

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,  
**Дебердеев Тимур Рустамович**

**Официальные оппоненты:**

**Кузнецов Александр Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, заведующий лабораторией №3 «Термостойкие термопласты»;

**Алентьев Александр Юрьевич**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории № 29 «Мембранное газоразделение».

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино–Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик.

Защита диссертации состоится «24» апреля 2024 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте [https://www.kstu.ru/event.jsp?id=150779&id\\_cat=141](https://www.kstu.ru/event.jsp?id=150779&id_cat=141)

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: [upak@kstu.ru](mailto:upak@kstu.ru)

*В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)*

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук

Черезова Елена Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **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, сотопласты, 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. Шibaев, 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, нафтола 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  $^1\text{H}$  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 могут использоваться как 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-гидроксibenзойной 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 <sup>1</sup>H 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 конф. студентов и аспирантов (2020, 2021, 2022, Казань); всеросс. научная конф. (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (2023, Казань); междунар. научная конф. «Современная Химическая физика – на стыке физики, химии и биологии» (2021, Черногоровка); междунар. научно-технич. конф. «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (2022, Энгельс); всеросс. научная конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (2022, Уфа).

**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 ФГБОУ ВО «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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1 Синтез и структура олигоэфирамидов

Для улучшения технологичности олигоэфирамидов в качестве мономеров синтеза были выбраны различные дикарбоновые кислоты, нафтолы, и фенолы различного строения. Данные соединения придают структуре олигоэфирамида достаточную жесткость за счет линейной ароматической части, обеспечивающей термостабильность, и имеют различные мостиковые группы и фрагменты, снижающие межмолекулярное взаимодействие, что улучшает их растворимость. А оптимальное соотношение жесткой части и гибких фрагментов дополнительно обеспечивает наличие жидкокристаллического состояния.

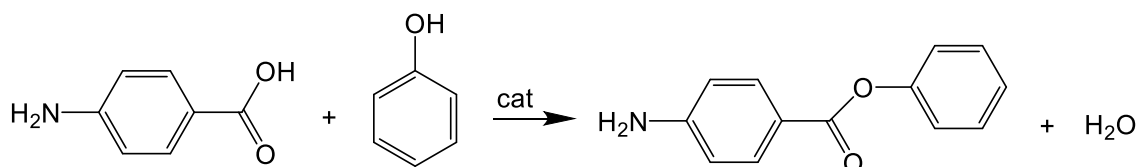
В таблице 1 представлены упрощенные обозначения полученных олигоэфирамидов и мономеров, входящие в их состав.

Таблица 1 – Упрощенные названия полученных олигоэфирамидов и их мономерный состав.

Обозначение 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

Синтез олигоэфирамида 1 включает две стадии (рис. 1). На первой стадии происходит образование фенилового эфира 4-аминобензойной кислоты (4-АБК), 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; реакционная масса выдерживалась при температуре 220-260°C до полного отгона фенола в течение 5 часов. Схемы реакций для получения олигоэфирамида 1 представлена на рисунке 1.

I Стадия:



II Стадия:

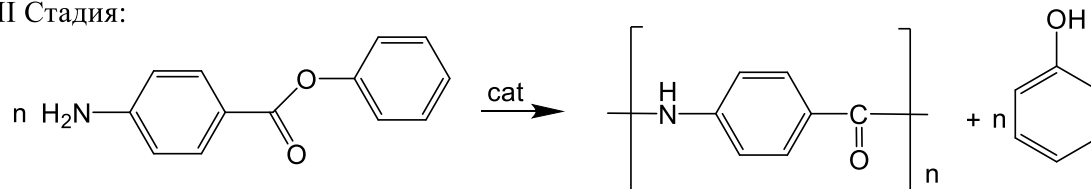


Рисунок 1 - Схема реакции получения олигоэфирамида 1

Синтез соолигоэфирамидов на основе 4-АБК производили следующим образом.

На первой стадии (рис. 2) в трехгорлую колбу с дефлегматором, загружали исходные реагенты (4-АБК и дикарбоновую кислоту) в стехиометрическом соотношении, катализатор (тетрабутоксититан), фенол и растворитель – дитолилметан (ДТМ).

На первой стадии реакцию проводили при 200-220°C при непрерывном перемешивании в инертной среде азота в течение 3-5 часов. О завершении первой стадии судили по количеству отогнанной воды. Качественный анализ отгоняемого продукта производили с помощью измерения показателя преломления света на рефрактометре ИФР 454 Б2М.

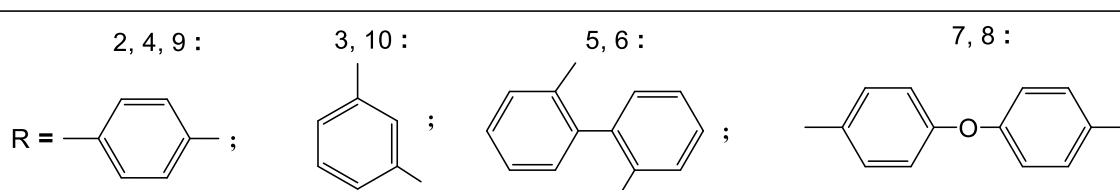
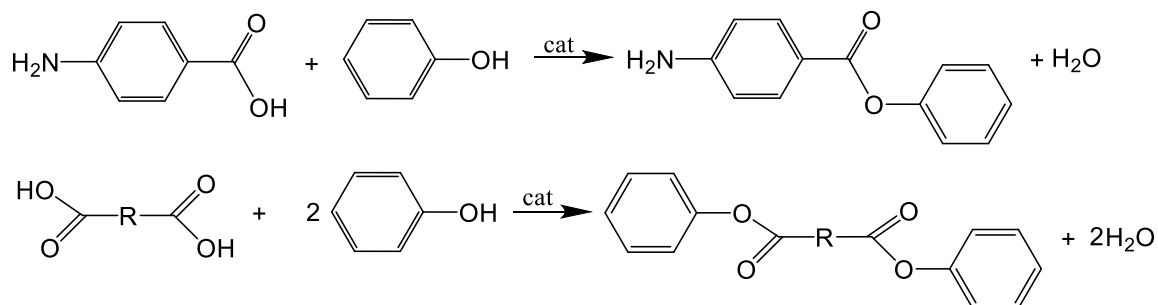


Рисунок 2 – Схема реакции 1 стадии образования олигоэфирамидов 2-10

Далее на второй стадии образуются фениловые эфиры ароматических карбоновых кислот (рис. 3), используемых в синтезе, реакционная масса выдерживается при температуре 240-260°C до полного отгона фенола в течение 5-7 часов.



