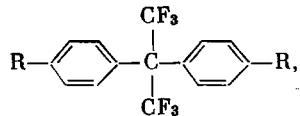


УДК 541.64:542.954

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

*Б. Р. Лившиц, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц,
Г. Л. Берестнева, Т. Х. Дымшиц*

Высокие эксплуатационные свойства ряда полимеризационных фторсодержащих полимеров обусловливают внимание и к фторсодержащим высокомолекулярным соединениям конденсационного типа, свойства и способы получения которых в настоящее время изучены крайне недостаточно. Расширение исследований в этой области стало возможным благодаря разработке путей синтеза фторсодержащих бифункциональных соединений [1, 2]. В частности, разработанный ранее метод получения ряда бифункциональных производных бисарил-бис-(трифторметил)метана открыл широкие возможности для синтеза на их основе различного типа гетероцепных полимеров [3—7]



где R — COOH, —COCl, —NH₂, —NCO и т. п.

Атомы фтора сосредоточены в наиболее «уязвимых» местах большинства полимеров этого типа, т. е. у центрального четвертичного атома углерода. Высокая электроотрицательность трифторметильных групп является причиной упрочнения соседних с ними связей C—C, что в значительной степени и понижает возможность разрыва связей между центральным углеродным атомом и фенильными группами [8]. Наличие трифторметильных групп препятствует стабилизации образующихся при распаде полимеров радикалов [9]. Разрыв связи C—CF₃ весьма затруднен [10, 11]. Все это позволяет предположить возможность существенной модификации свойств гетероцепных полимеров при использовании для их получения указанных фторсодержащих мономеров.

Ранее на основе 2,2-бис-(*n*-оксифенил)гексафторпропана был осуществлен синтез некоторых полимеров [12—14]. На этих полимерах было показано, что трифторметильные группы в качестве боковых заместителей при центральном атоме углерода существенно улучшают механические свойства полимеров и резко увеличивают их растворимость во многих растворителях.

В связи с этим можно было ожидать, что введение трифторметильных групп в макромолекулы ароматических полиамидов или полимеров циклического строения приведет к получению полимеров с интересными свойствами.

С этой целью нами был синтезирован ряд полиамидов и поли-1,3,4-оксадиазолов на основе дихлорангидрида 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана (I) и 2,2-бис-(*n*-аминофенил)гексафторпропана (II) и других диаминов, дигидразида 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана (III) и некоторых нефтотирированных аналогов, а также полиимид на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и II.

Все полиамиды и поли-1,3,4-оксадиазолы были синтезированы методом низкотемпературной поликонденсации в растворе, соответственно, в диметилацетамиде и гексаметилфосфорамиде (в последнем случае с циклизацией образующихся полигидразидов). Выход и вязкость полученных полимеров приведены в табл. 1.

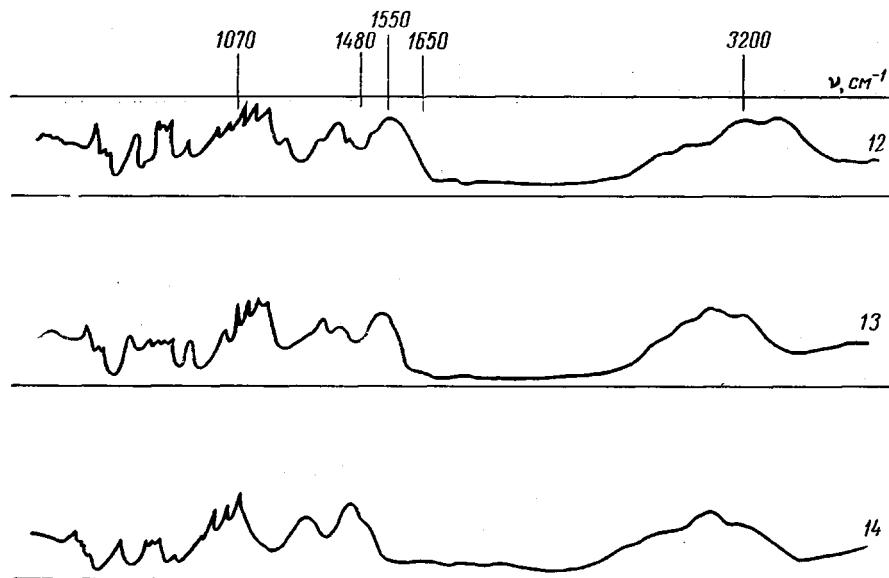


Рис. 1. ИК-спектры фторсодержащих полигидразидов и полиоксадиазолов. Здесь и на рис. 2—4 цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

