	7.98	7.45	7.24
Сигнал протона	h	j	i	n	a	b, e, c	d	m, l, g	k, f

Протоны b, e, c имеют наибольшее значение химического сдвига, в связи с близостью карбонильной группы, оказывающей дезэкранирующее влияние на протоны соседей, сигналы сливаются в мультиплете F(m) со значением химического сдвига 8.36 ppm. Более удаленный от карбонильной группы протон d разрешается в дуплете G(d) - 7.98 ppm.

Протоны k, f находятся близко к кислороду сложноэфирной группы и сливаются в сигнал мультиплета I(m) - 7.24 ppm.

Сигналам протонов m, l в концевом бензольном кольце соответствует мультиплет средней интенсивности H(m) со значением химического сдвига 7.45 ppm, также из-за близости сигнала, в данный мультиплет также сливается сигнал от протона g.

Дуплет с меньшим химическим сдвигом В(d) - 6.91 ppm характеризует протоны j бензольного кольца с концевой –ОН группой, а сигнал дуплета С(d) - 7.04 ppm издает протон i.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2, можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 4 по соотношению сигналов протонов метильных групп внутри звена к протону концевой гидроксильной группы:

$$DP = \frac{1 \cdot 2.97}{6 \cdot 0.13} = 3.8;$$

$$M_n = M \cdot DP = 477 \cdot 3.8 + 93 = 1909 \text{ а.е.м.}$$

Можно сделать вывод, что образец 4 также является олигомером.

Таким образом, анализ ^1H ЯМР-спектра образцов подтверждает данные ИК-спектроскопии и говорит о формировании структуры олигоэфирамидов, также с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии были вычислены примерные молекулярные массы образцов 2,3 и 4, было выявлено что все образцы имели олигомерную природу. Ввиду плохой растворимости олигомеров в ДМСО, можно предположить, что растворилась самая низкомолекулярная фракция, и оценка молекулярной массы и степени полимеризации лишь приблизительная.

3.2.3 Рентгеноструктурный анализ

Определение степени кристалличности олигоэфирамидов. С помощью рентгеновских дифрактограмм образцов были просчитаны площади аморфной и кристаллических областей и вычислены степени кристалличности олигоэфирамидов.

На рисунке 3.25 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов 3 и 4.

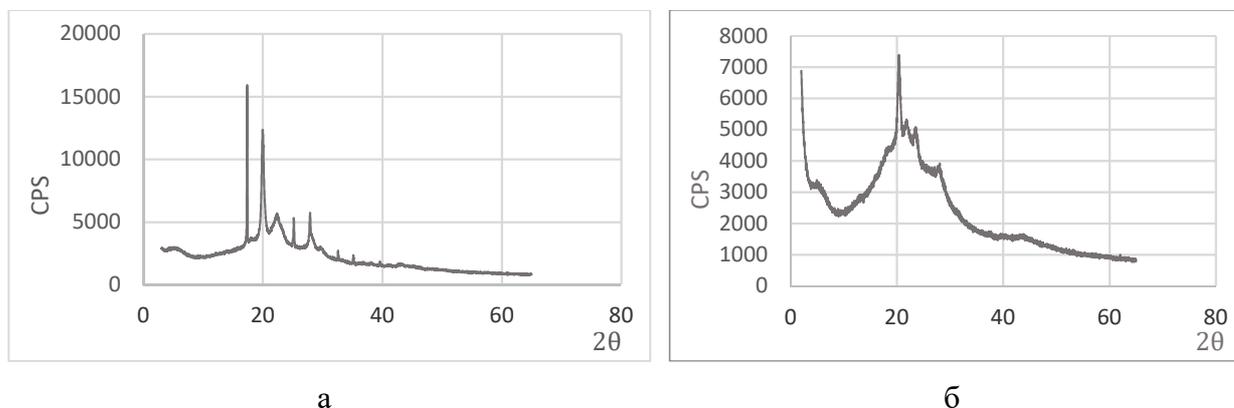


Рисунок 3.25 – Рентгеновская дифрактограмма олигоэфирамида 3 (а) и 4 (б)

Определение общей степени кристалличности (ск) олигоэфирамидов проводили по формуле 2.5.

Степень кристалличности олигоэфирамида 3 составила 61%, олигоэфирамида 4 -27%.

Определение размера структурных элементов. Размер кристаллита (L) рассчитывали по формуле Селякова-Шерера 2.4, вводя некоторые поправки. На дифракционной кривой, ширина линии измеряется в миллиметрах. Пусть одному угловому градусу на ленте соответствует расстояние 3,18 мм. В свою очередь известно, что одному радиану соответствует расстояние 3,18 мм. В свою очередь известно, что одному радиану соответствует примерно $57,3^\circ$. Тогда для L в ангстремах получаем уравнение 3.16:

$$L = \frac{\lambda \cdot 3,18 \cdot 57,3}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (3.16)$$

При $2\theta = 21^\circ$ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\beta = 1,80 \text{ мм}$ (ширина самого интенсивного пика на его полувысоте).

$$L(3) = \frac{1,54 \cdot 3,18 \cdot 57,3}{1,8 \cdot \cos 10,5^\circ} = 158,75 \text{ \AA}$$

При $2\theta = 20^\circ$ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\beta = 1,32 \text{ мм}$ (ширина самого интенсивного пика на его полувысоте).

$$L(4) = \frac{1,54 \cdot 3,18 \cdot 57,3}{1,32 \cdot \cos 10^\circ} = 216,83 \text{ \AA}$$

Таким образом размер одного кристаллита образца 3 – $158,75 \text{ \AA}$, а образца 4 – $216,83 \text{ \AA}$

3.2.4 Термогравиметрический анализ

Термические характеристики образцов были оценены с помощью термогравиметрического анализа. На рисунке 3.26 приведены термогравиметрические кривые для олигоэфирамидов 2, 3 и 4.

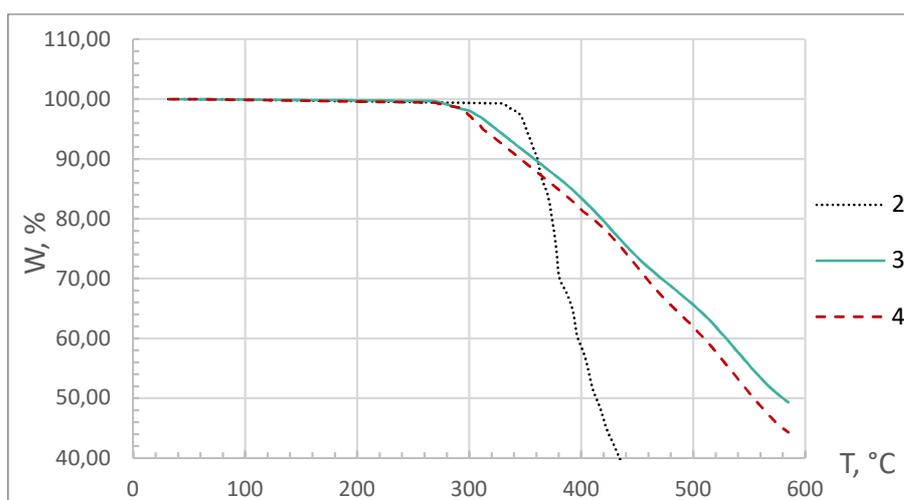


Рисунок 3.26 - Термогравиметрическая кривая образцов олигоэфирамидов 2, 3, 4

Были построены кривые дифференциального термогравиметрического анализа (рисунки 3.27-3.28), температура точки минимума на которых принималась за T_{dm} .

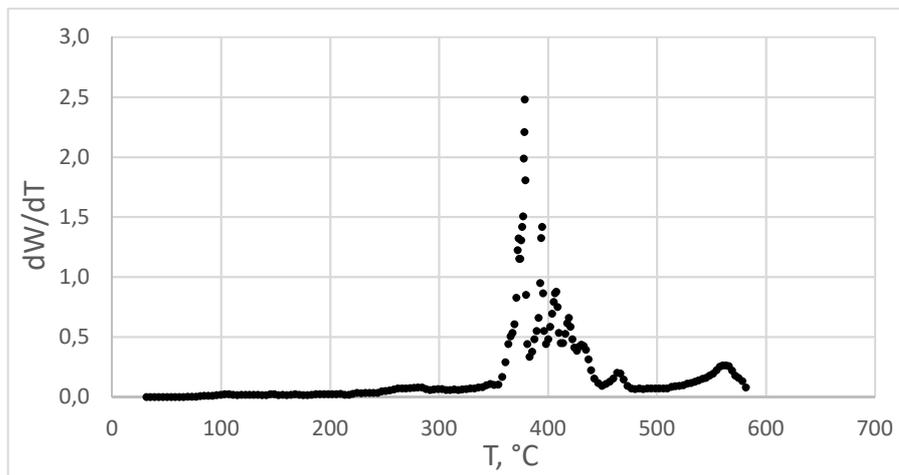


Рисунок 3.27 - Дифференциальная ТГ кривая для олигоэфирамида 2

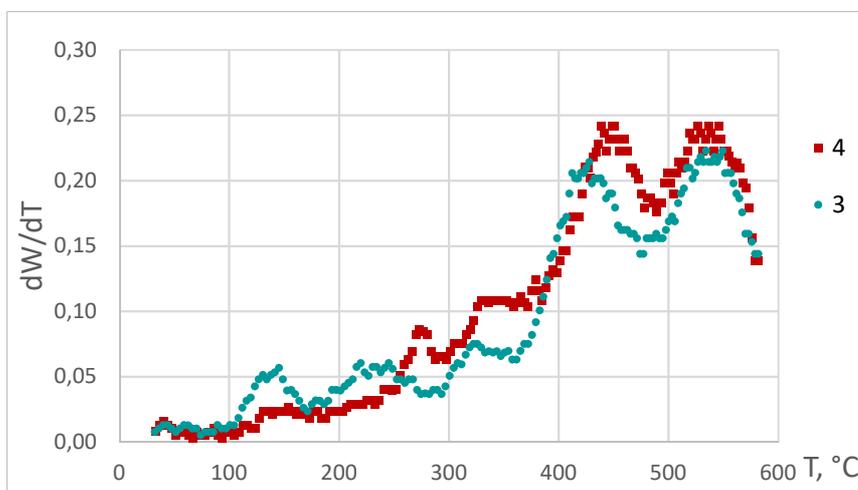


Рисунок 3.28 - Дифференциальные ТГ кривые для олигоэфирамидов 3,4

Для полученных соединений энергия активации определялась по углу наклона графика зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ (рисунки 3.29-3.30).

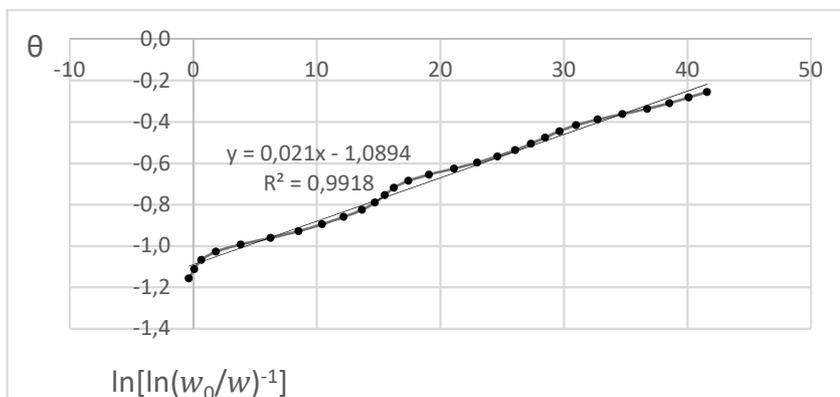


Рисунок 3.29 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфирамида 2

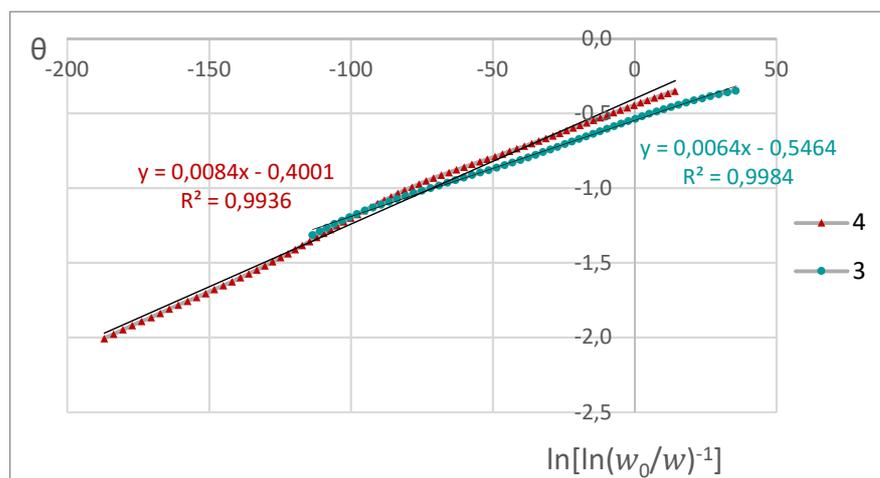


Рисунок 3.30 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфирамидов 3,4

Очевидно, что данные ТГА указывают на высокую термостабильность ароматических олигоэфирамидов. Согласно литературным данным [4,6] присутствие реакционноспособных концевых групп ускоряет процесс термической деструкции. Температура 10%-ой потери массы (T_{10}), максимальной скорости потери массы (T_{dm}) и энергия активации термодеструкции (E_a) приведены в таблице 3.14. Также в таблице для сравнения приведены некоторые данные приближенных промышленных аналогов. Согласно литературным данным [148, 187] условия измерений термических характеристик аналогов были одинаковыми: нагрев осуществлялся в среде азота при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Таблица 3.14 – Результаты ТГА для синтезированных олигоэфирамидов 2,3 и 4 и сравнение с аналогами.

Образец	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{dm}, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
2	358	379	74,22
3	349	428	31,46
4	339	451	36,61
Nomex type 455 [187]	400	427	-
4a [148]	443	-	-

Синтезированные в ходе работы ароматические олигоэфирамиды отличаются достаточно высокой термической стабильностью. 10% разложению полимеров 2, 3 и 4 соответствуют температуры 358, 349 и 339°C , соответственно. Максимальная скорость разложения приходится на 379 (2), 428 (3) и 451°C (4). Энергия активации термодеструкции олигоэфирамидов 2,3 и 4 ниже, чем значения E_a приближенных по структуре полиэфирамидов, что, вероятно, связано в первую очередь с низкой молекулярной массой

синтезированных образцов, а также отличиями в структуре [188]. Однако T_{10} и T_{dm} синтезированных олигоэфирамидов несмотря на низкую молекулярную массу сопоставимы с аналогами (Nomex type 455 [187] и образец 4a по работе [148]) согласно литературным данным. Установлено, что наличие метильных групп из-за присутствия в олигомере скелета 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана оказывает большее влияние на снижение температуры начала и температуры 10% потери массы (в образце 4), чем намеренный изгиб молекулы с помощью введения в качестве мономера изофталевой кислоты (образец 3). Однако при анализе данных по показателю T_{dm} видна обратная картина. Из-за наличия сведений только о приблизительной молекулярной массе и ее различия от образца к образцу, сложно судить, что способствовало снижению T_{10} и увеличению T_{dm} в случае образца 4, необходим анализ образцов при одинаковых молекулярных массах.

3.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость

На рисунке 3.31 показаны кривые ДСК олигоэфирамидов 2, 3, и 4.

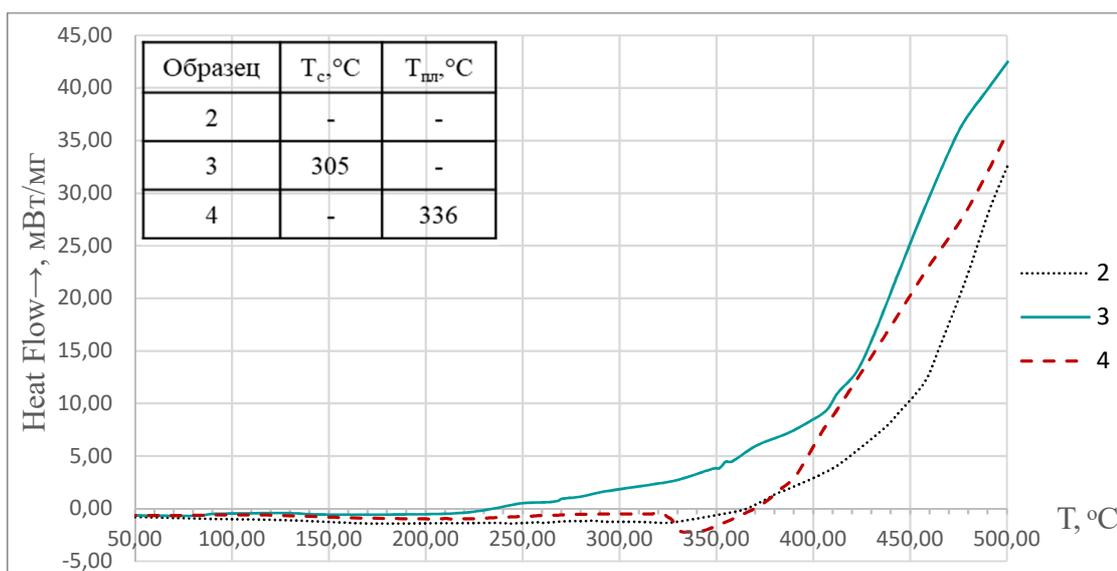


Рисунок 3.31 - Термограмма ДСК образцов 2, 3, 4

Термограмма образца 2 не демонстрирует фазовых переходов, связанных с плавлением или расстекловыванием олигомера, что предсказуемо, исходя из его линейной жесткоцепной структуры. Разложение образца происходит при температуре 327°C.

Образец 3, имея в составе цепи изогнутый фрагмент изофталевой кислоты, показывает уже иную картину. Олигоэфирамид имеет температуру стеклования 305°C, при 349°C начинается интенсивное разложение образца.

Олигоэфирамид 4, согласно данным ДСК, имеет эндопик с максимумом в 336°C, вероятно, соответствующий температуре плавления, что, однако, не удается подтвердить данными ПОМ, ввиду ограничения верхней предельной температуры нагревательного столика. Однако, из литературных данных известно, что наличие в структуре полиэфирамидов метильных групп способствует наличию температур плавления в полимере [20].

Была исследована растворимость олигоэфирамидов 2, 3, 4 в растворителях: ДМАА, ДМФА, ДМСО, ТГФ методом групповых инкрементов. Данные приведены в таблице 3.15. Данные расчета демонстрируют, что наиболее неподходящими растворителями для данных олигоэфирамидов являются ДМСО и ТГФ.

Таблица 3.15 – Данные по теоретической растворимости Гильдебранда.

Олигомер	Параметр растворимости δ_p/δ_r (Кал/см ³) ^{0,5}	Растворитель			
		ДМАА	ДМФА	ДМСО	ТГФ
2, 3	11,45	$\delta_p-\delta_r=0,15$	$\delta_p-\delta_r=0,45$	$\delta_p-\delta_r=1,85$	$\delta_p-\delta_r=0,7$
4	10,8	$\delta_p-\delta_r=0,5$	$\delta_p-\delta_r=1,1$	$\delta_p-\delta_r=2,5$	$\delta_p-\delta_r=1,35$

Однако в случае образца 2, в силу его структуры, на поведение при растворимости сильно оказывает влияние линейное пара-положение фенильных фрагментов, что, конечно, нужно учитывать при ожидании растворимости.

Так же было проанализировано поведение образцов в данных растворителях, а также в концентрированной H₂SO₄ с помощью поляризационной микроскопии при нормальных условиях и при нагревании.

Поскольку необходимо добиться оптимального баланса между концентрацией растворителя для возможности реализации лиотропного жидкокристаллического состояния и нормального растворения, экспериментально была определена необходимая концентрация олигоэфирамида в растворителе, максимально удовлетворяющая данным условиям. Выбираемая концентрация обусловлена структурой выбираемого олигоэфирамида, степенью сродства с растворителем, оптимальной температурой растворения. В случае H₂SO₄ данная концентрация составила 75% (для образцов 2, 4), ДМФА - 65% (для образца 2) и 70% (для образца 4), ДМСО – 70% (для образца 4). Для исследований ДСК в растворителе также использовались данные значения концентраций.

По данным ПОМ олигоэфирамид 3 не растворялся ни в одном из растворителей (ДМАА, ДМСО, ДМФА, ТГФ) кроме H₂SO_{4(конц)} при 135°C, также растворы образца 3 не проявляли оптической активности.

Олигоэфирамид 2 не растворялся в концентрированной H_2SO_4 при н.у. При нагревании до $55^\circ C$ образец ограниченно растворялся в кислоте, и проявлял двулучепреломление в поляризованном свете (рисунок 3.32). Подплавленные кристаллы имели неровную границу и вытянутую форму цилиндров. Есть вероятность, что, как и в работе [150], это может оказаться колонообразной («columnar») фазой, однако, для исключительной идентификации необходим рентгенофазовый анализ. Полное растворение олигоэфирамида 2 в концентрированной H_2SO_4 происходило при $136^\circ C$.

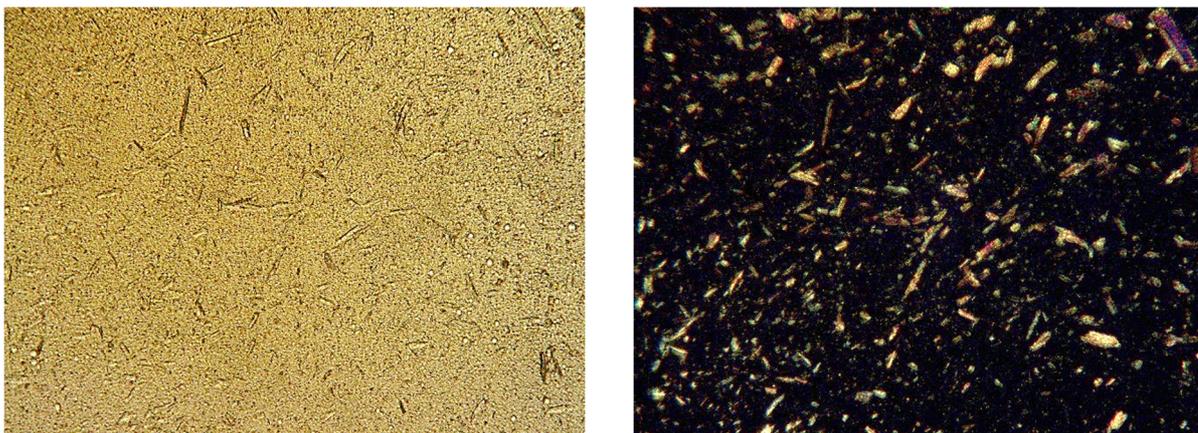


Рисунок 3.32 - Образец 2 в H_2SO_4 в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, $70^\circ C$, 500-кратное увеличение

В ДМАА, ДМСО, ДМФА, ТГФ образец 2 не растворялся и не проявлял оптической активности.

Для проверки наличия фазовых переходов в органическом растворителе также было проведено ДСК раствора образца 2 в ДМФА при скорости нагрева и охлаждения $10^\circ C/мин$ в обоих циклах, концентрация олигоэфирамида в растворителе составила 65% (рисунок 3.33).

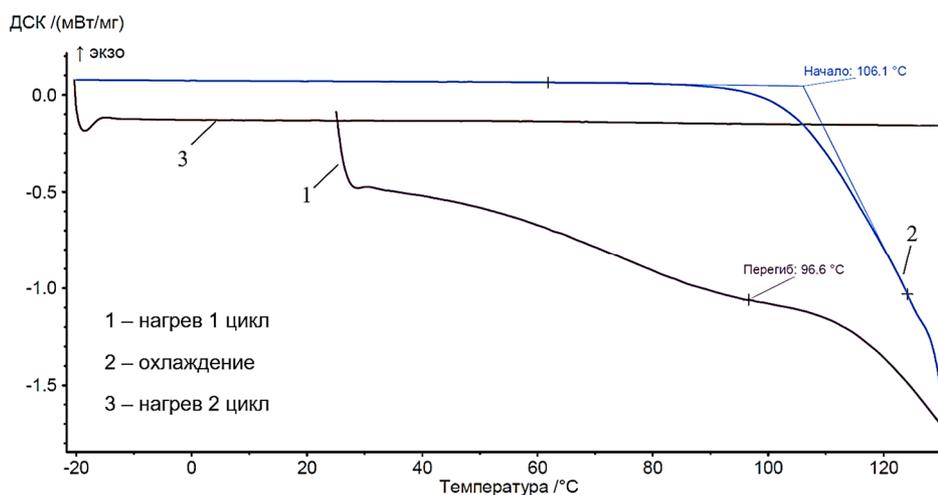


Рисунок 3.33 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 2 в ДМФА

На термограмме ДСК образца 2 в ДМФА нет пиков, связанных с плавлением олигоэфирамида. С помощью поляризационного микроскопа также было подтверждено отсутствие плавления. Оптической активности образца 2 в ДМФА не зафиксировано. При охлаждении раствора, а также при втором цикле нагрева на термограмме не зафиксировано фазовых переходов. Можно сделать вывод, что ДМФА не понижает температуру плавления образца 2 ввиду жесткости структуры макромолекулы олигоэфирамида.

Олигоэфирамид 4 ограниченно растворялся в концентрированной H_2SO_4 при $133^\circ C$. Олигомер был нагрет до $140^\circ C$ и охлажден до $25^\circ C$. При $133^\circ C$ образец был ограниченно растворим. Нерастворенные кристаллические фрагменты олигомера проявляли оптическую активность при скрещенных поляризаторах микроскопа. Кристаллические фрагменты не растворялись в концентрированной H_2SO_4 вплоть до $140^\circ C$.

Также было зафиксировано ориентирование раствора с нерастворенной частью полимера под действием слабого магнитного поля в течение 40 минут при $110^\circ C$ (рисунок 3.34).

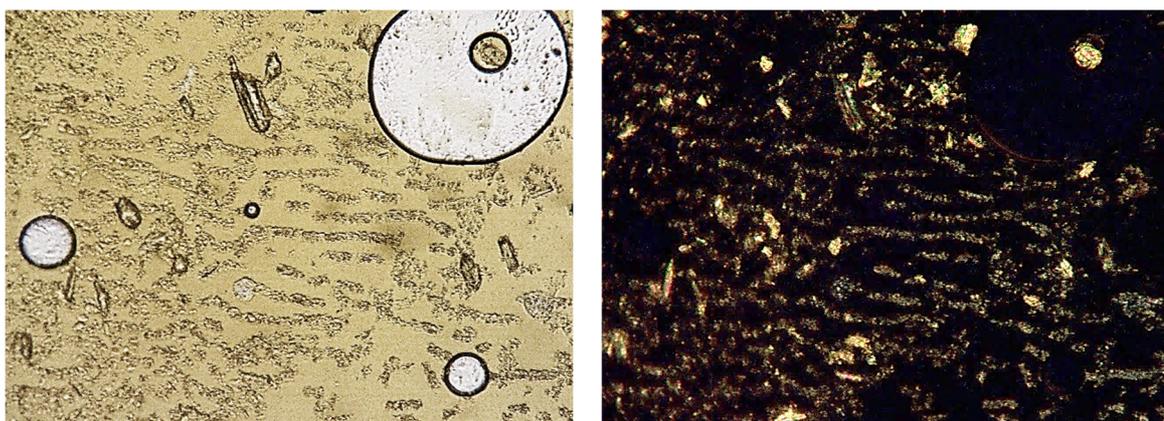


Рисунок 3.34 - Образец 4 в H_2SO_4 в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, $110^\circ C$, 500-кратное увеличение

В ДМАА образец 4 проявлял оптическую активность (рисунок 3.39), были зафиксированы единичные структуры сферолитов, близкие по форме к сферолитной структуре «мальтийского креста». В ДМАА образец 4 не растворялся вплоть до $150^\circ C$. Нагревание свыше $150^\circ C$ ограничивалось температурой кипения растворителя.

Также было проведено ДСК раствора образца 4 в ДМФА (рисунок 3.35) и ДМСО (рисунок 3.37) при скорости нагрева в первом цикле $10^\circ C/мин$ и скорости охлаждения и нагрева во втором цикле $5^\circ C/мин$, концентрация олигоэфирамида в растворителе в обоих случаях составляла 70%.

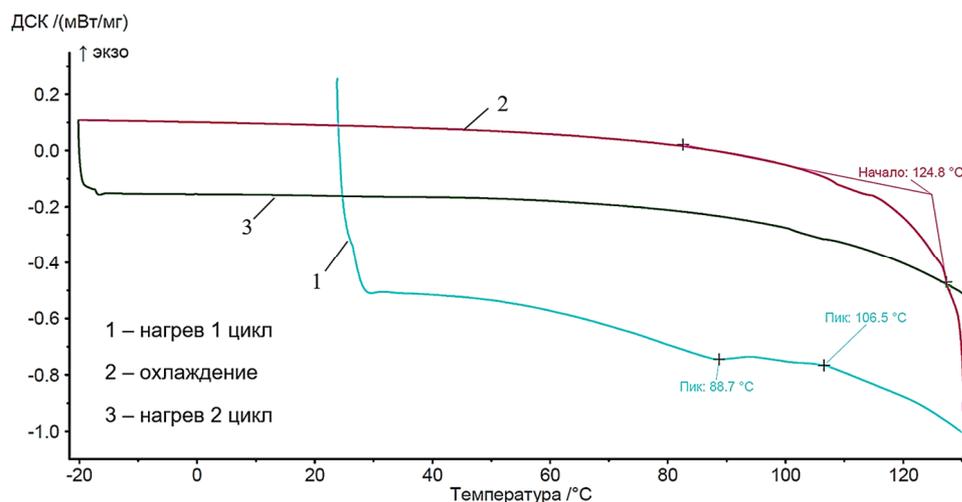


Рисунок 3.35 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 4 в ДМФА

На термограмме ДСК раствора образца 4 в ДМФА виден небольшой эндотик 88°C, связанный с плавлением олигоэфирамида. Энтальпия плавления эндотика при 88.7°C составляет -2.024 Дж/г. С помощью поляризационного микроскопа в диапазоне температур 85-120°C визуально было видно плавление части образца, однако полного исчезновения включений в растворителе не было вплоть до 130°C. Обнаружена оптическая активность образца 4 в ДМФА в поляризованном свете микроскопа, которая не связана с реализацией лиотропного ЖК состояния, а имеет место двулучепреломление нерасплавленной части кристаллов олигоэфирамида в растворителе. При охлаждении раствора, а также при втором цикле нагрева на термограмме не зафиксировано фазовых переходов, связанных с обратной кристаллизацией и плавлением, что свидетельствует об устойчивости системы олигомер-растворитель. Можно сделать вывод, что ДМФА понижает температуру плавления олигоэфирамида 4, однако образец имеет ограниченную растворимость в данном растворителе, что ограничивает его переработку в ДМФА.

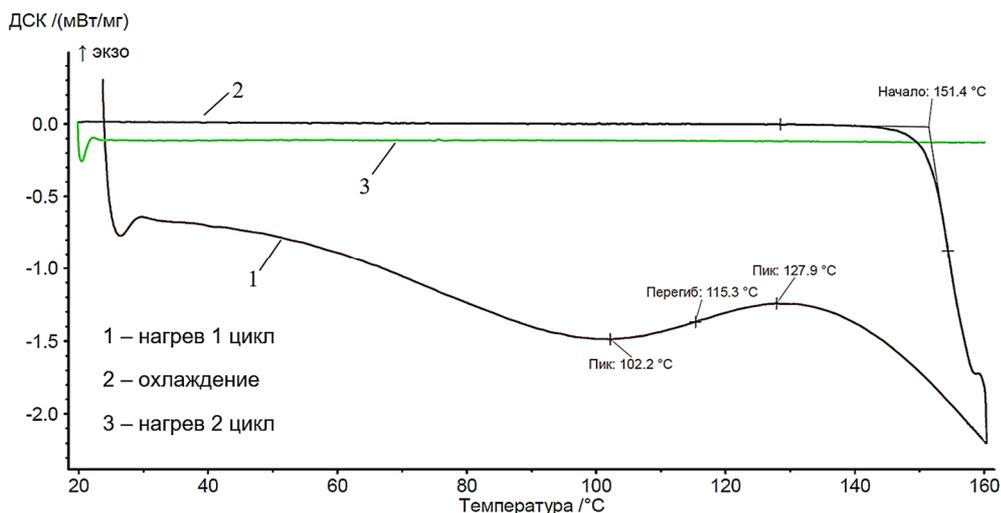


Рисунок 3.37 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 4 в ДМСО

В ДМСО олигоэфирамид 4 проявлял оптическую активность в диапазоне 70-125°C (рисунок 3.36). На картине ПОМ можно было различить несколько фаз: нерастворенные кристаллы образца 4, растворенная часть образца в ДМСО, которая проявляла оптическую активность наряду с двулучепреломлением кристаллов. После 130°C, согласно ПОМ, смесь перешла в изотропный раствор.