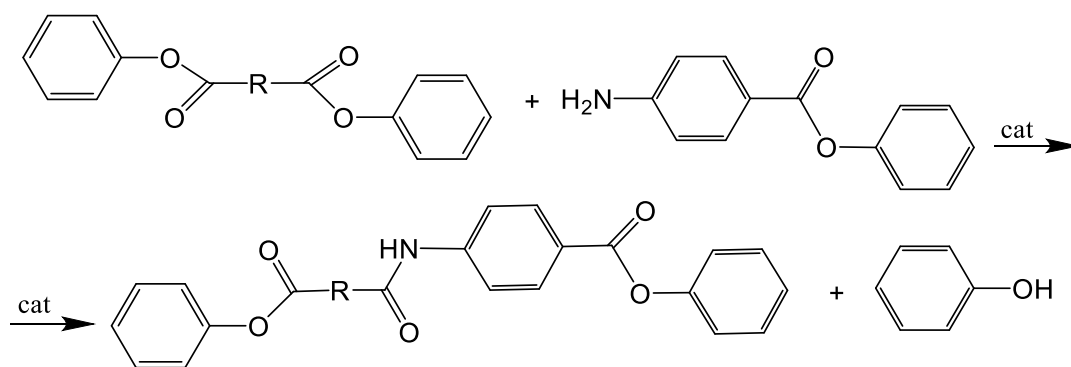


Рисунок 3 – Схема реакции 2 стадии образования олигоэфирамидов 2-10

На третьей стадии (рис. 4) в реакционную массу добавляется 1,5-дигидроксинафталин или фенол (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан или бензол-1,4-диол), смесь нагревается до температуры 220-260°C и выдерживается в течение 7-12 часов.

Завершение процесса и дозревание продукта проводили при температуре 275±5°C в течение 4-6 часов при непрерывном перемешивании. проводили при температуре 275±5°C в течение 4-6 часов при непрерывном перемешивании.

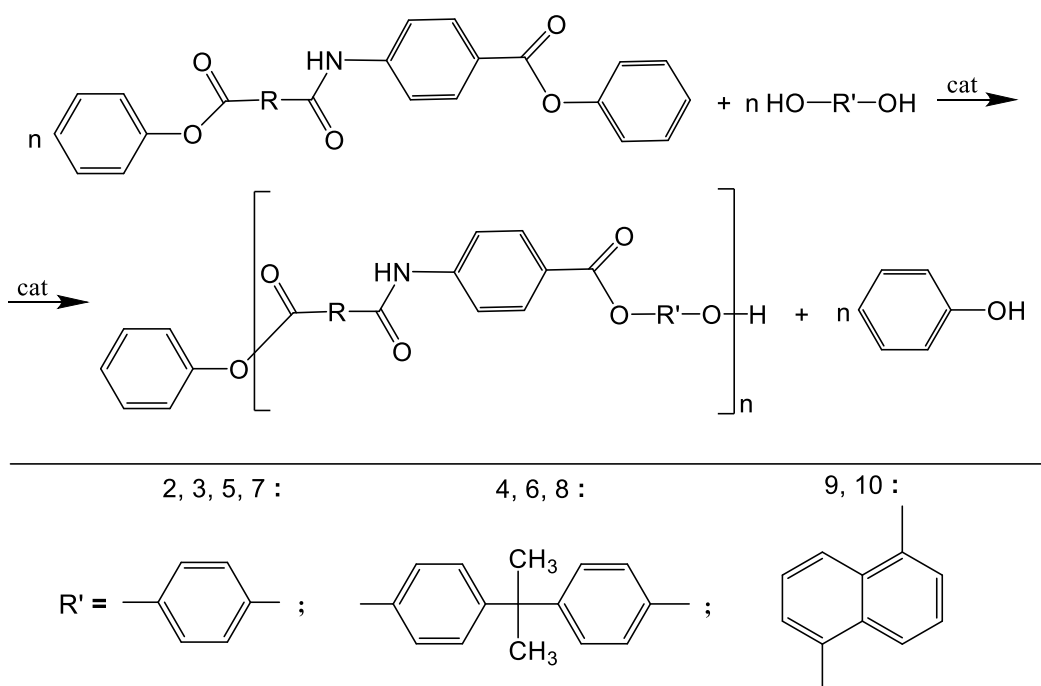


Рисунок 4 – Схема реакции 3 стадии образования олигоэфирамидов 2-10

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. Структура образцов была подтверждена с помощью ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. Наличие сигнала концевой группы позволила оценить примерное значение молекулярной массы образцов. Было выявлено, что образцы имеют олигомерную природу.

## 2 Кинетические исследования реакции синтеза олигоэфирамида на основе 4-аминобензойной кислоты

Были проведены кинетические исследования реакции синтеза олигоэфирамида на основе 4-аминобензойной кислоты. Вычислены константы скорости и энергия активации реакции поликонденсации 4-АБК и фенилового эфира 4-АБК (табл. 2).

Таблица 2 - Кинетические параметры реакции поликонденсации 4-АБК и фенилового эфира 4-АБК

Способ синтеза	Прямая поликонденсация 4-АБК		Поликонденсация фенилового эфира 4-АБК	
	493	503	493	503
Температура, К	493	503	493	503
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	

Установлено, что энергия активации реакции поликонденсации фенилового эфира 4-АБК оказалась ниже. Показано, что полученные значения энергии активации коррелируют с литературными данными.

## 3 Термические свойства и фазовые переходы олигоэфирамидов

Для изучения термического разложения полимеров был проведен термогравиметрический анализ (ТГА), фазовые переходы олигомеров исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

На основе данных ТГА определено, что наиболее термостойким является олигоэфирамид 1 (рис. 5). Температура 10% потери массы ( $T_{10}$ ) составила 414°C, рассчитана температура максимальной скорости термодеструкции ( $T_{dm}$ ) которая составила 564°C. Ароматические олигоэфирамиды 2, 3, 4 также отличаются высокой термической стабильностью (рис. 5), но уступают образцу 1. Температуры деструкции сопоставимы с приближенными аналогами согласно литературным данным.

