

УДК 541.64:678.675

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ФТОРА НА СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ

*Б. Ф. Маличенко, Л. Ш. Чагелишвили, А. А. Качан,
Л. Л. Червяцова, Г. И. Белоконева, Г. П. Татауров*

Фторсодержащие полиамиды почти не изучены. В немногочисленных работах, опубликованных в литературе, описаны способы получения фторсодержащих полиамидов методами равновесной и межфазной поликонденсации. В качестве фторсодержащих диаминов были использованы 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексаметилендиамин-1,6 и N,N'-диалкил-2,2,3,3,4,4-гексафторпентаметилендиамин-1,5. Другие фторсодержащие диамины для получения полиамидов не были использованы. В качестве кислотной составляющей применяли только алифатические перфтордикарбоновые кислоты. Получить высокомолекулярные полиамиды из названных выше фторсодержащих диаминов методом равновесной поликонденсации не удалось, так как основные свойства этих диаминов под влиянием электроноакцепторного фторированного радикала в значительной степени ослаблены [1], что затрудняет образование солей с карбоновыми кислотами. Процесс образования полиамидов с использованием алифатических перфтордикарбоновых кислот сопровождается декарбоксилированием последних [2] и выделением фтористого водорода, способствующего дальнейшей деструкции полимера. Следует отметить, что соли перфторкарбоновых кислот легко подвергаются декарбоксилированию. В случае аммонийных солей процесс количественно протекает при 180–200° [3]. Методом межфазной поликонденсации с использованием водно-щелочного раствора диамина также не удалось получить высокомолекулярный полимер [2]. На примере полиамидов, синтезированных на основе диалкилпроизводных гексафторпентаметилендиамина-1,5, было отмечено повышение гидролитической стойкости полимера по сравнению с полиамидами, у которых атомы фтора были введены в кислотную составляющую [4]. Температуры плавления алифатических полиамидов, полученных из фторированных диаминов алифатического ряда, были ниже температур плавления полимеров из их нефторированных аналогов [2]. Сведения о влиянии атомов фтора на другие свойства фторсодержащих полиамидов в литературе не приведены.

Анализ литературных данных приводит к выводу о нецелесообразности использования алифатических перфтордикарбоновых кислот для синтеза полиамидов из-за термической неустойчивости их солей с диаминалами и самих полиамидов. Определенный интерес могут представить полиамиды из фторсодержащих алифатических или ароматических диаминов и нефторированных дикарбоновых кислот. В настоящей работе описан метод синтеза таких полиамидов и приведены их некоторые физико-химические свойства. В качестве кислотных составляющих были использованы терефталевая и n,n'-difенилоксиддикарбоновая кислоты, а в качестве диаминов — 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексаметилендиамин-1,6 и октафторбензидин. Для сопоставления физико-химических свойств в аналогичных условиях были синтезированы полиамиды из названных кислот и гексаметилендиамина-1,6 и бензидина. Все полиамиды были синтезированы методом поликонденсации дихлорангидридов указанных кислот с диаминами в растворе в хлороформе в присутствии триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Дихлорангидрид терефталевой кислоты получали по известному методу [5], очищали перегонкой в вакууме; т. пл. 79–80°, что соответствует литературным данным [5]. Дихлорангидрид n,n'-difенилоксиддикарбоновой кислоты получали путем нагревания 1 моля кислоты и 2 молей пятихлористого фос-

фора при 80—90°, очищали перекристаллизацией из смеси бензола и гексана; т. пл. 89°, что соответствует литературным данным [6]. 2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгексаметилендиамин-1,6 синтезирован по известному способу [7]; т. пл. 45°, что соответствует литературным данным [7]. Октафторбензидин очищали перегонкой в вакууме; т. пл. 176°, что соответствует литературным данным [8]. Гексаметилендиамин-1,6 и бензидин очищали перегонкой в вакууме в токе азота; т. кип. 100°/20 мм и т. пл. 127—128° соответственно. Хлороформ, эфир и триэтиламин очищали и обезвоживали обычными методами.