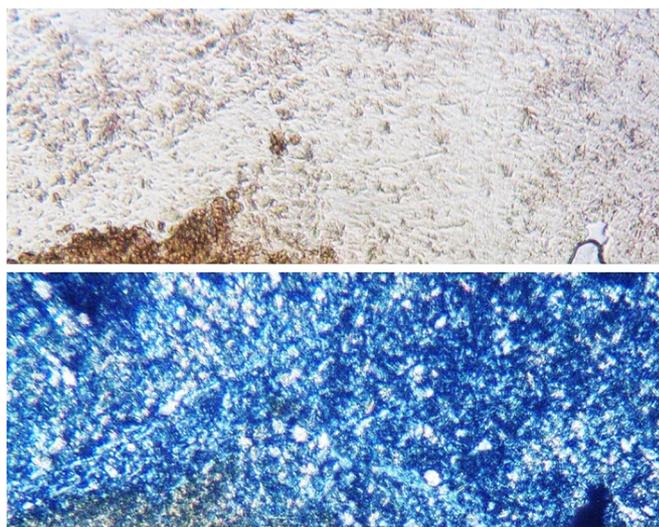


Рисунок 3.36 - Микрофотография образца 4 в неполяризованном (сверху) и поляризованном (снизу) свете в ДМСО, T=115°C, 500-кратное увеличение

На термограмме ДСК образца 4 в ДМСО виден эндопик 102.2°C, связанный с плавлением кристаллической фазы олигоэфирамида; энтальпия плавления эндопика при 102.2°C составляет -41.21 Дж/г. С помощью поляризационного микроскопа зафиксировано плавление образца в диапазоне температур 100-130°C. Образец 4 в ДМСО также проявлял оптическую активность в диапазоне 70-125°C. Полная изотропизация, согласно ПОМ, происходила при 130°C. При охлаждении раствора, а также при втором цикле нагрева на термограмме не зафиксировано фазовых переходов, связанных с обратной кристаллизацией и плавлением, что свидетельствует об устойчивости системы олигомер-растворитель. На картине, видимой с помощью ПОМ помимо двулучепреломления нерастворенных кристаллов, также замечена оптическая активность растворенной части образца, что указывает на возможное наличие ЖК состояния системы олигоэфирамид 4 - ДМСО.

Благодаря наличию стабильной оптически анизотропной мезофазы с помощью поляризационной микроскопии выявлен концентрационный диапазон существования мезофазы от критической до пороговой. Для олигоэфирамида 2 в H₂SO₄ данный диапазон составлял 65-78%; для олигоэфирамида 4 в ДМСО диапазон составлял 60-75%. Данные по растворимости образцов 2, 3, 4 представлены в таблице 3.16

Таблица 3.16 – Сводная таблица растворимости олигоэфирамидов 2, 3, 4.

Образец	ДМФА		ДМАА		ДМАА +LiCl		ДМСО		ТГФ		H ₂ SO ₄	
	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	136
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	165
4	+/-	106.5	-	-	-	-	+	127.9	-	-	+/-	133

s - растворимость; + растворим; +/- ограниченно растворим; - нерастворим;

По данным ДСК в ряду 2→3→4 олигоэфирамид 2 обладает наибольшей жесткостью цепи, содержа в составе 2 пара-замещенных фрагмента, не проявляет температур плавления или стеклования. Лучшую растворимость показывает 4 образец. Он является наиболее перспективным для проявления лиотропного мезоморфизма.

Данные ароматические олигоэфирамиды отличаются высокой термической стабильностью. Температуры T₁₀ и T_{dm} синтезированных олигоэфирамидов несмотря на низкую молекулярную массу сопоставимы с аналогами согласно литературным данным. В перспективе, при наращивании молекулярной массы синтезированные олигоэфирамиды смогут найти применение в качестве термостойких полимеров.

3.3 Олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан

Целью синтеза и изучения свойств олигоэфирамидов 5,6 является оценка влияния фрагмента 2,2'-дифеновой кислоты на термические и мезоморфные свойства. Ожидается, что образцы будут проявлять лучшую растворимость по сравнению с другими группами синтезированных олигоэфирамидов, что облегчит их переработку в изделие. Однако, также ожидается незначительное ухудшение термической стабильности из-за нарушения линейного строения макромолекулы.

На рисунках 3.38, 3.39 представлены структуры олигоэфирамидов 5 и 6, соответственно.

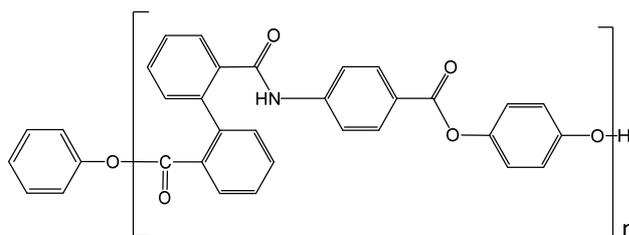


Рисунок 3.38 - Структура олигоэфирамида 5

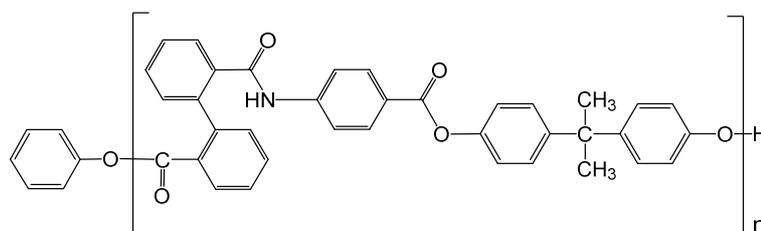


Рисунок 3.39 - Структура олигоэфирамида 6

3.3.1 Структурные свойства методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры образцов 5 и 6 представлены на рисунке 3.40, 3.41 соответственно, полосы поглощения указаны в таблицах 3.17, 3.18.

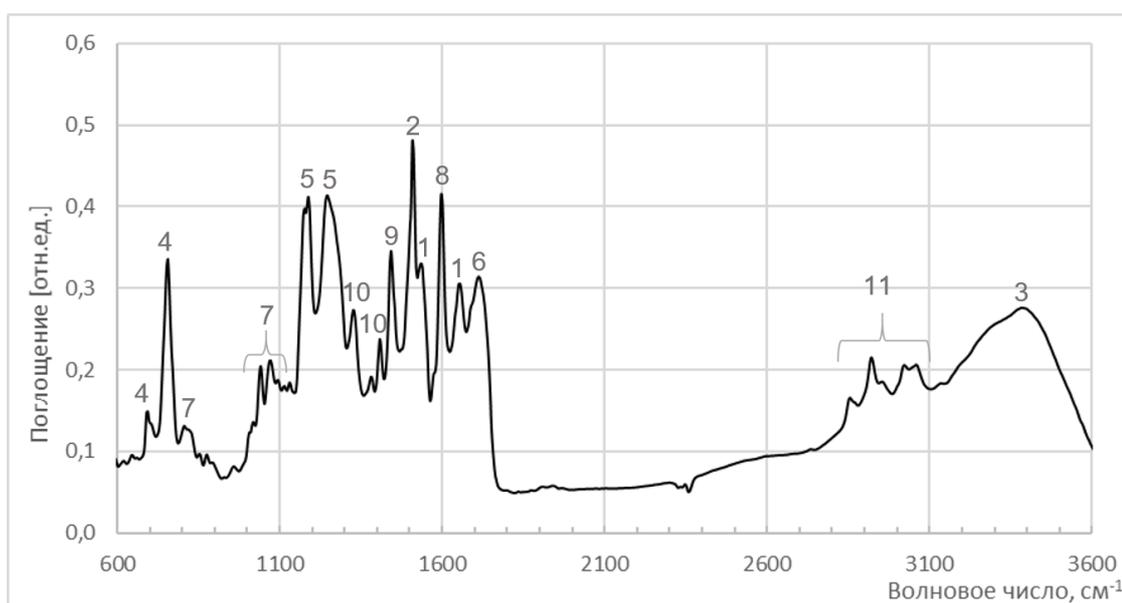


Рисунок 3.40 - ИК-спектр образца 5

Таблица 3.17 - Полосы поглощения образца 5.

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1651
2	δ N-H (полоса Амид II)	1509
3	ν N-H	3395
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	756, 698
5	ν C-O-C	1250, 1188
6	ν C=O	1717
7	δ Ar C-H	810, 1042, 1073
8	ν Ar C-C	1597
9	(Ar)C-C(Ar)	1443
10	δ R-O-H	1327, 1408
11	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	2917, 2863, 3052

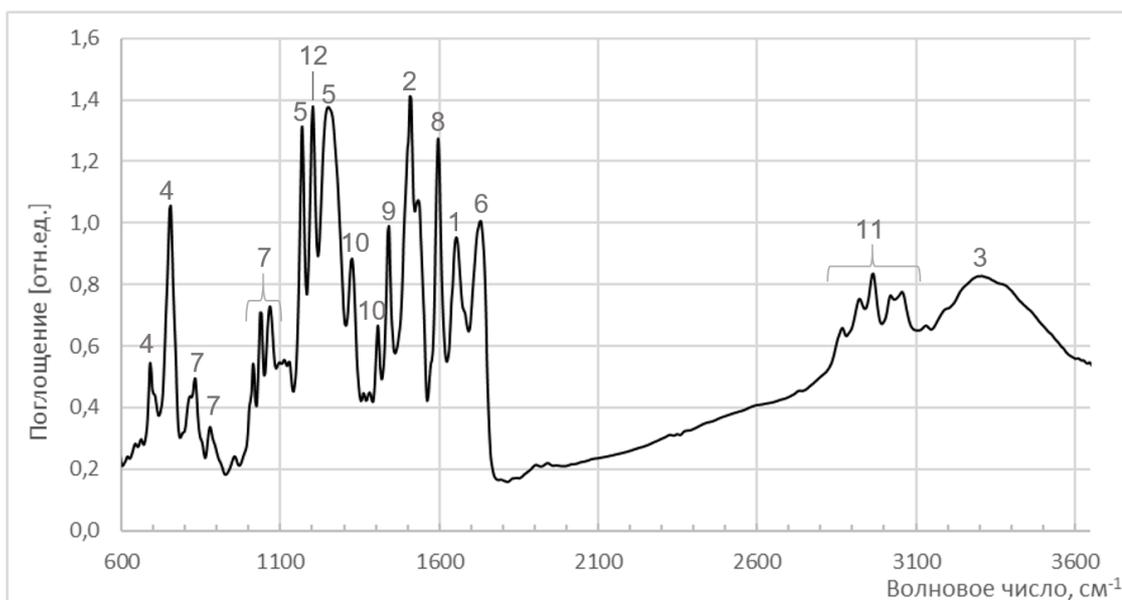


Рисунок 3.41 - ИК-спектр образца 6

Таблица 3.18 - Полосы поглощения образца 6

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1659
2	δ N-H (полоса Амид II)	1512
3	ν N-H	3310
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	756, 691
5	ν C-O-C	1258, 1169
6	ν C=O	1728
7	δ Ar C-H	833, 884, 1015, 1042, 1069
8	ν Ar C-C	1597
9	(Ar)C-C(Ar)	1443
10	δ R-O-H	1323, 1408
11	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	2971, 3056, 2874
12	δ C(CH ₃) ₂	1204

У олигоэфирамидов 5 и 6 ν C=O в составе сложноэфирной группы проявляются в области 1717 и 1728 см⁻¹ соответственно, что, свидетельствует об упрочнении связи C=O при образовании сложноэфирной группы. Также об ее образовании свидетельствуют полосы 1250, 1188 см⁻¹ для образца 5 и 1258, 1169 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей C(O)-O и O-C-C. Колебания ароматического скелета практически не смещаются из области 1500-1600 см⁻¹. Валентные колебания C-H в полимерах проявляются более широкими по площади пиками, т.к. накладываются колебания различных по структуре ароматических фрагментов, содержащих данную связь. Характерным пиком скелета 2,2'-дифеновой кислоты (Ar)C-C(Ar) у обоих образцов проявлялся полосой 1443 см⁻¹.

¹. У образца 6 также присутствует полоса средней интенсивности C(CH₃) в 1204 см⁻¹ свидетельствующая о встраивании 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в структуру макромолекулы.

Об образовании вторичной амидной группы свидетельствует присутствие двух полос поглощения: в области 1651 и 1659 см⁻¹ - полоса Амид I у образцов 5 и 6, соответственно, полосы 1509 см⁻¹ у образца 5 и 1512 см⁻¹ у образца 6 соответствуют деформационным колебаниям N-H группы (полоса Амид II). Характерными для амидной группы также являются валентные N-H колебания 3395 и 3310 для образцов 5 и 6, соответственно. Внеплоскостные колебания N-H проявляются полосами 756, 698, 691 см⁻¹. Полосы 810, 833, 884, 1015, 1042, 1069, 1073 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям C-H.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают встраивание мономеров в олигомерную цепь.

3.3.2 Структурные свойства методом ¹H ЯМР-спектроскопии

¹H ЯМР-спектр образцов 5, 6 представлены на рисунках 3.42-3.43, в таблицах 3.19-3.20 представлен анализ сигналов протонов образцов и отнесение их к мультиплетам.

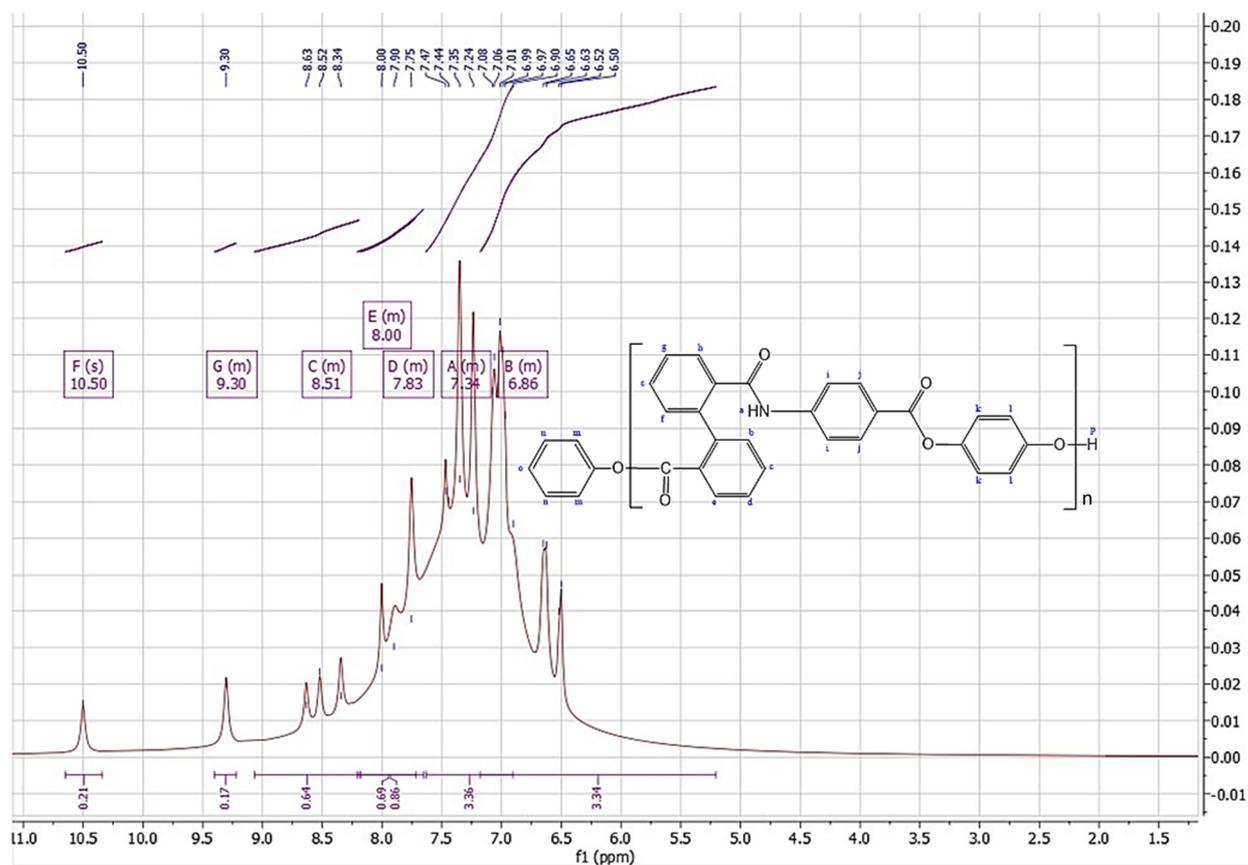


Рисунок 3.42 – ¹H ЯМР спектр олигоэфирамида 5

Таблица 3.19 – Анализ ^1H ЯМР спектра олигоэфирамида 5

Мультиплет / Значение, ppm	A(m)	B(m)	C(m)	D(m)	E(m)	F(s)	G(s)
	7.34	6.86	8.51	7.83	8.00	10.50	9.30
Сигнал протона	o, n	k, l, m	b, e, f, h	c, g, d	i, j	a	p

В случае ЯМР ^1H образцов 5 и 6, сигналы расположены слишком близко и на спектрах сливаются несколько типов сигналов.

На спектре образца 5 в зоне слабого магнитного поля умеренный синглет F(s) - 10.50 ppm указывает на NH-группу (протон a). Рядом стоящий синглет G(s) средней интенсивности 9.30 указывает на сигнал концевой –ОН группы (протон p).

Из-за близости химических сдвигов бензольных колец симметрия мультиплетов нарушена. Несколько сигналов сливаются в мультиплеты и остаются неразрешенными. В связи с этим нет возможности идентифицировать некоторые сигналы по отдельности.

Сигнал 8.00 ppm мультиплета E(m) исходит от протонов i(7.90), j(8.00) остатка пара-аминобензойной кислоты.

Сигналы протонов o, n в концевом бензольном кольце сливаются мультиплет средней интенсивности A(m) со значением химического сдвига 7.34 ppm.

Мультиплет B(m) со значением химического сдвига 6.86 ppm характеризует слившиеся сигналы протонов k, l, m.

В скелете 2,2'-дифеновой кислоты все сигналы считаются магнитно-неэквивалентными, однако сигналы расположены очень близко и на спектре сливаются в 2 мультиплета: C(m) - 8.51 ppm в котором не разрешились сигналы протонов b, e, f, h, а также мультиплета D(m) - 7.83 ppm для протонов c, g, d.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2, можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 5 по соотношению сигналов протонов ароматических колец внутри звена к протону концевой гидроксильной группы олигоэфирамида 5:

$$DP = \frac{1}{14} \cdot \left(\frac{9.2}{0.17} - 5 \right) = 3.06;$$

$$M_n = M \cdot DP = 435 \cdot 1.77 + 93 = 1428 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, можно заключить, что образец 5 имеет олигомерную природу.

Однако, оценка молекулярной массы и степени полимеризации лишь приближительная.

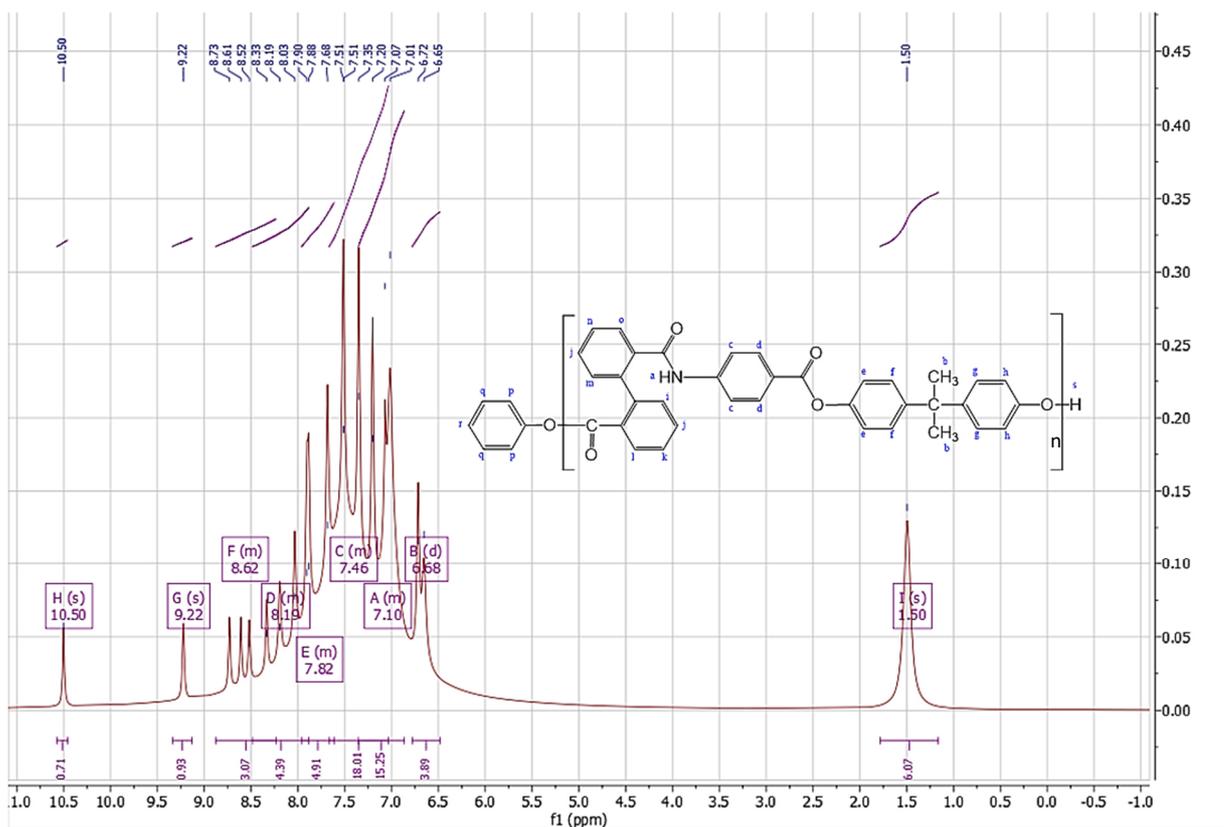


Рисунок 3.43 – ^1H ЯМР спектр олигоэфирамида 6

Таблица 3.20 – Анализ ^1H ЯМР спектра олигоэфирамида 6

Мультиплет / Значение, ppm	A(m)	B(d)	C(m)	D(m)	E(m)	F(m)	G(s)	H(s)	I(s)
	7.10	6.68	7.46	8.19	7.82	8.62	9.22	10.50	1.50
Сигнал протона	g, e, p	h	r, q, f	c, d	j, n, k	o, m, i, l	s	a	b

На спектре образца 5 в зоне слабого магнитного поля умеренный синглет H(s) - 10.50 ppm указывает на NH-группу (протон a). Рядом стоящий синглет G(s) средней интенсивности 9.22 указывает на сигнал концевой –ОН группы (протон s).

Синглет I(s) с химическим сдвигом 1.50 соответствует сигналу протонов b в метильной группе.

Из-за близости химических сдвигов бензольных колец симметрия мультиплетов нарушена. Несколько сигналов сливаются в мультиплеты и остаются неразрешенными.

Сигнал 8.19 ppm мультиплета D(m) исходит от протонов c(8.03), d(8.19) остатка пара-аминобензойной кислоты.

Сигналы протонов r, q в концевом бензольном кольце, а также протон f из скелета 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана сливаются мультиплет средней интенсивности C(m) со значением химического сдвига 7.46 ppm.

Дуплет B(d) со значением химического сдвига 6.68 ppm характеризует протон h бензольного кольца, соединенного с концевой –ОН-группой.

В скелете 2,2'-дифеновой кислоты все сигналы считаются магнитно-неэквивалентными, однако сигналы расположены очень близко и на спектре сливаются с другими мультиплетами: E(m) – 7.82 ppm в котором не разрешились сигналы протонов j, n, k, а также мультиплет F(m) – 8.62 ppm для протонов o, m, i, l.

Таким образом, анализ ЯМР-спектра образцов подтверждает данные ИК-спектроскопии и говорит о формировании структуры олигоэфирамидов.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2, можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 6 по соотношению сигналов протонов ароматических колец внутри звена к протону концевой гидроксильной группы олигоэфирамида 6:

$$DP = \frac{1}{20} \cdot \left(\frac{49.52}{0.71} - 5 \right) = 3.24;$$

$$M_n = M \cdot DP = 553 \cdot 3.24 + 93 = 1883 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, можно заключить, что образец 6 имеет олигомерную природу.

3.3.3 Термогравиметрический анализ

Как и ожидалось, фрагмент 2,2'-дифеновой кислоты вносит вклад в ухудшение термических характеристик олигоэфирамидов. На рисунке 3.44 приведены термогравиметрические кривые для олигоэфирамидов 5,6.

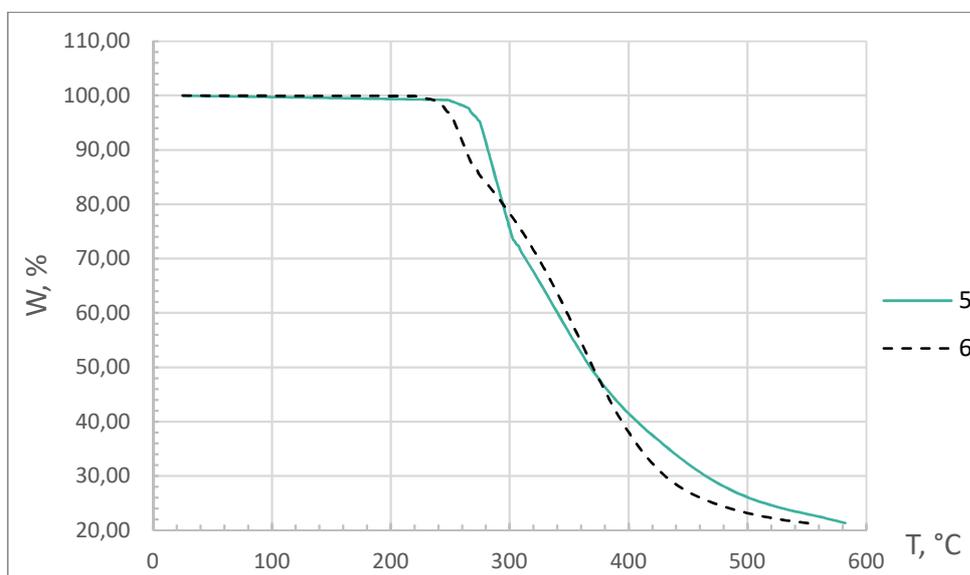


Рисунок 3.44 - Термогравиметрическая кривая образцов олигоэфирамидов 5,6

Были построены кривые дифференциального термогравиметрического анализа (рисунок 3.45), температура точки минимума на которых принималась за T_{дм}.

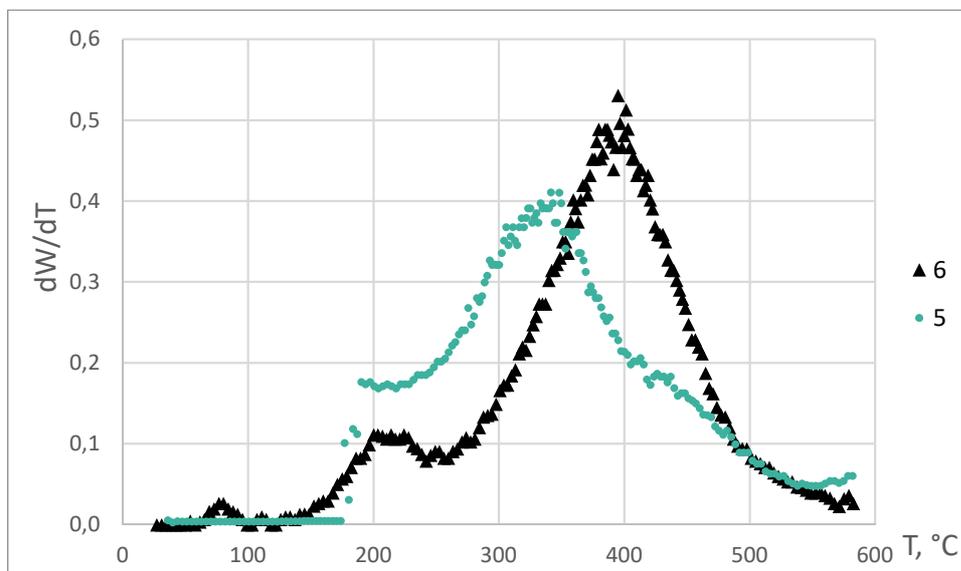


Рисунок 3.45 - Дифференциальные ТГ кривые для олигоэфирамидов 5,6

Для полученных соединений энергия активации определялась по углу наклона графика зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ (рисунок 3.46)

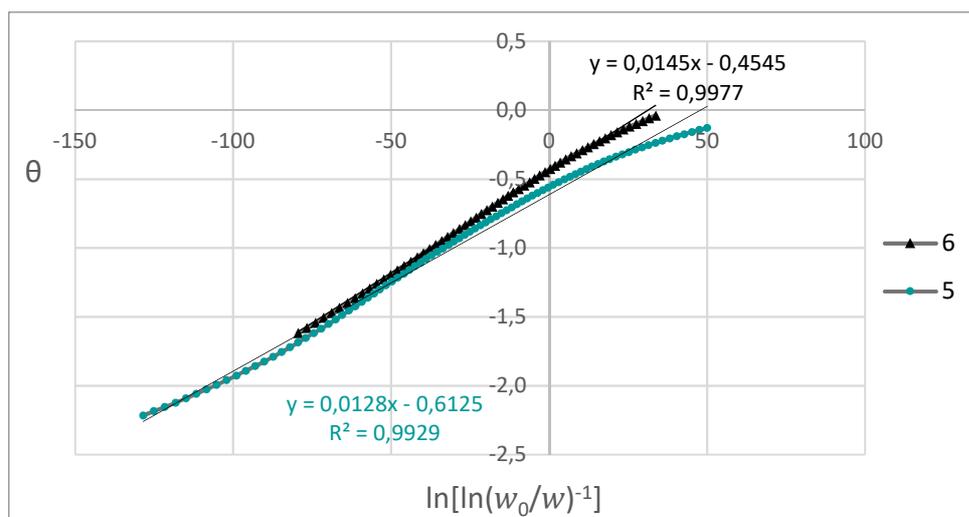


Рисунок 3.46 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфирамидов 5,6

Температура 10% гравиметрических потерь ($T_{10\%}$), находилась в диапазоне 263-283°C. Температуры 10% процентной потери массы, температура максимальной скорости потери массы T_{dm} и энергия активации термодеструкции E_a приведены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Результаты ТГА для синтезированных олигоэфирамидов 5,6.

Образец	T_{10} , °C	T_{dm} , °C	E_a , кДж/моль
5	283	350	45,5
6	263	401	54,77

Как видно из таблицы, олигоэфирамыды 5 и 6 продемонстрировали достаточно низкие значения энергии активации 45,5 и 54,77 кДж/моль, что связано с низкой молекулярной массой образцов и нелинейной структурой из-за некомпланарности фрагмента 2,2'-дифеновой кислоты в составе олигоэфирамыды [97]. Температуры начала разложения для образцов зафиксированы при температурах 234 (образец 6) и 244 (образец 5), что, кроме структуры и низкой молекулярной массы также могло быть связано с присутствием неэкстрагированного растворителя в образцах, что повлияло на данные показатели. Однако, в любом случае можно сделать вывод, что использование 2,2'-дифеновой кислоты, как и ожидалось, снижает термостабильность олигоэфирамыдов.

3.3.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость

На рисунке 3.47 и 3.48 показаны кривые ДСК олигоэфирамыдов 5 и 6, соответственно.

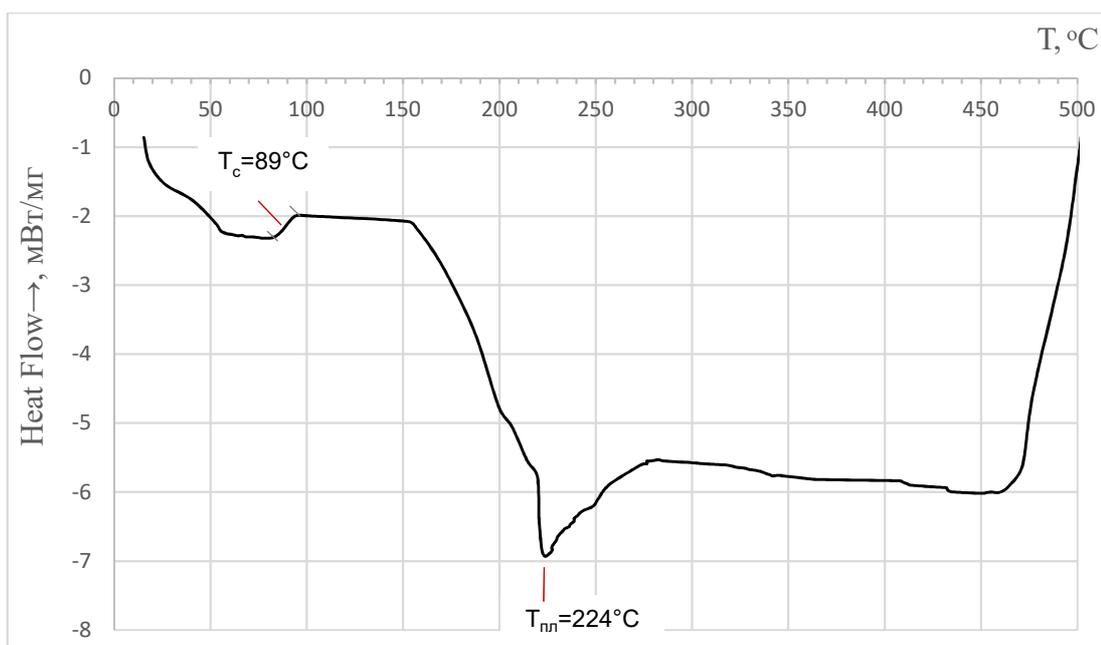


Рисунок 3.47 - Термограмма ДСК для олигоэфирамыды 5

Из-за не компланарности молекулы 2,2'-дифеновой кислоты затрудняется переход в ЖК-состояние. На рисунке 3.53 видно, что у образца 5 наблюдается переход в высокоэластическое состояние при 89°C, а также эндотик с максимумом при 224°C, указывающий на протекание процесса плавления кристаллической фазы образца, без образования ЖК-фазы, что также подтверждалось поляризационной микроскопией видимым плавлением при данной температуре.