На термограмме ДСК (рис. 6) олигоэфирамида 1 не было обнаружено фазовых переходов, связанных с плавлением кристаллической фазы или расстекловыванием аморфной части.

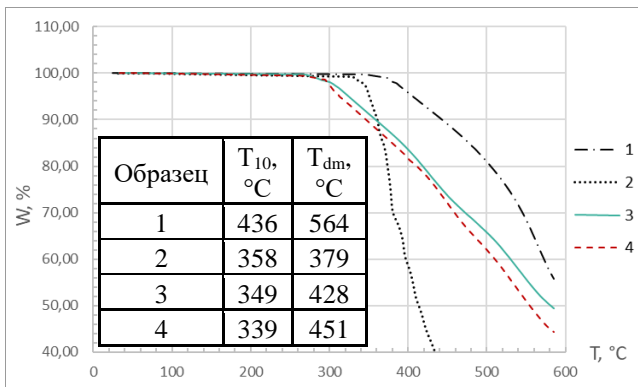


Рисунок 5 - Термогравиметрические кривые образцов 1, 2, 3, 4

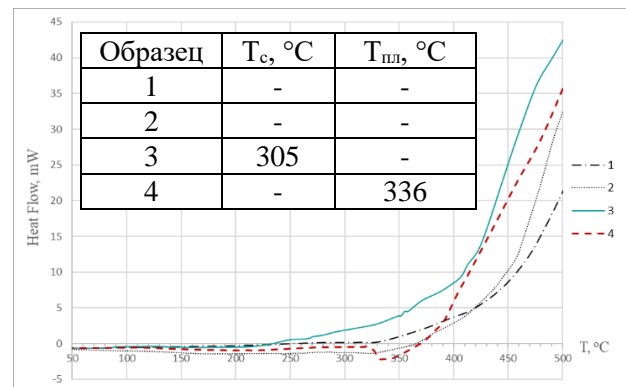


Рисунок 6 - Термограмма ДСК олигоэфирамидов 1, 2, 3, 4

Согласно ДСК (рис. 6), образец 2 не демонстрирует фазовых переходов, связанных с плавлением кристаллической или расстекловыванием аморфной части. Образец 3, имеет температуру стеклования 305°C. Олигоэфирамид 4, имеет эндопик с максимумом в 336°C, соответствующий температуре плавления. Замечено, что использование в синтезе в качестве объемного фрагмента 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в случае образца 4, обеспечивает наличие температур плавления без негативного влияния на термическую стабильность.

Олигоэфирамиды 5 и 6 продемонстрировали умеренную термостабильность (рис. 7). Более низкие значения параметров деструкции обусловлены нелинейной структурой из-за некомпланарности фрагмента дифеновой кислоты в составе олигоэфирамидов. Данная группа образцов имеет доступные для переработки температуры плавления, находящиеся вне области деструкции, что расширяет возможности их переработки. Согласно ДСК, у образца 5 наблюдается переход в высокоэластическое состояние при 89°C и эндопик при 224°C, указывающий на плавление кристаллической фазы (рис. 8).

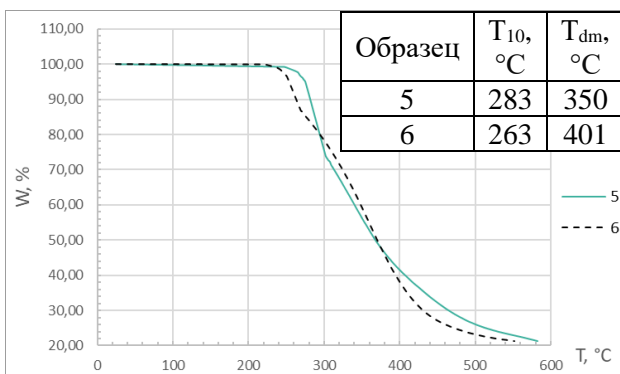


Рисунок 7 - Термогравиметрические кривые образцов 5, 6

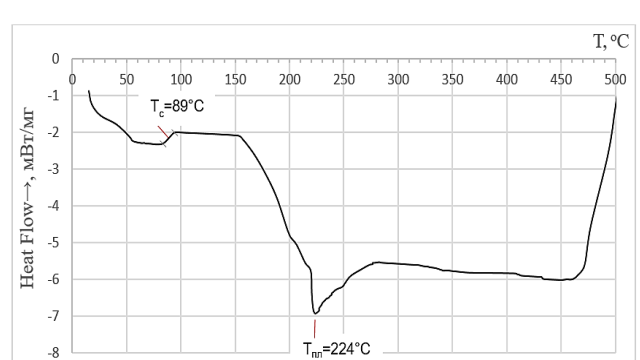


Рисунок 8 - Термограмма ДСК олигоэфирамида 5

С помощью поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) у образца 6 при 150°C было зафиксировано подплавление, которое сопровождалось, предположительно, нематической термотропной жидкокристаллической (ЖК) фазой (рис. 9). Просветление образца происходило при 210°C, согласно ПОМ, что подтверждалось началом плавления при 209°C на термограмме (рис. 10). Движущей силой образования термотропной фазы является межмолекулярная

водородная связь между амидными связями отдельных молекул в динамическом равновесии ассоциации-диссоциации, тогда как образование лиотропной мезофазы объясняется агрегацией длинных цепей макромолекул вследствие эффектов сегрегации, а также сильными взаимодействиями водородных связей между олигомером и растворителем.

