



Doctoral Thesis

Auswirkung von Ringsubstituenten auf die Synthese konstitutionell regulärer, steifkettiger Aramide und ihre Eigenschaften

Author(s):

Grob, Markus Christian

Publication Date:

1993

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000933390> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Auswirkung von Ringsubstituenten
auf die Synthese konstitutionell regulärer,
steifkettiger Aramide und ihre Eigenschaften**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels
Doktor der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

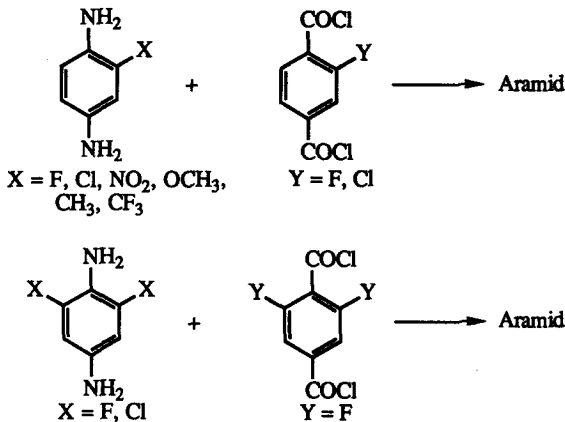
vorgelegt von
Markus Christian Grob
Dipl. Chem. ETH
geboren am 7. November 1965
von Küsnacht und Wädenswil (ZH)

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

Zürich 1993

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von neuartigen, vollständig aromatischen Polyamiden via Tieftemperaturpolykondensation synthetisiert. Als Ausgangsverbindungen wurden in 2- oder 2,6-Stellung substituierte *p*-Phenylendiamine und in 2- oder 2,6-Stellung substituierte Terephthaloyldichloride eingesetzt.



Durch das Einführen der Substituenten ergibt sich ein Reaktivitätsunterschied der beiden funktionellen Gruppen am Monomer, wodurch eine Kontrolle der konstitutionellen Regularität im entstehenden Polymer ermöglicht wird. Mit Hilfe einer Modellreaktion wurden die Reaktivitätsunterschiede in den Monomeren bestimmt, um nachher mit Hilfe eines Monte-Carlo-Ansatzes die Konstitution in den Polymeren zu berechnen. Diese theoretischen Werte stimmen gut mit denen überein, die mittels Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie (WAXD) an Fasern und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Lösung bestimmt wurden. Bei den Polymeren aus disubstituierten Monomeren beobachtete man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Auftreten verschiedener Konformere, welche die Bestimmung der Konstitution auf diesem Weg verunmöglichten.

Alle synthetisierten Polymere weisen, abgesehen von einer Ausnahme, sehr hohe inhärente Viskositäten ($2 \leq \eta_{\text{inh}} \leq 7 \text{ dl/g}$) auf, was mit hohen Molekulargewichten korreliert werden kann. Lichtstreuungsmessungen an Poly(2-fluor-*p*-phenylen-2-fluorterephthalamid)-Proben ergaben neben den Mark-Houwink-Parameter eine Persistenzlänge, welche nur wenig unterhalb derjenigen von unsubstituierten Poly(*p*-phenylenterephthalamid) (PPTA) liegt. Daraus kann man schliessen, dass die Steifigkeit des Polymers durch das Anbringen der Substituenten nur leicht beeinträchtigt wird. Durch Vergleich der Mark-Houwink-Parameter in Schwefelsäure und in Methansulfonsäure

erkennt man, dass sich Poly(2-fluor-*p*-phenylen-2-fluorterephthalamid) in der stärkeren Säure weniger steif verhält.

Viele dieser Polymere zeigen eine gute Löslichkeit in den gängigen aprotischen, polaren Lösungsmitteln NMP, DMAc und DMSO, zum Teil auch ohne Zugabe eines anorganischen Salzes wie LiCl. Dabei beobachtet man, dass eine steigende Anzahl von Substituenten die Löslichkeit einerseits in den obengenannten Lösungsmitteln verbessert, andererseits in Schwefelsäure verschlechtert.

Im UV-Spektrum beobachtet man bei diesen substituierten Aramiden einen hypsochromen Shift der Amid $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande bezüglich PPTA. Diese Verschiebung hängt stark von Grösse und Anzahl der Substituenten am aromatischen Ring ab. Man vermutet, dass dank dieser Verschiebung des Absorptionsmaximums die Lichtstabilität dieser Polymere gegenüber PPTA verbessert wird. Ein analoges Verschieben der Banden aufgrund der Art und Anzahl der Substituenten stellt man auch in den IR-Spektren fest.