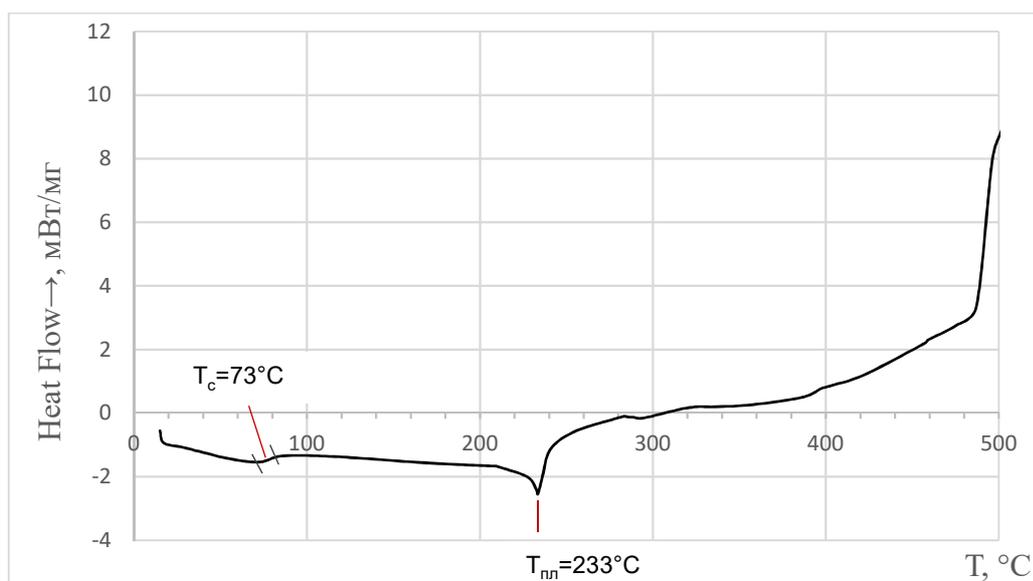


Рисунок 3.48 - Термограмма ДСК для олигоэфирамида 6

Незначительный переход с серединой при 73°C для образца 6 связан с переходом из твердого в высокоэластическое состояние. У образца 6 при помощи ПОМ при нагревании без участия растворителя (рисунок 3.49) было зафиксировано незначительное подплавление кристаллической части сопровождающееся, предположительно, ЖК-фазой при температуре 150°C , просветление образца происходило при температуре 210°C (рисунок 3.50). Анализ данных ДСК-кривой указывает на начало плавления образца при 209°C с максимумом в 233°C .

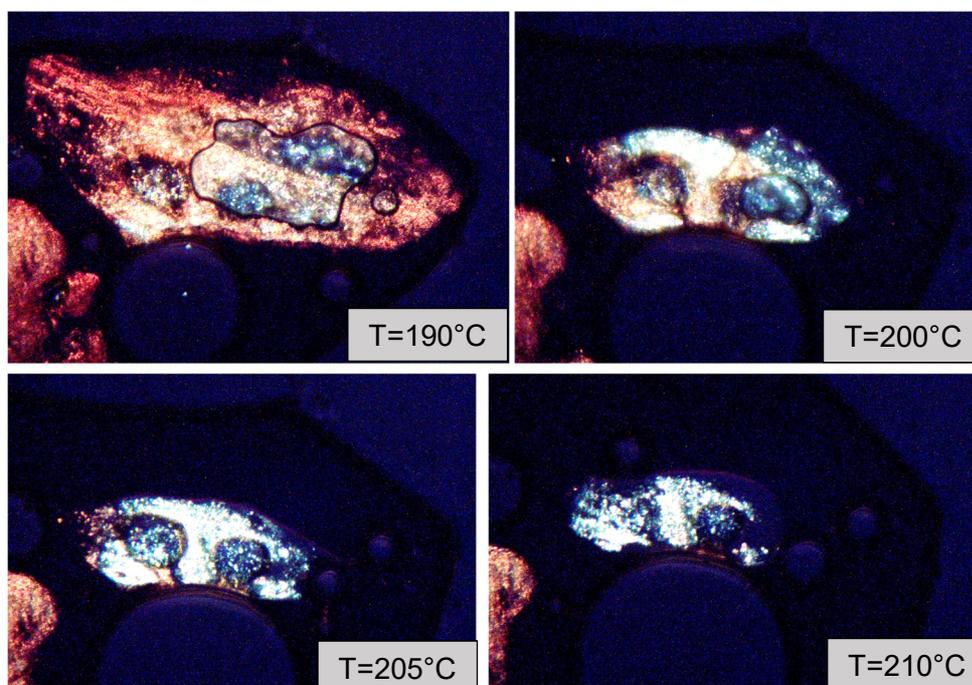


Рисунок 3.50 – Момент просветления образца 6, $T=190\text{-}210^\circ\text{C}$, поляризаторы скрещены, 500-кратное увеличение

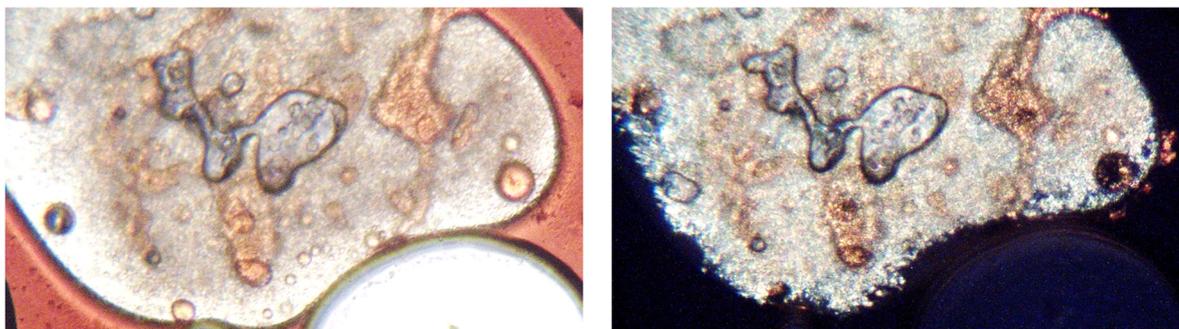


Рисунок 3.49 - Микрофотография образца 6 в неполяризованном (слева) и в поляризованном (справа) свете, T=180 °C, 500-кратное увеличение

Текстуру предполагаемой мезофазы определить не удалось, однако наиболее вероятно, что в образце 6 присутствует нематическая жидкокристаллическая структура.

Была исследована растворимость олигоэфирамидов 5, 6 в растворителях: ДМАА, ДМФА, ДМСО, ТГФ методом групповых инкрементов [189]. Данные приведены в таблице 3.22. Данные расчета говорят о возможной растворимости в ДМАА, ДМФА, ТГФ. Наиболее неподходящим растворителем для данных олигоэфирамидов, согласно расчету, является ДМСО.

Таблица 3.22 – Данные по теоретической растворимости Гильдебранда.

Олигомер	Параметр растворимости $\delta_{п}/\delta_{р}$ (Кал/см ³) ^{0,5}	Растворитель			
		ДМАА	ДМФА	ДМСО	ТГФ
		11,3	11,9	13,3	12,15
5	11,23	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,07$	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,67$	$\delta_{п}-\delta_{р}=2,07$	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,92$
6	10,7	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,6$	$\delta_{п}-\delta_{р}=1,2$	$\delta_{п}-\delta_{р}=2,6$	$\delta_{п}-\delta_{р}=1,45$

Ни один из данной группы образцов не проявил оптической активности ни с одним из растворителей: ДМАА, ДМСО, тетрагидрофуран, серная кислота. Однако, несмотря на это олигоэфирамиды 5 и 6 хорошо растворялись во всех этих растворителях, что подтверждено с помощью ПОМ. Образец 6 проявил только термотропные свойства. Данные по растворимости образцов 5 и 6 представлены в таблице 3.23

Таблица 3.23 – Сводная таблица растворимости олигоэфирамидов 5, 6.

Образец	ДМФА		ДМАА		ДМАА +LiCl		ДМСО		ТГФ		H ₂ SO ₄	
	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C
5	+	25	+	25	+	25	+	35	+	35	+	25
6	+	25	+	25	+	25	+	30	+	32	+	25

s - растворимость; + растворим; +/- ограниченно растворим; - нерастворим;

Данная группа олигоэфирамидов обладает самой высокой термодинамической гибкостью цепи из синтезированных образцов. Образцы 5 и 6 были растворимы во всех (ДМАА, ДМФА, ТГФ, ДМСО), что также подтверждено расчетами по инкрементальному методу. Однако, ни один из данной группы образцов проявил оптической активности ни с одним из растворителей. Образец 6 проявил только термотропные свойства, предполагаемая текстура - нематическая. На примере этой группы образцов показано, что 2,2'-дифеновая кислота способствует понижению жесткости цепи ароматических олигоэфирамидов, что способствует (в случае образца 6) проявлению оптической активности, снижению температур плавления и стеклования.

Проявление доступных температур плавления является позитивным качеством данной группы олигоэфирамидов, которое в сочетании с высокой термической стабильностью (при наращивании молекулярной массы) даст улучшенный набор свойств полученным соединениям, поскольку большинство ароматических полиамидов перерабатываются из растворов, что, конечно же, ограничивает список изготавливаемых из них изделий.

3.4 Олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана

Анализ синтеза данных олигоэфирамидов учитывал свойства полученных предыдущих образцов (2-5). Подбор мономеров позиционируется как самый оптимальный для проявления лиотропного мезоморфизма, лучшей растворимости, без сильного негативного влияния на термическую стабильность [190]. На рисунках 3.51, 3.52 представлены структуры олигоэфирамидов 7 и 8, соответственно.

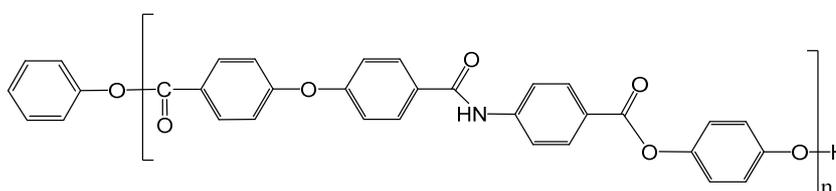


Рисунок 3.51 - Структура олигоэфирамида 7

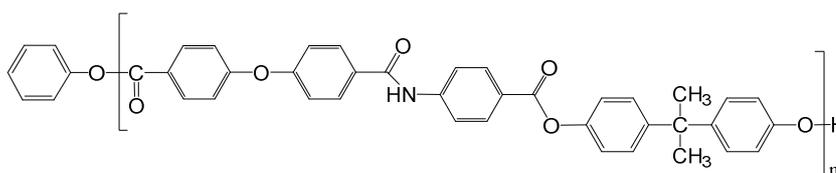


Рисунок 3.52 - Структура олигоэфирамида 8

Структура молекулы 4,4'-оксисбензойной кислоты имеет линейную структуру с небольшим изгибом в области спейсерной эфирной группы. Поэтому структура данных образцов призвана сохранить наибольшую степень линейности при этом имея повторяющиеся спейсерные фрагменты.

3.4.1 Структурные свойства методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры образцов 7 и 8 представлены на рисунках 3.53, 3.54 соответственно, полосы поглощения указаны в таблицах 3.24, 3.25.

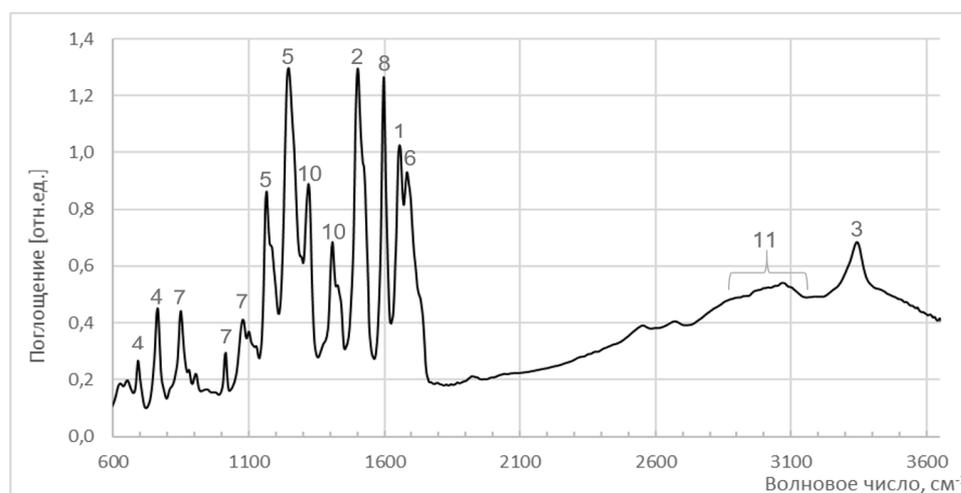


Рисунок 3.53 - ИК-спектр образца 7

Таблица 3.24 - Полосы поглощения образца 7.

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1655
2	δ N-H (полоса Амид II)	1505
3	ν N-H	3345
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	764, 691
5	ν C-O-C	1246, 1165
6	ν C=O	1686
7	δ Ar C-H	849, 903, 1011
8	ν Ar C-C	1597
9	(Ar)C-O-C(Ar)	1076, 1100
10	δ R-O-H	1319, 1408
11	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	2755-3148

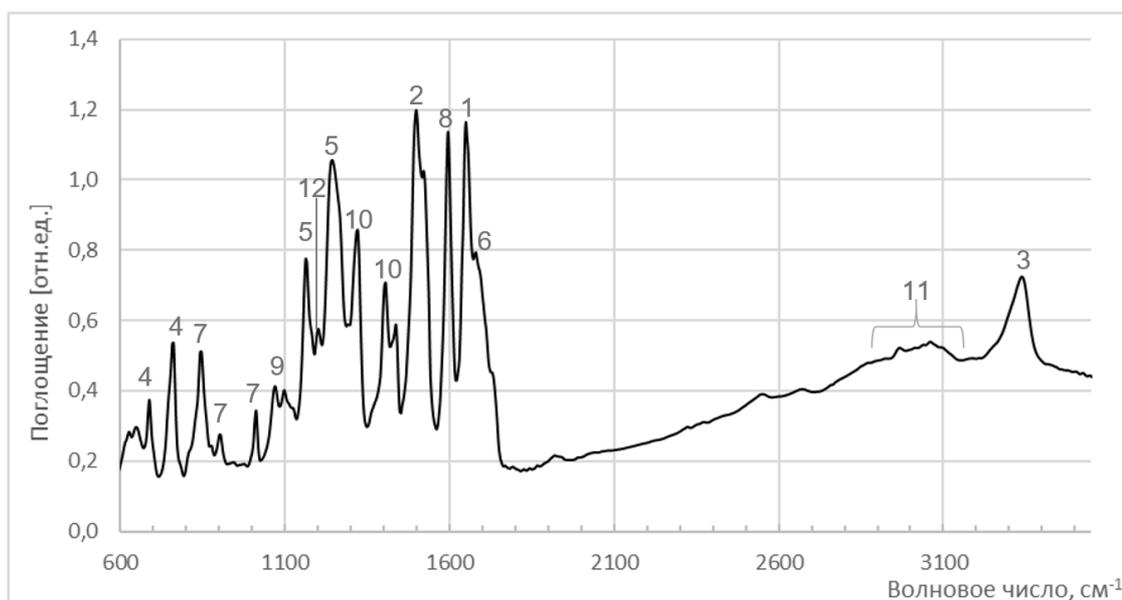


Рисунок 3.54 - ИК-спектр образца 8

Таблица 3.25 - Полосы поглощения образца 8

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1651
2	δ N-H (полоса Амид II)	1501
3	ν N-H	3345
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	764, 691
5	ν C-O-C	1250, 1169
6	ν C=O	1682
7	δ Ar C-H	849, 907, 1015
8	ν Ar C-C	1597
9	(Ar)C-O-C(Ar)	1076, 1100
10	δ R-O-H	1323, 1408
11	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	3067
12	δ C(CH ₃) ₂	1204

У олигоэфирамидов 7 и 8 колебание карбонильной группы ν C=O смещается из области 1660-1680 у мономера в область 1680-1730 см⁻¹, что, свидетельствует об образовании сложноэфирной группы. Также об ее образовании свидетельствуют полосы в области 1250/1246 см⁻¹ и 1165/1169 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей C(O)-O и O-C-C, и не наблюдается полоса 1354 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям O-H у мономеров.

Колебания ароматического скелета практически не смещаются из области 1500-1600 см⁻¹. Валентные колебания C-H в полимерах проявляются более широкими по площади пиками, т.к. накладываются колебания различных по структуре ароматических фрагментов,

содержащих данную связь. Полосы 1076, 1100 см^{-1} присущи колебаниям эфирной группы (Ar)C-O-C(Ar) скелетного остатка оксисбензойной кислоты. У образца 8 также присутствует полоса средней интенсивности $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ в 1204 см^{-1} свидетельствующая о встраивании 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в структуру макромолекулы.

Об образовании вторичной амидной группы свидетельствует присутствие двух полос поглощения: в области 1655 и 1651 см^{-1} (проявляется полоса Амид I карбонильной группы) у олигоэфирамидов 7 и 8 соответственно, области 1505 и 1501 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям N-H группы, валентные колебания N-H проявляются полосой 3345 см^{-1} . Внеплоскостные вверные колебания N-H у обоих олигоэфиров проявляются полосами 764, 691 см^{-1} .

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают достоверность проведенной реакции.

3.4.2 Структурные свойства методом ^1H ЯМР-спектроскопии

^1H ЯМР-спектр образцов 7, 8 представлены на рисунках 3.55-3.56, в таблицах 3.26-3.27 представлен анализ сигналов протонов образцов и отнесение их к мультиплетам.

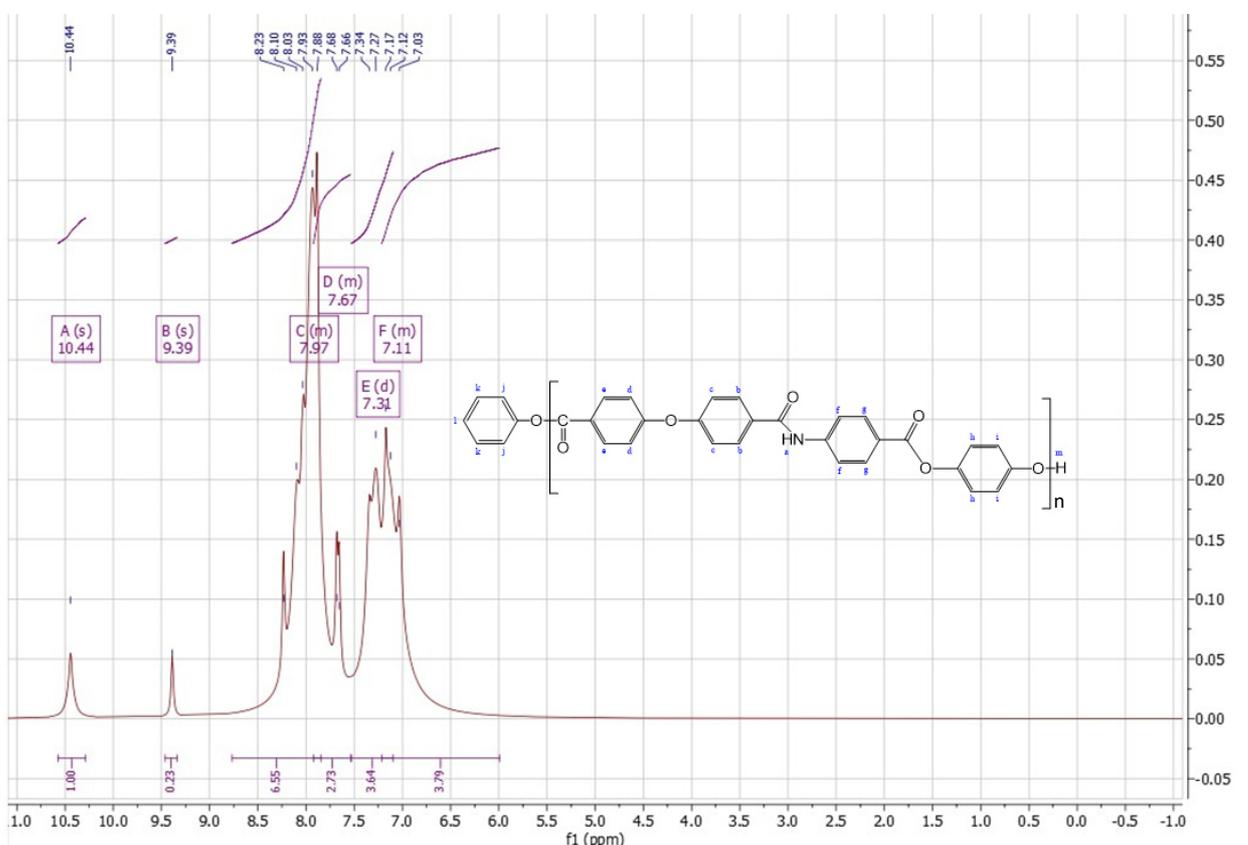


Рисунок 3.55 – ^1H ЯМР спектр олигоэфирамида 7

Таблица 3.26 – Анализ ^1H ЯМР спектра олигоэфирамида 7

Мультиплет / Значение, ppm	A(s)	B(s)	C(m)	D(m)	E(d)	F(m)
	10.44	9.39	7.97	7.67	7.31	7.11
Сигнал протона	a	m	e, b, f, g	l, k	j, i, d, c	h

В случае олигоэфирамидов 7 и 8 на ЯМР-спектрах также несколько мультиплетов слиты вместе и некоторые сигналы не разрешены.

В зоне слабого магнитного поля на ЯМР-спектре образца 7 умеренный синглет A(s) 10.44 ppm указывает на NH-группу (протон a). Рядом стоящий синглет B(s) большей интенсивности 9.39 указывает на сигнал концевой –ОН группы (протон m).

Сигналам протонов e, b, f, g в бензольном кольце близлежащих к карбоксильной группе слились в мультиплете C(m) и имеют химический сдвиг 8.10 ppm (e), 8.03 ppm (g) и 7.93 ppm (b). Сигнал от протонов f бензольного кольца расположенных рядом с аминной группой - 7.88 ppm.

Сигналы протонов концевого бензольного кольца k фиксируются пиком 7.68 ppm, протоны l - 7.68 ppm, и сливаются в мультиплете C(m).

А химические сдвиги протонов, расположенных ближе к эфирной группе j, d, c, а также протонов i составляют мультиплет E(d) - 7.31 ppm.

Мультиплет F(m) - 7.11 ppm фиксирует протоны h в скелетном остатке гидрохинона, соединенного карбоксильным фрагментом с остальным скелетом.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2., можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 7 по соотношению сигналов протонов ароматических колец внутри звена к протону концевой гидроксильной группы олигоэфирамида 7:

$$DP = \frac{1}{16} \cdot \left(\frac{16.71}{0.23} - 5 \right) = 4.23;$$

$$M_n = M \cdot DP = 451 \cdot 4.23 + 93 = 2000 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, можно заключить, что образец 7 имеет олигомерную природу.

В зоне слабого магнитного поля на ЯМР-спектре образца 8 умеренный синглет A(s) - 10.46 ppm указывает на NH-группу (протон a). Рядом стоящий синглет B(s) средней интенсивности 9.21 указывает на сигнал концевой –ОН группы (протон p).

Из-за близости химических сдвигов бензольных колец симметрия мультиплетов нарушена. Несколько сигналов сливаются в мультиплеты и остаются неразрешенными. В связи с этим нет возможности идентифицировать сигналы по отдельности.

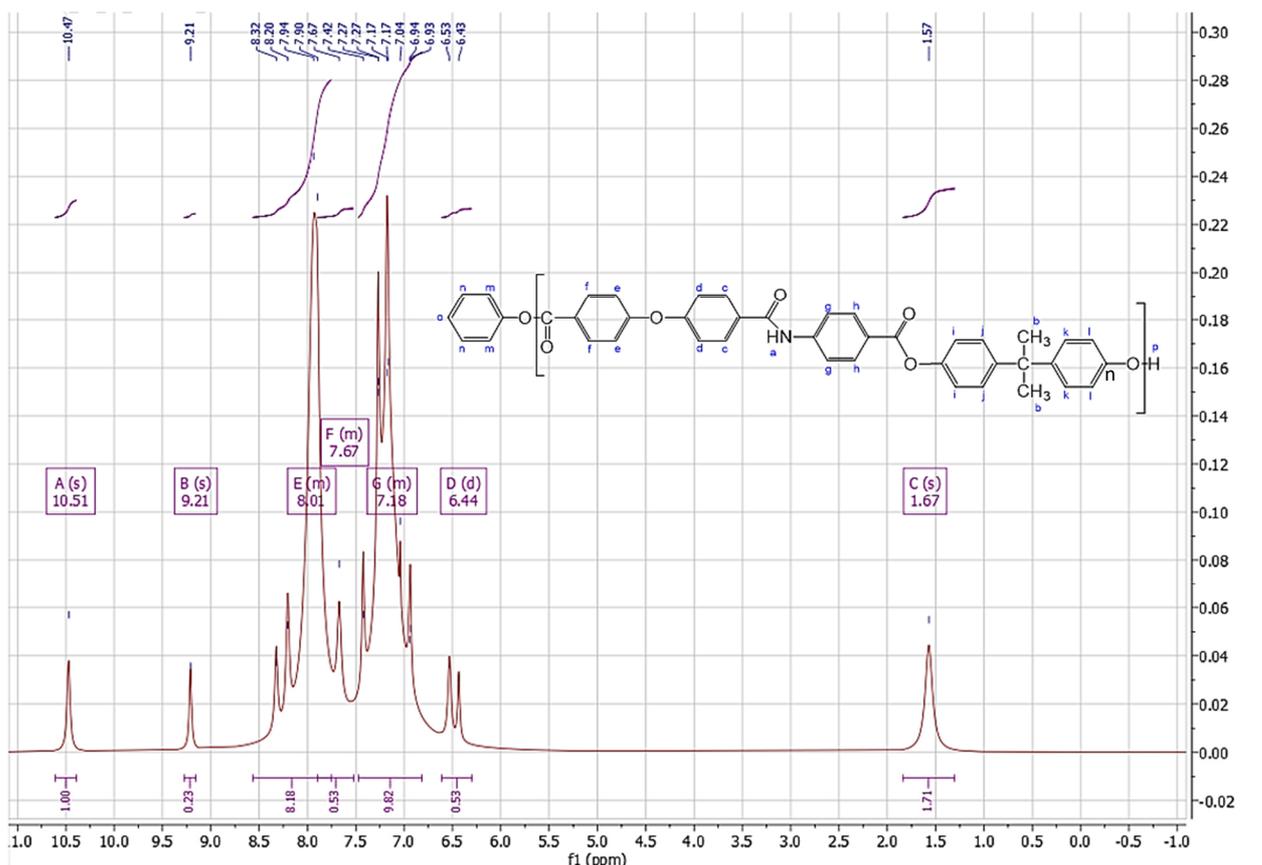


Рисунок 3.56 – ^1H ЯМР спектр олигоэфирамида 8

Таблица 3.27 – Анализ ^1H ЯМР спектра олигоэфирамида 8

Мультиплет / Значение, ppm	A(s) 10.51	B(s) 9.21	C(s) 1.67	D(d) 6.44	E(m) 8.01	F(m) 7.67	G(m) 7.18
Сигнал протона	a	p	b	l	f, c, g, h	o, n	m, e, d, i, j, k

Сигналам протонов в бензольном кольце с, f, h, которые дезэкранируются расположенной рядом карбонильной группой имеют сигнал мультиплета E(m) со значением химического сдвига 8.01 ppm, а протону g в бензольном кольце, который сильнее удален от дезакранирующего влияния карбонильной группы в составе амидной, соответствует сигнал 7.94 ppm, который также сливается в мультиплет A(m).

Сигналы протонов o, n в конечном бензольном кольце соответствует мультиплет средней интенсивности F(m) со значением химического сдвига 7.67 ppm, сливающийся с мультиплетом E(m).

Сигналы протонов m, e, d, i, j, k, на которые оказывает влияние эфирная группа, имеют близкие химические сдвиги (около 7.18 ppm) и сливаются в дуплете G(m).

Химический сдвиг 7.17 ppm в дуплете D(d) соответствует сигналу протонов бензольного кольца с концевой –ОН группой.

Заметно меньшим химическим сдвигом обладают протоны метильной группы, синглет C(s) фиксируется при 1.67 ppm.

Анализ ЯМР-спектра образцов подтверждает данные ИК-спектроскопии и говорит о формировании структуры олигоэфирамидов.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2., можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 8 по соотношению сигналов протонов ароматических колец внутри звена к протону концевой гидроксильной группы олигоэфирамида 8:

$$DP = \frac{1}{20} \cdot \left(\frac{19.06}{0.23} - 5 \right) = 3.9;$$

$$M_n = M \cdot DP = 569 \cdot 3.9 + 93 = 2308 \text{ а. е. м.}$$

Таким образом, можно заключить, что образец 8 имеет олигомерную природу.

Однако, ввиду ограниченной растворимости олигомеров в ДМСО, можно предположить, что растворилась самая низкомолекулярная фракция, и оценка молекулярной массы и степени полимеризации лишь приблизительная.

3.4.3 Термогравиметрический анализ

На рисунке 3.57 приведены термогравиметрические кривые для олигоэфирамидов 7,8.

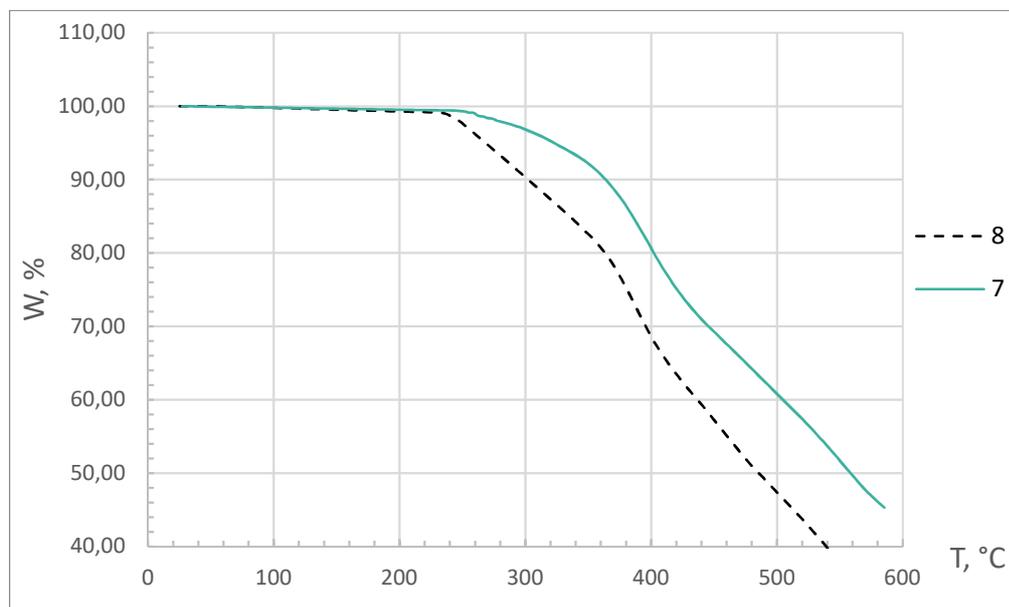


Рисунок 3.57 - Термогравиметрическая кривая образцов олигоэфирамидов 7,8

Были построены кривые дифференциального термогравиметрического анализа (рисунок 3.58), температура точки минимума на которых принималась за T_{DM} .