Полноту циклизации полиоксадиазолов контролировали по исчезновению полос поглощения 1480 и 1650 см^{-1} , характерных для гидразидной группы, а также полос поглощения в области валентных колебаний NH-групп (3200 — 3500 см^{-1}) и появлению полос 1070 см^{-1} (связь C—O—C) и 1555 см^{-1} ($>\text{C=N-группа}$) (рис. 1).

Таблица 1
Выход и вязкость полимеров

Поли- мер, №	Исходные вещества	$[\eta]$, дл/г (0,5% -ный рас- твор ДМФА при 25°)	Выход поли- мера, %
П о л и а м и ды			
1	I + бензидин	1,08 *	93
2	I + диаминодифенилфталид	0,44	89
3	I + диаминодифенилфталеимид	0,46	95
4	I + <i>m</i> -фенилендиамин	0,43	92
5	I + 2,2-бис-(<i>n</i> -аминофенил)пропан	0,82	87
6	Дихлорангидрид 2,2-бис-(<i>n</i> -карбоксифе- нил)пропана + II	0,78	91
7	Дихлорангидрид терефталевой кислоты + + II	1,48	96
8	Дихлорангидрид изофтальевой кислоты + II	0,72 **	90
9	I + II	1,13 ***	97
10	Дихлорангидрид 2,2-бис-(<i>n</i> -карбоксифе- нил)пропана + 2,2-бис-(<i>n</i> -аминофе- нил)пропан	0,85	85
П о л и - 1,3,4 - о к с а д и а з о лы			
11	I + дигидразид изофтальевой кислоты	0,85	91
12	I + дигидразид терефталевой кислоты	0,80	96
13	I + III	0,82	93
14	Полимид на основе II и пиromеллито- вого диангидрида	0,96 (полиамидо- кислота)	84

* Молекулярный вес (светорассеяние) равен 44 000; ** 81 300; *** 83 000.

Таблица 2

**Потери в весе фторсодержащих полимеров при нагревании
на воздухе и в инертной атмосфере
(Скорость подъема температуры 4 град/мин)**

Полимер, № *	Потеря в весе ** (%) при температуре, °C				
	350	400	450	500	550
1	0/0	3/0	12/1	-/15	-/50
2	0/0	6/0	16/2	-/17	-/56
4	0/0	9/1	30/3	-/34	-/85
6	0/0	15/1	42/4	-/32	-/76
8	0/0	4/0	17/2	-/20	-/61
9	1/0	10/0	27/2	-/29	-/63
11	0/0		16/2	-/17	
12	0/0		12/3	-/19	
13	0/0		10/2	-/14	

* Здесь и в табл. 4, 5 номера полимеров соответствуют номерам в табл. 1.

** В числителе — потери при нагревании на воздухе, в знаменателе — в атмосфере азота.

Данные термогравиметрического анализа полученных фторсодержащих полимеров (табл. 2) показывают, что интенсивный термораспад их начинается при 450—500°. Увеличение содержания фтора в полимерах в пределах от 17 до 33% существенно не сказывается на их термостойкости.

Фторсодержащий полиимид выдерживает нагревание на воздухе при 400° в течение 5 час. без потери веса.

Для сравнительной оценки прочности связей фторсодержащих полимеров 1,3,4-оксациазолов и установления характера их термодеструкции было проведено исследование поведения полимера 13 (табл. 1) в области 375—500° при остаточном давлении порядка 10^{-2} мм*.

Измерения проводили с одновременным хроматографическим анализом газообразных продуктов деструкции и анализом жидких низкомолекулярных продуктов деструкции методом тонкослойной хроматографии. Состав продуктов распада (табл. 3) показывает, что в газовой фазе до 450° обнаруживаются трифторметан, окись и двуокись углерода. При дальнейшем повышении температуры в газовой фазе присутствуют водород и неидентифицированные фторсодержащие соединения.