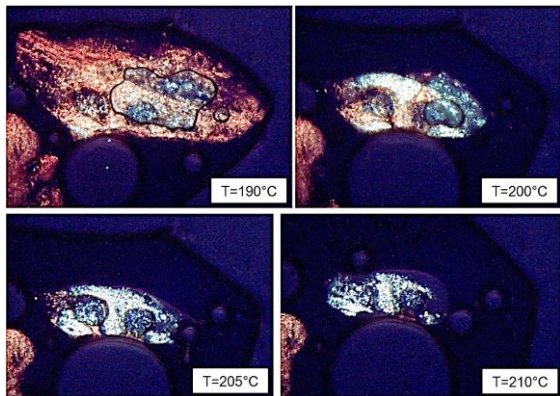


Рисунок 9 - Момент просветления образца 6, поляризаторы скрещены, 500-кратное увеличение

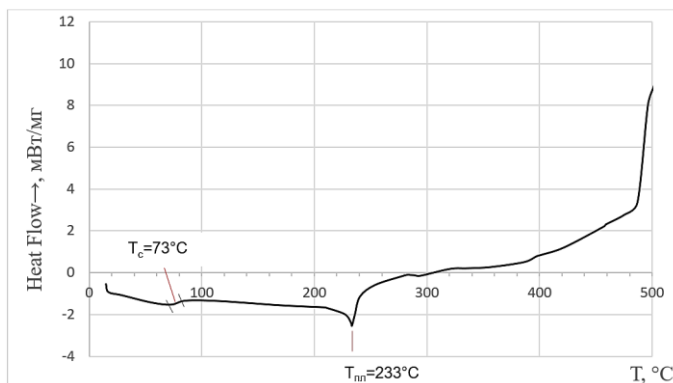


Рисунок 10 - Термограмма ДСК олигоэфирамида 6

По данным ТГА, олигоэфирамиды 7 и 8 продемонстрировали высокие показатели термодеструкции (рис. 11). Замечено, что образец 7, для синтеза которого использовался бензол-1,4-диол на третьей стадии, обладает более высокими параметрами термодеструкции, чем образец 8.

По данным ДСК на термограммах образцов 7 и 8 при температурах 389°C и 352°C, соответственно, происходит расстекловывание аморфной части образцов с последующей деструкцией (рис. 12).

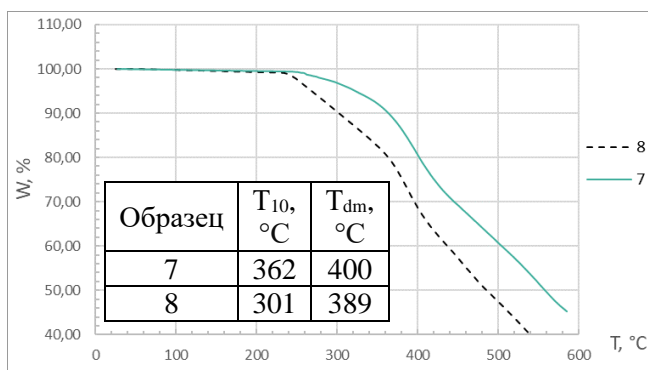


Рисунок 11 - Термогравиметрические кривые образцов 7, 8

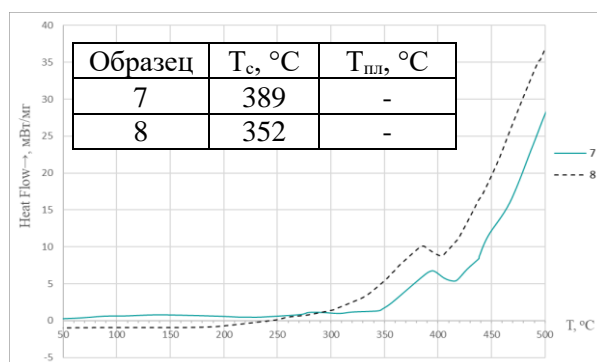


Рисунок 12 - Термограмма ДСК олигоэфирамидов 7, 8

По данным ТГА (рис. 13) синтезированные образцы 9 и 10 также показали высокую термическую стабильность. Образец 9 показывает температуру стеклования при 356°C, после чего начинается деструкция образца. Образец 10 проявил пик с максимумом эндотермы в 308°C, который соответствует температуре плавления (рис. 14).

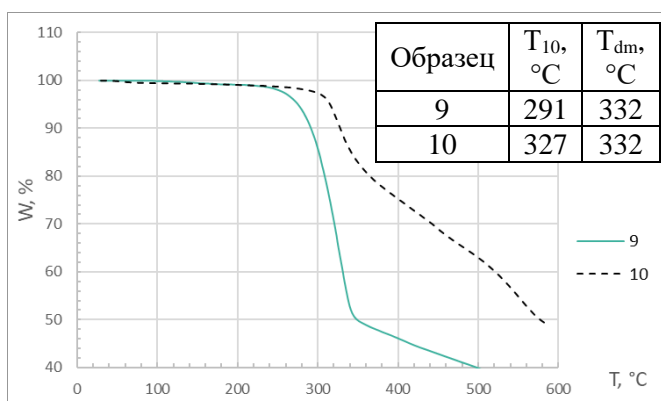


Рисунок 13 - Термогравиметрические кривые образцов 9, 10

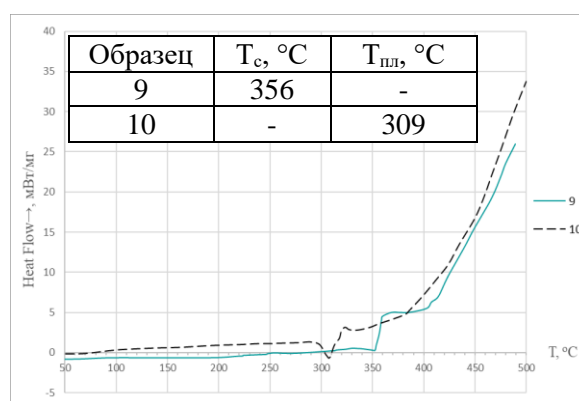


Рисунок 14 - Термограмма ДСК олигоэфирамидов 9, 10

Замечено, что использование 1,5-дидроксинафталина наряду с изофталевой кислотой в образце 10, обеспечивает наличие температур плавления без негативного влияния на термическую стабильность.

Проведенные исследования говорят о перспективности олигоэфирамидов на основе 1,5-дигидроксинафталина и возможной альтернативе существующим 2,6-замещенным нафталиновым фрагментам в качестве мономера, используемого в полиэфирах Vectra (США).

#### 4 Растворимость и мезоморфные свойства олигоэфирамидов в растворителях

Для определения растворимости олигоэфирамидов были использованы: концентрированная серная кислота (98%), N,N-диметилацетамид (ДМАА), N,N-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), тетрагидрофуран (ТГФ). В H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образец 1 проявлял оптическую активность, и растворялся при T=130°C. При T=110°C с последующими сдвигом, образец проявил ориентационное двулучепреломление (рис. 15).