Синтез полiamидов. К раствору 0,01 моля диамина и 0,02 моля триэтиламина в 50 мл хлороформа при перемешивании и температуре 5—7° прибавляли раствор 0,01 моля дихлорангидрида соответствующей кислоты в 50 мл хлороформа (в случае октафторбензидина применяли эквивалентное количество эфира) и перемешивали при комнатной температуре в течение 0,5 часа. Осадок отфильтровывали, промывали водой до отсутствия ионов хлора в фильтрате и сушили в вакууме при

Свойства фторсодержащих полiamидов

Полiamид	Выход %	Т. пл., °C	[η], дЛ/г	Потеря веса (%) при воздействии		
				10%-ного NaOH	10%-ной H ₂ SO ₄	нагревания при 250° и 3 мл в течение 3,5 час
I	98	> 540	0,41	1	3,7	2
II	50	> 540	0,2	22	14,0	5,6
III	94	310	0,2	3,6	2,4	1,5
IV	85	280	0,23	2,4	1,9	9,6
V	85	350	0,56	2,5	3,5	2,6
VI	96	530	0,43	1,1	1,2	0,8
VII	93	405	0,03	38,0	25,4	34,0
VIII	92	280	1,18	2,5	0,8	7,9

80° до постоянного веса. Выход и свойства полiamидов приведены в таблице. Строение полiamидов подтверждено элементарным анализом на азот и фтор, а также данными ИК-спектроскопии. Температуры плавления полiamидов определяли в запаянном капилляре. Характеристическую вязкость полимеров определяли в 96%-ной серной кислоте при 30°. Гидролитическую устойчивость (потерю веса после кипячения навески полимера с 20-кратным количеством 10%-ного водного едкого натра или 10%-ной водной серной кислоты в течение 6 час.) и качественную оценку термостабильности (потерю веса полiamидов после нагревания навески полимера при 250° в течение 3,5 час. при 1 мл) определяли весовым методом. Полiamиды с лучшей термической устойчивостью, а также ряд полiamидов, синтез которых описан ранее [9], были исследованы более подробно. Потеря веса для них определена на весах Мак-Бена для навесок полимера 30 мг при скорости нагревания образца 3 град/мин. При этой же скорости нагревания определено и газовыделение полiamидов.

Обсуждение результатов

В зависимости от строения повторяющегося звена полiamиды пронумерованы следующим образом:

- [—OC—C₆H₄—CO—NH—C₆H₄—CO—NH—]— (I)
- [—OC—C₆H₄—CO—NH—C₆F₄—C₆F₄—NH—]— (II)
- [OC—C₆H₄—CO—NH—CH₂—(CF₂)₄—CH₂—NH—]— (III)
- [—OC—C₆H₄—CO—NH—(CH₂)₆—NH—]— (IV)
- [OC—C₆H₄—O—C₆H₄—CO—NH—CH₂—(CF₂)₄—CH₂—NH]— (V)
- [—OC—C₆H₄—O—C₆H₄—CO—NH—C₆H₄—C₆H₄—NH—]— (VI)
- [—OC—C₆H₄—O—C₆H₄—CO—NH—C₆F₄—C₆F₄—NH—]— (VII)
- [OC—C₆H₄—O—C₆H₄—CO—NH—(CH₂)₆—NH—]— (VIII)

В таблице приведены свойства полiamидов, синтезированных в одинаковых условиях. Интересно сопоставить изменение величины характеристической вязкости полiamидов в зависимости от природы взятого для реакции диамина. В ряду ароматических диаминов наибольшая величина характеристической вязкости наблюдается у полимеров, синтезированных на основе нефтоторированного бензидина. При этом она мало зависит от строения дихлорангидрида кислоты. Вязкость полiamидов I и VI практически