Жидкие низкомолекулярные продукты распада состоят преимущественно из динитрила 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и бензонитрила. В виде примеси присутствуют дифенил и бензол, а также неидентифицированные фторсодержащие продукты.

Состав продуктов термодеструкции показывает, что отрыв трифторметильных групп от мостикового углеродного атома происходит несколько раньше, чем разрыв связей в гетероцикле. Это находит подтверждение и при рассмотрении кривой ТГА совместно с кривыми ДТА и ДТГ, которые указывают на двухстадийный характер термораспада (рис. 2).

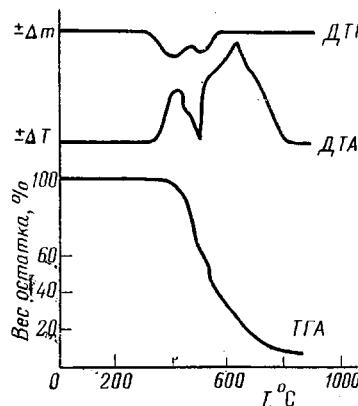
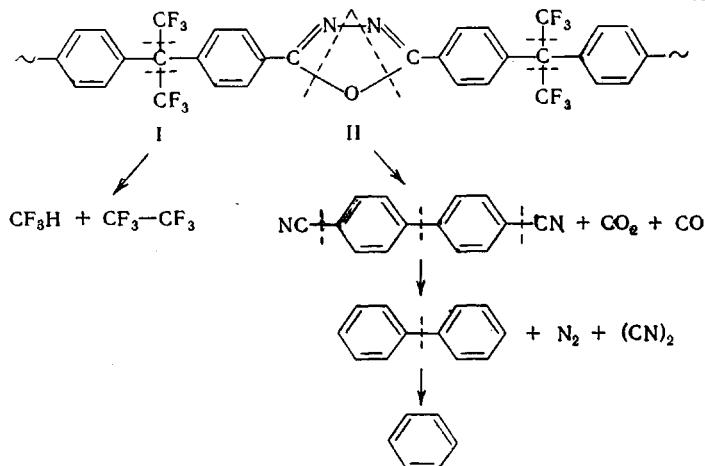


Рис. 2. Дифференциальный термический анализ полиоксациазола 13

* В проведении этой части работы принимала участие Е. А. Бондаренко.

Полученные результаты позволяют представить следующую схему термодеструкции фторсодержащих поли-1,3,4-оксадиазолов:



Из термомеханических кривых полученных полимеров (рис. 3) видно, что все они обладают значительной теплостойкостью, причем наиболее теплостойким является полииид (кривая 14).

Из данных, приведенных в табл. 2–4 и на рис. 3, видно, что полученные фторсодержащие полимеры характеризуются высокой термо- и теплостойкостью и высокими механическими свойствами при комнатной температуре и при нагревании.

Таблица 3

Состав продуктов распада фторсодержащего поли-1,3,4-оксадиазола 13
при термодеструкции в вакууме в течение 1 часа

T, °C	Общие потери в весе, %	Низкомолекулярные продукты, вес. %					Газообразные продукты					
		общее количе-ство	бенzonитрил	динитрил 4,4'-дифенилди-карбоновой кислоты	нейтрализи-рованные продукты	общее количе-ство	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	нейтрализи-рованные продукты	
375	9,1	5,3	2,5	1,9	0,9	2,8	Следы	0,1	0,1	2,5	0,1	
400	18,8	13,2	8,1	4,0	1,1	5,6	0,1	0,7	0,4	4,3	0,1	
425	35,7	25,2	16,5	6,9	1,8	10,5	0,2	3,1	1,9	5,1	0,2	
450	56,8	37,4	24,0	10,8	2,6	19,4	0,3	5,3	3,5	10,1	0,2	
475	70,0	44,0	26,9	13,7	3,4	26,0	0,4	6,1	4,0	15,2	0,3	
500	77,8	49,7	28,6	15,4	5,7	28,0	0,4	6,5	4,3	16,0	0,3	