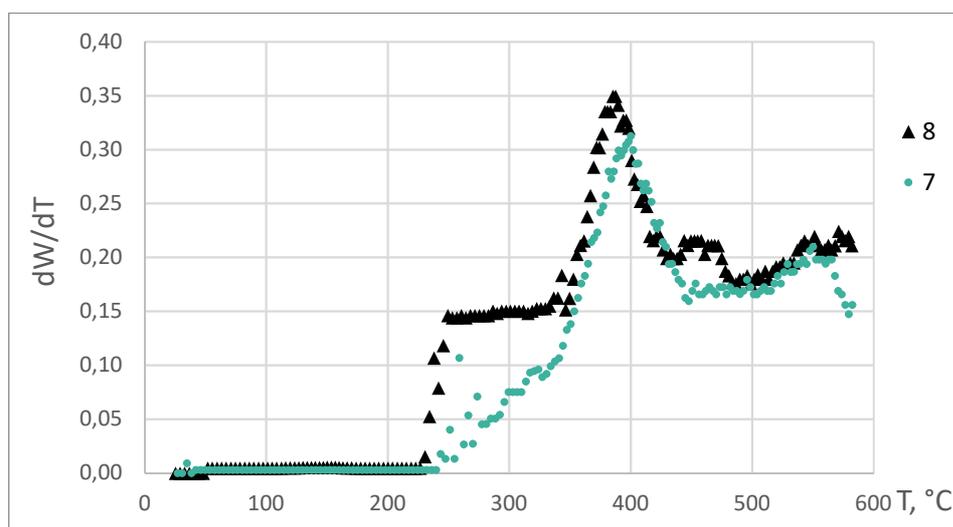


Рисунок 3.58 - Дифференциальные ТГ кривые для олигоэфирамида 7,8

Для полученных соединений энергия активации определялась по углу наклона графика зависимости от θ (рисунок 3.59).

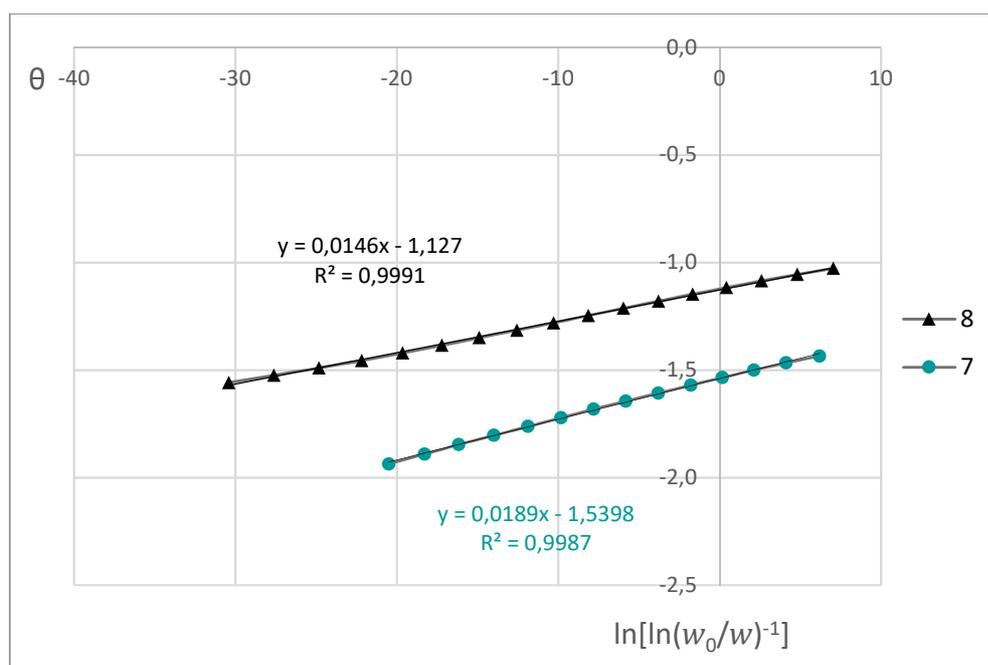


Рисунок 3.59 - График зависимости от θ для олигоэфирамидов 7, 8

Температура 10%-ой потери массы, находилась в диапазоне 301-362 °С. Температуры максимальной скорости потери массы для образцов 7 и 8 составили 400 и 389 °С, соответственно. Данные термогравиметрического анализа по олигоэфирамидам 7 и 8 приведены в таблице 3.28. Согласно литературным данным [148, 187] условия измерений термических характеристик аналогов были одинаковыми: нагрев осуществлялся в среде азота при скорости нагрева 10°С/мин.

Таблица 3.28 – Результаты ТГА для синтезированных олигоэфирамидов 7,8 и сравнение с промышленными аналогами.

Образец	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{dm}, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
7	362	400	71,17
8	301	389	53,2
4с [148]	431	-	-
Nomex type 455 [187]	400	427	-

Как видно из таблицы 1, олигоэфирамиды продемонстрировали достаточно высокие значения термической стабильности, но уступающие синтезированным аналогам, что скорее всего связано с невысокой молекулярной массой и повышенным содержанием концевых групп. Из литературного источника [3] известно, что с ростом ММ увеличивается термостабильность полимеров. Также, согласно работе Hsiao и Leu [148] полиэфирамид, имеющий в составе макромолекулы оксисбифенильный фрагмент (образец 4с) повышающий жесткость цепи за счет увеличения содержания п-фениленовых звеньев, имеет достаточно высокое значение параметра T_{10} . И поскольку синтезированные образцы 7 и 8 содержат реакционноспособные концевые группы, ожидается, что термообработка образцов, сопровождающаяся постполиконденсацией, повысит их термическую стабильность. Также, температуры максимальной скорости термодеструкции коррелируют с промышленным полиэфирамидом Nomex 455.

3.4.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость

На рисунке 3.60 изображены термограммы ДСК для образцов олигоэфирамидов 7 и 8 соответственно.

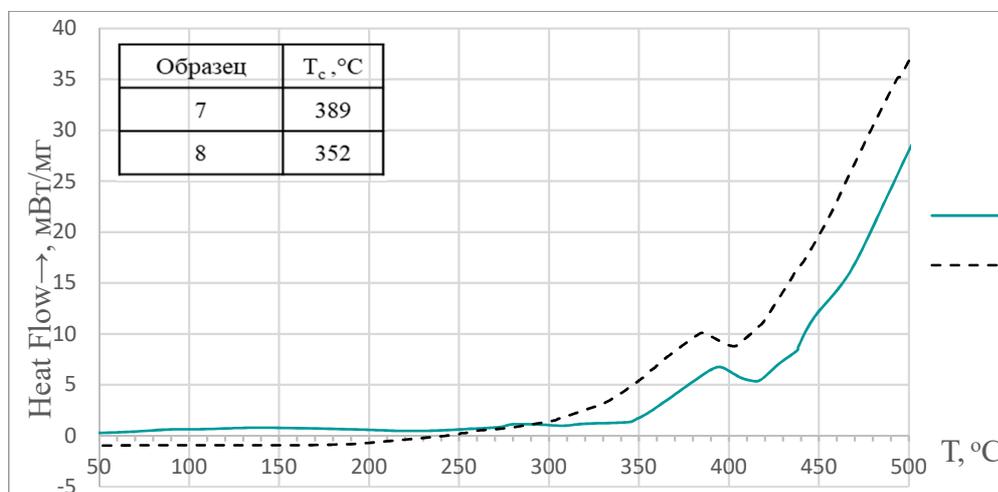


Рисунок 3.60 - Термограмма ДСК образцов 7,8

По данным ДСК (рисунки 3.39, 3.40) на термограммах образцов 7 и 8 отсутствуют фазовые переходы, связанные с термотропной ЖК-фазой. Можно заметить только начало разложения образца при 418°C для олигоэфирамида 7 и 405°C для олигоэфирамида 8. При температурах 389°C и 352°C для образцов 7 и 8 происходит расстекловывание полимера с последующей немедленной деструкцией образцов. Аналогичное явление обнаружено в работах [159, 160] для полиэфирамидов на основе 3-аминобензойной кислоты.

Была исследована растворимость олигоэфирамидов 7, 8 в растворителях: ДМАА, ДМФА, ДМСО, ТГФ методом групповых инкрементов. Данные приведены в таблице 3.29. Данные расчета говорят о возможной растворимости в ДМАА, ДМФА, ТГФ. Самым неподходящим растворителем для данных олигоэфирамидов, согласно расчету, является ДМСО. Также, ТГФ в силу низкого сродства структуры к олигоэфирамидам не является растворителем выбора.

Таблица 3.29 – Данные по теоретической растворимости Гильдебранда.

Олигомер	Параметр растворимости $\delta_{п}/\delta_{р}$ (Кал/см ³) ^{0,5}	Растворитель			
		ДМАА	ДМФА	ДМСО	ТГФ
		11,3	11,9	13,3	12,15
7	11,01	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,29$	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,89$	$\delta_{п}-\delta_{р}=2,29$	$\delta_{п}-\delta_{р}=1,14$
8	10,56	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,74$	$\delta_{п}-\delta_{р}=1,34$	$\delta_{п}-\delta_{р}=2,74$	$\delta_{п}-\delta_{р}=1,59$

По данным ПОМ и ДСК ни один из данной группы образцов не проявлял мезоморфных свойств при нагревании. Однако образцы проявляли оптическую активность растворов с некоторыми растворителями [191-192].

Поскольку необходимо добиться оптимального баланса между концентрацией растворителя для возможности реализации лиотропного жидкокристаллического состояния и хорошей растворимости, экспериментально была определена необходимая концентрация олигоэфирамида в растворителе, максимально удовлетворяющая данным условиям. Выбираемая концентрация обусловлена структурой выбираемого олигоэфирамида, степенью сродства с растворителем, оптимальной температурой растворения. В случае H₂SO₄ данная концентрация составила 75% (для образцов 7, 8), для ДМФА - 75% (для образцов 7 и 8), ДМАА – 70% (для образцов 7 и 8). Для исследований ДСК в растворителе также использовались данные значения концентраций.

Раствор образца 7 в концентрированной H₂SO₄ проявлял оптическую активность при низких температурах в диапазоне 20-65°C (рисунок 3.61). Максимальная интенсивность двулучепреломления образца была зафиксирована при 45°C, а выше 70°C олигоэфирамид 7 переходил в изотропный раствор.

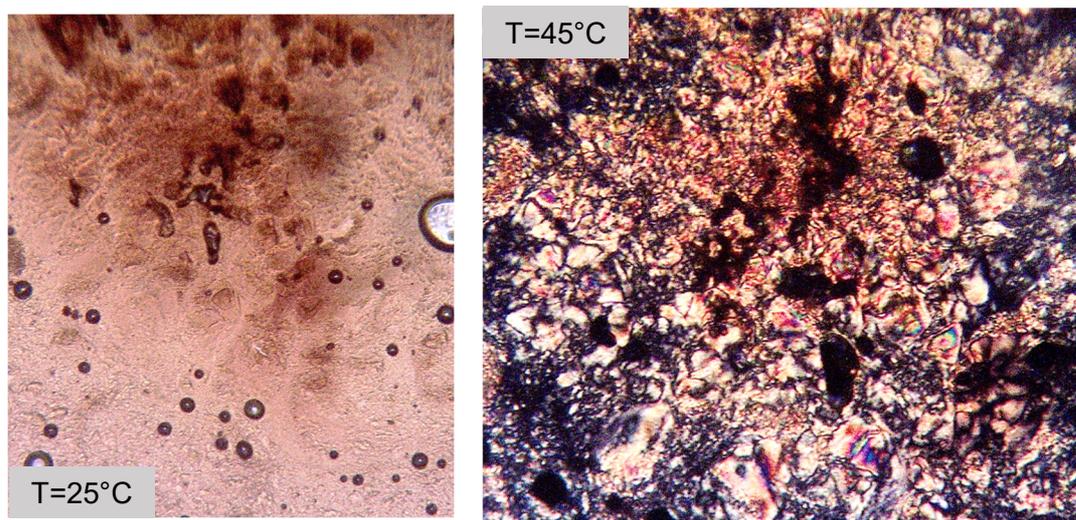


Рисунок 3.61- Образец 7 в H_2SO_4 в неполяризованном и поляризованном свете, 500-кратное увеличение

В работе [150] образец полиэфирамида Р4 показывал идентичную зернистую текстуру. Текстуру, видимую на ПОМ, авторы охарактеризовали как «battonet».

Также было проанализировано поведение раствора при охлаждении от $100^\circ C$ до $60^\circ C$ снова была зафиксирована оптическая активность (рисунок 3.62).

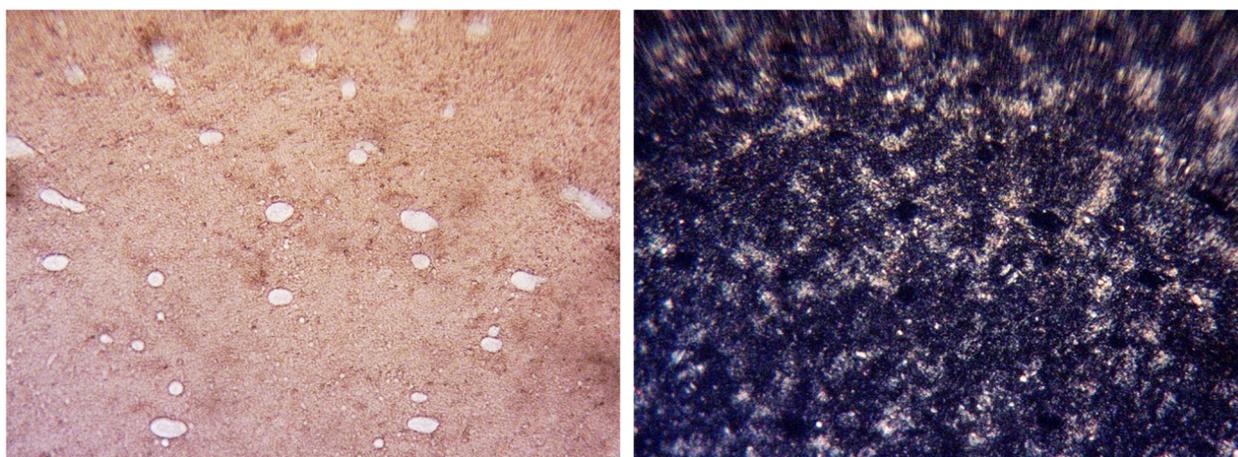


Рисунок 3.62 - Образец 7 в H_2SO_4 при охлаждении, $50^\circ C$, в неполяризованном(слева) и поляризованном(справа) свете, 500-кратное увеличение

Поведение образца 8 в серной кислоте H_2SO_4 представлено на рисунках 3.63-3.65. При $25-60^\circ C$ олигомер набухает, остаются нерастворенные участки полимера.

В диапазоне $60-120^\circ C$ образец демонстрирует специфическую мезоморфную текстуру, фиксируется оптическая активность растворенной части образца в кислоте (рисунок 3.63)

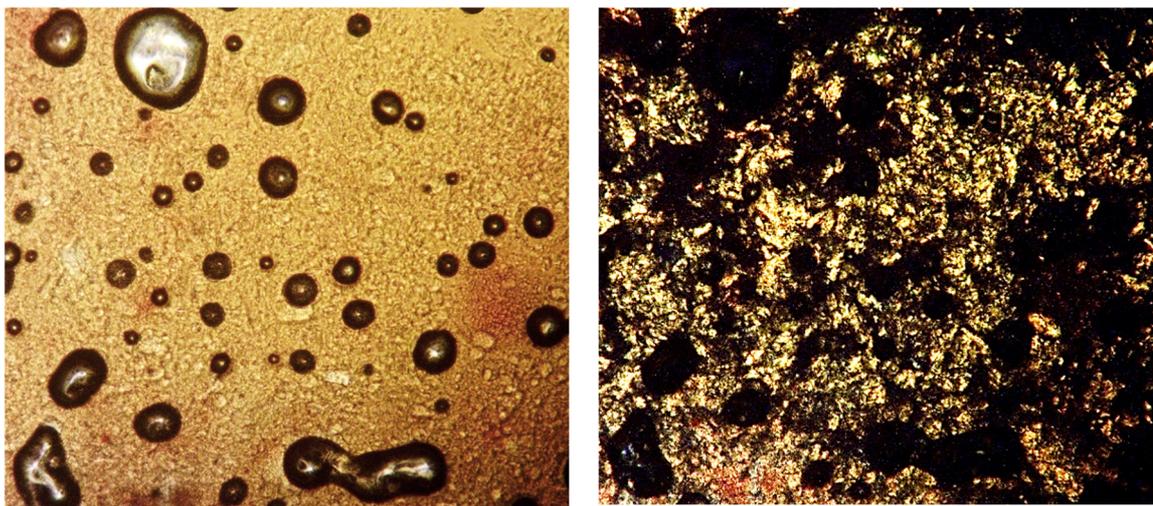


Рисунок 3.63 - Образец 8 в H_2SO_4 в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, $84^{\circ}C$, 500-кратное увеличение

При нагревании до $130^{\circ}C$ образец демонстрировал растворение в кислоте, а при охлаждении до $120^{\circ}C$ (рисунок 3.64) образование мезоморфной текстуры, обладающей оптической активностью и более всего близкой к гексагональной текстуре лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) [132]. В работе [164] проявлялась похожая структура полиэфирамида 5с, которую авторы охарактеризовали как «баттонеты» («Batonnets»).

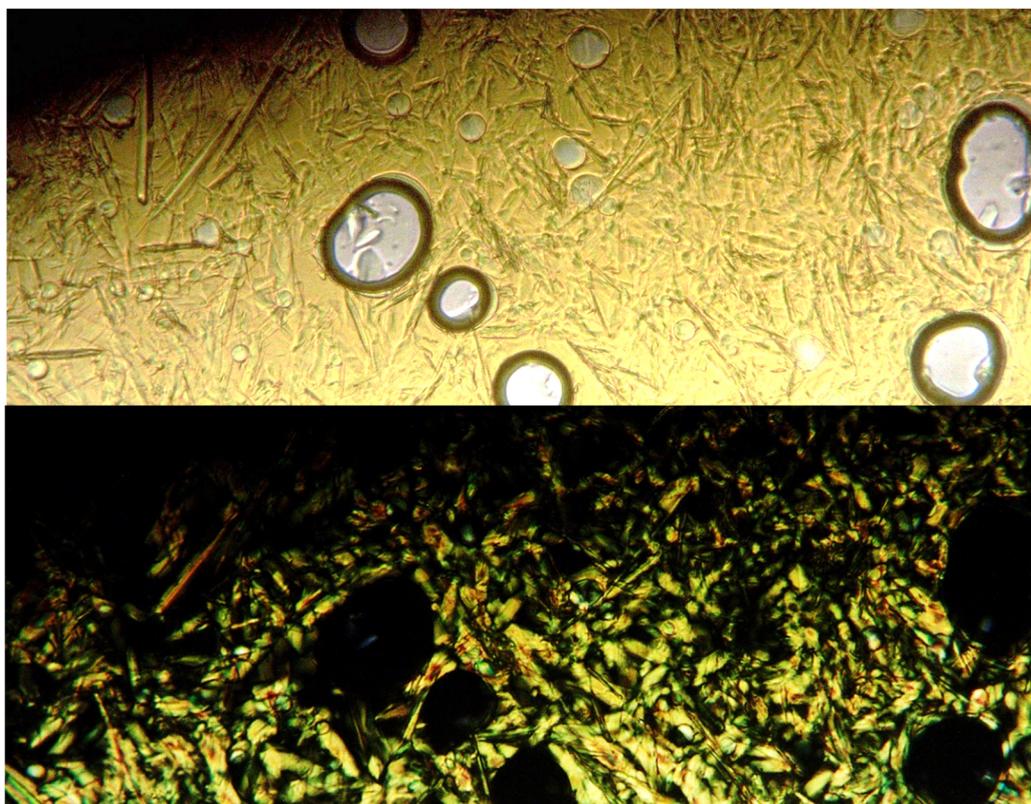


Рисунок 3.64 - Образец 8 в H_2SO_4 в неполяризованном (сверху) и поляризованном (снизу) свете, $120^{\circ}C$, 500-кратное увеличение

При охлаждении от 120°C до 100°C (рисунок 3.65) реализовывалась, предположительно, ламеллярная структура, которая сохранялась до полного охлаждения раствора (25°C).

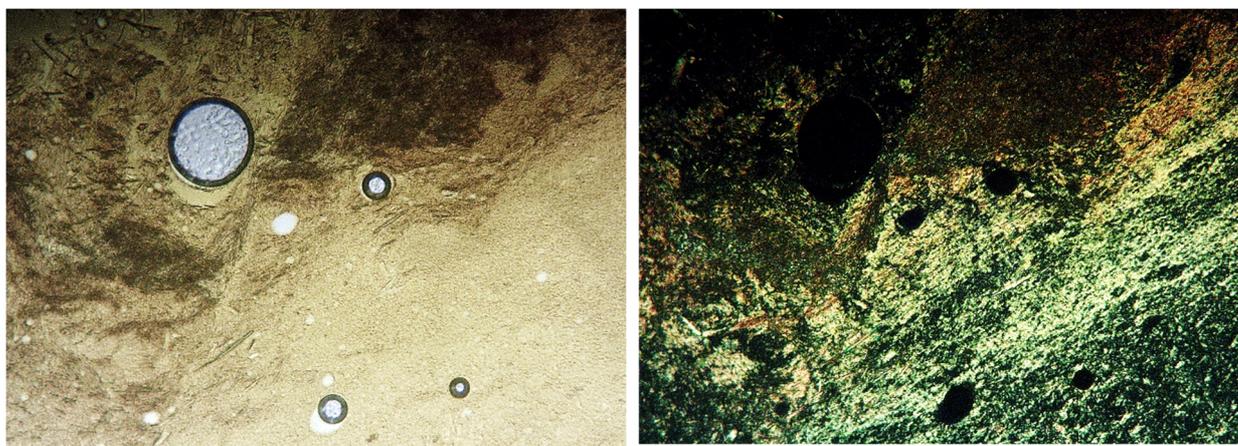


Рисунок 3.65 - Образец 8 в H₂SO₄ при охлаждении, 100 °С, в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, 500-кратное увеличение

Также олигоэфирамиды 7 и 8 были растворимы в диметилформамиде. Полное растворение олигоэфирамида 7, согласно ПОМ, происходило при 95°C. При последующем охлаждении до 57°C образец 7 начал проявлять оптическую активность растворенной частью олигомера в растворе (рисунок 3.66). Данная текстура внешне также напоминает «Batonnet» полиэфирамида 5с из работы [164].

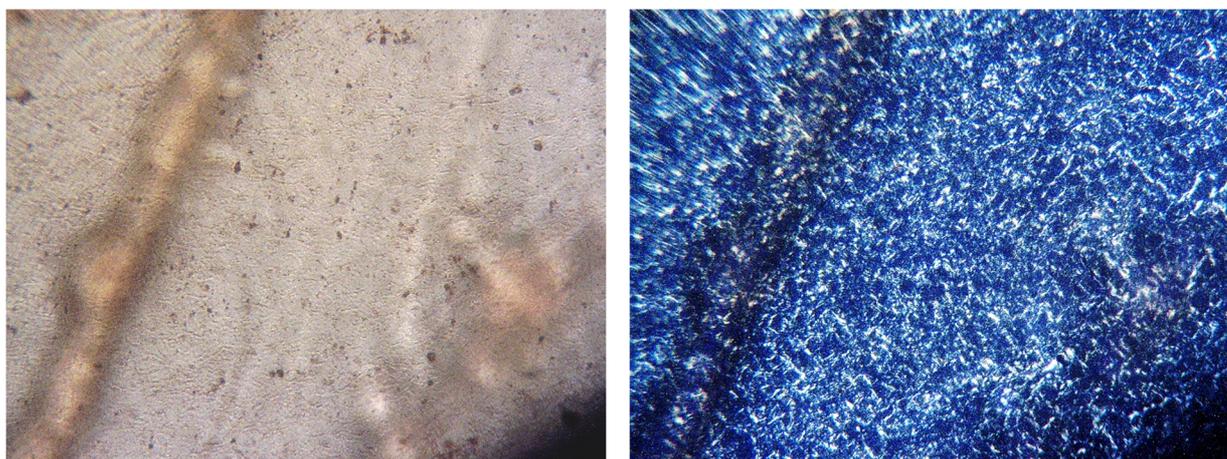


Рисунок 3.66 - Образец 7 в ДМФА при охлаждении, 45°C, в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, 500-кратное увеличение

Для оценки снижения температуры плавления в растворителе было проведено ДСК раствора образца 7 в ДМФА (рисунок 3.67). Концентрация олигоэфирамида в растворителе

составила 75%, скорость нагрева в первом цикле - 10°C/мин, при охлаждении и втором цикле нагрева - 5°C/мин.

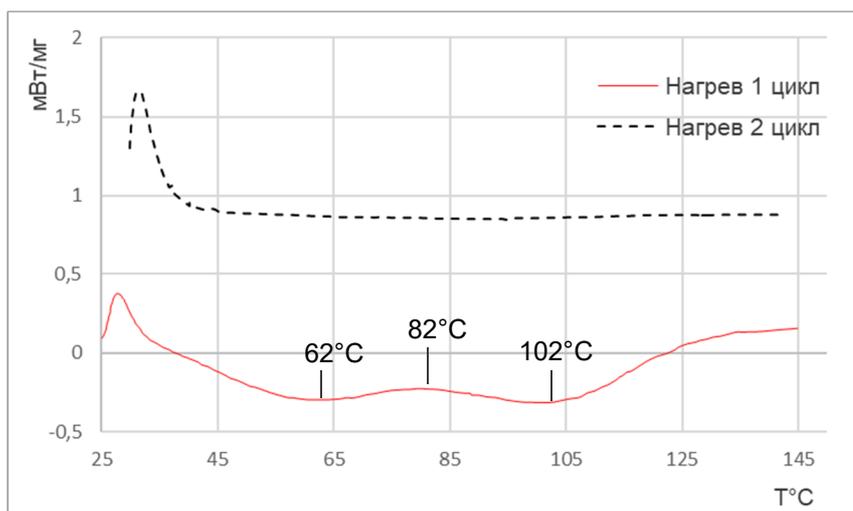


Рисунок 3.67 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 7 в ДМФА

На термограмме ДСК образца 7 в ДМФА видны эндопики с максимумами в 62°C и 102°C. Пик 62°C вероятно, связан с реструктуризацией одной кристаллической фазы в другую. Так как эндопик 102°C на термограмме подтверждается визуальной изотропизацией раствора по данным ПОМ при 95°C, можно сделать вывод, что данный эндопик связан с плавлением олигоэфирамида. Оптическая активность образца 7 в ДМФА фиксируется при охлаждении с 57°C до полного охлаждения (25°C), предполагается наличие мезофазы в данной температурной области. Отсутствие оптической активности в диапазоне 57-102°C можно объяснить вероятной реализацией кубической структуры, которая в поляризованном свете оптически изотропна, а также вероятным переходом при 62°C, связанным с реструктуризацией кристаллической фазы.

Можно сделать вывод, что ДМФА понижает температуру плавления олигоэфимирамида 7, а также об устойчивом взаимодействии олигоэфирамида с растворителем, ввиду того, что раствор не претерпевает фазовых изменений при последующем цикле нагрева.

Начало растворения олигоэфирамида 8 в ДМФА 74°C согласно ПОМ, раствор проявлял оптическую активность с 40 до 83°C, причем после растворения в ДМФА характер картины ПОМ показывает оптическую активность именно растворенного олигоэфирамида в растворе ДМФА. Для данной системы была также характерна некоторая текстура. Образец был нагрет до 100°C и охлажден. При достижении 80°C образец снова начал проявлять оптическую активность вплоть до полного охлаждения (20°C) (рисунок 3.68). В работе [193] лиотропный ЖК композит проявляет оптическую активность, фиксируемую с

помощью ПОМ, напоминающий картину образца 8 в ДМФА. Также, в работе [166] амфотропный полиамид имеет похожую текстуру, авторы предположили ламеллярную текстуру.

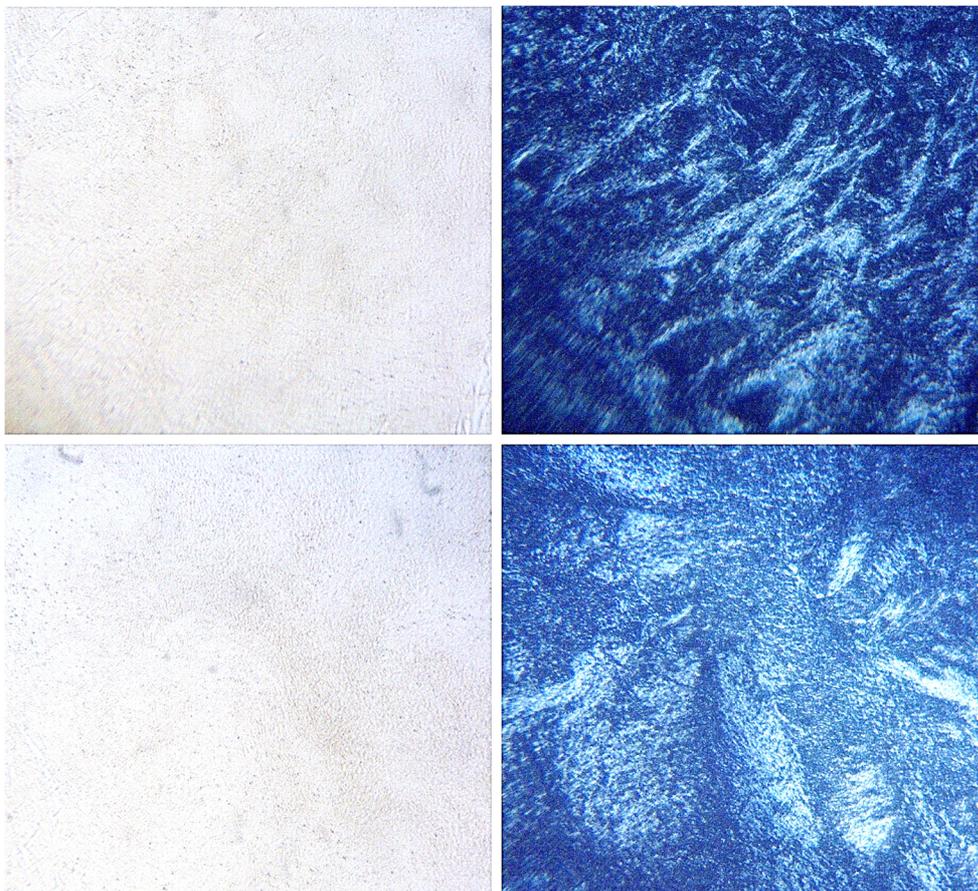


Рисунок 3.68 - Образец 8 в ДМФА при охлаждении, 42°C, в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, 500-кратное увеличение

Было проведено исследование с помощью ДСК раствора образца 8 в ДМФА концентрации олигоэфирамида в растворителе в растворе составляла 75% (рисунок 3.69), скорость нагрева в первом цикле - 10°C/мин, при охлаждении и втором цикле нагрева - 5°C/мин.

На термограмме виден эндотермический пик при 62°C, соответствующий плавлению образца 8; энтальпия плавления составила -32.81 Дж/г. На термограмме ДСК при охлаждении нет экзотермического пика, соответствующего началу кристаллизации при охлаждении раствора. Соответственно, система олигоэфирамид 8 – ДМФА является устойчивой при охлаждении раствора, взаимодействие между олигомером и растворителем – сильное.

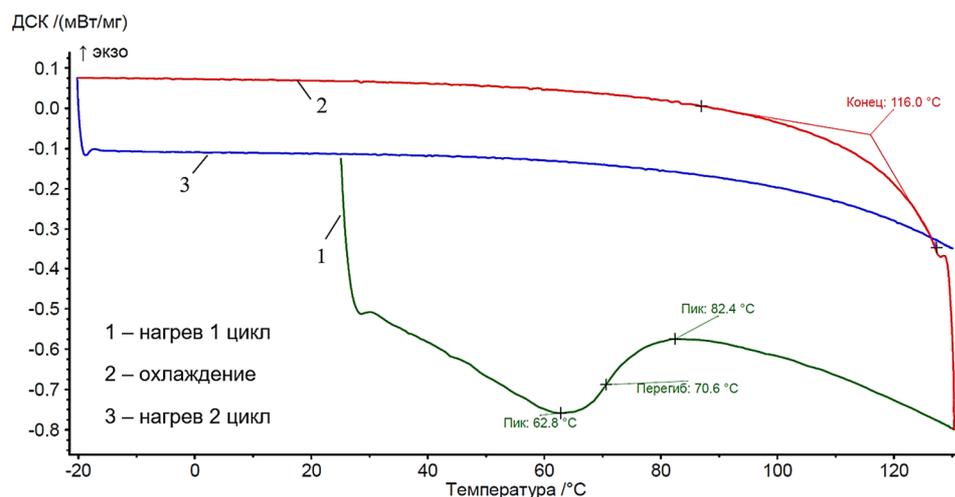


Рисунок 3.69 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 8 в ДМФА

Разницу в температурах просветления по ПОМ и ДСК можно, скорее всего, объяснить разным концентрационным соотношением полимера и растворителя, а также тем, что на микроскопе не удалось точно идентифицировать температуру полного растворения, ввиду худшей теплопроводности нагревательного столика и тепловых потерь.

На рисунке 3.70 Представлена термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 7 в ДМАА, концентрация олигоэфирамида в растворителе – 70%, скорость нагрева в первом цикле - 10°С/мин, при охлаждении и втором цикле нагрева - 10°С/мин.