одинакова. При переходе к фторированному бензидину величина вязкости резко уменьшается. Синтез высокомолекулярных полиамидов из фторированных ароматических диаминов затруднен из-за малой реакционной способности промежуточно образующихся комплексов дихлорангидридов кислот с триэтиламином по отношению к названным диаминам. Аналогичное уменьшение вязкости отмечалось ранее при исследовании свойств полиамидов на основе 1,2-дифенил-1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой кислоты и фторированных или нефторированных диаминов ароматического ряда [9]. На реакцию фторированного бензидина с хлорангидридами кислот заметное влияние оказывает также и строение кислоты. Дихлорангидрид терефталевой кислоты, у которого каждая из карбоксильных групп находится под влиянием электроноакцепторной карбоксильной группы в *пара*-положении, с октафторбензидином образует полиамид с большей величиной вязкости по сравнению с дихлорангидридом *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой кислоты, в котором это взаимное влияние карбоксильных групп ослаблено наличием эфирной группировки между фенильными ядрами. Подобное явление, но в менее выраженной форме можно проследить на полиамидах на основе фторированного и нефторированного гексаметилендиамина-1,6. И в данном случае полиамиды на основе нефторированного диамина обладают большей вязкостью, чем их фторированные аналоги.

Следует отметить, что сравнительно низкие величины характеристической вязкости еще не являются признаком низкого молекулярного веса фторсодержащих полимеров. Ранее в ряду фторированных полиуретанов было показано [10, 11], что при одинаковой величине характеристической вязкости молекулярные веса фторированных полимеров значительно превышают молекулярные веса их нефторированных аналогов.

Как и следовало ожидать, температуры плавления полиамидов на основе ароматических диаминов достаточно высоки. Полиамиды I и II не плавятся до 540°. Следует отметить, что полиамид из терефталевой кислоты и бензидина по литературным данным плавится при 500° [12]. Замена терефталевой кислоты *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой приводит к понижению температуры плавления полиамида на основе октафторбензидина, тогда как температура плавления полимера из бензидина практически не изменилась.

В ряду полиамидов на основе алифатических диаминов более высокими температурами плавления обладают полиамиды из фторированного гексаметилендиамина-1,6. Повышение температуры плавления в случае полиамида на основе *n,n'*-дифенилоксиддикарбоновой кислоты достигает 70° по сравнению с его нефторированным аналогом. Подобная, но менее четко выраженная зависимость температур плавления от природы диамина наблюдалась также при исследовании полиамидов, синтезированных из 1,2-дифенил-1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой кислоты [9].

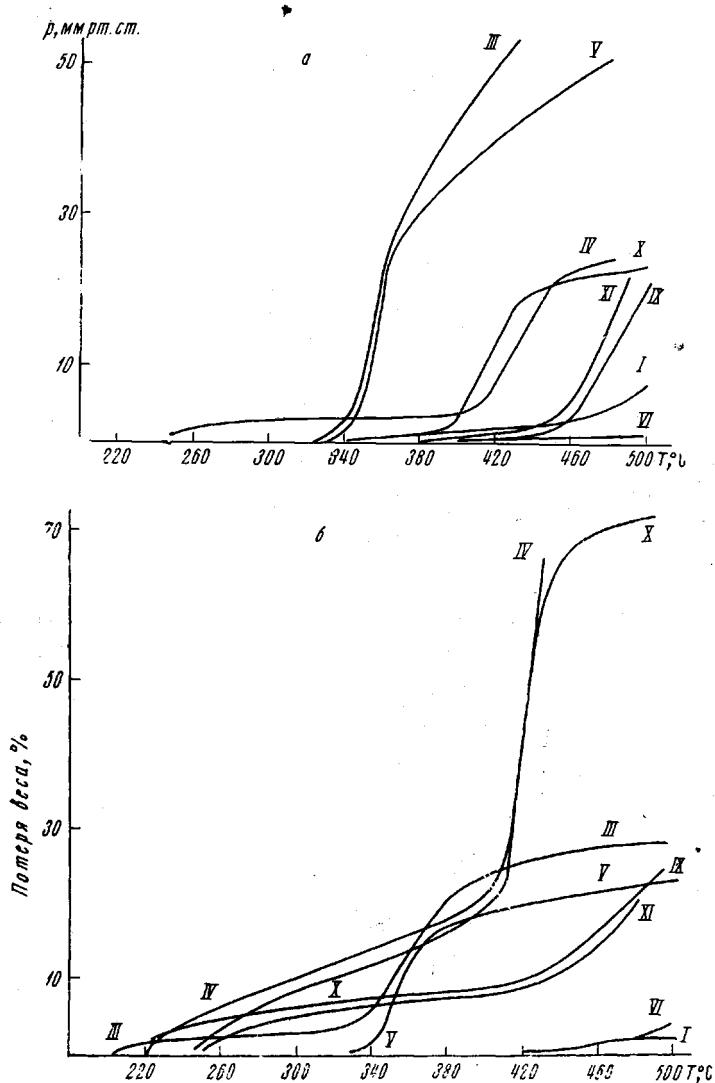
На гидролитическую устойчивость синтезированных полиамидов строение кислотной составляющей влияния практически не оказывает. Однако природа диамина играет при этом решающую роль. Полиамиды, как правило, более устойчивы в кислой среде, чем в щелочной. В значительной степени при кислотном гидролизе разлагаются лишь полиамиды, синтезированные на основе октафторбензидина (для них потеря веса составляет 14—25%). Эти же полиамиды легко гидролизуются щелочами (потеря веса — 22—38%). Гидролитическая устойчивость полиамидов на основе фторированного или нефторированного гексаметилендиамина-1,6 близка по величине (потеря веса 1—4%).