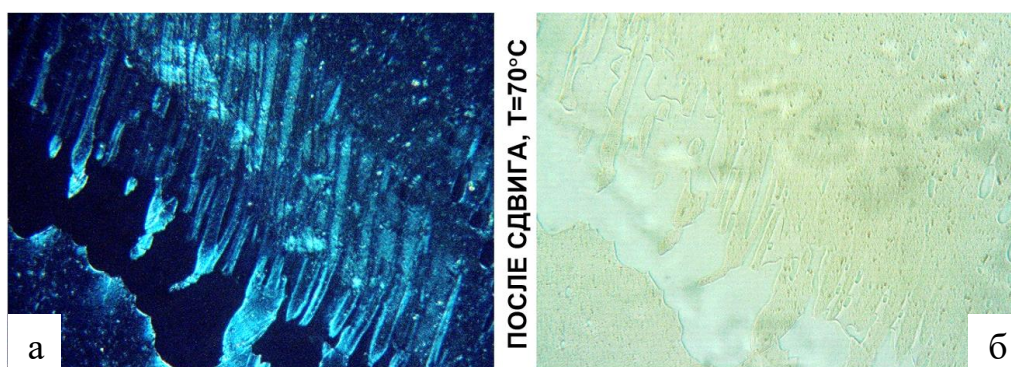


Рисунок 15 - Олигоэфирамид 1 в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в поляризованном (а) и неполяризованном (б) свете, при охлаждении, 500-кратное увеличение

Образец 2 в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> проявлял двулучепреломление в поляризованном свете (рис. 16). Текстура на картине ПОМ была близка к колончатой фазе.

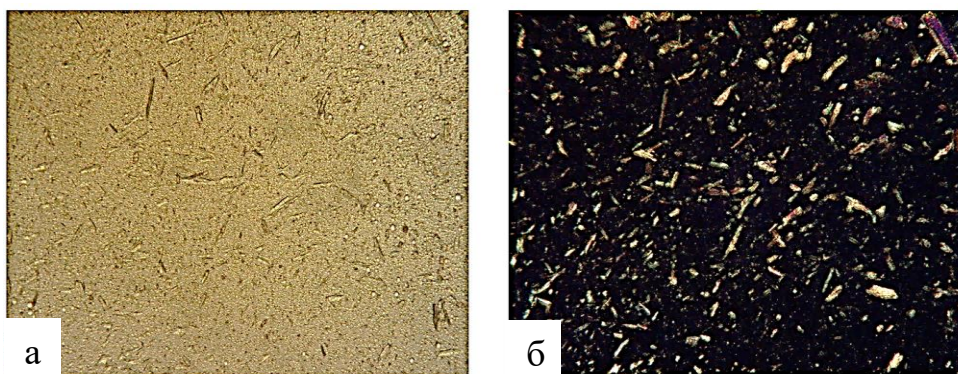


Рисунок 16 - Образец 2 в  $H_2SO_4$  в неполяризованном (а) и поляризованном (б) свете,  $70^\circ C$ , 500x увеличение

На термограммах ДСК раствора образца 4 в ДМФА и ДМСО (рис. 18) обнаружены фазовые переходы, связанные с плавлением. Температуры переходов совпадали с данными полученными с помощью ПОМ. В ДМСО образец 4 проявлял оптическую активность в диапазоне  $70-125^\circ C$ , далее смесь перешла в изотропный раствор (рис. 17).

Олигоэфирамид 3 не растворялся и не проявлял оптической активности ни в одном из растворителей, кроме серной кислоты.

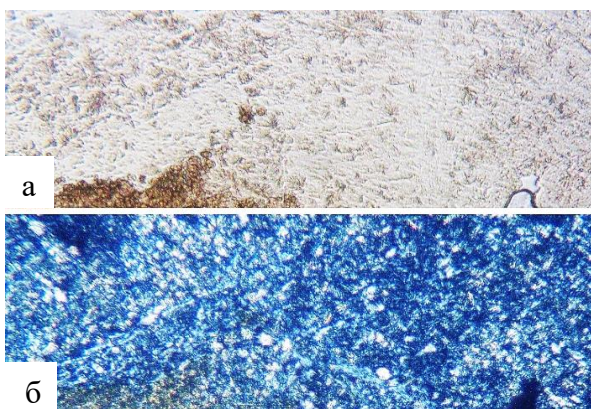


Рисунок 17 – Образец 4 в ДМСО в неполяризованном (а) и поляризованном (б) свете,  $T=115^\circ C$ , 500x увеличение

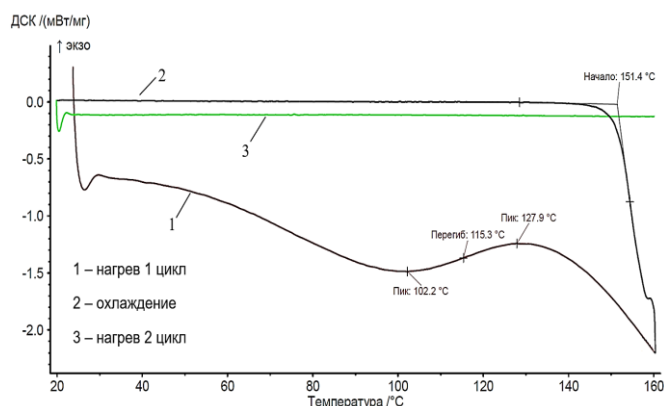
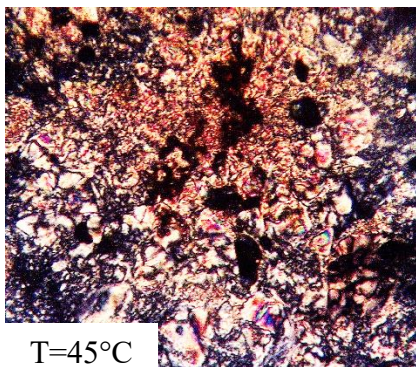


