

# Herstellung und Charakterisierung vernetzter Aramide

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels  
Doktor der Naturwissenschaften  
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
Christoph Rickert  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 27. Juli 1963  
von Gossau (SG)

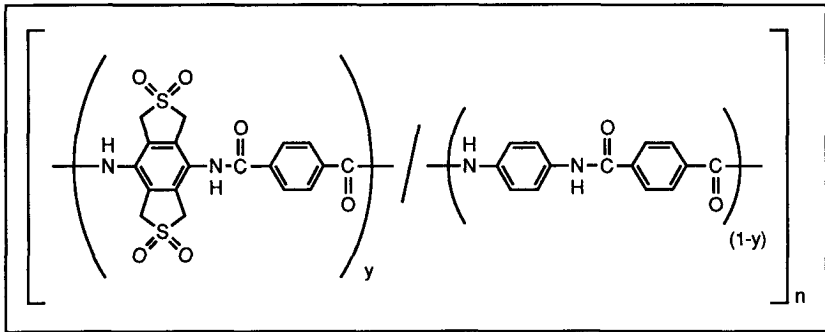
Angenommen im Antrag von:  
Prof. Dr. U.W. Suter, Referent  
Prof. Dr. F. Diederich, Korreferent

Zürich 1993

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist es gelungen, Fasern aus vollständig aromatischen Aramiden zu synthetisieren und zu vernetzen. Dies konnte durch geeignete Wahl der Monomere ohne Additive auf thermischem Weg durchgeführt werden.

Mit 2,2,6,6-Tetraoxo-1,3,5,7-tetrahydro-2,6-dithia-s-indacen-4,8-diamin (**8**) wurde ein Diamin synthetisiert, dessen Fünfringsubstituenten in konz. Schwefelsäure stabil waren und deshalb die Herstellung von Polyamiden erlaubte, die aus dem erwähnten Lösungsmittel verspinnbar waren. Es wurden Copolymere aus dem Diamin **8**, *p*-Phenylendiamin (**14**) und Terephthaloyldichlorid (**15**) mit unterschiedlichen Diaminverhältnissen durch Tieftemperaturpolykondensation in einem Lösungsmittelsystem aus *N*-Methylpyrrolidon und Lithiumchlorid hergestellt.



Beim Aufheizen erfolgte im Temperaturintervall von 260 bis 360 °C ein Gewichtsverlust, der genau dem Wert für eine Abspaltung aller SO<sub>2</sub>-Gruppen entspricht. Mit TG MS konnte gezeigt werden, dass in diesem Temperaturbereich nur SO<sub>2</sub> abgespalten wurde. Die dabei entstandenen Polymere waren nicht mehr löslich in Schwefelsäure, was ein starker Hinweis für eine Vernetzung ist. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion beträgt im Durchschnitt 38,5 kcal/mol.

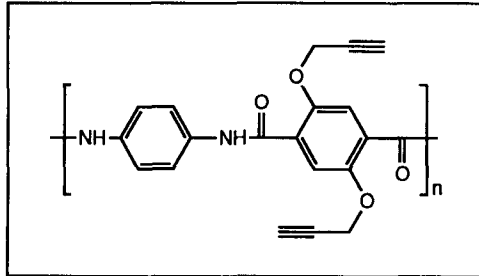
Die Copolymere mit einem Gehalt an Diamin **8** von 5, 10 oder 20 mol% waren in konz. Schwefelsäure gut löslich und konnten deshalb problemlos im Trocken-Nass-Verfahren versponnen werden. Die Vernetzung der Fasern konnte direkt während dem für Aramide üblichen Temperungsprozess durchgeführt werden.

Die mechanischen Eigenschaften der ungetemperten Fasern aus den Copolymeren waren denen von PPTA-Fasern vergleichbar. Das Tempern brachte aber nicht eine Verbesserung der Eigenschaften im gewohnten Mass. Dafür können folgende Gründe angeführt werden:

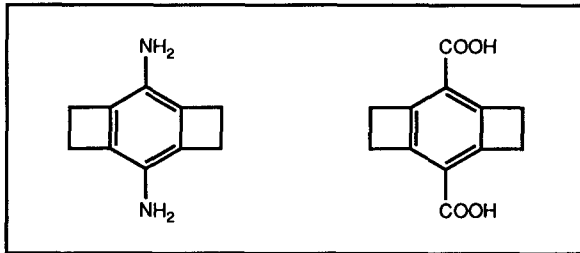
Die Vernetzung und die Orientierung der Fasern sind Konkurrenzreaktionen, die im gleichen Temperaturbereich ablaufen. Dadurch wird eine optimale Orientierung der Polymerketten entlang der Faserachse verhindert und die mechanischen Eigenschaften können durch das Tempern nicht so stark verbessert werden wie im Fall von PPTA.

Bei der  $\text{SO}_2$ -Abspaltung entstanden sehr langlebige Radikale, was durch ESR-Messungen gezeigt werden konnte. Diese führen vermutlich mit der Zeit auch bei Raumtemperatur zu Kettenabbau und beeinflussen damit die Fasereigenschaften negativ.