Для объяснения различного отношения к гидролизу полиамидов на основе фторированного или нефторированного бензидина (и других полиамидов из фторсодержащих ароматических диаминов) следует учитывать неравнозначное окружение амидной группы. Ранее [13] на примере поликапролактама было показано, что в условиях кислотного гидролиза важную роль играет стадия присоединения гидроксоний-иона к NH-группе. По-видимому, образование внутримолекулярных водородных связей между ато-

мами фтора в орто-положении и атомом водорода амидной группы, а также сопряжение атома фтора с последней несколько повышают электронную плотность на атоме азота, что облегчает присоединение к нему гидроксий-иона и облегчает течение гидролитического распада амидной группы.

δ^+ δ^-

Наличие у данного типа полиамидов сильной поляризации связи С — N, вызванное упомянутыми выше эффектами, способствует также и течению гидролитического расщепления амидной группы в щелочной среде, облегчая



Зависимость величины газовыделения от температуры (а) и кривые ТГА (б) полиамидов. Скорость нагревания 3 град/мин. Номера кривых соответствуют обозначениям полимеров в тексте и таблице

ионам OH^- атаку атома углерода карбонильной группы. На примере поликаапролактама было показано [14], что расщепление амидной связи в линейных полиамидах не зависит ни от положения этой связи в цепи полимера, ни от длины цепи.

Интересно было сопоставить устойчивость синтезированных полиамидов к термодеструкции и исследовать ее зависимость от структуры элементарного звена полимера. В таблице приведены данные о потере веса полиамидов, определенные при одной температуре за 3,5 часа, а на рисунке — дан-

ные о потере веса и по газовыделению (ГВ) в интервале температур 150—500°. Каждая кривая, приведенная на рисунке, построена на основании усредненных данных нескольких параллельных опытов. Для сравнения приведены также данные о термодеструкции полиамидов, синтезированных на основе 1,2-дифенил-1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой кислоты и бензидина (IX), гексаметилендиамина-1,6 (X) и *n*-фенилендиамина (XI), синтез и свойства которых приведены в [9].