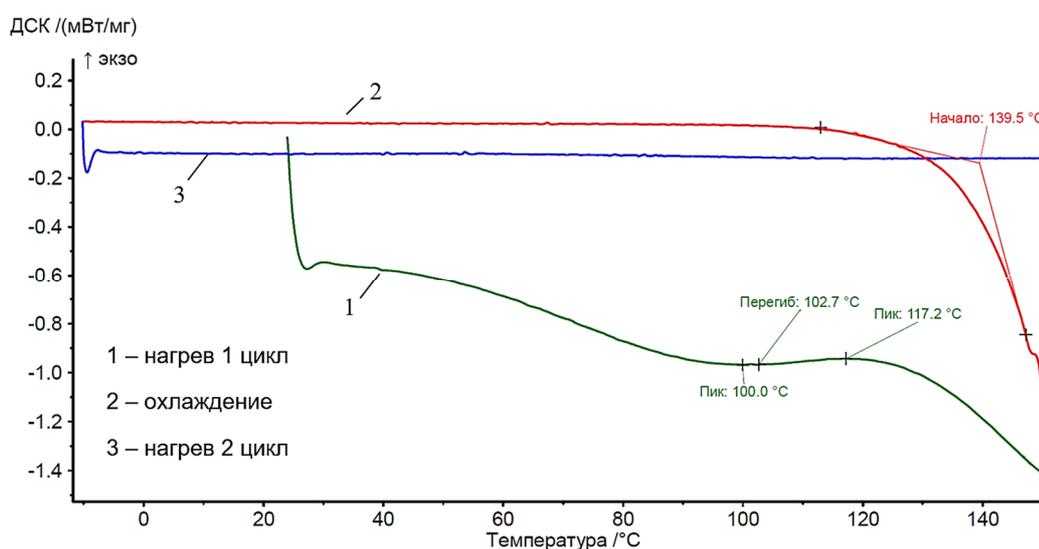


Рисунок 3.70 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 7 в ДМАА

На термограмме ДСК образца 7 в ДМАА виден небольшой эндопик с максимумом в 100°С, связанный с плавлением олигоэфирамида; энтальпия плавления эндопика при 100°С составляет -8.949 Дж/г. С помощью поляризационного микроскопа в диапазоне температур 75-120°С визуально прослеживалось плавление части образца, в этом же диапазоне образец

проявляет оптическую активность. Переход олигоэфирамида в изотропный раствор фиксируется при температуре 117°C согласно термограмме ДСК и при температуре 120°C согласно ПОМ. При охлаждении раствора, а также при втором цикле нагрева на термограмме не зафиксировано фазовых переходов, связанных с обратной кристаллизацией и плавлением, что свидетельствует об устойчивости системы олигомер-растворитель. Можно сделать вывод, что ДМАА понижает температуру плавления олигоэфимирамида 7.

Известно применение растворителя системы ДМАА-хлорид лития для переработки полиамидов ароматического ряда [170,173-174]. В связи с этим была проанализирована растворимость синтезированных олигомеров в чистом ДМАА и системе ДМАА+LiCl. Оптимальная концентрация LiCl была определена экспериментально и составляла 5 масс. % от массы раствора. Образцы легче растворялись (по сравнению с чистым ДМАА) и проявляли, предположительно, лиотропный полиморфизм в системе ДМАА+LiCl (5%).

Образец 7 в системе ДМАА+LiCl(5%) при нагревании до 85°C демонстрировал оптическую активность подплавленных кристаллов в растворителе и, предположительно, образовывал мезофазу, элементы мезофазы по структуре были схожи со сферолитной структурой «мальтийский крест» [131] (рисунок 3.71).

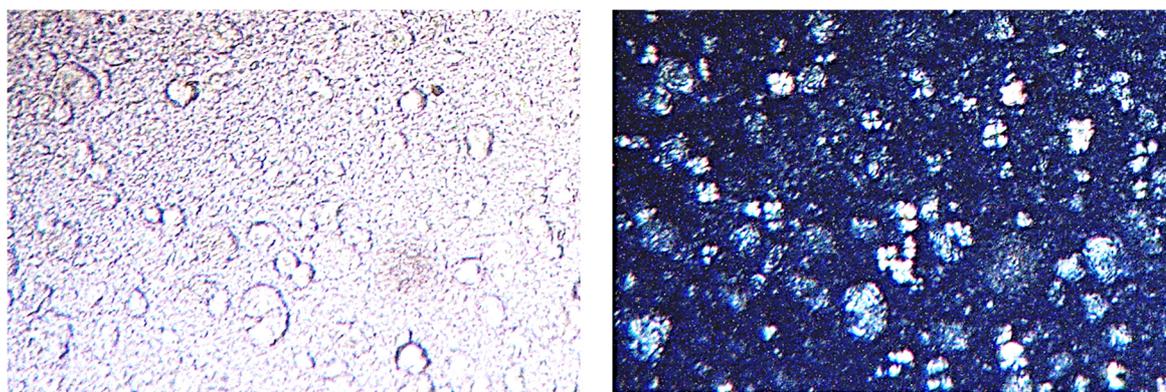


Рисунок 3.71 - Образец 7 в системе ДМАА+LiCl, при нагревании, 85°C, в поляризованном (слева) неполяризованном (справа) и свете, 500-кратное увеличение

Полное растворение образца 7 в системе ДМАА+LiCl происходило при температуре 95°C. А при охлаждении образец 7 в системе ДМАА+LiCl, проявлял двулучепреломление в поляризованном свете. При приложении сдвига по верхнему покровному стеклу, также было зафиксировано ориентирование раствора олигоэфирамида и проявление оптической активности (рисунок 3.72).

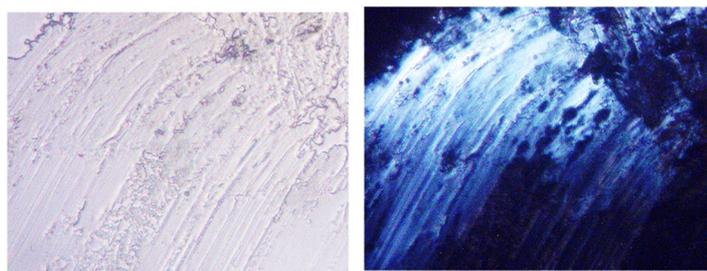


Рисунок 3.72 - Образец 7 в системе ДМАА+LiCl, 60°C, в неполяризованном(а) и поляризованном (б) свете, 500-кратное увеличение

На рисунке 3.73 Представлена термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 8 в ДМАА, концентрация олигоэфирамида в растворителе – 70%, скорость нагрева в первом и втором циклах, а также при охлаждении - 10°C/мин.

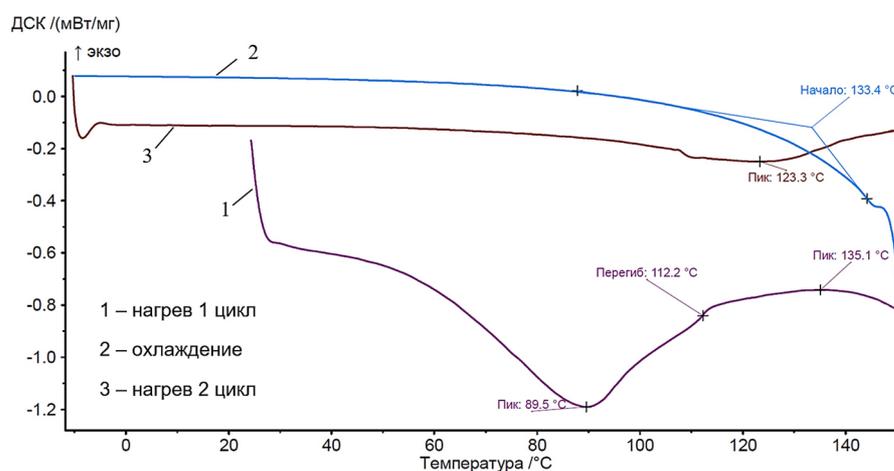


Рисунок 3.73 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 8 в ДМАА

На термограмме ДСК образца 8 в ДМАА виден эндотипик с максимумом в 89,5°C, связанный с плавлением олигоэфирамида; энтальпия плавления эндотипика при 89,5°C составляет -76.04 Дж/г. Картина поляризационной микроскопии, где изотропизация образца фиксируется при температуре 110°C также подтверждается перегибом при 112°C на термограмме ДСК, обозначающего верхнюю границу плавления.

Отмечается также слабый эндотипереход при 123.3°C во втором цикле нагрева раствора, говорящего о разрушении взаимодействия олигоэфирамида с растворителем при предшествующем охлаждении. Можно сделать вывод, что ДМАА понижает температуру плавления олигоэфирамида 8, однако система олигоэфирамид 8 – ДМАА нестабильна при охлаждении, что нужно учитывать при поддержании температурных режимов при переработке олигоэфирамида из данного раствора.

Образец 8 в системе ДМАА+LiCl(5%) также растворялся гораздо лучше, чем в чистом ДМАА. Температура просветления фиксировалась при 100°C с помощью ПОМ. При

охлаждении со 100°C до 72°C образец проявил некоторую фиксированную структуру, видимую в поляризованном свете, остающуюся неизменной вплоть до 20°C (рисунок 3.74).

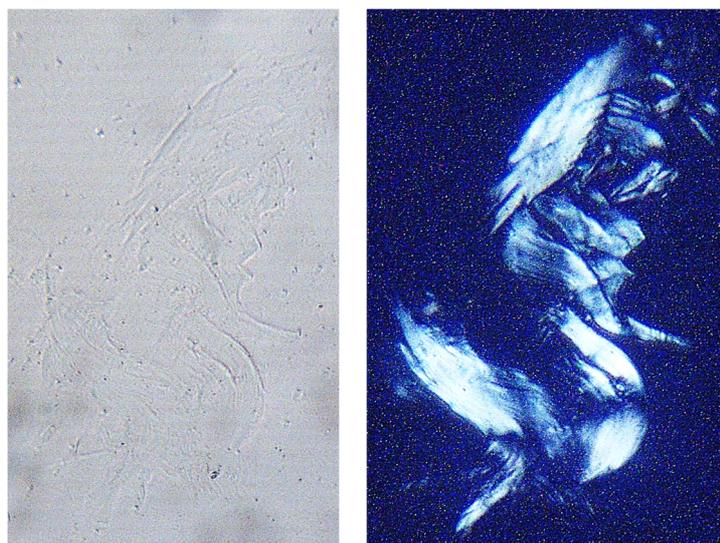


Рисунок 3.74 - Образец 8 в системе ДМАА+LiCl, при охлаждении, 50°C, в неполяризованном(слева) и поляризованном (справа) свете, 500-кратное увеличение

Также образцы 7 и 8 показали ограниченную растворимость в диметилсульфооксиде при температуре 140 (для образца 7) и 130°C (для образца 8). В ДМСО образцы 7 и 8 также проявляли оптические свойства, но в силу того, что имели ограниченную растворимость в этом растворителе и имели меньшее сродство по сравнению с ДМАА и ДМФА, мезофазы не образовывали. В тетрагидрофуране олигоэфирамиды этой группы были нерастворимы.

Благодаря наличию стабильной оптически анизотропной мезофазы с помощью поляризационной микроскопии выявлен концентрационный диапазон существования мезофазы от критической до пороговой. Для олигоэфирамида 7 в H₂SO₄ данный диапазон составлял 72-80%; для олигоэфирамида 7 в ДМФА - 60-80%; для олигоэфирамида 7 в ДМАА 60-79%; для олигоэфирамида 8 в H₂SO₄ - 64-80%. для олигоэфирамида 8 в ДМФА - 62-77%; для олигоэфирамида 8 в ДМАА - 65-75%. Данные по растворимости образцов 7 и 8 представлены в таблице 3.30

Таблица 3.30 – Сводная таблица растворимости олигоэфирамидов 7, 8.

Образец	ДМФА		ДМАА		ДМАА +LiCl		ДМСО		ТГФ		H ₂ SO ₄	
	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C
7	+	126	+	117.2	+	95	+/-	140	-	-	+	70
8	+	82.4	+	112.2	+	100	+/-	130	-	-	+	130

s - растворимость; + растворим; +/- ограниченно растворим; - нерастворим;

В сравнении промышленными продуктами синтезированные олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты показывают более низкие значения параметров термостойкости, однако в связи с тем, что образцы содержат реакционноспособные концевые группы, термообработка образцов, сопровождающаяся постполиконденсацией, повысит их термическую стабильность. По термограммам ДСК выявлены температуры фазовых переходов. Обнаружено, что температуры стеклования олигомерных образцов находятся вблизи области деструкции, и предшествуют разложению образцов. С помощью метода ПОМ обнаружена оптическая активность при нагревании образцов 7 и 8 в органических растворителях и серной кислоте. Растворимость ароматических олигоэфирамидов в ДМФА, ДМАА и H_2SO_4 позволяет перерабатывать данный класс полимеров в перечисленных растворителях при невысоких температурах. Также, благодаря тому, что в растворах серной кислоты, диметилформамида и диметилацетамида образцы 7 и 8 формируют текстуры, напоминающие текстуры лиотропных жидких кристаллов, предполагается, что это позволит дополнительно ориентировать макромолекулы олигоэфирамидов при переработке в изделие, что в свою очередь предсказывает их улучшенные свойства. Наличие растворимости в органических амидных растворителях, помимо серной кислоты, прогнозирует облегчение процессов переработки.

3.5 Олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, 1,5-дигидроксинафталина, терефталевой и изофталевой кислот

Используемый в синтезе данных олигоэфирамидов 1,5-дигидроксинафталин, также выбран для снижения межмолекулярного взаимодействия в качестве объемного фрагмента, препятствующего плотной упаковке макромолекул. Опыт компании Du Pont, производящего волокна Vectran на основе 2,6-дигидроксинафталина, помогает судить о ожидающейся термостабильности и улучшении других эксплуатационных характеристик олигоэфирамидов 9 и 10. На рисунках 3.74, 3.75 представлены структуры олигоэфирамидов 9 и 10, соответственно.

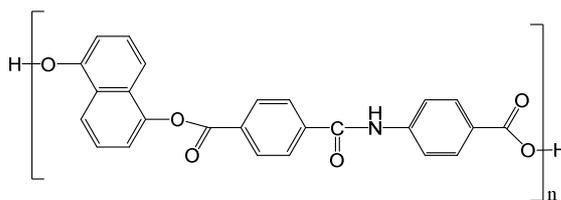


Рисунок 3.75 - Структура олигоэфирамида 9

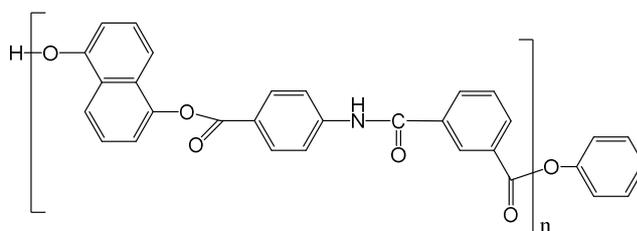


Рисунок 3.76 - Структура олигоэфирамида 10

3.5.1 Структурные свойства методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры продемонстрировали встраивание исходных компонентов в полимерные цепи. ИК-спектры образцов 9 и 10 представлены на рисунках 3.77, 3.78 соответственно, полосы поглощения указаны в таблицах 3.31, 3.32.

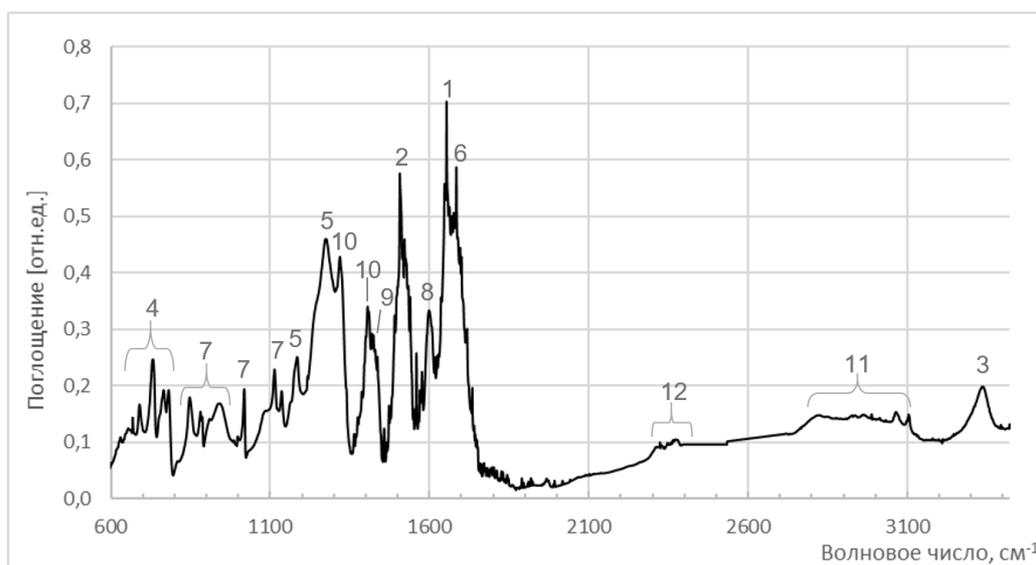


Рисунок 3.77 – ИК-спектр образца 9

Таблица 3.31 - Полосы поглощения образца 9.

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1653
2	δ N-H (полоса Амид II)	1508
3	ν N-H	3342
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	783, 778, 734, 693
5	ν C-O-C	1278, 1185
6	ν C=O	1684
7	δ Ar C-H	1115, 1018, 950, 849
8	ν Ar C-C	1601
9	Naphthalene C-C	1436
10	δ R-O-H	1321, 1408
11	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	2825-3103
12	ν C-NH ₂ ⁺ -C	d.2330-2360

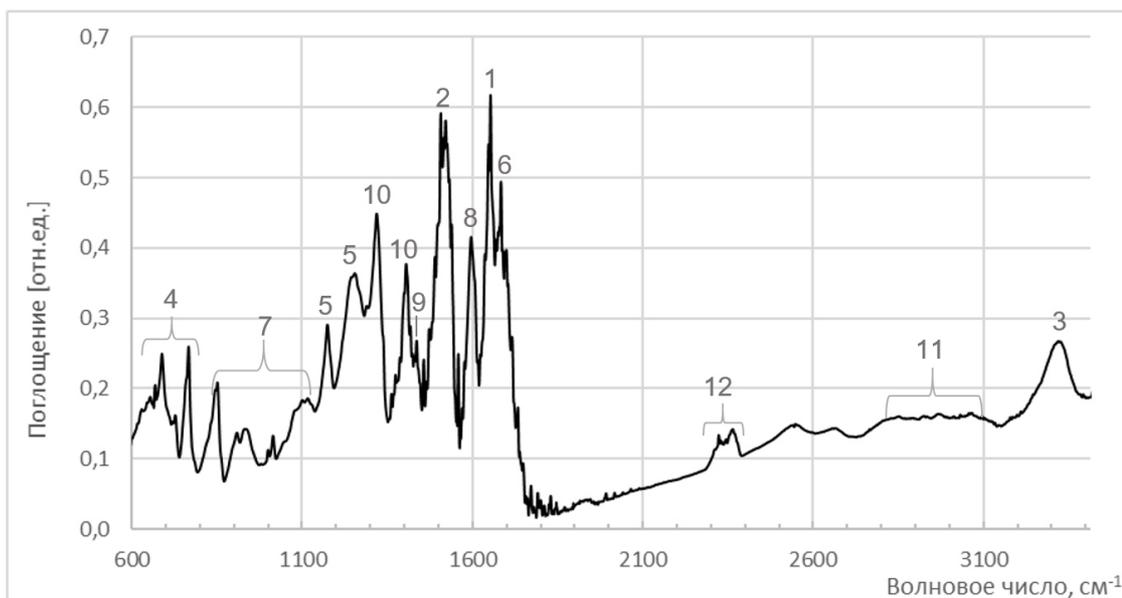


Рисунок 3.78 - ИК-спектр образца 10

Таблица 3.32 - Полосы поглощения образца 10.

№	Тип колебания	Волновое число, см ⁻¹
1	ν C=O (полоса Амид I)	1653
2	δ N-H (полоса Амид II)	1522
3	ν N-H	3330
4	Внеплоскостные веерные колебания N-H	769, 730, 691
5	ν C-O-C	1260, 1178
6	ν C=O	1683
7	δ Ar C-H	854, 1018, 1125
8	ν Ar C-C	1598
9	Naphthalene C-C	1437
10	δ R-O-H	1321, 1408
11	Внутри- и межмолекулярные R-O(-H)	2820-3100
12	ν C-NH ₂ ⁺ -C	d.2330-2360

Единицы (ν C=C) для валентных колебаний ароматических (бензольных и нафталиновых) колец обнаружены в области 1436-1601 см⁻¹. Пики расположенные при 1684, 1683 см⁻¹, относятся к растяжению группы C=O. Кроме того, деформационные колебания в плоскости OH для концевых групп могут быть обнаружены при 1321 см⁻¹ и в виде малоинтенсивной полосы 1408 см⁻¹. ИК-полосы слабой интенсивности при 1278 и 1260 см⁻¹ обусловлены наличием связи C(Ar)-O. Более того, пики, появившиеся при 1278, 1260 и 1185 см⁻¹, относятся к асимметричному и симметричному растяжению группы C-O-C. Деформационные колебания C-H в олигоэфирамидах 9, 10 наблюдались при 849-1125 см⁻¹.

Для синтезированных олигоэфирамидов полоса «Амида I» фиксировалась при 1653 см^{-1} (карбонильная группа, связанная водородной связью). Пик 1508 см^{-1} относится к деформационным колебаниям NH, а интенсивное плечо 1522-1529 – к изгибным колебаниям NH. Валентные колебания C-C в ароматическом кольце остаются неизменными. Внеплоскостные веерные колебания N-H отмечаются в пиках 783, 778, 734, 693 см^{-1} для образца 9 и в пиках 769, 730, 691 см^{-1} для образца 10. Характерными для образцов также являлись валентные колебания NH при 3342, 3330 см^{-1} .

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают достоверность проведенной реакции.

3.5.2 Структурные свойства методом ^1H ЯМР-спектроскопии

^1H ЯМР-спектр образцов 9, 10 представлены на рисунках 3.79-3.80, в таблицах 3.33-3.34 представлен анализ сигналов протонов образцов и отнесение их к мультиплетам.

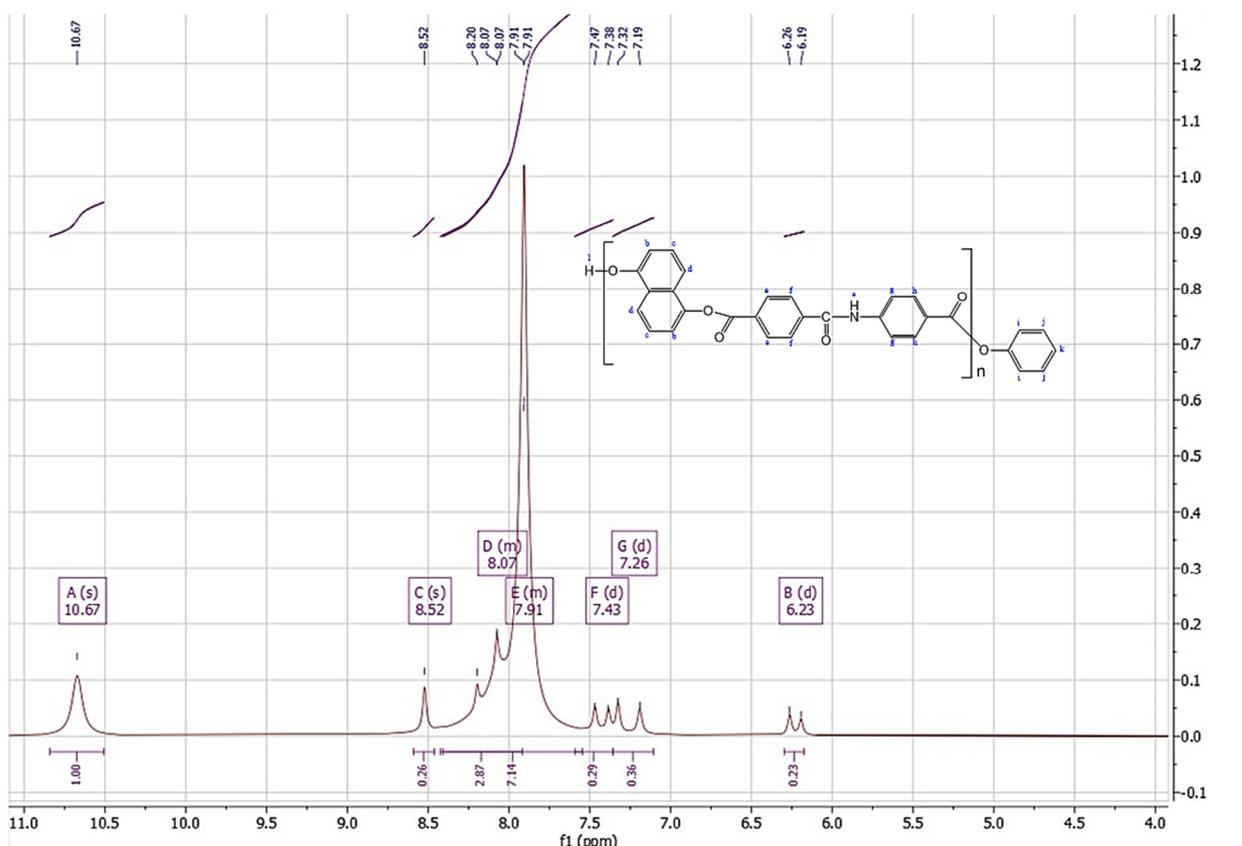


Рисунок 3.79 – ^1H ЯМР спектр олигоэфирамида 9

Таблица 3.33 – Анализ ^1H ЯМР спектра олигоэфирамида 9

Мультиплет / Значение, ppm	A(s) 10.67	B(d) 6.23	C(s) 8.52	D(m) 8.07	E(m) 7.91	F(m) 7.43	G(d) 7.26
Сигнал протона	a	b	l	f	d, e, g, h	k, j, c	i

Анализ ЯМР-спектра образца 9 показывает NH-группу (протон а) в виде умеренного синглета A(s) 10.67 ppm. Синглет C(s) - 8.52 ppm указывает на сигнал концевой –ОН группы (протон n).

Из-за близости химических сдвигов бензольных колец симметрия мультиплетов нарушена. Несколько сигналов сливаются в мультиплеты и остаются неразрешенными. В связи с этим нет возможности идентифицировать сигналы по отдельности.

Карбонильные группы оказывают дезэкранирующее влияние на протоны e, g, h которые сливаются в мультипелете E(m) - 7.91 ppm. Протон d из нафталинового фрагмента имеющий химический сдвиг 7.91 ppm дуплетом также сливается с данным мультиплетом E(m).

Мультиплет D(m) – 8.07 ppm, который сливается с мультиплетом E(m) дает протон f, который приближен к карбонильной группе в составе амидной.

В нафталиновом фрагменте имеется 3 магнитно-эквивалентные пары протонов b, c, d. Для b характерен сигнал дуплета B(d) - 6.23 ppm. Протон c сливается в мультипелете F(m) - 7.43 ppm, которому также соответствуют протоны k, j в концевом бензольном кольце. А дуплет G(d) - 7.26 ppm определяет сигнал протона i концевого бензола.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2, можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 9 по соотношению сигналов протонов ароматических колец внутри звена к протону концевой гидроксильной группы олигоэфирамида 3:

$$DP = \frac{1}{14} \cdot \left(\frac{11.97}{0.26} - 5 \right) = 2.7;$$

$$M_n = M \cdot DP = 395 \cdot 2.7 + 93 = 1164 \text{ а.е.м.}$$

Таким образом, можно заключить, что образец 9 имеет олигомерную природу.

На ЯМР-спектра образца 10 также многие сигналы остаются неразрешенными и сливаются в мультиплеты.

В зоне слабого магнитного поля умеренный синглет G(s) 10.67 ppm указывает на NH-группу (протон а). Синглет A(s) - 8.52 ppm указывает на сигнал концевой –ОН группы (протон n). Дуплет I(d) с химическим сдвигом 8.75 ppm, стоящий рядом соответствует протону g, на который сильное дезэкранирующее влияние оказывает близко стоящая карбонильная группа в мета-положении.

Также карбонильные группы оказывают влияние на протоны c, b, e, d, которые сливаются в мультипелете B(m) - 7.96 ppm. Протон j из нафталинового фрагмента имеющий химический сдвиг 7.91 ppm дуплетом также сливается с данным мультиплетом B(m).

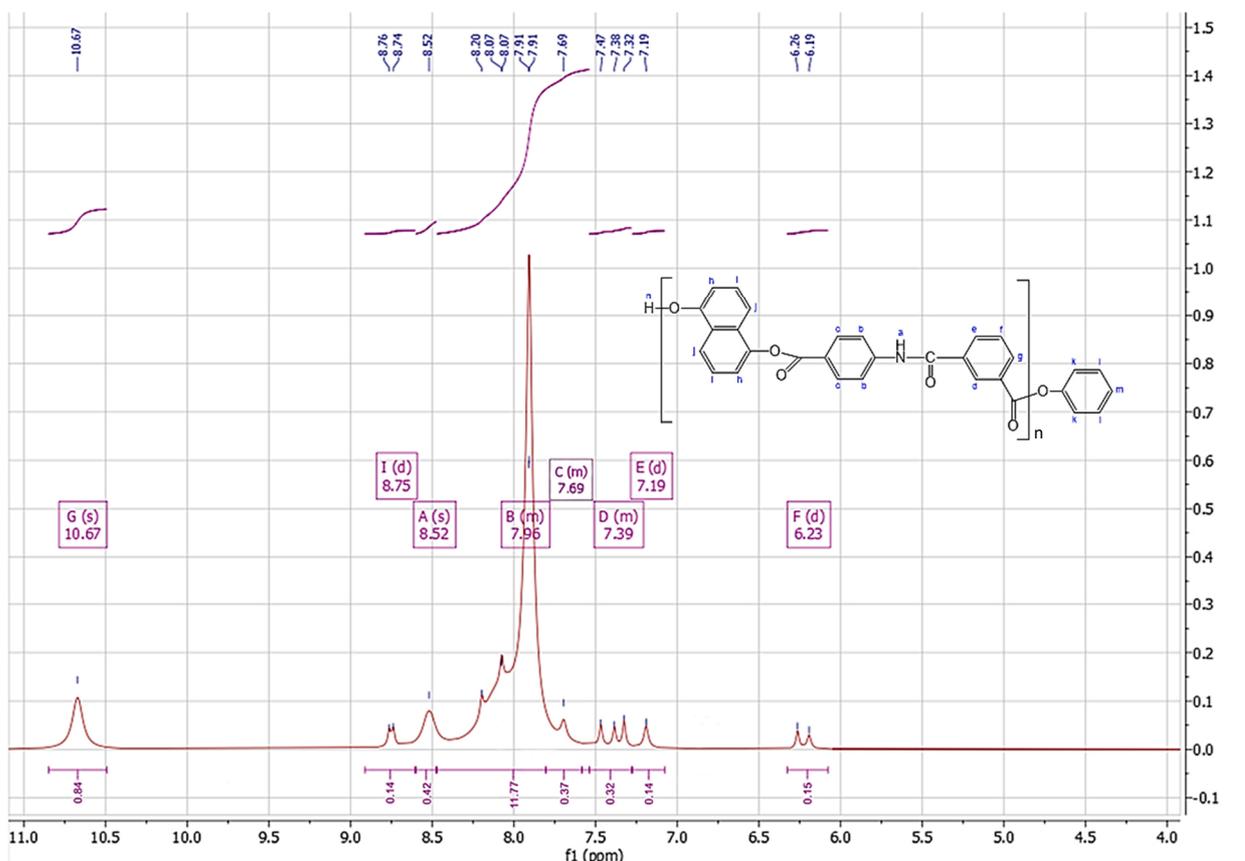


Рисунок 3.80 – ^1H ЯМР спектр олигоэфирамида 10

Таблица 3.34 – Анализ ^1H ЯМР спектра олигоэфирамида 10

Мультиплет / Значение, ppm	A(s) 8.52	B(m) 7.96	C(m) 7.69	D(m) 7.43	E(d) 7.19	F(d) 6.23	G(s) 10.67	I(d) 8.75
Сигнал протона	n	c, b, e, d, j	f	l, m, i	k	h	a	g

Мультиплет C(m) - 7.69 ppm, который сливается с мультиплетом B(m) дает протон f, который сильнее удален от карбонильных групп.

В нафталиновом фрагменте имеется 3 магнитно-эквивалентные пары протонов h, i, g. Для h характерен сигнал дуплета F(d) - 6.23 ppm. Протон i сливается в мультиплете D(m) - 7.43 ppm, которому также соответствуют протоны l, m в концевом бензольном кольце. А дуплет E(d) - 7.19 ppm определяет сигнал протона k концевого бензола.

Анализ ЯМР-спектра образцов подтверждает данные ИК-спектроскопии и говорит о формировании структуры олигоэфирамидов.