Таблица 4

Прочностные характеристики неориентированных пленок полииидов

Поли- мер, №	20°		270°		300°	
	σ, кГ/см ²	ε, %	σ, кГ/см ²	ε, %	σ, кГ/см ²	ε, %
4	1190	15	430	50	350	80
7	1180	20	500	65	490	105
9	1220	40	380	147	—	—

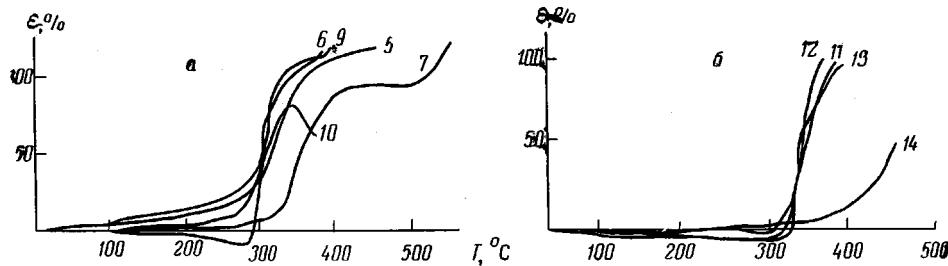


Рис. 3. Термомеханические кривые фторсодержащих полиамидов (а) и поли-1,3,4-оксадиазолов (б)

Наиболее полно влияние трифторметильных групп на свойства полимеров проявляется при рассмотрении растворимости последних. Растворимость полиамидов при введении трифторметильных групп резко возрастает по сравнению с нефтормированными аналогами, в том числе с полиамидами, содержащими объемные боковые заместители, в общем случае отличающиеся повышенной растворимостью [15].

Максимальное значение растворимости полиамидов определяется содержанием трифторметильных групп в обоих компонентах (содержание фтора 33%). В этом случае наблюдается аномально высокая растворимость полиамида в ряде растворителей, и в том числе неограниченная растворимость в ацетоне при комнатной температуре, что является единственным примером в ряду ароматических полиамидов на основе первичных аминов.

При использовании одного фторсодержащего компонента при синтезе полиамида растворимость последнего в ацетоне и циклогексаноне резко понижается независимо от характера фторсодержащего компонента. В этом случае можно говорить лишь о набухании полимера в этих растворителях.

Растворимость полиоксадиазолов, как и полиамидов, однозначно возрастает при увеличении содержания в полимере атомов фтора и достигает максимального значения в случае поли-1,3,4-оксадиазола на основе дихлорангидрида 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафтормапропана и его дигидразида (полимер 13, табл. 1). Для полипиромеллитимида присутствие трифторметильных групп в аминном компоненте оказывается недостаточным для заметного увеличения его растворимости.

Все синтезированные нами фторсодержащие полимеры при поливе из раствора образовали прозрачные прочные пленки.

Склонность фторсодержащих полимеров к растворению может быть обусловлена как средством трифторметильных групп к полярным растворителям, так и наличием разрыхленной структуры за счет введения объемистых группировок, облегчающей диффузию растворителя. В связи с этим особый интерес приобретает изучение структурных особенностей полученных фторсодержащих полимеров.

На основании расчетных значений инкрементов объема и экспериментально найденных значений плотности фторсодержащих полиамидов была определена зависимость плотности упаковки синтезированных нами полиамидов от содержания трифторметильных групп в элементарных звеньях полиамидов (табл. 5) [16].

Из данных табл. 5 видно, что замена атомов водорода на атомы фтора в боковых заместителях при центральном атоме углерода приводит к незначительному увеличению объема элементарного звена. С увеличением содержания фтора в макромолекуле полиамида увеличивается молекулярный вес элементарного звена и плотность полимера с одновременным уменьшением плотности упаковки. Данные табл. 5 подтверждают предположение о разрыхляющем действии трифторметильных групп.



Рис. 4. Электронные микротографии полиамидов 9 (а), 5 (б) и 10 (в)

Исследование надмолекулярной структуры фторсодержащих полиамидов с помощью электронной микроскопии показало, что симметричное расположение трифторметильных групп приводит к значительному упорядочению структуры этих полимеров.