На рисунке, *a* приведены кривые, характеризующие величину газовыделения, а на рисунке, *b* — потерю веса. Любопытно проследить характер изменения этих величин в зависимости от строения элементарного звена полимера. На рисунке, *a* эта зависимость особенно наглядна. Исключение представляет полиамид IV, у которого газовыделение начинается уже при 240°, но остается небольшим до 400°. По-видимому, это связано с выделением летучих продуктов, образованных при синтезе полимера, которые невозможно было удалить использованным методом очистки полимера перед проведением исследований. Наибольшая величина газовыделения наблюдается для полиамидов III и V, в состав которых входят звенья октафторгексаметилендиамина. На начальной стадии (320—370°) газовыделение практически не зависит от природы кислотной составляющей; это различие проявляется только на более поздних стадиях термодеструкции, причем газовыделение полиамида V (синтезированного на основе дифенилоксид-*n,n'*-дикарбоновой кислоты) становится меньшим, чем ГВ полиамида III на основе терефталевой кислоты. Замена звеньев фторированного алифатического диамина его нефторированным аналогом приводит к заметному повышению стабильности полимера. Для полиамидов IX и X, полученных на основе гексаметилендиамина, интенсивный рост газовыделения смещается на 30—40° в сторону больших температур и начинается при 400°. Интенсивный рост ГВ в этом случае происходит до температур 450—460°, после чего практически прекращается. Общая величина газовыделения для полимеров IV и X намного ниже по сравнению с полиамидами III и V.

Как и следовало ожидать, замена алифатического диамина нефторированным ароматическим диамином приводит к дальнейшему повышению термической устойчивости полиамидов. Для полимеров I и IV величина газовыделения мала даже при температурах 460—500°. Полимер VI, в состав которого входит остаток дифенилоксиддикарбоновой кислоты, имеет величину газовыделения ниже, чем полимер I из терефталевой кислоты. Вероятно, что на таких глубоких стадиях термодеструкции в распад вовлекаются и ядра дикарбоновой кислоты. Известно, что бензол начинает разлагаться в газовой фазе при температурах около 600° [15], дифенил — при 510—540° в газовой фазе и при 543° в конденсированной фазе, а дифениловый эфир при 538° в конденсированной фазе. В упомянутой работе в качестве температуры разложения принята температура, при которой вещество разлагается со скоростью 1 мол.% в час. Наиболее устойчивыми в этом ряду являются гексафторбензол (температура разложения > 650°) и декафторбифенил, равный по устойчивости гексафторбензолу [16]. В гексафторбензоле прочность связи C—F оценивается в 145 ккал/моль [17]. Исходя из этих данных, можно было предположить, что полиамиды на основе октафторбензидина будут обладать самой высокой термостабильностью. Однако, как видно из таблицы, полиамиды на основе октафторбензидина оказались менее устойчивыми, чем их нефторированные аналоги. Так, например, для полиамида VII уже при 250° потеря веса достигает 34%. Этот кажущийся неожиданным результат можно объяснить следующим образом. Известно, что бензол и его гомологи склонные к реакциям электрофильного замещения, тогда как с гексафторбензолом или декафтордифенилом протекают главным образом реакции нуклеофильного замещения. Так, амиак или амины взаимодействуют с гексафторбензолом уже при температурах 150—170° с образованием соответствующих аминов и продуктов более глубокого замещения [18]. В процессе нагрева полиами-

дов II и VII реализуются условия для течения реакций нуклеофильного замещения, заключающихся во взаимодействии фторированных ядер дифенила с концевыми аминогруппами. В результате образуется фтористый водород, способствующий дальнейшему распаду макроцепей полiamида.

Представляло интерес выяснить влияние на термическую устойчивость полiamидов атома фтора, находящихся в алифатической цепи жирно-ароматической дикарбоновой кислоты. С этой целью была исследована термодеструкция полiamидов на основе 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n*,*n'*-дикарбоновой кислоты, представляющей собой как бы комбинацию остатков терефталевой кислоты и тефлона. Термостабильность полiamида X, синтезированного из названной кислоты и гексаметилендиамина, определяется устойчивостью звена алифатического диамина; она близка к той же для полiamида IV. Полимеры IX и XI, полученные на основе ароматических диаминов, начинают интенсивно разрушаться при 440—460°. Следует отметить, что и 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан начинает разлагаться при 440° [15].