Методом концевых групп, используя формулы 2.1 и 2.2, можно оценить примерное значение молекулярной массы олигоэфирамида 10 по соотношению сигналов протонов ароматических колец внутри звена к протону концевой гидроксильной группы олигоэфирамида 10:

$$DP = \frac{1}{14} \cdot \left(\frac{12.89}{0.42} - 5 \right) = 1.8;$$

$$M_n = M \cdot DP = 395 \cdot 1.8 + 93 = 818 \text{ а.е.м.}$$

Таким образом, можно заключить, что образец 10 имеет олигомерную природу.

3.5.3 Рентгеноструктурный анализ

Определение степени кристалличности олигоэфирамида 10.

На рисунке 3.81 представлена рентгеновская дифрактограмма образца 10.

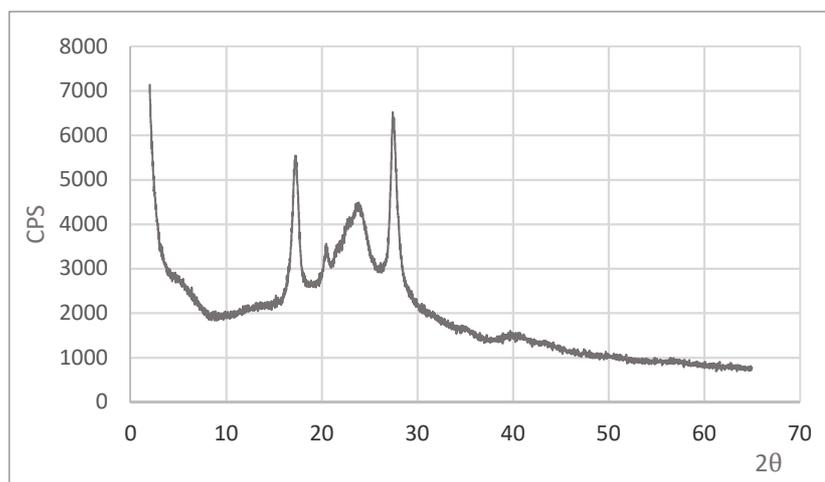


Рисунок 3.81 – Рентгеновская дифрактограмма олигоэфирамида 10

Определение общей степени кристалличности олигоэфирамида проводили по формуле 2.5. Общая степень кристалличности олигоэфирамида 10 составила 44%.

Определение размера структурных элементов.

Размер кристаллита (L) рассчитывали по формуле Селякова-Шерера (2.4), вводя некоторые поправки. На дифракционной кривой, ширина линии измеряется в миллиметрах. Пусть одному угловому градусу на ленте соответствует расстояние 3,18 мм. В свою очередь известно, что одному радиану соответствует примерно $57,3^\circ$. Тогда для L в ангстремах получаем уравнение 3.17:

$$L = \frac{\lambda \cdot 3,18 \cdot 57,3}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (3.17)$$

При $2\theta = 28^\circ$ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\beta = 1,84 \text{ мм}$ (ширина самого интенсивного пика на его полувысоте).

$$L(10) = \frac{1,54 \cdot 3,18 \cdot 57,3}{1,84 \cdot \cos 14^\circ} = 157 \text{ \AA}$$

Таким образом размеру одного кристаллита образца 10 соответствует 157 \AA .

3.5.4 Термогравиметрический анализ

На рисунке 3.82 приведены термогравиметрические кривые для олигоэфирамидов 9,10.

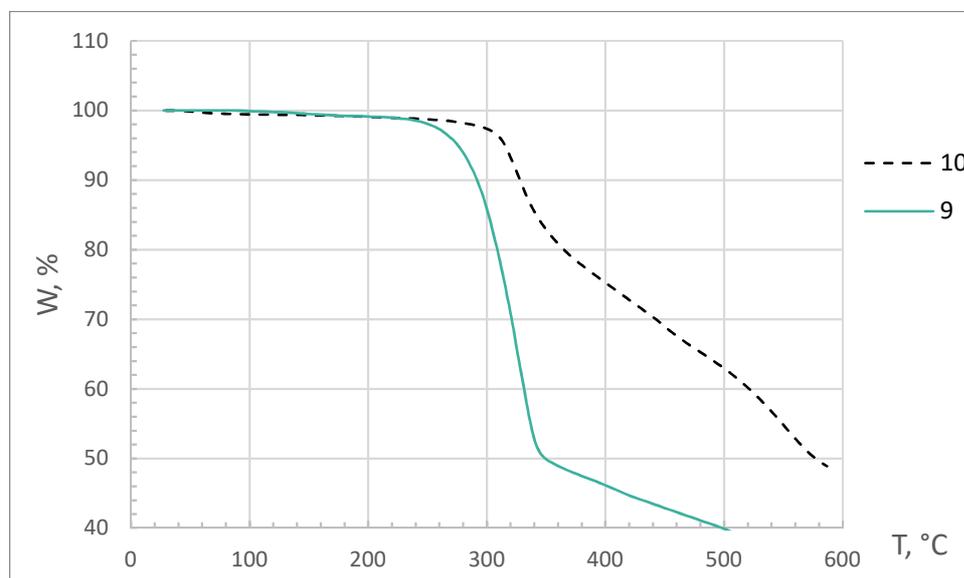


Рисунок 3.82 - Термогравиметрическая кривая образцов олигоэфирамидов 9,10

Для олигоэфирамидов 9 и 10 температура, при которой потеря массы составила 10%, составила 291 и 327 $^{\circ}\text{C}$, соответственно.

Были построены кривые дифференциального термогравиметрического анализа (рисунок 3.83), температура точки минимума на которых принималась за T_{dm} .

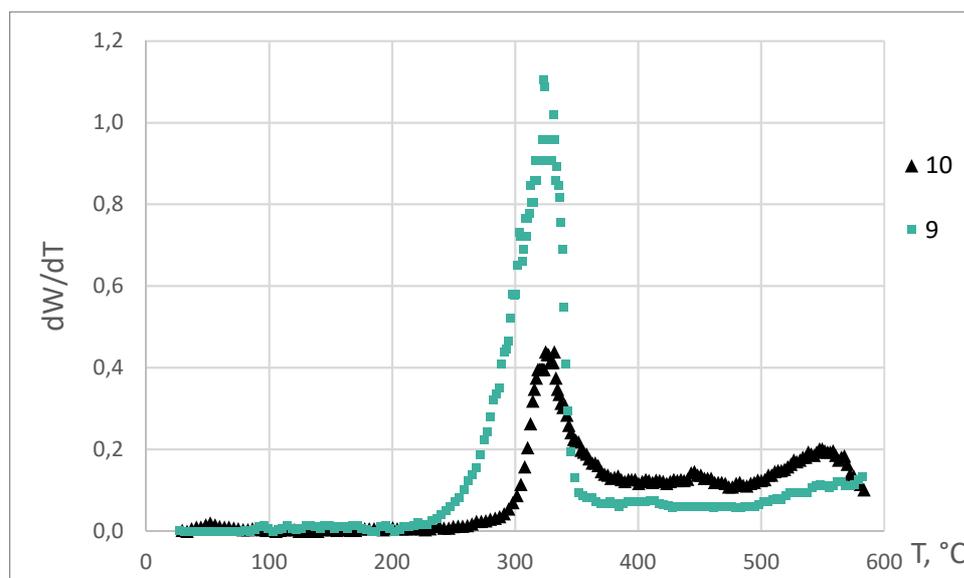


Рисунок 3.83 - Дифференциальные ТГ кривые для олигоэфирамида 9,10

Максимальная скорость термодеструкции для данных образцов наблюдалась при 332°C.

Для полученных соединений энергия активации определялась по углу наклона графика зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ (рисунок 3.84).

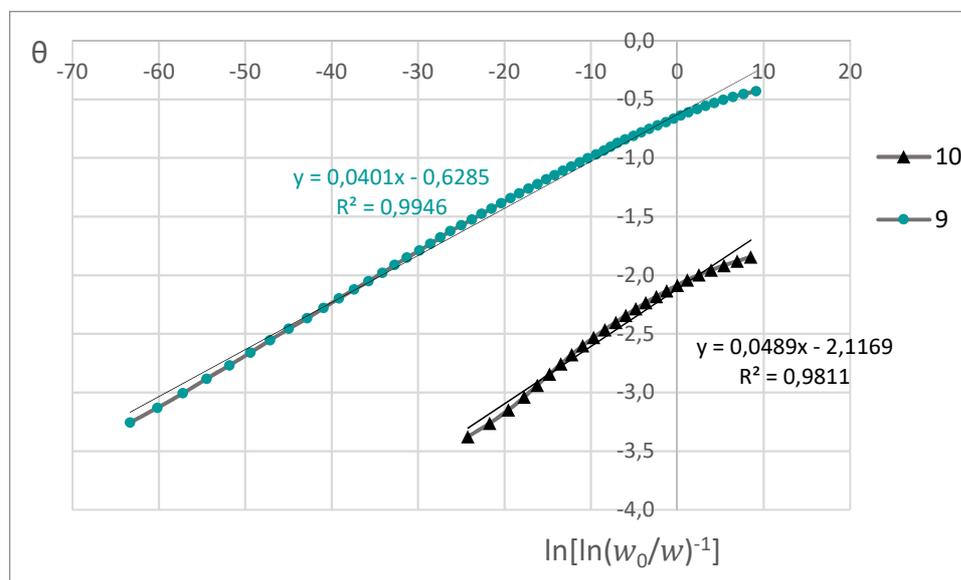


Рисунок 3.84 - График зависимости $\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{-1} \right]$ от θ для олигоэфирамидов 9,10

Энергия активации рассчитана для каждого образца, данные приведены в таблице 3.19 Энергия активации термического разложения E_a составляет 122,04 кДж/моль для образца 9 и 148,82 кДж/моль для образца 10. Относительно слабая энергия диссоциации связи олигоэфирамидов способствовала ослаблению стабильности.

Температура 10%-ой потери массы, максимальной скорости потери массы T_{dm} и энергия активации термодеструкции E_a приведены в таблице 3.35.

Таблица 3.35 – Результаты ТГА для синтезированных олигоэфирамидов 9,10 и сравнение с промышленными аналогами.

Образец	T_{10} , °C	T_{dm} , °C	E_a , кДж/моль
9	291	332	122,04
10	327	332	148,82
Vectra A950[194]	503	-	232.04
Vectra B950[194]	502	-	196.71
4a [148]	443	-	-
46 [148]	409	-	-

Синтезированные образцы заметно уступают по термостабильности коммерческим аналогам, полиэфирам Vectra, которая может зависеть как от химической структуры олигоэфирамидов, так и от содержания концевых групп.

Известно, что наличие в структуре метафениленовых циклов (фенилон, Nomex) и особенно ортофениленовых (Amodel) приводит к снижению температур плавления и стеклования, а также показателей термодеструкции из-за низкой концентрации и нерегулярности водородных связей [4]. Вероятно, 2,6- заместители нафталина обладают меньшей термодинамической гибкостью, чем 1,5-заместители, вследствие чего нарушается линейная структура макромолекулы, что приводит к ослаблению термостабильности. Синтезированные в работе Hsiao и Leu полиэфирамиды, содержащие 1,5-нафталиновый фрагмент, обладали достаточно высокими значениями температуры начала термодеструкции. [148]. Поэтому ожидается, что постобработка синтезированных образцов повысит их термическую стабильность. Также, необходимо заметить небольшое отклонение термогравиметрических кривых образцов при начале разложения, что можно объяснить присутствием небольшой части удаленного растворителя в образцах, что также повлияло на показатели T_{10} и T_{dm} .

3.5.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная микроскопия и растворимость

На рисунке 3.85 изображены термограммы ДСК для образцов олигоэфирамидов 9 и 10.

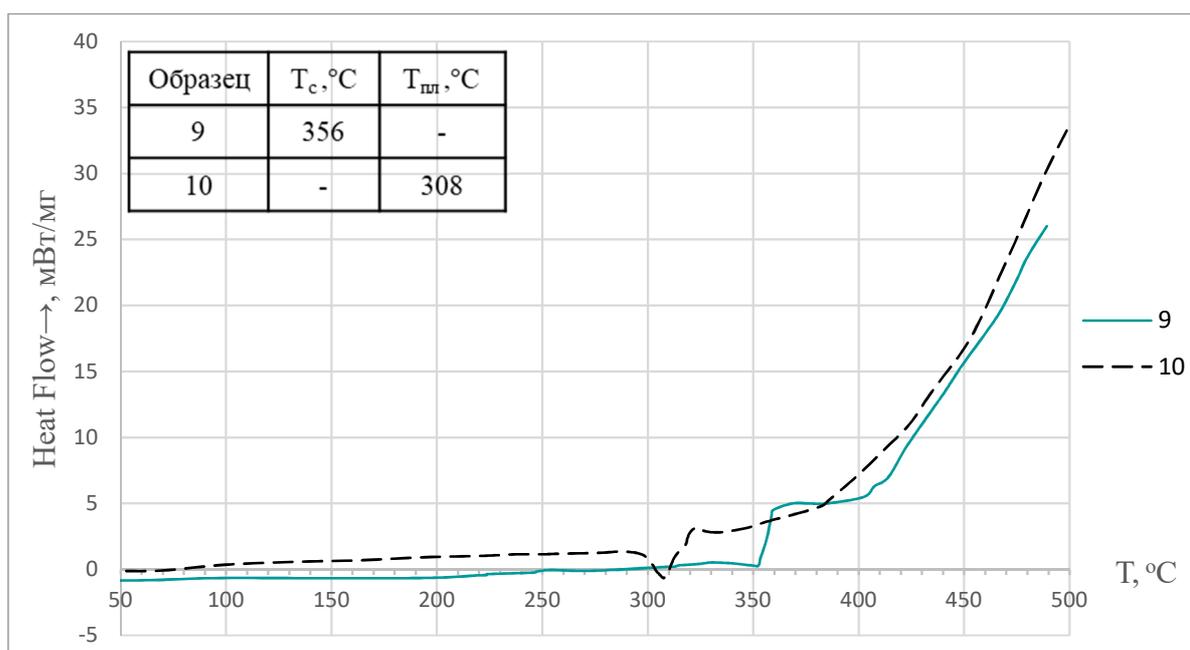


Рисунок 3.85 - Термограммы ДСК образцов 9 и 10

На термограмме ДСК образца 9 отсутствуют эндопики, соответствующие плавлению. Олигоэфирамид 9 показывает температуру стеклования при 356°C, после чего при 403°C начинается деструкция образца. Олигоэфирамид 10 проявил пик с максимумом эндотермы в 308°C, соответствующий температуре плавления. Необходимо заметить, что совокупность двух объемных фрагментов в олигоэфирамиде 10 в виде 1,5-дигидроксинафталина, изофталевой кислоты также поспособствовало наличию у образца температуры плавления.

В целом результаты фазового поведения образцов согласуются с термическим поведением образцов, приведенным выше, а также с литературными данными [159,160].

Были рассчитаны показатели теоретической растворимости Гильдебранда олигоэфирамидов 9, 10 в растворителях: ДМАА, ДМФА, ДМСО, ТГФ методом групповых инкрементов. Данные приведены в таблице 3.36.

Данные расчета говорят о возможной растворимости в ДМАА, ДМФА, ДМСО, ТГФ. Наиболее неподходящим растворителем для данных олигоэфирамидов, согласно расчету, является ДМСО, а ТГФ в силу низкого сродства структуры к олигоэфирамидам не является растворителем выбора.

Таблица 3.36 – Данные по теоретической растворимости Гильдебранда.

Олигомер	Параметр растворимости $\delta_{п}/\delta_{р}$ (Кал/см ³) ^{0,5}	Растворитель			
		ДМАА	ДМФА	ДМСО	ТГФ
		11,3	11,9	13,3	12,15
9	11,7	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,4$	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,2$	$\delta_{п}-\delta_{р}=1,6$	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,45$
10	11,58	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,28$	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,32$	$\delta_{п}-\delta_{р}=1,72$	$\delta_{п}-\delta_{р}=0,57$

Так же было проанализировано поведение образцов в данных растворителях, а также в концентрированной серной кислоте H₂SO₄ с помощью поляризационной микроскопии при нормальных условиях и при нагревании.

Поскольку необходимо добиться оптимального баланса между концентрацией растворителя для возможности реализации лиотропного жидкокристаллического состояния и нормального растворения, экспериментально была определена необходимая концентрация растворителя, максимально удовлетворяющая данным условиям. Выбираемая концентрация обусловлена структурой выбираемого олигоэфирамида, степенью сродства с растворителем, оптимальной температурой растворения. В случае H₂SO₄ данная концентрация составила 25% (для образцов 9, 10), ДМФА - 30% (для образца 10) и 20% (для образца 10), ДМАА – 25% (для образцов 9, 10), ДМСО – 25% (для образца

10). Для исследований ДСК в растворителе также использовались данные значения концентраций.

Олигоэфирамиды 9 и 10 ограниченно растворялись в серной кислоте при 120°C. Кроме того, с помощью поляризационной оптической микроскопии было зафиксировано двулучепреломление кристаллов образцов в растворе кислоты. У образца 10 оптическая активность нерастворенных кристаллов наблюдалась в интервале 60-120°C (рисунок 3.86), у образца 9 в диапазоне 25-120°C (рисунок 3.87).

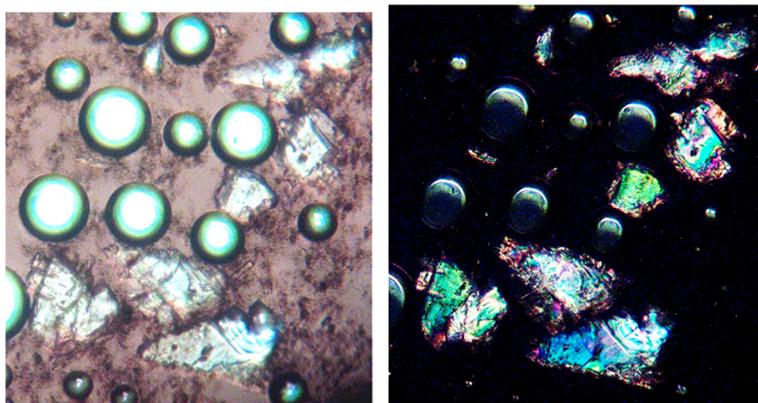


Рисунок 3.86 - Образец 10 в H_2SO_4 в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, 90°C, 500-кратное увеличение

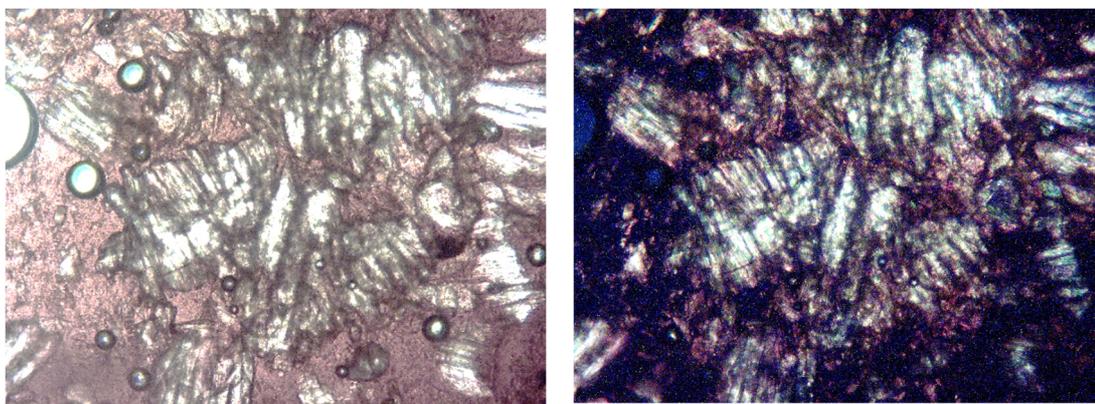


Рисунок 3.87 - Образец 9 в H_2SO_4 в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, 55°C, 500-кратное увеличение

Можно сделать вывод, что в случае образцов на основе 1,5-дигидрокси-нафталина (9, 10) серная кислота не подходит как растворитель для переработки данных олигоэфирамидов.

Одним из наиболее интересных растворителей для образцов 9 и 10 является ДМАА, благодаря отсутствию стадии набухания и сильному взаимодействию с олигоэфирамидами [195].

При растворении олигоэфирамида 9 в ДМАА, изотропизация, согласно ПОМ, произошла при 120°C. При охлаждении раствора зафиксирована оптическая активность растворенного олигоэфирамида в растворителе начиная со 115°C (рисунок 3.88). Сохранение оптической активности при охлаждении происходило вплоть до 40°C.

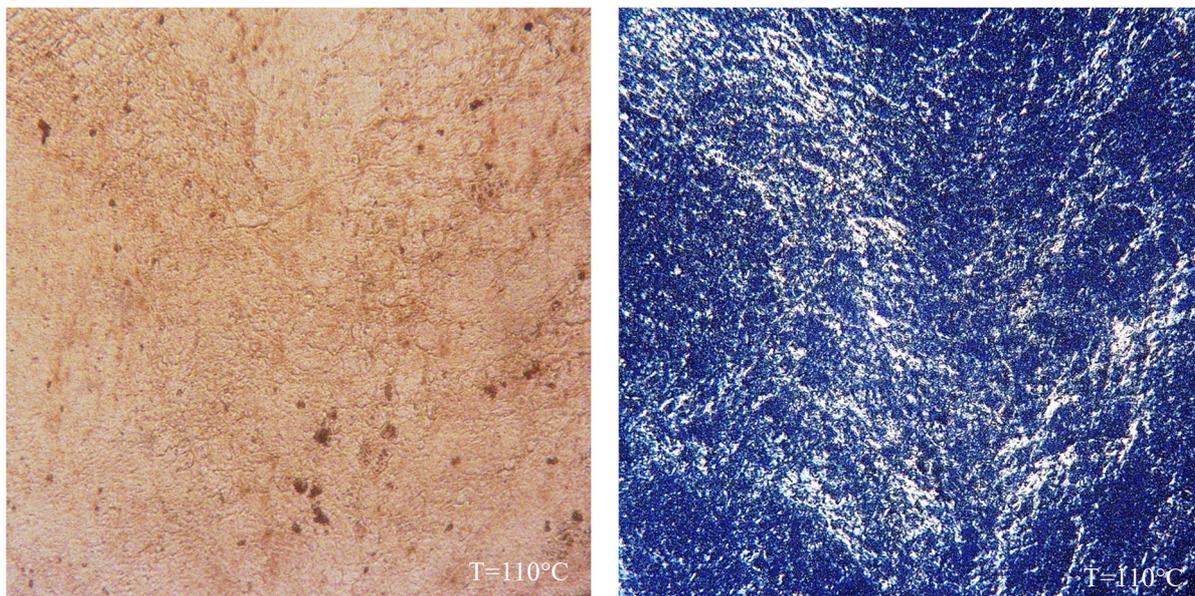


Рисунок 3.88 - Образец 9 в ДМАА при охлаждении, в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, 500-кратное увеличение

Далее при температуре 26°C при медленном самопроизвольном охлаждении происходила кристаллизация образца с преобладанием двух типов кристаллов, проявляющих двулучепреломление в поляризованном свете. Первый тип кристалла представлял собой вытянутые ромбовидные ламелии (рисунок 3.89). Снимки кристаллов в поляризованном и неполяризованном свете представлены на рисунках 3.89 – 3.90.



Рисунок 3.89 - Образец 9 в ДМАА при охлаждении, 26°C, в поляризованном (слева) и неполяризованном (справа) свете, 500-кратное увеличение

Второй тип кристаллов образовывался, начиная с 24°C (рисунок 3.90), имел вид дендрита с 4-мя, 6-ю ответвлениями; при этом первый тип кристалла сохранялся в неизменном виде при дальнейшем охлаждении.

Ввиду сильного взаимодействия данного олигоэфирамида и растворителя, вероятнее всего имеет место образование кристаллосольватов. Образование кристаллосольватов ароматических полиамидов в растворителях апротонного типа нередкое явление. [196-198]

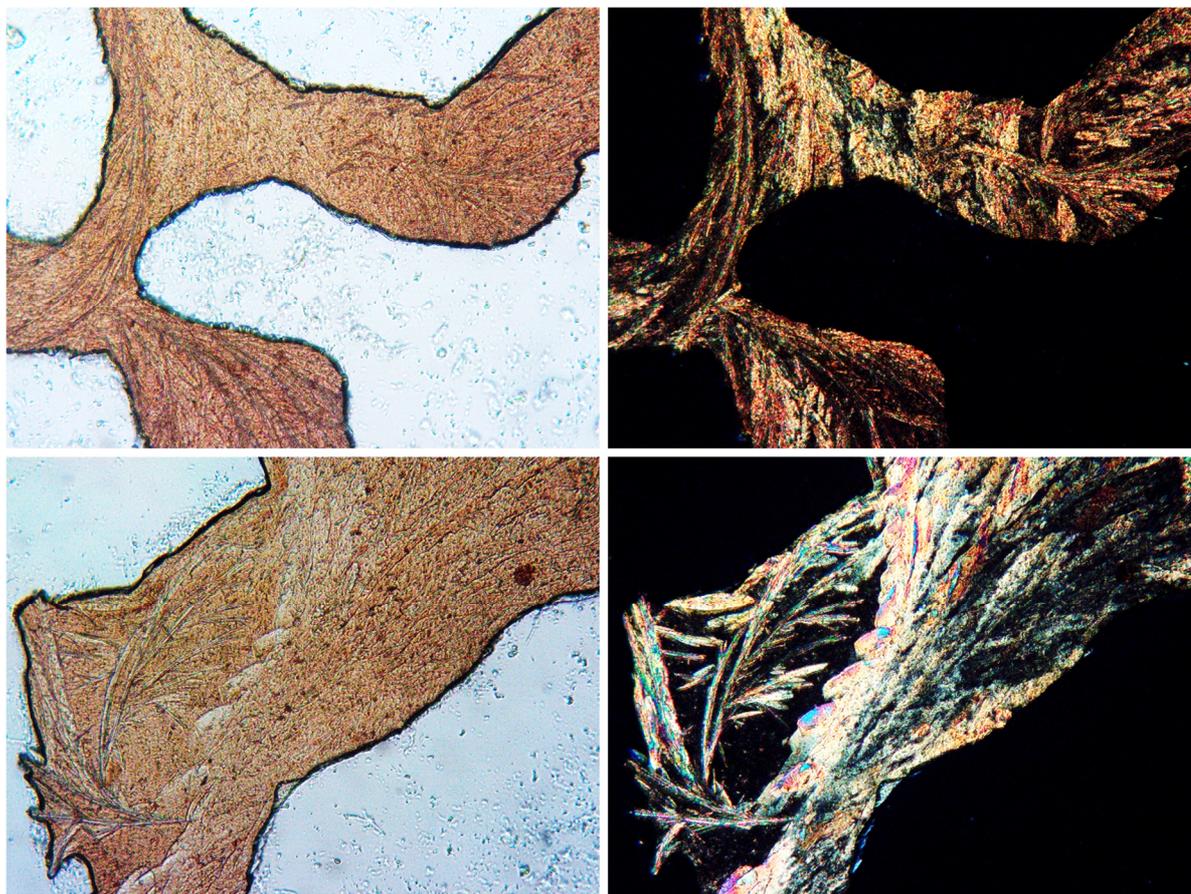


Рисунок 3.90 - Образец 9 в ДМАА при охлаждении, 24°C, в неполяризованном (слева) и поляризованном (справа) свете, 500-кратное увеличение

Часто для повышения растворимости полиамидов в растворителях амидного типа используют LiCl и/или CaCl₂ [170,173-174]. В раствор олигоэфирамида 9 в ДМАА был добавлен LiCl, составляющий 3 масс.% от массы растворителя и проведено сравнение растворимости олигоэфирамида в чистом ДМАА. Добавление хлорида лития затрудняло кристаллизацию олигоэфирамида 9 при одинаковой скорости охлаждения (как в случае с чистым ДМАА), температура кристаллизации не изменилась, количество центров кристаллизации уменьшилось.

Благодаря наличию стабильной оптически анизотропной мезофазы с помощью поляризационной микроскопии выявлен концентрационный диапазон существования

мезофазы от критической до пороговой. Для олигоэфирамида 9 в ДМАА данный диапазон составлял 63-79%.

Также проведено ДСК раствора образца 9 в ДМАА при скорости нагрева в первом цикле $-10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, а при охлаждении и втором цикле нагрева $-5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, концентрация растворителя составляла 75%. Термограмма представлена на рисунке 3.91.

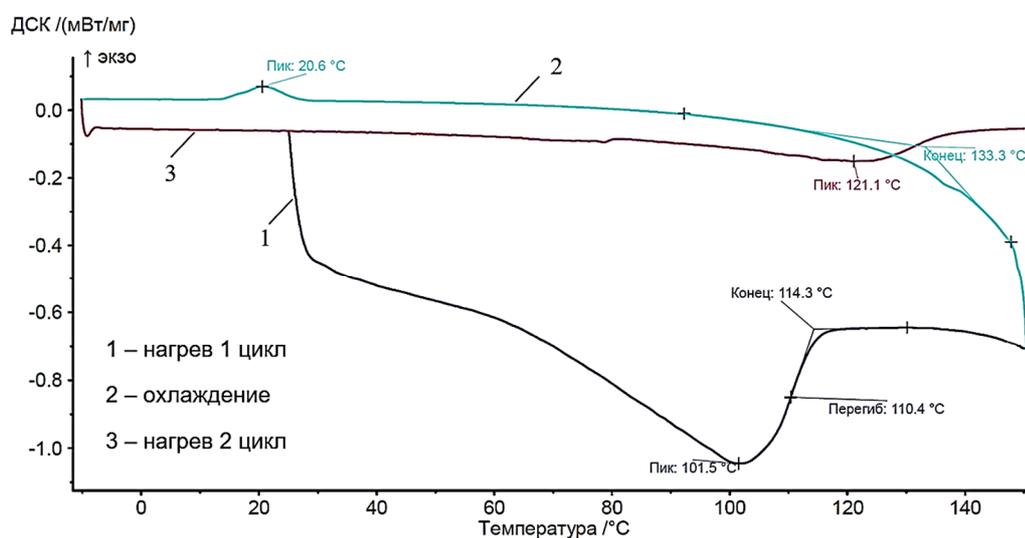


Рисунок 3.91 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 9 в ДМАА

Термограмма (рисунок 3.91) подтверждает картину ПОМ: при нагревании фиксируется эндопик 101.5°C который соответствует плавлению кристаллической части олигомера; энтальпия плавления эндопика при 101.5°C составляет -66.89 Дж/г. По данным ПОМ плавление фиксировалось в интервале при $75-120^{\circ}\text{C}$; полная изотропизация раствора отмечалась при 120°C . При охлаждении на термограмме существует ярко выраженный эндопик, начало которого соответствует 26°C с максимумом в 20.6°C , связанный с образованием кристаллосольвата на рисунках 3.66-3.67; энтальпия кристаллизации экзопика при 20.6°C составляет 3.52 Дж/г. При втором цикле нагрева отмечается широкий слабый эндопик плавления при 121.1°C , связанный с плавлением образовавшегося кристаллосольвата; энтальпия плавления эндопика при 121.1°C составляет -8.716 Дж/г. Таким образом, подтверждая исследование поляризационной микроскопии, по данным ДСК, можно говорить о сильном взаимодействии олигоэфирамида 9 с ДМАА, что делает данный растворитель наиболее перспективным для переработки.

Было проведено исследование с помощью ДСК раствора образца 10 в ДМАА при скорости нагрева в обоих циклах и охлаждения $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и концентрации олигоэфирамида в растворителе 75% (рисунок 3.92).

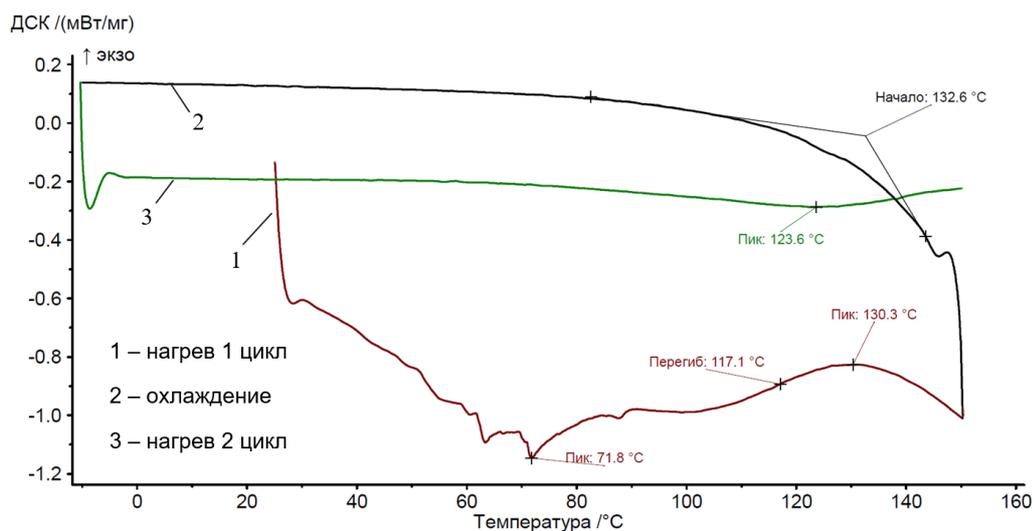


Рисунок 3.92 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 10 в ДМАА

На термограмме (рисунок 3.92) виден эндотермический пик при 71.8°С, соответствующий плавлению образца 10, $\Delta H_{пл} = -65.03$ Дж/г. Охлаждение раствора олигоэфирамида в ДМАА со 145°С до -10°С не сопровождается фазовыми переходами. Однако при втором цикле нагрева имеется слабый эндопик 123.6°С, вероятно соответствующий плавлению нерастворенной части олигоэфирамида; энтальпия плавления эндопика при 123.6°С составляет -2.436 Дж/г. Данный переход также подтверждается с помощью поляризационной микроскопии: изотропизация вновь нагретого раствора фиксировалась при температуре 126°С. Оптической активности образца 10 в растворе ДМАА по данным ПОМ не зафиксировано.