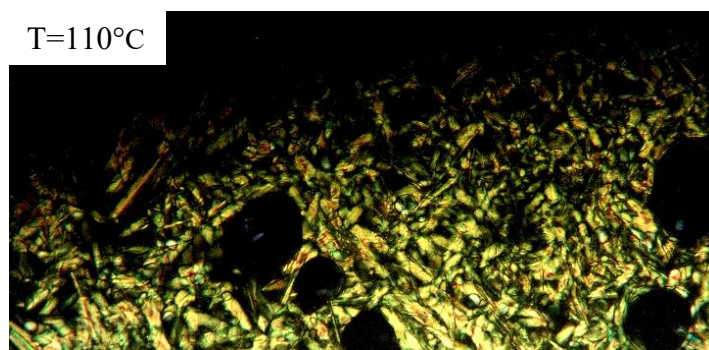
Рисунок 18 - Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 4 в ДМСО

Олигоэфирамиды 7 и 8 лучше всего были растворимы в концентрированной  $H_2SO_4$  и ДМФА. Раствор образца 7 в  $H_2SO_4$  проявлял оптическую активность в диапазоне  $20-70^\circ C$  (рис. 19). Выше  $70^\circ C$  происходило просветление раствора. В литературных данных похожий по структуре полиэфирамид показывал идентичную смектическую текстуру, которую авторы охарактеризовали как «battonet».

В диапазоне  $60-130^\circ C$  образец 8 демонстрирует специфическую мезоморфную текстуру, близкую к гексагональной текстуре лиотропных ЖК; фиксируется оптическая активность растворенной части образца в кислоте (рис. 20). Изотропизация образца происходила при  $130^\circ C$ .



Т=45°C  
Рисунок 19 - Образец 7 в  $H_2SO_4$  в поляризованном свете, 500х увеличение



Т=110°C  
Рисунок 20 - Образец 8 в  $H_2SO_4$  в поляризованном свете, 500х увеличение

Также олигоэфирамиды 7,8 были растворимы в ДМФА. Образцы были нагреты до 100°C и охлаждены. Образец 7 при достижении 57°C начал проявлять оптическую активность (рис. 21). Данная текстура внешне близка к «Battonnet» полиэфирамида из литературных данных со схожей структурой. Образец 8 при достижении 83°C начал проявлять оптическую активность (рис. 22). Текстура, согласно литературным данным, более всего близка смектической фазе С.

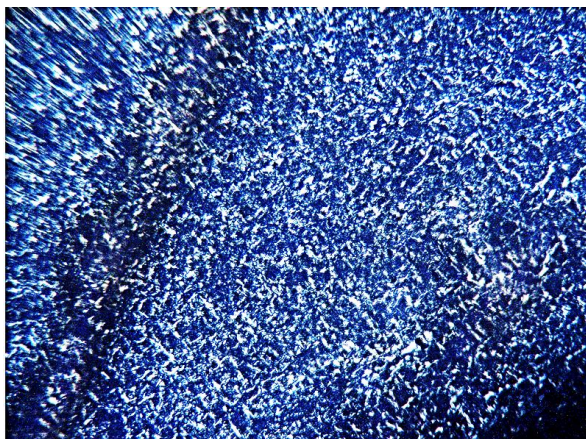


Рисунок 21 - Образец 7 в ДМФА 45°C, в поляризованном свете, 500х увеличение

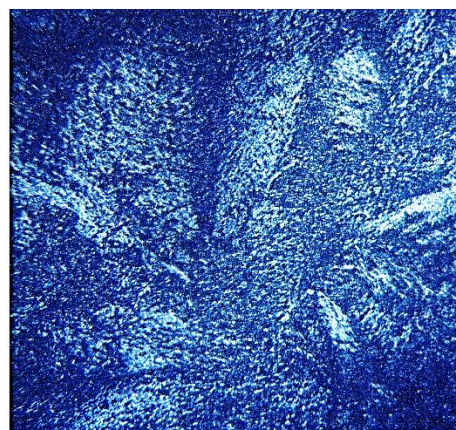


Рисунок 22 - Образец 8 в ДМФА 42°C, в поляризованном свете, 500х увеличение

На термограмме ДСК образца 7 в ДМФА (рис. 23) видны эндопики с максимумами в 62°C и 102°C. Пик 62°C вероятно, связан с переходом одной кристаллической фазы в другую. А эндопик 102°C на термограмме подтверждается визуальной изотропизацией раствора по данным ПОМ. На термограмме образца 8 в ДМФА (рис. 24) эндотермический пик при 63°C, соответствует плавлению, что также подтверждается данными ПОМ. Можно сделать вывод, об устойчивом взаимодействии олигоэфирамидов с растворителем, ввиду того, что раствор не претерпевает фазовых изменений при последующем цикле нагрева.

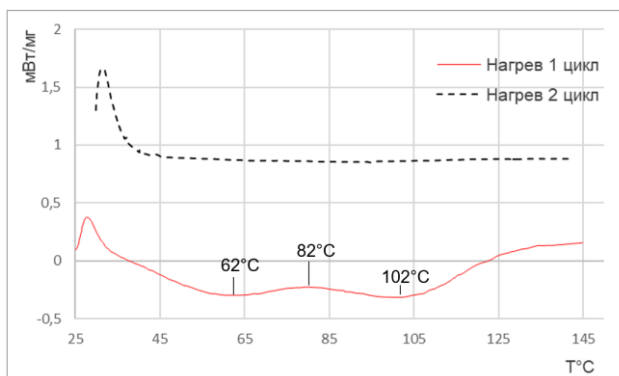


Рисунок 23 - Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 7 в ДМФА

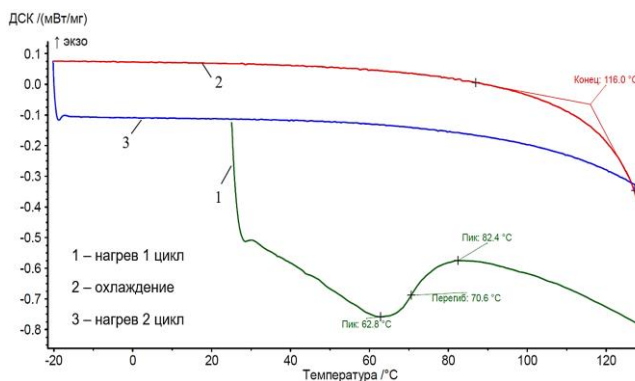


Рисунок 24 - Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 8 в ДМФА

Образцы 7 и 8 в системе ДМАА+LiCl(5%) демонстрировали оптическую активность и растворялись в ней гораздо лучше, чем в чистом ДМАА.