На рисунке 6 приведены кривые ТГА. Следует отметить, что начало газовыделения и потеря веса для ряда полимеров не совпадает. По-видимому, на начальной стадии процесса деструкция этих полiamидов не сопровождается образованием газообразных веществ. При дальнейшем нагревании температурные области интенсивной потери веса и газовыделения совпадают. Это совпадение указывает на то, что при данной температуре процесс деструкции макромолекул полiamидов протекает преимущественно с концов цепи. В этом случае потеря веса и газовыделение будут совпадать. Наиболее устойчивыми являются полiamиды I и VI — для них потеря веса и газовыделения начинается с ~440°. При 500° полимеры I и VI теряют в весе всего 2—4%. Полiamиды, в состав которых входят остатки гексаметилендиамина, наименее устойчивы к нагреванию. Потеря веса для них в интервале 420—440° составляет 60—65%. Замена гексаметилендиамина на октафторгексаметилендиамин приводит к заметной стабилизации полимера; в этой же области 420—440° полiamиды III и V теряют в весе 20—23%.

Выводы

Синтезированы новые фторсодержащие полiamиды и исследовано влияние атомов фтора на их некоторые физико-химические свойства. Введение атомов фтора в звено алифатического диамина несколько повышает температуру плавления полимера по сравнению с его нефтормированным аналогом, но понижает устойчивость этих полимеров к гидролизу. Введение атомов фтора в звено ароматического диамина в значительной степени понижает термическую и гидролитическую устойчивость полiamидов по сравнению с их нефтормированными аналогами.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
15 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2570180; 1951; Chem. Abstrs, 46, 5081, 1952.
2. Р. С. Муромова, Т. В. Демидова, Г. Б. Овакимян, Высокомолек. соед., 6, 1145, 1964.
3. J. D. La Zerte, L. J. Hals, T. S. Reid, G. H. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4525, 1953.
4. B. S. Marks, G. C. Schweiger, J. Polymer Sci., 43, 229, 1960.
5. Б. Ф. Маличенко, Ж. прикл. химии, 40, 1358, 1967.
6. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 166, 356, 1966.
7. Пат. США 2515246, 1950; Chem. Abstrs, 44, 9475, 1950.
8. D. G. Holland, G. J. Moore, C. Tamborski, Chem. Ind., 1965, 1376.
9. Б. Ф. Маличенко, З. С. Приходько, Н. Н. Семенихина, Высокомолек. соед., Б13, 979, 1971.

10. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., **B11**, 67, 1969.
 11. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., **A12**, 1700, 1970.
 12. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Б. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская, Авт. свид. 127391, 1960; Chem. Abstrs, **54**, 21856, 1960.
 13. В. А. Мягков, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., **14**, 172, 1952.
 14. A. B. Thompson, D. W. Woods, Trans. Faraday Soc., **52**, 1383, 1956.
 15. J. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith, J. Chem. Engng Data, **7**, 277, 1962.
 16. W. J. Pummer, L. A. Wall, J. Chem. Engng Data, **6**, 76, 1961.
 17. V. H. Dibeler, R. M. Reage, F. L. Mohler, J. Chem. Phys., **26**, 304, 1957.
 18. G. M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1960, 1768.
-

THE INFLUENCE OF FLUORINE ATOMS ON THE PROPERTIES OF POLYAMIDES

*B. F. Malichenko, L. Sh. Chagelishvili, A. A. Kachan,
L. L. Chervyatsova, G. I. Belokoneva, G. P. Tataurov*

Summary

Polyamides were synthesized from terephthalic and diphenyloxide-*p,p'*-dicarboxylic acids by the interphase polycondensation of 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorhexamethylene-diamine-1,6 and octafluorobenzidine or their non-fluorine analogs. The influence of fluorine atoms on the thermostability and hydrolytic stability of these polymers was studied. It was shown that the substitution of fluorine atoms into the polymer chain links sharply decreases the thermal and hydrolytic stability of the polyamides. Polyamides containing octafluorobenzidine in the polymer chain have the least hydrolytic and thermal stability.