Для сравнения также проведено исследование с помощью ДСК раствора образца 10 в ДМСО при скорости нагрева в первом цикле -10°С/мин, а при охлаждении и втором цикле нагрева - 5°С/мин, олигоэфирамида в растворителе составляла 75% (рисунок 3.93).

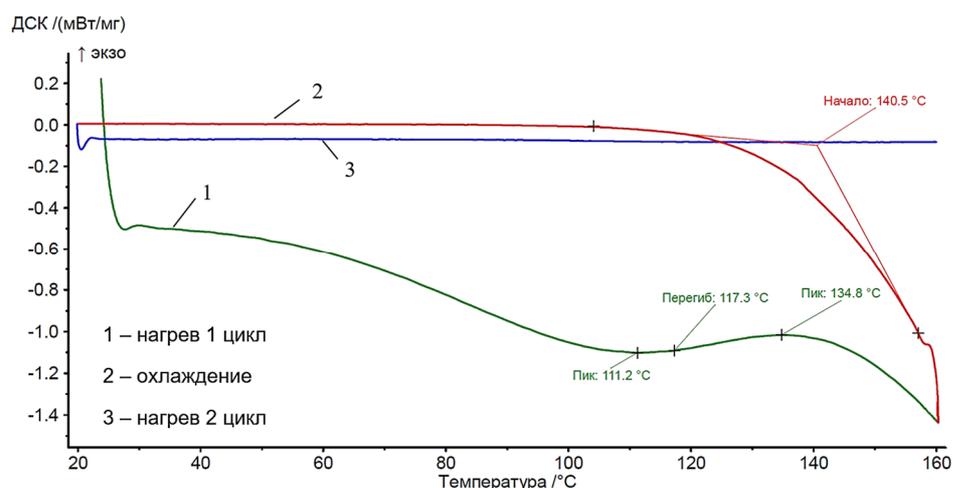


Рисунок 3.93 – Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 10 в ДМСО

На термограмме (рисунок 3.93) виден эндотермический пик при 111.2°C; энтальпия плавления эндопика при 111.2°C составляет -41.2 Дж/г., соответствующий плавлению образца 10. По данным поляризационной микроскопии изотропизация раствора происходила при 126°C. Охлаждение с последующим циклом нагрева не сопровождается выраженными изменениями. Оптической активности образца 10 в растворе ДМСО по данным ПОМ не зафиксировано. Таким образом, для образца 10 в качестве растворителя больше подходит ДМСО, т.к. сила взаимодействия с ДМСО у олигоэфирамида 10 выше, чем с ДМАА при одинаковых концентрациях растворителя.

В ДМСО образец 9 ограниченно растворялся при 140°C, однако оптической активности, также, как и у образца 10 он не проявил ни при нагревании, ни при охлаждении. В тетрагидрофуране оба образца были нерастворимы, оптическая активность отсутствовала.

Образец 9 был ограниченно растворим в ДМФА при 115°C, фиксировалось двулучепреломление нерастворенных кристаллов олигомера при скрещенных поляризаторах микроскопа, оптической активности растворенной части не отмечалось. Образец 10 был растворим в ДМФА при 88°C, оптической активности не зафиксировано.

Данные по растворимости образцов 9 и 10 представлены в таблице 3.37.

Таблица 3.37. – Сводная таблица растворимости олигоэфирамидов 9, 10.

Образец	ДМФА		ДМАА		ДМАА +LiCl		ДМСО		ТГФ		H ₂ SO ₄	
	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C
9	+/-	115	+	114.3	+	110	+/-	140	-	-	+/-	120
10	+	88	+	130.3	+	117	+	134.8	-	-	+/-	120

s - растворимость; + растворим; +/- ограниченно растворим; - нерастворим;

Предположено, что 1,5-замещенные нафталина по сравнению с промышленным аналогом Vestra с 2,6- заместителями нафталина, обладают большей термодинамической гибкостью, вследствие которой уменьшается термостабильность. Но ввиду низкой молекулярной массы образцов и опираясь на опыт Hsiao и Leu, ожидается, что постобработка образцов повысит их термическую стабильность. По данным ДСК только у образца 2 имеется эндопик, соответствующий плавлению.

Проанализирована растворимость образцов в различных органических растворителях и серной кислоте. Выявлено, что наиболее подходящим растворителем для образца 9 является ДМАА, для образца 10 – ДМСО. Установлены температуры фазовых переходов олигоэфирамидов в растворах ДМАА и ДМСО. Установлено, что добавление третьего

компонента – хлорида лития, в систему олигомер-ДМАА затрудняет образование кристаллосольвата образца 9 в ДМАА.

3.6 Влияние структуры олигоэфирамидов на их растворимость, мезоморфные и термические свойства

Сведения о растворимости синтезированных образцов объединены в таблицу 3.38.

Таблица 3.38 – Сведения о растворимости синтезированных олигоэфирамидов 1-10 в различных растворителях

Образец	ДМФА		ДМАА		ДМАА+LiCl		ДМСО		ТГФ		H ₂ SO ₄	
	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C	s	T, °C
1	+/-	127	-	-	-	-	-	-	-	-	+	130
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	136
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	135
4	+/-	106.5	-	-	-	-	+	127.9	-	-	+/-	133
5	+	25	+	25	+	25	+	35	+	35	+	25
6	+	25	+	25	+	25	+	30	+	32	+	25
7	+	126	+	117.2	+	95	+/-	140	-	-	+	70
8	+	82.4	+	112.2	+	100	+/-	130	-	-	+	130
9	+/-	115	+	114.3	+	110	+/-	140	-	-	+/-	120
10	+	88	+	130.3	+	117	+	134.8	-	-	+/-	120

s - растворимость; + растворим; +/- ограниченно растворим; - нерастворим;

Наибольшую растворимость проявили олигоэфирамиды 5 и 6, однако, данные образцы не проявили оптической активности по данным поляризационной оптической микроскопии и не создали лиотропной мезофазы ни с одним из растворителей. Поэтому предполагается переработка данных олигоэфирамидов из расплава.

Наименее растворимыми были образцы 1-3. Данное обстоятельство показывает, что высокое содержание паразамещенных фениленовых колец в данных образцах негативно сказывается на растворимости, и даже объемный фрагмент изофталевой кислоты не оказывает влияние в случае олигоэфирамида 3 на растворимость. Показано, что олигоэфирамид 4 имея в составе фрагмент 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана проявляет лучшую растворимость, чем образцы 1-3, что указывает на перспективность 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в качестве мономера для синтеза перерабатываемых ароматических полиэфирамидов.

Наиболее перспективными в качестве растворимых перерабатываемых олигоэфирамидов, являются образцы 7 и 8 на основе 4-аминобензойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты, бензол-1,4-диола и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Причем замена на 3й стадии реакции синтеза бензол-1,4-диола на 4,4'-дигидрокси-2,2-

дифенилпропан способствует понижению температур растворения олигомера в полярных апротонных растворителях. В целом, олигоэфирамиды показали наилучшую растворимость среди всех синтезированных образцов, а также по данным ПОМ проявили лиотропный мезоморфизм с наибольшим количеством исследуемых растворителей, что открывает большой потенциал для данной группы образцов [194].

Олигоэфирамиды 9 и 10 также имели хорошую растворимость и помимо этого показали сильное взаимодействие с растворителями амидного типа, что для образца 9 привело к созданию кристаллосольвата с ДМАА, подтверждаемого данными термограмм ДСК и методом ПОМ.

Установлено, что добавление третьего компонента – хлорида лития, в систему олигомер-ДМАА понижает температуры просветления по сравнению с чистым ДМАА. А также на примерах образцов 7 и 10 подтвержден тезис из литературных данных [91], о том, что наибольшее увеличение растворимости при добавлении соли (LiCl) к диметилацетамиду наблюдается у амидов, имеющих наименьшую растворимость в чистом растворителе.

Температуры плавления олигоэфирамидов в растворителях на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии приведены в таблице 3.39.

Таблица 3.39 – Температуры плавления синтезированных олигоэфирамидов в растворителях согласно ДСК

Образец	Растворитель	Концентрация олигоэфирамида в растворе, %	$T_{н.пл}$, °С	$T_{пл}$, °С	$T_{к.пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$. Дж/г
1	ДМАА	70	-	-	-	-
	ДМФА	70	66.5 106	80.9 123.5	95.7 127	-41.82 -31.4
2	ДМФА	65	-	-	-	-
4	ДМФА	70	76	88.7	94	-2.024
	ДМСО	70	77	102.2	127.9	-41.21
7	ДМФА	75	84.6	102	126	-
	ДМАА	70	73	100	117.2	-8.949
8	ДМФА	75	48	62.8	82.4	-32.81
	ДМАА	70	69	89.5	112.2	-76.04
9	ДМАА	75	69	101.5	114.3	-66.89
10	ДМАА	75	54	71.8	130	-65.03
	ДМСО	75	84	111.2	134.8	-41.2

$T_{н.пл}$ – температура начала плавления

$T_{пл}$ – температура плавления (максимум эндопика)

$T_{к.пл}$ - температура конца плавления

На основе данных поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные и концентрационные диапазоны мезофазных переходов синтезированных олигоэфирамидов, данные объединены в таблицу 3.40.

Таблица 3.40 – Температуры мезофазных переходов синтезированных олигоэфирамидов

Образец	Растворитель	С% образца в растворе, %	Температура фазовых переходов, °С		Концентрационный диапазон существования мезофазы, %	
			кристалл - мезофаза	мезофаза - изотропная фаза	критическая С% олигомера в растворе	пороговая С% олигомера в растворе
1	H ₂ SO ₄	75	25 ←	130	70	77
2	H ₂ SO ₄	75	55 →	136	65	78
4	DMCO	70	70 ←	127.9	60	75
6	-	-	150 →	210	-	-
7	H ₂ SO ₄	75	20 ←	70	72	80
	DMFA	75	25 ←	102	60	80
	DMAA	70	73 ←	117.2	60	79
8	H ₂ SO ₄	75	60 ←	130	64	80
	DMFA	75	40 ←	83	62	77
	DMAA	70	25 ←	112.2	65	75
9	DMAA	75	40 ←	114.3	63	79

*Стрелка- направление реализации мезофазы (при нагреве или охлаждении);

**С% - массовая концентрация, %;

Как видно из таблицы 3.40 наилучшие структуры для реализации лиотропного мезоморфизма имеют олигоэфирамиды 7 и 8. По данным поляризационной оптической микроскопии они показывают текстуры, наиболее приближенные к лиотропным жидким кристаллам в целом [131,132], а также к ЛЖК исследованных полиэфирамидов [150,164,188].

В основном для создания мезофазы синтезированным олигоэфирамидам подходят либо концентрированная серная кислота, либо амидные растворители. DMCO как растворитель более всего подошел только образцам 4 и 10. В целом проявляется тенденция наличия мезофаз у синтезированных структур.

Группа олигоэфирамидов 5, 6 обладает самой высокой термодинамической гибкостью цепи из синтезированных образцов. Однако, ни один из данной группы образцов проявил оптической активности ни с одним из растворителей. Образец 6 проявил только термотропные свойства, предполагаемая текстура - нематическая. На примере этой группы образцов показано, что 2,2`-дифеновая кислота способствует понижению жесткости цепи ароматических олигоэфирамидов, что способствует (в случае образца 6) проявлению оптической активности, снижению температур плавления и стеклования.

В таблице 3.41 Объединены данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Таблица 3.41 – Термические характеристики и температуры переходов синтезированных олигоэфирамидов

Образец	ДСК		ТГА			ММ, а.е.м.
	T _c , °C	T _{пл} , °C	T ₁₀ , °C	T _{dm} , °C	E _a , кДж/моль	
1	370	-	436	564	70.48	610
2	-	-	358	379	74.22	942
3	305	-	349	428	31.46	1306
4	-	336	339	451	36.61	1909
5	89	224	283	350	45.5	1428
6	73	233	263	401	54.77	1883
7	389	-	362	400	71.17	2000
8	352	-	301	389	53.2	2308
9	356	-	291	332	122.04	1164
10	-	309	327	332	148.82	818

На основе данных таблицы 3.41 Можно увидеть, что наиболее термостойким является олигоэфирамид 1. Данный олигомер является наиболее жесткоцепным и регулярным по строению из синтезированных в данной работе. В целом олигоэфирамид показывает хорошие термические характеристики, но плохую растворимость в полярных апротонных растворителях, что в дальнейшем может способствовать трудностям при переработке его в изделие и ограничить области применения. Однако растворимость в серной кислоте позволяет переработать данный олигомер из ее раствора.

Верхний температурный предел олигоэфирамидов 5 и 6 ограничивается, помимо температур деструкции, низкими значениями температур стеклования, что сказывается на возможностях использования синтезируемых олигоэфирамидов. Однако ввиду неидеальных условий синтеза, недостаточного значения вакуума при синтезе и невозможности довести образцы до более высоких молекулярных масс, очевидным решением для повышения термостойкости данных олигоэфирамидов является увеличение молекулярной массы, которое сместит температуры деструкции, плавления и стеклования в более высокую область.

Замечено, что использование в синтезе в качестве объемного фрагмента 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана наряду с терефталевой кислотой в случае образца 4, а также использование 1,5-дидидроксиафталина наряду с изофталевой кислотой в образце 10, обеспечивает наличие температур плавления без негативного влияния на термическую стабильность.

Замечено, что у образца 7, для синтеза которого используется гидрохинон на третьей стадии, обладает более высокими параметрами термодеструкции, чем образец 8.

Образцы 9 и 10 показали самые высокие значения энергии активации 122-148 кДж/моль, что, вероятно, связано с высокими значениями разрыва связей в нафталиновом кольце данных олигоэфирамидов. Данный положительный момент говорит о возможной альтернативе существующим 2,6-замещенным нафталиновым фрагментам в качестве мономера, используемого в полиэфирах Vectra (США).

Установлено, что остальные образцы также продемонстрировали высокие показатели термодеструкции по сравнению с промышленными аналогами. С учетом олигомерной природы синтезированных образцов, температуры максимальной скорости термодеструкции коррелируют с показателями промышленных полиамидов, таких как Kevlar 49, Nomex 455, полиэфиров Vectra A950 и B950 и др. Ввиду наличия реакционноспособных концевых групп, предполагается возможность наращивания молекулярной массы и повышения термической стабильности олигоэфирамидов.

С использованием результатов данной работы на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» получены 2 типа экспериментальных волокон толщиной 10 мкм методом мокрого формования из растворов олигоэфирамидов в диметилацетамиде и диметилформамиде (приложение). Волокна обладают высокими термическими и механическими характеристиками. Надмолекулярный уровень полученных волокон 1 типа, где предполагается реализация жидкокристаллического состояния в процессе переработки, характеризуются более высокой степенью молекулярной ориентации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые методом каталитической поликонденсации получены олигоэфирамиды на основе фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты, дикарбоновых ароматических кислот (терефталевой, изофталевой, 2,2'-дифеновой, 4,4'-оксибисбензойной кислот), фенолов (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, бензол-1,4-диола) и нафтола (1,5-дигидроксинафталина), растворимые в апротонных полярных растворителях и серной кислоте. С помощью ИК-спектроскопии и ¹H ЯМР-спектроскопии доказано формирование структур олигоэфирамидов. При этом олигоэфирамиды на основе 4-аминобензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты, бензол-1,4-диола (5) и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (6), имеют доступные для переработки температуры плавления и способны к переработке стандартными методами без участия растворителя. Установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами синтезированных олигоэфирамидов.

Также методом каталитической поликонденсации получен термостойкий гомоолигомер на основе 4-аминобензойной кислоты. Исследованы кинетические закономерности реакций поликонденсации 4-аминобензойной кислоты и фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты. Установлено, что энергия активации реакции поликонденсации 4-аминобензойной кислоты оказалась выше, чем у фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты. А также показано, что полученные значения энергии активации коррелируют с литературными данными.

2. Показано, что синтезированные образцы продемонстрировали высокие показатели термодеструкции, согласовывающиеся с промышленными аналогами, таких как Kevlar 49, Nomex 455, полиэфиров Vectra A950 и B950 и др. Температура максимальной скорости термодеструкции для синтезированных олигоэфирамидов находилась в диапазоне 332-564°C. Ввиду наличия реакционноспособных концевых групп, предполагается возможность наращивания молекулярной массы и повышения термической стабильности.

3. Установлены температуры растворения синтезированных олигоэфирамидов в полярных апротонных растворителях с использованием методов ДСК и ПОМ. Отмечено, что растворимость олигоэфирамидов снижается с увеличением содержания п-фениленовых фрагментов. Растворимость наиболее жесткоцепных линейных образцов (1,2) мало зависит от температуры, что свидетельствует о том, что линейное строение и регулярность водородных связей являются основными факторами, влияющими на растворимость синтезированных олигоэфирамидов. Результаты также показывают, что использование в качестве объемных фрагментов таких мономеров, как изофталевая, 2,2'-дифеновая, 4,4'-оксибисбензойная кислоты, 1,5-дигидроксинафталин, 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан, повышает растворимость ароматических олигоэфирамидов. Хорошая растворимость в

серной кислоте, а также в полярных апротонных растворителях позволяет использовать синтезированные олигоэфирамиды в прядильном и литейном производстве.

4. С использованием методов ДСК и ПОМ найдено, что при добавлении объемных фрагментов, а также использование мета-замещенных мономеров, на кривой образцов (3, 6, 7, 8, 9) появляется область стеклования, а также плавления (образцы 4, 5, 6, 10). На примере группы образцов 5 и 6, содержащих фрагмент 2,2'-дифеновой кислоты, показано, что использование 2,2'-дифеновой кислоты в качестве мономера способствует понижению жесткости цепи ароматических олигоэфиромидов, что способствует снижению температур плавления и стеклования до доступных для переработки. Замечено, что использование в синтезе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана наряду с терефталевой кислотой в случае образца 4 и 1,5-дидрокси-нафталина наряду с изофталевой кислотой в образце 10, обеспечивает наличие температур плавления без негативного влияния на термическую стабильность. А на примере образцов 7 и 8 выявлено, что замена на третьей стадии реакции синтеза бензол-1,4-диола на 2-бис(4-гидроксифенил)пропан способствует понижению температуры растворения олигомера в полярных апротонных растворителях, что говорит о перспективности использования 2-бис(4-гидроксифенил)пропана для улучшения технологичности полиэфиромидов.

5. Методом ПОМ обнаружена оптическая активность в серной кислоте образцов 1, 2, 4, 7, 8; в ДМАА и системе ДМАА+LiCl образцов 4, 7, 8, 9; в ДМФА образцов 4, 7 и 8; в ДМСО образца 4. Установлены температурные и концентрационные характеристики фазовых переходов олигоэфиромидов в полярных апротонных растворителях и серной кислоте, приводящие к анизотропии свойств в олигоэфиромидах. Картина оптической активности образцов видимая в поляризованном свете была близка по текстуре к лиотропным жидким кристаллам, характерная для подобных структур полиэфиромидов. Найдено, что олигоэфиромид на основе 4-аминобензойной кислоты, 2,2'-дифеновой кислоты и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (6) проявил термотропные свойства.

6. С использованием результатов данной работы на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» получены 2 типа экспериментальных волокон толщиной 10 мкм методом мокрого формования из растворов олигоэфиромидов в диметилацетамиде и диметилформамиде. Волокна обладают высокими термическими и механическими характеристиками. Надмолекулярный уровень полученных волокон 1 типа с реализацией жидкокристаллического состояния олигомера характеризуется более высокой степенью молекулярной ориентации, что открывает новые возможности их использования.

Перспективным направлением дальнейших исследований является исследование физико-механических свойств, изучение химической и радиационной стойкости, адгезии.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 4-АБК – 4-аминобензойная кислота;
АПА – ароматический полиамид;
ЖК – жидкокристаллический;
ЛЖК – лиотропные жидкие кристаллы;
ТЖК – термотропные жидкие кристаллы;
ДМСО – диметилсульфоксид;
ДМАА – диметилацетамид;
ДМФА – диметилформаид;
ТГФ – тетрагидрофуран;
ДТМ – дитоллилметан;
N-МП – N-метилпирролидон;
ТГА – термогравиметрический анализ;
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
РСА – рентгеноструктурный анализ;
РФА – рентгенофазовый анализ;
СК – степень кристалличности;
ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия;
ИК – инфракрасный;
DP – степень полимеризации;
 M_n – молекулярная масса;
 E_a – энергия активации реакции;
 T_0 – температура начала деструкции;
 T_{dm} – температура максимальной скорости потери массы;
 δ_n – параметр растворимости полимера Гильдебранда;
 δ_r – параметр растворимости растворителя Гильдебранда;
 $T_{пл}$ – температура плавления;
 $T_{н.пл}$ – температура начала плавления;
 $T_{к.пл}$ – температура конца плавления;
s – растворимость;
 ΔH – энтальпия (плавления/кристаллизации), Дж/г;
 $C_{раств}$ – концентрация растворителя;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю.А. Михайлин. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 416 с.
3. Коршак В.В. Термостойкие полимеры / В.В. Коршак. – М.: Наука, 1969. – 411 с.
4. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.У. Бюллер; пер. с нем. Н.В. Афанасьева, Г.М. Цейтшна; под ред. Я.С. Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1050 с.
5. Михайлин Ю.А. Показатели огнестойкости ПМ и методы их определения / Ю. А. Михайлин // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технология. – 2011. – №7(146). – С. 38–40.
6. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. – 420 с.
7. Цейтлин Г.М. Поведение полимеров при нагревании / Г.М. Цейтлин, В.В. Коршак. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984. – 52 с.
8. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры, пер. с англ. / А.Г. Фрейзер под ред. А.Н. Праведникова. М.: Химия, 1971. - 294 с.
9. Выгодский Я.С. Энциклопедия полимеров. / Я.С. Выгодский. М.: Советская энциклопедия, 1977. - Т.3. - 636 с.
10. Бартенев Г.М. Курс физики полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев. М.: Химия, 1976. - С. 74–95.
11. Френкель С.Я. Энциклопедия полимеров / С.Я. Френкель. М.: Советская энциклопедия, 1972. - Т.1. - С. 614–620.
12. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык. М.: Химия, 1989. – 190 с.
13. Полежаев Ю.В. Тепловая защита / Ю.В. Полежаев, Ф.Б. Юревич. М.: Энергия, 1976. – 392с.
14. Афанасьев Н.В. Термостойкость полимерных материалов: Учеб. пособие / Н.В. Афанасьев. Самара: Самар, гос. аэрокосм, ун-т, 1995. – 24 с.
15. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимеров / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. М.: Наука, 1981. – 280 с.
16. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров, пер. с англ. / С. Мадорский, под ред. С.Р. Рафикова. М.: Мир, 1967. – 328с.

17. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров, пер. с англ. / Н. Грасси под ред. Ю.М. Малинского. М.: ИЛ, 1959. – 253 с.
18. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров, пер. с англ. / Н. Грасси, Дж. Скотт под ред. Г.Е. Заикова. М.: Мир, 1988. – 246 с.
19. Алентьев А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов, Уч.пособие. / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. - 69 с.
20. Соколов Л.Б. Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков. М.: Химия, 1975. – 256 с.
21. Беляков В.К. Синтез и исследование полибензофенонамидов / В.К. Беляков, В.И. Логунова, А.А. Кособуцкая, Г.А. Кузнецов, Л.Б. Соколов, С.П. Сучилина // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. - 1972. – Т.14. - №12. - С. 900-904.
22. Northolt M.G. On the crystal and molecular structure of poly-(p-phenyleneterephthalamide) / M.G. Northolt, J.J. van Aartsen // Journal of Polymer Science. Polymer Letters Edition. – 1973. – V.11. - №5. – P. 333-337.
23. Аскадский А.А. Исследование релаксационных свойств ряда полиамидов и полиэфиров (полиарилатов) / А.А. Аскадский, Г.Л. Слонимский, В.В. Коршак., С.В. Виноградова, Я.С. Выгодский, С.Н. Салазкин, В.И. Зайцев // Высокомолекулярные соединения. – 1966. - Т.8. - №12. - С. 2131-2138.
24. Слонимский Г.Л. Об одном из возможных способов оценки энергии межмолекулярного взаимодействия в полимерах / Г.Л. Слонимский, А.А. Аскадский, В.В. Коршак, С.В. Виноградова, Я.С. Выгодский, С.Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. – 1967. – Т.9. - №8. - P. 1706-1713.
25. Закревский В.А. Свободные макрорадикалы в полиэтиленсульфиде / В.А. Закревский, Э.Е. Томашевский // Высокомолекулярные соединения. - 1966. - Т.8. - №7. - С. 1295-1298.
26. Херл Д.В.С. Структура волокон / Д.В.С. Херл, Р.Х. Петерс, пер.с англ. Н.В. Михайлова. М.: Химия, 1969. – 400 с.
27. Калмыкова В.Д. Мезоморфное состояние растворов поли-п-бензамида / В.Д. Калмыкова, Г.И. Кудрявцев, С.П. Папков, А.В. Волохина, М.М. Иовлева, Л.П. Милькова, В.Г. Куличихин, С.И. Бандурян // Высокомолекулярные соединения. - 1971. – Т.13. - №10. - С. 707-708.

28. Некрасов И.К. Определение некоторых молекулярных параметров поли-м-фениленизофталамида методами скоростной седиментации и вязкости / И.К. Некрасов // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т.13. - №8. - С. 1708-1715.
29. Пиментел Д. Водородная связь / Д. Пиментел, О. Мак-Келлан, пер. с англ., под ред. В.М. Чулановского. М: Мир, 1964. – 462 с.
30. Махлис Ф.А. Радиационная физико-химия полимеров / Ф.А. Махлис. М.: Атомиздат, 1972. – 328 с.
31. Ли Д. Новые линейные полимеры / Д. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл. М.: Химия, 1972. – 280 с.
32. Краснов Е.П. Проблемы получения и исследования новых синтетических волокон // Текстильная промышленность. – 1986. - № 1. - С. 58.
33. Перстон Д. Новое в производстве химических волокон / Д. Перстон, М. Смит, Р. Стеман, пер. с англ. под ред. З.А. Роговина. М.: Мир, 1968. - С. 7-17.
34. Краснов Е.П., Толкачев Ю.А., Лавров Б.Б. Структура волокон из гомо- и сополиамидов, содержащих дифенилоксидные звенья / Е.П. Краснов, Ю.А. Толкачев, Б.Б. Лавров // Высокомолекулярные соединения. - 1973. - Т.15. - №9. - С. 2052-2057.
35. Слугин И.В. Параарамидные нити Русар для композиционных материалов конструкционного назначения / И.В. Слугин, Г.Б. Склярков и др. // Химические волокна. - 2006. - №1. - С. 19-21.
36. Слугин И.В. Микрофиламентная нить Русар для средств баллистической защиты / И.В. Слугин, Г.Б. Склярков и др. // Химические волокна. - 2006. - № 1. - С. 17.
37. Перепелкин К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства. Часть 2 / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. - 2005. - №5. – С. 54-59.
38. Любин. Дж. Справочник по КМ: в 2-х кн. Кн1. / Дж. Любин. М.: Машиностроение, 1988. - С. 340-393.
39. Кудрявцев Г.И. Армирующие химические волокна для КМ / Г.И. Кудрявцев, В.Я. Варшавский. М.: Химия, 1992. - 236 с.
40. Бабаевский П.Г. Наполнители для ПКМ: Справочное пособие, пер. с англ. / П.Г. Бабаевский. М.: Химия, 1984. - С. 595-369.
41. Перепёлкин К.Е., Структура и свойства волокон / К.Е. Перепёлкин. М.: Химия, 1985. - 274 с.
42. Перепелкин К.Е. Химическое волокно: настоящее и будущее / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. - 2000. - №5. - С. 35-38.

43. Михайлин Ю.А. Связующие для полимерных композиционных материалов / Ю.А. Михайлин, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбунова // Пластические массы. - 2002. - №2. - С. 14–21.
44. Вольф Л.А. Волокна с особыми свойствами / Л.А. Вольф. М.: Химия, 1980. - 240 с.
45. Пакшвер А.Б. Волокна из синтетических полимеров / А.Б. Пакшвер. М.: Химия, 1970. – 343 с.
46. Моисеев Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю.В. Моисеев, Г.Е. Заиков. М.: Химия, 1979. – 288 с.
47. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – 2-е изд. испр. и доп. – Спб.: НОТ, 2010. – 822 с.
48. Бабаевский П.Г. Полимер–полимерные композиции: термопласты конструкционного назначения / П.Г. Бабаевский, под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1975. – С. 141–186.
49. McKinney R. Aromatic Polyamide Membranes for Reverse Osmosis Separations / R. McKinney, J.H. Rhodes // *Macromolecules*. - 1971. - V.4. - №5. - P. 633–637.
50. Zabicky J. The chemistry of amides / J. Zabicky. NY: Willey Interscience Publ., 1970. - 676 p.
51. Тагер А.А. Исследование пористой структуры фенилона / А.А. Тагер, М.В. Цилипоткина, О.В. Нечаева, Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов // *Высокомолекулярные соединения*. - 1969. - Т.11. - №5. - С. 368-370.
52. Загуменнова Т.И. Использование порошкообразного фенилона для осветления водных растворов / Загуменнова Т.И., Кудим. Т.В., Л.Б. Соколов // *ЖПХ*. 1973. Т.46. - С. 2120-2123.
53. Мажиров М.С. Природа стержнеобразного состояния полимеров / М.С. Мажиров Л.С. Красильникова, В.Д. Фихман. Саратов: Изд. Саратовск. Гос. Уни-та, 1972. - С. 38-39.
54. Бандурян С.И. Образование первичной надмолекулярной структуры некоторых видов волокон в условиях формования мокрым способом / С.И. Бандурян, М.М. Иовлева, Г.А Будницкий // *Химические волокна*. - 2003. - №5. - С. 29-31.
55. Кербер М.Л. Жидкокристаллическое состояние и Жидкокристаллические полимеры / М.Л. Кербер, Ф.Н. Хайретдинов. М.: Уч.пособие РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2002. -40 с.
56. Бхатнагара А. Легкие баллистические материалы / Под ред. А. Бхатнагара. - М.: Техносфера, 2011. - 392 с.
57. Миньков Д.В. Новые направления в повышении качества параарамидных волокон отечественных производителей / Д.В. Миньков, О.М. Башкиров, В.Т. Логинов, М.Д. Миньков и др. // *Химические волокна*. – 2006. – № 1. – С. 17–20.