При приложении сдвига по верхнему покровному стеклу, было зафиксировано ориентирование раствора образца 7 в ДМАА и проявление оптической активности (рис. 25).

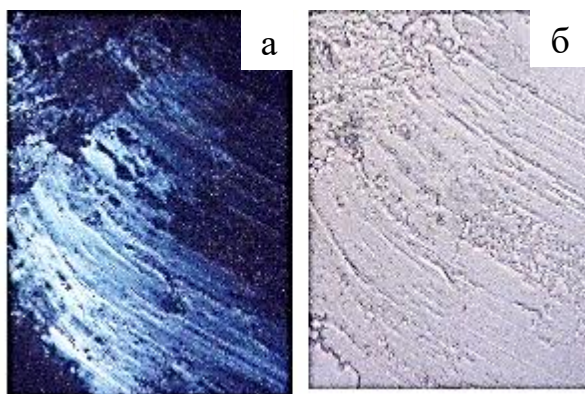


Рисунок 25 - Образец 7 в системе ДМАА+LiCl, при охлаждении, 60°C, в поляризованном (а) и неполяризованном (б) свете, 500х увеличение

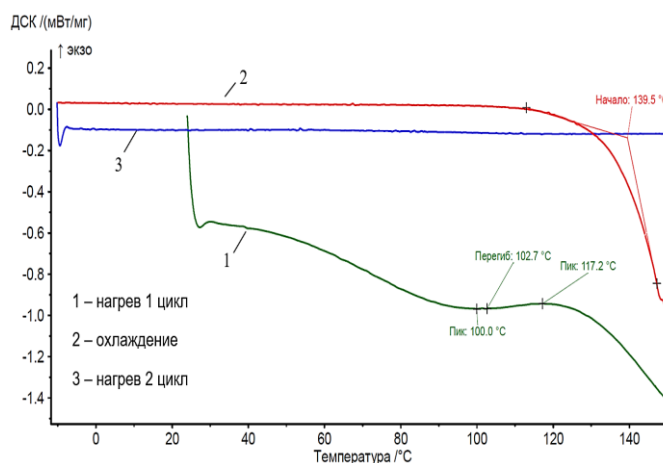


Рисунок 26 - Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 7 ДМАА

При охлаждении образца 8 в ДМАА при 50°C образец проявил некоторую структуру, видимую в поляризованном свете (рис. 27). Температуры изотропизации образцов на представленных термограммах (рис. 26, 28) согласуются с температурами просветления раствора по данным ПОМ. Также образцы 7 и 8 показали ограниченную растворимость в ДМСО.



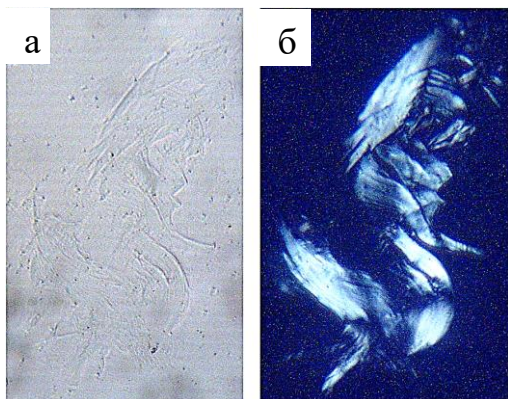


Рисунок 27 - Образец 8 в системе ДМАА+LiCl, при охлаждении, 50°C, в неполяризованном (а) и поляризованном (б) свете, 500х увеличение

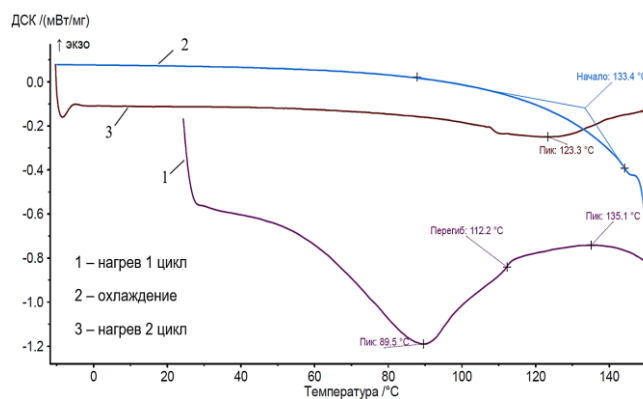


Рисунок 28 - Термограмма ДСК раствора олигоэфирамида 8 в ДМАА

Олигоэфирамиды 9 и 10 ограниченно растворялись в серной кислоте при 120°C. С помощью ПОМ было зафиксировано двулучепреломление кристаллов образцов в растворе кислоты, которые не растворялись полностью вплоть до 120°C. Сделан вывод, что в случае образцов на основе 1,5-дигидрокси-нафталина серная кислота не подходит как растворитель для переработки.

При растворении образца 9 в ДМАА, изотропизация, согласно ПОМ и ДСК (рис. 30) произошла при 114°C. При охлаждении раствора зафиксирована оптическая активность в диапазоне 114-40°C (рис. 29).

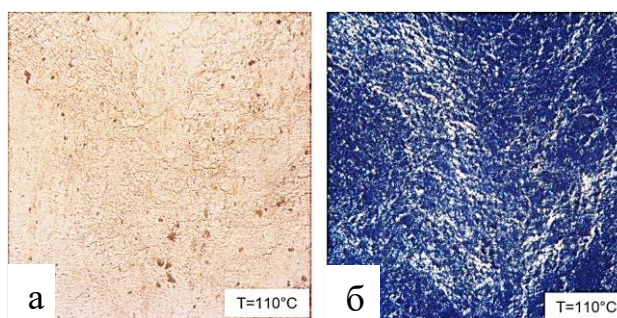


Рисунок 29 - Образец 9 в ДМАА при охлаждении, в неполяризованном (а) и поляризованном (б) свете, 500х увеличение

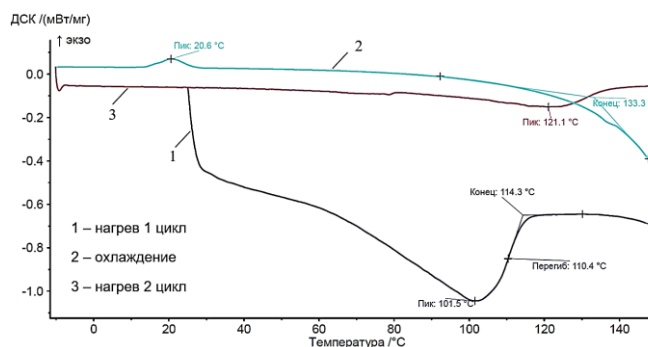


Рисунок 30 - Термограмма ДСК раствора образца 9 в ДМАА

При дальнейшем охлаждении при 26°C произошла кристаллизация образца. Первый тип кристалла представлял собой вытянутые ромбовидные ламелии (рис. 31). Второй тип кристаллов образовывался, начиная с 24°C, имел вид дендрита с 4-мя, 6-ю ответвлениями (рис. 32).