Ein weiteres Aramid wurde aus 2,5-Bis-(propargyloxy)-terephthaloyldichlorid (28) und p-Phenylendiamin (14) synthetisiert. Dieses Polymer konnte bei Temperaturen um  $200\text{ }^\circ\text{C}$  vernetzt werden. Dabei entstanden auch in diesem Polymer Radikale. Infolge der Zersetzung der Propargylgruppen in Schwefelsäure konnten aus diesem Polymer keine Fasern gesponnen werden.



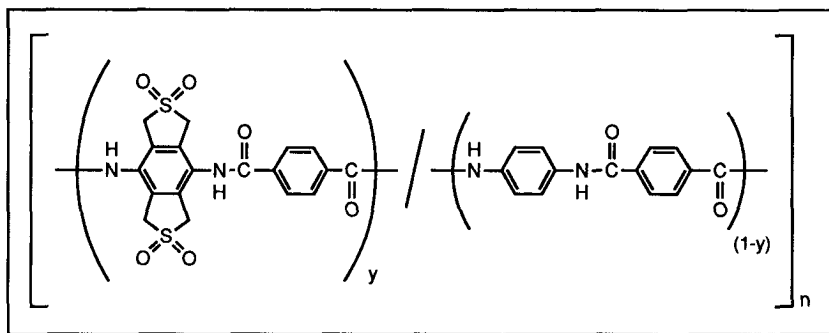
Es wurde in einem dritten Teil versucht, Monomere auf der Basis von Benzo-[1,2:4,5]dicyclobuten herzustellen. Dies war aber nicht möglich, da bei einer elektrophilen aromatischen Substitution an Benzo[1,2:4,5]dicyclobuten stets mindestens einer der Vierringe geöffnet wurde. Ein anderer Zugang scheiterte an der ungenügenden Reaktivität von 1,4-Dibrom-benzo[2,3:5,6]dicyclobuten. Die Bromidgruppen konnten nicht vollständig gegen Gruppen ausgetauscht werden, die anschliessend eine Polykondensation ermöglicht hätten.



## Abstract

New fibres of wholly aromatic polyamides were synthesised. By choosing convenient monomers it was possible to crosslink these polymers without additives by heat.

The five-membered rings of 2,2,6,6-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahydro-2,6-dithia-s-indacene-4,8-diamine (**8**), that was synthesised for the first time, were stable in conc. sulphuric acid. This allowed the synthesis of copolyamides that could be spun from this solvent. Copolymers of diamine **8**, p-phenylenediamine (**14**) and terephthaloyldichloride (**15**) with different ratios of diamines were synthesised in a low temperature polycondensation in a solvent system of N-methylpyrrolidone and lithiumchloride.



During heat treatment all samples showed a weight loss between 260 and 360 °C that corresponds exactly to the weight loss calculated for a ring-opening-reaction with SO<sub>2</sub>-evolution. The average activation energy for this reaction is 38.5 kcal/mol.

The copolymers that contained 5, 10 or 20 mol% of diamine **8** were readily soluble in conc. sulphuric acid. They were spun to fibres without problems in the dry-jet wet spinning process from this solvent. Crosslinking of fibres was integrated in the common postspin heat treatment (annealing).

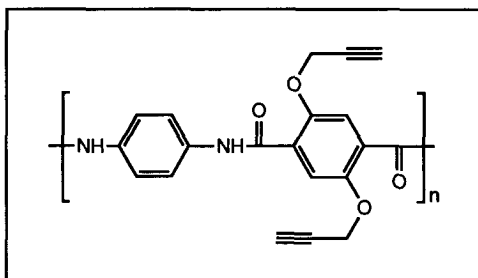
The mechanical properties of as spun fibres of the copolymers were similar to those of PPTA fibres. Annealing did not increase the fibre properties to the usual extent. There are at least two reason for this behaviour:

1) Crosslinking and orientation of fibres are competition reactions that take place in the same temperature range. This prevents a maximal orientation of the polymer chains along the fibre axis. Therefore the mechanical properties cannot be as much as in the PPTA case.

2) ESR measurements revealed that during the SO<sub>2</sub>-evolution radicals of long lifetime were generated. These radicals probably initiate

the degradation of the polymer chain even at room temperature. The fibre properties therefore decrease.

Another aramid was synthesised from 2,5-bis-(propargyloxy)-terephthaloylchloride (28) and p-phenylenediamine (14). This polymer could be crosslinked at a temperature of about 200 °C. In this case, radicals were initiated too. Due to the degradation of the propargyl groups in sulphuric acid no fibres could be spun from this polymer.



In a third section of this work it was attempted to synthesise a monomer of Benzo[1,2:4,5]dicyclobutene type. As all electrophilic aromatic substitutions on the tricyclic ringsystem of Benzo[1,2:4,5]dicyclobutene led to the opening of at least one four-membered ring it was not possible to achieve this goal. A different approach failed due to the insufficient reactivity of 1,4-dibrom-benzo[2,3:5,6]dicyclobutene. The bromide groups could not be replaced with other groups that would thereafter allow a polycondensation reaction.