58. Киселев, В. И. Современные методы оценки свойств волокон и волокнистых материалов / В. И. Киселев, С. Е. Рябинин // Химические волокна. – 2005. – № 5. – С. 41–43.
59. Skvortsov I.Y. Some Specifics of Defect-Free Poly-(o-aminophenylene)naphthoylenimide Fibers Preparation by Wet Spinning / I.Y. Skvortsov, V. G. Kulichikhin, I.I. Ponomarev, L.A. Varfolomeeva, M.S. Kuzin, D.Y. Razorenov, K.M. Skupov // Materials. - 2022. - V.15. - №3. - С. 2-18
60. Матвеев А.Т. Получение ткановолокон методом электроформования, Уч. пос. / Матвеев А.Т., И.М. Афанасов. М.: МГУ, 2010. – 83 с.
61. Radishevskii M.B. Coagulation Mechanism in Wet Spinning of Fibres / M.B. Radishevskii, A.T. Serkov // Fibre Chem. – 2005. - V.37. - С. 266–271.
62. Li D., Wang Y., Xia Y. Electrospinning nanofibers as uniaxially aligned arrays and layer by-layer stacked films / D. Li, Y. Wang, Y. Xia // Adv. Mater. – 2004. -V.16. – №4. - С. 361-366.
63. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров / П.У. Морган. М.: Химия, 1970. – 448 с.
64. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров / Л.Б. Соколов. М.: Химия, 1966. - 336 с.
65. Коршак В.В. Равновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. М.: Наука, 1968. - 444 с.
66. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Солонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений / А.А. Стрепихеев, В.А. Деревицкая, Г.Л. Солонимский. М.: Химия, 1969. – 514 с.
67. Berger W. Synthesis of Poly(1.4.-benzamide) in Solutions of Randomly Coiled Polymers / Werner Berger, Claudia Kummerlowe, Andree Henze // Polymers for Advanced Technologies. –1993. – V. 4. – P. 385-392.
68. Савинов В.М. Закономерности синтеза высокомолекулярных полиарилатов без применения растворителей / В.М. Савинов, Л.Б. Соколов // Высокомолекулярные соединения. - 1967. - Т.9. - №7. - С. 1419-1423.
69. Vogel H. Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers / H. Vogel, C.S. Marvel // Journal of Polymer Science. - 1961. -V.50. - №154. - P. 511–539.
70. Соколов Л.Б. Основные принципы проведения эмульсионной поликонденсации / Л.Б. Соколов // Высокомолекулярные соединения. – 1965. - Т.7. - №4. - С. 601-605

71. Nishizaki S. Thermal stability of aromatic polyamides from 4,4'-oxydibenzoic acid / S. Nishizaki, A.Fukami // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. - 1968– V.6. - №6. - С. 1769–1773.
72. Nishizaki S. Aromatic polyamides containing the 4,4'-oxydiphenylene group / S. Nishizaki, A.Fukami // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1966. – V.4. - №9. - С. 2337–2340.
73. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. М.: Химия, 1968. – 1006 с.
74. Курицын Л.В. Относительная реакционная способность функциональных групп ароматических дигалогенангидридов в реакции с ароматическими аминами / Л.В. Курицын, Л.Б. Соколов // Высокомолекулярные соединения. - Т.14. - №10. - 1972. - С. 2028-2032.
75. Соколов Л.Б. Об одном особом виде поликонденсационных процессов / Л.Б. Соколов, В.З. Никонов, М.И. Федотова // Высокомолекулярные соединения. - 1971. - Т.13. - №6. - С. 459-462.
76. Беляков В.К. О связи между гидролитической устойчивостью полиамидов и электронным строением амидной группы / В.К. Беляков, В.А. Кособуцкий, Г.И Каган., А.А. Кособуцкая, Л.Б. Соколов // Высокомолекулярные соединения. – 1973. - Т.15. - №4. - С. 243-246.
77. Chem. Actual. – V.45. - №1509. - С. 45-47.
78. Дмитренко, В.П. Материаловедение в машиностроении: Учебное пособие / В.П. Дмитренко, Н.Б. Мануйлова. М.: НИЦ ИНФРА-М, 2016. - 432 с.
79. Козлов Н.А. Физика полимеров: Учеб. Пособие. / Н.А. Козлов, А.Д. Митрофанов. Владимир: Владим. гос. ун-т, 2001. – 345 с.
80. Коршак В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. М.: Наука, 1972. - 696 с.
81. Блюменфельд А.Б. Деструкция метоксизамещенного ароматического полиамида / А.Б. Блюменфельд, А.И. Пузеев, Б.М. Коварская, М.С. Акутин // Высокомолекулярные соединения. - 1973. - Т.15. - №10. - С. 2340-2348.
82. Якубович А.Я. О циклизации ароматических поли-о-метоксиамидов в полибензоксазолы / А.Я. Якубович, В.С. Якубович // Высокомолекулярные соединения. - 1968. – Т.10. - №11. - С. 859-861.
83. Краснов Е.П. Волокна из синтетических полимеров / Е.П. Краснов В.П. Аксенова, С.Н. Харьков. М.: Химия, 1970. – 31 с.

84. Никонов В.З. Сравнительные вискозиметрические исследования изомерных ароматических полиамидов / В.З. Никонов, Л.Б. Соколов // Высокомолекулярные соединения. - 1966. - Т.8. - №9. - С. 1529-1534.
85. Некрасов И.К. Гетероцепные волокна / И.К. Некрасов, К.Г. Хабарова, А.Б. Пашквер. М.: Химия, 1967. - С. 11-15.
86. Fuoss R.M. Polyelectrolytes. II. Poly-4-vinylpyridonium chloride and poly-4-vinyl-N-n-butylpyridonium bromide / R.M. Fuoss, U.P. Strauss // Journal of Polymer Science. - 1948 – V.3. - №2. - С. 246–263.
87. Соколова Д.Ф. Теплота растворения поли-м-фениленизофталамида различной структуры в амидо-солевых растворителях / Д.Ф. Соколова, Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов // Высокомолекулярные соединения. - 1972. - Т.14. - №8. - С. 580-583.
88. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. М.: Химия, 1968. – 536 с.
89. Циперман Р.Ф., Павлинов Л.И., Краснов Е.П., Сб.Трудов: всероссийской конференции по термодинамике органических соединений, Горький. - 1973. - С. 63-65.
90. Федоров А.А., Л.Б. Соколов, В.М. Савинов // ЖПХ. – 1973. - Т.46. - С. 474-476.
91. Федоров А.А., Д.Ф. Соколова, Л.Б. Соколов // ЖОХ. – 1973. - Т.46. - С. 474-476.
92. Платэ, Н.А. Жидкокристаллические полимеры / Н.А. Платэ, В.П. Шибаев. М.: Знание, 1983. – С. 283-298.
93. Пикин С.А. Жидкие кристаллы / С.А. Пикин, Л.М. Блинов. М.: Наука, 1982. – 208 с.
94. Волохина, А.В. Жидкокристаллические полимеры /А.В. Волохина, Ю.К. Годовский и др. под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. – 416 с.
95. Шибаев, В.П. Жидкие кристаллы / В.П. Шибаев. М: Сов.Энциклопедия, 1990. – Т.2. – С. 286-289.
96. Deberdeev T.R. Thermal Behavior of Novel Aromatic Oligoesters and Oligoesteramides / T.R. Deberdeev, A.I. Akhmetshina, L.K. Karimova, S.V. Grishin, D.V. Kochemasova // Bulletin of the Karaganda University Chemistry Series. – 2022. – №3(107). – P. 180–188.
97. Ахметшина А.И. Синтез новых термостойких органорастворимых ароматических олигоэфирамидов и олигоэфиров / А.И. Ахметшина, Д.В. Кочемасова, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // Международная научная конференция «Современная Химическая физика – на стыке физики, химии и биологии»: Сборник тезисов. – 2021. – С. 44–45.
98. Deberdeev T.R. Thermal and Mesomorphic Properties of Aromatic Oligoesters Based on 4-Hydroxybenzoic Acid T.R. Deberdeev, L.K. Karimova, A.I. Akhmetshina, D.V. Kochemasova, D.V. Karbusheva, R.Ya. Deberdeev, A.A. Berlin // Polymer Science – Series D. –2022. – №.15. – V.4. – P. 633–637.

99. Платэ Н.А. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы / Н.А. Платэ, В.П. Шибаяев. - М.: Химия, 1980. – 304 с.
100. Америк Ю.Б. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем / Ю.Б. Америк, Б.А. Кренцель. М.: Наука, 1981. - 288 с.
101. Шибаяев В.П. Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее / В.П. Шибаяев // Высокомолекулярные соединения. - 2009. – Т.5. - №11. - С. 1863-1929.
102. Kisiel M. Development in Liquid Crystalline Epoxy Resins and Composites – a review / M. Kisiel, B. Mossety-Leszczak // European Polymer Journal. 2020. - V. 124. - P. 109507.
103. Ube T. Development of novel network structures in crosslinked liquid-crystalline polymers / T. Ube // Polymer Journal. 2019. V. 51. №10. - P. 983-988.
104. Thakur V.K. Liquid Crystalline Polymers / V.K. Thakur, M.R. Kessler. Cham: Springer, 2016. – V.1. – 626 p.
105. Kato T. Functional liquid-crystalline polymers and supramolecular liquid crystals / T. Kato, J. Uchida, T. Ichikawa, B. Soberats // Polymer Journal. 2018. - V. 50. - №1. - P. 149-166.
106. Шибаяев В.П. Жидкокристаллические полимеры: тенденции развития и фотоуправляемые материалы / В.П. Шибаяев, А.Ю. Бобровский // Успехи химии. - 2017. - V.86. - №11. - P. 1024-1072.
107. Kim D.-Y. The biaxial lamello-columnar liquid crystalline structure of a tetrathiafulvalene sanidic molecule / D.-Y. Kim, L. Wang, Y. Cao, X. Yu, S.Z.D. Cheng, S.-W. Kuo, D.-H. Song, S.H. Lee, M.-H. Lee, K.-U. Jeong // J. Mater. Chem. 2012. - V.22. - № 32. - P. 16382.
108. Wang L. Bowlics: history, advances and applications / L. Wang, D. Huang, L. Lam, Z. Cheng // Liquid Crystals Today. - 2017. - V.26. - №4. P. 85-111.
109. Andrienko D. Introduction to liquid crystals / D. Andrienko // Journal of Molecular Liquids. 2018. - V.267. - №1. - P. 520-541.
110. Дебердеев Т.Р. Термостойкие полимерные материалы на основе жидкокристаллических соединений / Т.Р. Дебердеев, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Э.К. Игнатьева, Р.Я. Дебердеев, А.А. Берлин // Высокомолекулярные соединения, Серия С. - 2020. - Т.62. - №2. - С. 145–165.
111. Uchimura M. Synthesis and properties of thermotropic liquid-crystalline polyesters containing 9,10-diphenylanthracene moiety in the main chain / M. Uchimura, R. Ishige, M. Shigeta, Y. Arakawa, Y. Niko, J. Watanabe, G.-I. Konishi // Res. Chem. Intermediat. - 2013. - V.39. - №1. - P. 403–414.
112. Babacan V. Thermal and morphological properties of thermotropic liquid-crystalline copolyesters containing poly(ethylene terephthalate), 4-hydroxyphenylacetic acid and main-chain

- rigid aromatic unit / *V. Babacan, S. Aksoy, Z. Yerlikaya., H. Altinok* // *Polym. Int.* - 2010. - V.59. - №6. - P. 749–755.
113. Martínez-Gómez A. Tailoring the Phase Behavior in Thermotropic Copolyesters / *A. Martínez-Gómez., E.Pérez, A. Bell* // *Macromol. Chem. Phys.* - 2011. - V.212. - №18. - P. 1971 - 1980.
114. Martínez-Gómez A. Polymesomorphism and orientation in liquid crystalline poly(triethylene glycol p,p'-bibenzoate) / *A. Martínez-Gómez., E.Pérez, A. Bello* // *Colloid Polym. Sci.* - 2010. - V.288. - №8. - P. 859-867.
115. Heifferon K.V. Synthesis and characterization of a nematic fully aromatic polyester based on biphenyl 3,4'-dicarboxylic acid / *K.V. Heifferon, G.A. Spiering, S.J. Talley, M. Hegde, R.B. Moore, S.R. Turner, T.E. Long* // *Polym. Chem.* - 2019. - V.10. - №31. - P. 4287-4296.
116. Wilsens C.H. Thermotropic Polyesters from 2,5-Furandicarboxylic Acid and Vanillic Acid: Synthesis, Thermal Properties, Melt Behavior, and Mechanical Performance / *C.H. and R.M. Wilsens, J.M.G.A. Verhoeven, B.A.J. Noordover, M.R.Hansen, D. Auhl, S.Rastogi* // *Macromolecules.* - 2014. V.47. - №10. - P. 3306-3316.
117. Wei P. Nonisothermal and isothermal oxidative degradation behavior of thermotropic liquid crystal polyesters containing kinked bisphenol AF and bisphenol A units / *P. Wei, L. Wang, X. Wang, Y. Chen, Y. Wang, Y. Wang* // *High Perform. Polym.* - 2014. T.26. - №8. - C. 935-945.
118. Wei P. Recent advances on polymer-stabilized blue phase liquid crystal materials and devices / *P. Wei, M. Cakmak, Y. Chen, X. Wang, Y. Wang, Y.J. Wang* // *Appl. Polym. Sci.* - 2014. - V.131. - №13. - P. 40487.
119. Park G.T. Dependence of the Physical Properties and Molecular Dynamics of Thermotropic Liquid Crystalline Copolyesters on p-Hydroxybenzoic Acid Content / *G.T. Park, W.J. Lee, J.-H. Chan, A.R. Lim* // *Polymers.* – 2020. –V.12(1). - №198. - P. 1-18.
120. de Oca H.M. Liquid-crystalline aromatic–aliphatic copolyester bioresorbable polymers / *H.M. de Oca, J.E. Wilson, A. Penrose., D.M. Langton., A.C. Dagger, M. Anderson, D.F. Farrar, C.S. Lovell, M.E. Ries, I.M. Ward, A.D. Wilson, S.J. Cowling, I.M. Saez, J.W. Goodby* // *Biomaterials.* - 2010. - V.31. - №30. - P. 7599-7605.
121. Al-Muaikel N.S. Structure and Phase Transitions of Polymer Liquid Crystals, Revealed by Means of Differential Scanning Calorimetry, Real-Time Synchrotron WAXD, MAXS and SAXS and Microscopy / *N.S. Al-Muaikel, K.I. Aly* // *Open J. Org. Polym. Mater.* - 2013. - V.3. - №1. - P. 19-26.

122. Wang Y. Molecular design and synthesis of thermotropic liquid crystalline poly(amide imide)s with high thermal stability and solubility / Y.Wang, G. Lu, W. Wang, Meng. Cao, Z. Luo, N.Shao, B. Wang // *e-Polymers*. 2017. - V.17. - №2.
123. Yao G. Synthesis and properties of novel thermotropic liquid crystalline copoly(ester-imide)s / G. Yao, Y. Gu // *Chinese Chem. Lett.* - 2009. – V.20. - №12. - P. 1510-1513.
124. Nguyen Q.V. One-pot synthesis of soluble wholly aromatic liquid crystalline copoly(ester amide)s with high thermal and dimensional stability / Q.V. Nguyen, J.Y. Bae, H.S. Le // *Chemical Engineering Communications*. - 2019. - P. 1-10.
125. Zeng L. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyarylate with ether ether ketone segments in the main chain / L. Zeng, R. Li, P. Chen, J. Xu, P. Liu // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2016. – V.133. - №32. – P. 43800.
126. Oladoyinbo F.O. Direct evidence of interfacial crystallization preventing weld formation during fused filament fabrication of poly(etheretherketone) / F.O. Oladoyinbo, D.F. Lewis, D.J. Blundell, H.M. Colquhoun // *Polym. Chem.* - 2020. - Т.11. - №1. - P. 75-83.
127. Панков С.П. Жидкокристаллическое состояние полимеров / С.П. Панков., В.Г. Куличихин. М.: Химия, 1977. - 246 с.
128. Браун Г. Жидкие кристаллы и биологические структуры: пер. с англ / Г. Браун, Дж. Уолкен. М.: Мир, 1982. - 200 с.
129. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы / С. Чандрасекар. М.: Мир, 1980. – 343 с.
130. Де Жен П. Физика жидких кристаллов, пер. с англ. М.: Мир, 1977. – 400 с.
131. Demus D. Handbook of liquid crystals, Fundamentals / D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill // Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998. – V.1. - 950 p.
132. Dierking I. Textures of Liquid Crystals / I. Dierking // Weinheim: Wiley-VCH. - 2003. - 233 p.
133. Oswald P. Smectic and columnar liquid crystals. Concepts and physical properties illustrated by experiments / Patrick Oswald, Pawel Pieranski. CRC Press: The Liquid Crystals Book Series, 2006. - 711 p.
134. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. / Л.М. Блинов. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. – 480 с.
135. Усольцева Н.В. Лиотропные жидкие кристаллы. Химия и надмолекулярная структура / Н.В. Усольцева. Иваново: ИВГУ -1994. – 400с.
136. Сонин А.С. Лиотропные нематики / А.С. Сонин // *УФН*. - 1987. – Т.153. - №2, - С. 273-310.

137. Dobb M.G. Properties and Applications of Liquid-Crystalline Main-Chain Polymers / M.G. Dobb, J.E. McIntyre // *Advances in Polymer Science*. - 2005. - P. 61–98.
138. Thakur V.K. Liquid Crystalline Polymers / V.K. Thakur, M.R. Kessler // Dordrecht, Springer International Publishing. – 2016. – V.1. – P. 626.
139. Капустин А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов / А.П. Капустин. М.: Наука, 1978. – 368 с.
140. Goddeeris C. Lyotropic, liquid crystalline nanostructures of aqueous dilutions of SMEDDS revealed by small-angle X-ray scattering: Impact on solubility and drug release / C. Goddeeris, B.Goderis, G. Van den Mooter // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. - 2010. – V.40. - №2. - P. 110-117.
141. Li C. Liquid crystalline phases of 1,2-dimethyl-3-hexadecylimidazolium bromide and binary mixtures with water / C. Li, J. He, J. Liu, L. Qian, Z. Yu, Q. Zhang, C.He // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2010. – V.349. - №1. - P. 224-229.
142. Kudla P. Phase behavior of liquid–crystalline emulsion systems / P. Kudla, T. Sokolowski, B.Blümich, K.-P. Wittern // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2010. – V.349. - №2. - P. 554–559.
143. Sava Ion New aromatic polyesteramides: synthesis and properties / Ion Sava // *Polimery*. – 2011. - V.56. - №4. - P. 263-270.
144. Abirasa H.W. Preparation, characterization and degradation study of polyesteramide copolymers / H.W. Abirasa, L. Belarbib, L. Bennabia, K. Guemraa // *Moroccan Journal of Chemistry*. - 2018. – V.6. -№1. - P. 62-69.
145. Shantilal L. Oswal Synthesis and Characterization of Linear Aromatic Polyester-amides from Diacid Chlorides and Aminophenols / L. Oswal Shantilal, K. Pandya Ashesh // *Iranian Polymer Journal*. – 2004. - V.13 - №3. – P. 205-212.
146. Oswal Shantilal B. Interfacial Polymerization of Linear Aromatic Poly(ester amide)s / Shantilal B. Oswal, Naved I. Malek, Ashesh K. Pandya // *International Journal of Polymeric Materials*. - 2009. - V.58. - P. 202–216.
147. Aharoni Shaul M. Hydrogen-Bonded Highly Regular Strictly Alternating Aliphatic-Aromatic Liquid-Crystalline Poly(ester amides) / Shaul M. Aharoni // *Macromolecules*. – 1988. – V.21. - №7. - P. 1941-1961.
148. Hsiao Sheng-Huei Synthesis and properties of novel aromatic poly(esteramide)s derived from 1,5-bis(4-aminobenzoyloxy)naphthalene and aromatic dicarboxylic acids / Sheng-Huei Hsiao, Wen-Tsuen Leu // *European Polymer Journal*. – 2004. – V.40. - P. 2471–2480.

149. Mansour Imen Ben Synthesis and characterisation of poly(ester-amide)s from aromatic bisoxazoline precursors / Imen Ben Mansour, Khaled Alouani, Edouard Chauveau, Vincent Martin, Frédéric Schiets, Régis Mercier // *European Polymer Journal*. - 2010. - V.46. - P. 814–820.
150. Sudha J.D. Synthesis and properties of amphotropic hydrogen bonded liquid crystalline (LC) poly(ester amide)s (PEA): effect of aromatic moieties on LC behavior / J.D. Sudha, C.K.S. Pillai // *Polymer*. - 2005. - V.46. - P. 6986–6997.
151. Лукасов С.В. Изучение термических переходов и изменений надмолекулярной структуры в сополиэфирамидных пленках / С.В. Лукасов, А.Д. Савенков, Ю.Г. Баклагина, Т.В. Батракова, В.А. Гусинская, К.А. Ромашкова, Д.Н. Асиновская, В.В. Кудрявцев, А.В. // *Высокомолекулярные соединения*. - 1992. - Т.(А)34. - №11. - С. 112-118.
152. Lee Young Chul Lyotropic liquid crystalline phase of polyesteramides with different ratio of amide to ester groups in a main chain / Young Chul Lee, In Jae Chung // *Polymer Bulletin*. – 1992. - V.28. - P. 441-447.
153. Li Xiuru Facile Synthesis and Characterization of Aromatic and Semiaromatic Hyperbranched Poly(ester-amide)s / Xiuru Li, Jie Zhan, Ying Lin, Yanguo Li, Yuesheng Li // *Macromolecules*. – 2005. - V.38. - P. 8235-8243.
154. McIntyre James E. Thermotropic liquid-crystalline polyesters and polyesteramides / James E. McIntyre, Alexander H. Milburn // *The British Polymer Journal*. - 1981. - №3. - P. 5-10.
155. Бурдуковский В.Ф. Новый подход к синтезу ароматических п-фенилзамещенных полиамидов / 2006 г. В.Ф. Бурдуковский, Д.М. Могнонов, С.О. Ботоева, Ж.П. Мазуревская // *Высокомолекулярные соединения, Серия Б*. – 2006. - Т. 48. - № 4. - С. 709-713.
156. Sava Ion Liquid–crystalline properties of some poly(ester-amide)s / Ion Sava // *International Semiconductor Conference*. - 2008. - P. 291-294.
157. Sava Ion Polyester-amides with liquid-crystalline properties / Ion Sava // *Revue Roumaine de Chimie*. – 2009. - V.54. -№5. - P. 381–387.
158. Kim Byung-Hoon Preparation of Polyesteramides Based on Aliphatic Amine-Containing Phenol Derivatives via Interfacial Polymerization / Byung-Hoon Kim, Chil-Won Lee, Myoung-Seon Gong // *Macromolecular Research*. - 2003. - V.11. - №.5. - P. 328-333.
159. Wang Yi-fan The Synthesis and Solubility of a Wholly Aromatic Polyamide Containing para- and meta-Substituted Phenylene Rings / Yi-fan Wang, Jun-Sun, Li-xing Dai // *Applied Mechanics and Materials*. – 2013. – V.320. - №5. – P. 488-494.
160. Preston J. New High Temperature Polymers / J. Preston // *Journal of Polymer Science*. – 1966. –V.4. - №1. - P. 529-539.

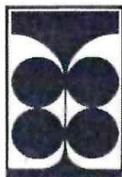
161. Tagle L.H. Thermal Degradation Studies of Poly(Amide-Ester)s / L.H. Tagle, A. Opazo, D. Radic, F.R. Dlaz // Intern. J Polymer Mater. – 2000. - V.46. - P. 533-546.
162. Kroneka Juraj Thermal stability and structural anisotropy of semiaromatic poly(esteramides) from aromatic bis(2-oxazolines) and aliphatic dicarboxylic acids / Juraj Kroneka, Jan Nedbalb, Helena Valentová, Milan Neubert, Ivica Janigová, Nadežda Petrenčíková, Petra Šrámková, Katarína Csomorová, Lukáš Petrac // Polymer Testing. – 2018. - V.68 - P. 1–7.
163. Mehdipour-Ataei Shahram Novel Diols Containing Ester and Amide Groups and Resulting Poly(ester amide ester)s / Shahram Mehdipour-Ataei, Parvin Einollahy // J. Appl Polym Sci. – 2004. - V.93. - P. 2699–2703.
164. Schmuckj Marcel Strictly alternating polyamides with stiff and flexible chain segments Effects on thermotropic liquid crystallinity of the introduction of an ethylene unit into the mesogenic group / Marcel Schmuckj, Aubrey D. Jenkins // Makromol. Chem. – 1989. - V.190. – P. 1303 -1308.
165. Sudha J.D. Lyotropic behaviour of liquid crystalline poly(ester amide) containing diamide links / J.D. Sudha, T.R. Ramamohan, C.K.S. Pillai, K.J. Scariah // European Polymer Journal. – 1999. - V.35. - P. 1637-1646.
166. Xu Hui Amphotropic liquid crystallinity of N,N'-diundecenoylbenzene-1,4-diamine (DUBDA) /, Ning Kang, Ping Xie, Rongben Zhang, Duanfu Xu // Liquid Crystals. – 2000. - V.27. - №5. - P. 697-701
167. Chung Tai-Shung The Recent Developments of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers / Tai-Shung Chung // Polymer Engineering and Science. - 1986. - V.26. - №13. - P. 901–919. doi:10.1002/pen.760261302
168. Varshney Sunil K. Liquid crystalline polymers: a novel state of material / Sunil K. Varshney // Journal of Macromolecular Science, Part C. – 1986. - V.26. - №4. - P. 551-650.
169. Chen Shouxi A study of band texture formation of nematic solutions of poly(1,4-phenyleneterephthamide) in sulfuric acid / Shouxi Chen, Renyuan Qian // Makromol. Chem. - 1990. - V.191. - P. 2475-2483.
170. Иовлева М.М. О своеобразии роли растворителя в некоторых системах на основе ароматических полиамидов / М.М. Иовлева, Г.Е. Прозорова, В.Н. Смирнова, С.Д. Папков // Высокомолекулярные соединения. - Т.(А)XXIII. - №9. - С. 2092-2098.
171. Коневец В.И. Изучение структуры умеренно-концентрированных растворов некоторых полиамидов в области составов, предшествующих образованию жидких кристаллов / В.И. Коневец, В.М. Андреева, А.А. Тагер, И.А. Ершова, Е.Н. Колесникова // Высокомолекулярные соединения. - 1985. - Т.(А)XXVII. - №5. - С. 959-967.

172. Han Weihua Study of first normal stress difference of poly(p-phenylene terephthalamide) in sulfuric acid / Weihua Han, Tongyang Zhao, Xiaogong Wang // *Polymer*. – 2015. - V.57. - P. 150-156.
173. Фенько Л.А. Диаграммы фазового состояния системы поли-ε-капроамид-диметилацетамид-хлорид лития / Л.А. Фенько, А.В. Бильдюкевич, В.С. Солдатов // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. – 2004. - Т.46. - №4. – С. 706-711.
174. Фенько Л.А. Конформационные характеристики поликапроамида в дидетилацетамиде, содержащем хлорид лития / Л.А. Фенько, А.В. Бильдюкевич, В.С. Солдатов // *Высокомолекулярные соединения*. - 2006. - Т.48. - №6. – С. 990-995.
175. Kihara M. Preparation of Poly(p-oxybenzoyl) Crystals Using Direct Polymerization of p-Hydroxybenzoic Acid in the Presence of Boronic Anhydrides / M. Kihara, S. Kohama, S. Umezono, K. Wakabayashi // *Journal of polymer Science Part A Polymer Chemistry*. – 2011. – №49(5). – P. 1088-1096.
176. Костенко О.В. Рентгеноструктурный анализ полимеров: метод. указ-я к лаб. раб. / О.В. Костенко, Н.М. Иголинская, О.В. Касьянова. – Кемерово, 2007. – 18 с.
177. Костенко О.В. Термические методы исследования полимеров: метод. указ-я к лаб. раб. / О.В. Костенко, Н.М. Иголинская, О.В. Касьянова. Кемерово, 2007. – 31 с.
178. Horowitz H. H. A new analysis of thermogravimetric traces / H. H. Horowitz, G. Metzger // *Analytical Chemistry*. – 1963. – V.35. - №10. – P.1464–1468.
179. Аскадский А.А. Химическое строение и свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеева // М.: Химия, 1983. - 248 с.
180. Аскадский А.А. Компьютерное материаловедение полимеров / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко // М.: Научный мир. – 1999, Т.1, - 544 с.
181. Геллер Б.Э. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов. М.: Химия, 1996. – 432 с.
182. Khan A.R. Kinetic Evaluation of an Oligomeric Amidation Reaction / Abdul Rehman Khan, Yousef M. Al-Roomi, Johnson Mathew, Majed Sari // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. –V. 82. – P. 2534–2543.
183. Williams P.A. Kinetics of the Polymerization of 4-Acetoxybenzoic Acid and 6-Acetoxy-2-naphthoic Acid / P.A. Williams, X. Han, A.B. Padias, H.K. Hall // *Macromolecules* – 1996. – №29. – 1874–1879 pp.
184. Li Xin-Gui Thermal Degradation of Kevlar Fiber by High-Resolution Thermogravimetry / Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. V.71. P. 565–571.

185. Железина Г.Ф. Органопластики на основе термостойких полимерных волокон и матриц / Г.Ф. Железина, Г.С. Кулагина, П.М. Шульдешова, Т.Е. Черных // Труды ВИАМ. – 2021. - Т.99. - №5. - С.78-86.
186. Кладов, М.Ю. Метод прогнозирования долговечности полимерных конструкционных композиционных материалов при совместных нестационарных тепловых и механических нагрузениях: автореф. дисс. канд. техн. наук: 01.04.14 / Кладов Максим Юрьевич. - М., 2006. – 24 с.
187. Technical guide for Nomex® fiber: каталог / DuPont™. - USA, Wilmington (Delaware): DuPont de Nemours, Inc., 2019. – 38 с.
188. Кочемасова Д.В. Олигоэфирамиды на основе 4–аминобензойной кислоты / Д.В. Кочемасова, Д.В. Карбушева, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах»: Сборник тезисов. – 2023. С.69.
189. Карбушева Д.В. Повышение растворимости термостойких олигоэфирамидов на основе 4–аминобензойной кислоты / Д.В. Карбушева, Д.В. Кочемасова, Л.К., Каримова, М.В. Сайфутдинова, Т.Р. Дебердеев // IX международная научно – техническая конференция «перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение.Экология.» («композит–2022»): Сборник трудов. – 2022. – С. 110–113.
190. Кочемасова Д.В. Исследование физико–химических свойств олигоэфирамидов на основе 4–аминобензойной кислоты / Д.В. Кочемасова, Д.В. Карбушева, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // Пластические массы. – 2023. – №7-8. – С.22-26.
191. Дебердеев Т.Р. Мезогенные свойства ароматических полиэфиров и полиэфирамидов на основе 4,4’–оксибис(бензойной) кислоты / Т.Р. Дебердеев, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Д.В. Кочемасова // VIII Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: Сборник БГУ. – 2022. – С. 90–91.
192. Кочемасова Д.В. Ароматические олигоэферы и олигоэфирамиды на основе 4,4’–оксибисбензойной кислоты / Д.В. Кочемасова, С.В. Гришин, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // Сборник трудов конференции «Жить в XXI веке–2022». – 2022. С. 98–101.
193. Song Z. Lyotropic Liquid Crystals Incorporated with Different Kinds of Carbon Nanomaterials or Biomolecules / Zhaohua Song, Yanzhao Yang, Xia Xin // Liquid Crystals - Recent Advancements in Fundamental and Device Technologies. – 2018. - №5. – С. 89-107.

194. Jin X. Thermal Decomposition Behavior of Main-Chain Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, Vectra A-950, B-950, and Xydar SRT-900 / X. Jin, T.-S Chung // *Applied Polymer Science*. – 1999. - V.73, - №11. – P. 2195–2207.
195. Кочемасова Д.В. Олигоэфирамиды, содержащие 1,5-дигидроксинафталиновые звенья / Д.В. Кочемасова, Д.В. Карбушева, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // *Вестник технологического университета*. – 2023. – Т.26, – №6. – С. 30-35.
196. Голова Л.К. Кристаллосольваты термотропных алкиленароматических сополиамидов и поли-м-фениленизофталамида с N-метилморфолин-N-оксидом / Л.К.Голова, И.С. Макаров, Е.В. Матухина, С.А. Купцов, Г.К. Шамбилова, В.Г. Куличихин // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2008. – Т. 50. – № 6. – С. 1020–1036.
197. Иовлева М.М. Об образовании кристаллосольвата поли-фенилен-1,3,4-оксадиазола с серной кислотой / М.М. Иовлева, В.А. Платонов, Н.П. Окрочедлидзе, Л.П. Милькова, Н.С. Пожалкин, Н.А. Иванова, С.И. Бандурян, А.В. Волохина, С.П. Папков // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1982. – Т.24. – №2. – С 233.
198. Толкачев Ю.А. Кристаллосольваты поли-м-фениленизофталамида с амидными растворителями / Ю.А. Толкачев, О.П. Фиалковский, Е.П. Краснов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1976. – Т.18. – №8. – С. 563.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Акционерное общество «Межотраслевой
институт переработки пластмасс – НПО «Пластик»

ОГРН1027700043018, ИНН 7730108440, КПП 773001001

121059, г. Москва, Бережковская наб., д. 20, стр.10,
тел.8(499)240-64-85

«Утверждаю»

Генеральный директор АО
«МИПП НПО «ПЛАСТИК»

Цапенко И.Н.



15.08.2023

Акт

о внедрении термостойких олигоэфирамидов на основе 4-
аминобензойной кислоты.

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии АО «МИПП НПО «ПЛАСТИК» на основании результатов исследований Дебердеева Т.Р. и Кочемасовой Д.В. в области термостойких олигоэфирамидов, получены 2 типа экспериментальных волокон толщиной 10 мкм методом мокрого формования из растворов олигоэфирамидов в диметилацетамиде и диметилформамиде.

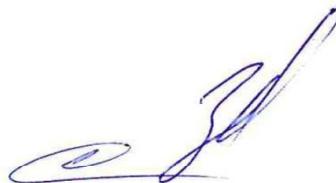
Волокна обладают высокими термическими и механическими характеристиками. Надмолекулярный уровень полученных волокон 1 типа (из олигоэфирамида, обладающего лиотропным жидкокристаллическим состоянием) характеризуется более высокой степенью молекулярной ориентации, в связи с чем данные волокна были опробованы:

- для производства волокнистых упрочнителей кабелей и защитных кордовых тканей с повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции;
- в качестве защитных элементов конструкций с пониженной горючестью и высокой прочностью.

Второй тип олигоэфирамида, не обладающий жидкокристаллическими свойствами, не достиг ожидаемых показателей.

Олигоэфирамид 1 типа является интересным и перспективным для волоконной отрасли.

Исполнители
Нач. отдела 8
Инж.-технолог

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end.

Каракашьян З.З.
Ефремова А.А.