Термограмма ДСК (рис. 30). подтверждает картину ПОМ: просветлению соответствует температура 114°C; а при охлаждении виден эндопик, начало которого приходится на 26°C. Ввиду сильного взаимодействия данного олигоэфирамида и растворителя, вероятнее всего, имеет место образование

кристаллосольватов, что является нередким явлением для ароматических полиамидов в растворителях апротонного типа.

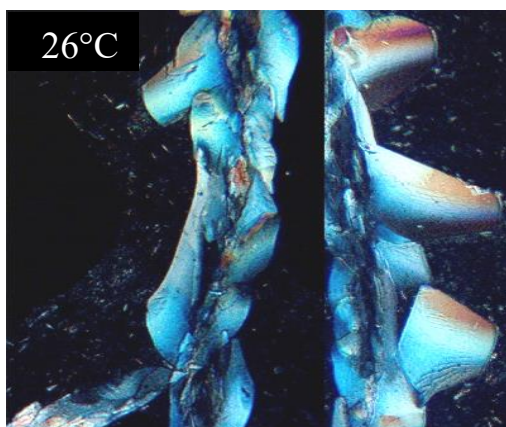


Рисунок 31 - Образец 9 в ДМАА, 26°C, в поляризованном свете, 500x увеличение

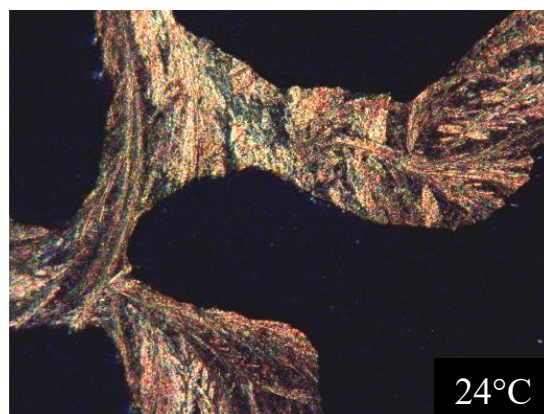


Рисунок 32 - Образец 9 в ДМАА, 24°C, в поляризованном свете, 500x увеличение

Было проведено ДСК образца 10 в растворах ДМСО и ДМАА. Зафиксированы фазовые переходы, связанные с плавлением образца 10. Однако образец 10 не проявлял оптической активности в данных растворителях. Сведения о растворимости синтезированных образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Сведения о растворимости синтезированных олигоэфирамидов 1-10 в различных растворителях

Образец	ДМФА		ДМАА		ДМАА+LiCl		ДМСО		ТГФ		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	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	+/-	107	-	-	-	-	+	128	-	-	+/-	133
5	+	25	+	25	+	25	+	35	+	35	+	25
6	+	25	+	25	+	25	+	30	+	32	+	25
7	+	126	+	117	+	95	+/-	140	-	-	+	70
8	+	82	+	112	+	100	+/-	130	-	-	+	130
9	+/-	115	+	114	+	110	+/-	140	-	-	+/-	120
10	+	88	+	130	+	117	+	135	-	-	+/-	120

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

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.

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, о том, что наибольшее увеличение растворимости при добавлении соли (LiCl) к диметилацетамиду наблюдается у полиамидов, имеющих наименьшую растворимость в чистом растворителе.

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 3-ей 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.

С использованием результатов данной работы на предприятии АО «МИПП НПО Пластик» получены 2 типа экспериментальных волокон толщиной 10 микрон методом мокрого формования из растворов олигоэфирамидов в ДМАА и ДМФА. 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. Проведенные исследования говорят о перспективности использования синтезированных олигоэфирамидов в прядильном производстве.

## 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-дигидрокси нафталина), растворимые в апротонных полярных растворителях и серной кислоте. С помощью ИК-спектроскопии и <sup>1</sup>H 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, полиэфигов 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 олигоэфирамидов, 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-дигидроксинафталина 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 полиэфирамидов.

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 олигоэфирамидов в полярных апротонных растворителях и серной кислоте, приводящие к анизотропии свойств в олигоэфирамидах. Картина оптической активности образцов видимая в поляризованном свете была близка по текстуре к лиотропным жидким кристаллам, характерная для подобных структур полиэфирамидов. Найдено, что олигоэфирамид 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 олигоэфирамидов 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:*

1. **Кочемасова, Д.В.** Олигоэфирамиды, содержащие 1,5-дигидрокси-нафталиновые звенья / Д.В. Кочемасова, Д.В. Карбушева, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // Вестник технологического университета. – 2023. – Т.26, – №6. – С. 30-34. (К1)

2. **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. (RSCI)

*Публикации в изданиях, входящих в базу данных Web of Science:*

3. 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. (ESCI, Web of Science)

*Тезисы докладов:*

4. **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. Казань. – 2023. С.69.

5. 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. Энгельс. – 2022. – С. 110–113.

6. Дебердеев, Т.Р. Мезогенные свойства ароматических полиэфиров и олигоэфирамидов 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 тезисов докладов. Уфа. – 2022. – С. 90–91.

7. Кочемасова, Д.В. Ароматические олигоэфиры и олигоэфирамиды на основе 4,4'-оксибисбензойной кислоты / **Д.В. Кочемасова**, С.В. Гришин, А.И. Ахметшина, Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев // Сборник материалов конференции «Жить в XXI веке–2022». Казань. – 2022. С. 98–101.

8. 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. Черноголовка. – 2021. – С. 44–45.