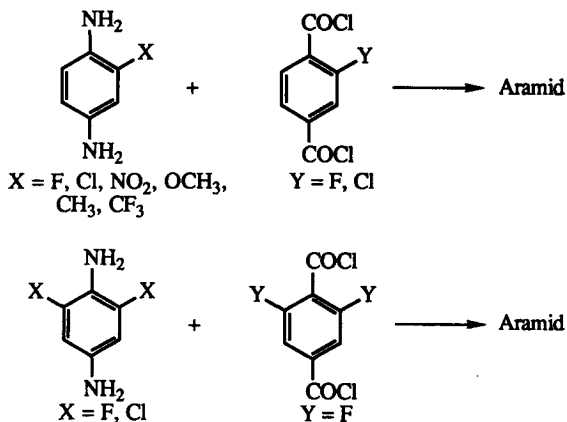
Dank der hohen Molekulargewichte und der Tatsache, dass all diese Polymere in Schwefelsäure flüssigkristalline Phasen ausbilden, konnten unter Verwendung eines nass-trocken Spinnverfahrens homogene Fasern aus anisotropen Lösungen in 100 %iger Schwefelsäure mit hohen Verstreckungsraten gesponnen werden. Nach einer thermischen Nachbehandlung unter Zug wurden die kristallographischen Daten der Faserpackung mit Hilfe von WAXD-Messungen bestimmt. Der Anteil an kristallinen Domänen in diesen Fasern liegt in den meisten Fällen nahe bei 100 %. Die erhaltenen *Kristallstrukturen entsprechen dabei im allgemeinen der für PPTA bekannten Modifikation I oder Modifikation II*, wobei man im Gegensatz zu unsubstituierten analogen Polymeren keine thermisch bedingten Transformationen von verschiedenen allomorphen Strukturen beobachten konnte. Nur das trifluormethylsubstituierte Polymer zeigte eine Transformation, welche aber der Abspaltung eines Carbens während der thermischen Nachbehandlung der Faser zugeschrieben wird. Es kann kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen den Substituenten am Polymer und seiner stabilsten Packung der Elementarzelle erkannt werden.

Die mechanischen Eigenschaften der Fasern dieser neuen Polymere liegen im Durchschnitt leicht unter denjenigen von PPTA.

Die thermische Zersetzung dieser Aramide setzt bei Temperaturen zwischen 400 und 510 °C ein. Besonders reaktiv gegenüber thermischer Belastung sind die nitro- und trifluormethylhaltigen Aramide, wohingegen die Polymere aus monofluorierten Monomeren ähnliche Zersetzungspunkte wie PPTA zeigen.

Abstract

A variety of new, fully aromatic polyamides were synthesized by the low-temperature solution polycondensation method, starting from 2-substituted or 2,6-disubstituted *p*-phenylenediamines and from 2-substituted or 2,6-disubstituted terephthaloyl dichlorides.



Introduction of the substituents yields monomers with different reactivity of the two functional groups. This difference makes control of the constitutional regularity in the resulting polymer possible. With the help of model reactions the difference in reactivity in the monomers was determined, in order that the constitution of the polymer could be calculated using a Monte-Carlo-Simulation. These calculated values correspond very well with the constitutional regularity determined by wide-angle X-ray-diffraction (WAXD) on fibers and by $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy on polymer solutions. For polymers with more than one substituent the appearance of different conformers were observed in the $^1\text{H-NMR}$ -spectra, hence the determination by this method was not possible.

All polymers synthesized had high molecular weights ($2 \leq \eta_{\text{inh}} \leq 7$ dl/g), that can be correlated with high molecular weights. Light scattering measurements on poly(2-fluoro-*p*-phenylene-2-fluoroterephthalamide) gave Mark-Houwink-parameter and persistence lengths which lie only somewhat below the value of the analogous unsubstituted poly(*p*-phenyleneterephthalamide) (PPTA). Therefore one can conclude, that the substituents affect the stiffness of the chain only marginally. Comparison of the Mark-Houwink-parameters in methanesulfonic acid and in sulfuric acid reveals that

poly(2-fluoro-*p*-phenylene-2-fluoroterephthalamide) behave less stiffly in the stronger acid.

Many of these polymers are very soluble in the usual aprotic, polar solvents NMP, DMAc and DMSO, some also without addition of salt. Higher numbers of substituents on the aromatic rings usually decrease the solubility in sulfuric acid, but increase it in solvents such as the above mentioned.

One can observe a hypsochromic shift in the amid $n \rightarrow \pi^*$ UV-absorption, in comparison with PPTA. This shift is strongly dependent on the number and the size of the substituents on the aromatic ring. The hypsochromic shift is assumed to improve the light-stability of these materials with respect to PPTA. Analogous shifts of absorption bands in dependence of kind and number of substituents was also observable in the IR-spectra.

Due to the high molecular weights and the fact that all these polymers show liquid crystalline phase behavior, it was possible to spin fibers with high draw ratios from anisotropic solutions in 100 % sulfuric acid using the conventional dry-jet wet spinning procedure. The fiber structure was investigated by WAXD studies on the fibers after a heat treatment (annealing). The proportion of crystalline domain in these fibers is in most cases near 100 %. The obtained crystal structures correspond in general to the PPTA-structures Modification I or Modification II, but no thermally induced transformations between allomorphs could be detected. The trifluoromethyl-containing aramid showed a transformation, but it is attributed to carbene-release during annealing. There is no obvious connection between the substituents on the polymer and its most stable packing of the elementary cell.

The mechanical properties are in the same range, although in some cases somewhat lower, as those of PPTA.

The thermal decomposition of these aramids set in at temperatures between 400 and 510 °C. Nitro and trifluoromethyl groups display the highest reactivity, whereas monofluorinated polymers showed a thermal stability in the same range as PPTA.