Так, для полимера на основе обоих фторсодержащих компонентов (полиамид 9, табл. 1) характерно наличие правильно оформленных образований пластинчатого типа (рис. 4, а). Уменьшение содержания трифторме-

Таблица 5
Коэффициенты плотности упаковки полиамидов

Полимер, №	Объем эле- ментарного звена, \AA^3	Молекуляр- ный вес элемен- тарного звена	Плотность полиамида, $\text{г}/\text{см}^3$	Коэффициент плотности упаковки
5	745	582	1,2915	0,612
6	687	474	1,1425	0,645
9	806	690	1,4215	0,577

тильных групп в случае полиамида на основе одного фторсодержащего компонента (полимер 5, табл. 1) и связанное с этим нарушение симметричности расположения трифторметильных групп приводит к росту аморфизации и образованию фибриллярной структуры (рис. 4, б). Нефторированному аналогу (полимер 10, табл. 1) свойственна глобулярная структура (рис. 4, в).

Экспериментальная часть

Исходные соединения. 2,2-Бис-(*n*-аминофенил)гексафторпропан (т. пл. 193—194°) получали по [4]; хлорангидрид 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана (т. пл. 94,5—95,5°) получали по [4]; *n,n*-диаминофенилфталапид (т. пл. 203—204°) и *n,n'*-диаминодифенилфталимид (т. пл. 243—244°) получали по [15]; 2,2-бис-(*n*-аминофенил)-пропан (т. пл. 128—129°) и дихлорангидрид 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-пропана (т. пл. 88,4—90,2°) получали по [17]. Бензидин (т. пл. 116—117°), *m*-фенилендиамин (т. пл. 62,5—63°), хлорангидрид терефталевой кислоты (т. пл. 84—84,5°), хлорангидрид изофталевой кислоты (т. пл. 42,0—43°) очищали перегонкой в высоком вакууме в инертной атмосфере. Дигидразид 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана (т. пл. 269—270,5° (разл.)) получали взаимодействием диметилового эфира 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)пропана (т. пл. 59,5—61°) с гидразингидратом в растворе в этиловом спирте с последующей перекристаллизацией из абсолютированного этилового спирта. Дигидразид изофталевой кислоты (т. пл. 220—221°) получали по [18].

Гексаметилфосфорамид перед реакцией двукратно перегоняли при остаточном давлении 0,5 мм, отбирая фракцию, кипящую при 93—95°.

Диметилацетамид перед реакцией сутки выдерживали над цеолитом, затем перегоняли над P_2O_5 и над цеолитом, отбирая фракцию, кипящую в пределах 165–166° при атмосферном давлении.

Пленки из полiamидов получали из 5%-ных растворов в диметилформамиде (ДМФА); из полiamида 9 – из ацетона.

Типовая методика получения полiamидов. 0,002 моля свежеприготовленного дамина растворяли в 6 мл сухого диметилацетамида. При –30° к полученному раствору при перемешивании прибавляли 0,002 моля свежеприготовленного хлорангидрида дикарбоновой кислоты. Реакционную смесь выдерживали при –30° 15 мин. и 1 час при комнатной температуре. Затем раствор разбавляли ДМФА до 5%-ной концентрации и выливали в дистиллированную воду. Выпавший полимер отфильтровывали, многократно промывали дистиллированной водой, метанолом, повторно водой и сушили при 90° в вакууме. Характеристики полученных полiamидов приведены в табл. 1.

Типовая методика получения полигидразида. 0,001 моля дигидразида растворяли в 25 мл сухого гексаметилфосфорамида, раствор охлаждали до 1° и при этой температуре прибавляли к нему 0,001 моля хлорангидрида дикарбоновой кислоты, не допуская подъема температуры выше 10°. Образующийся раствор перемешивали при этой температуре в течение 2 час. и при комнатной температуре 4 часа. Полученный полимер высаживали сухим метанолом, отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до удаления хлориона и затем сушили в вакууме при 80°.

Типовая методика получения поли-1,3,4-оксадиазола. Полигидразид выдерживали при остаточном давлении $3 \cdot 10^{-2}$ мм 3 часа при 100°, 3 часа при 150°, 6 час. при 200° и 20 час. при 275°. Характеристики полученных полioxадиазолов приведены в табл. 1.

Получение фторсодержащей полiamидокислоты. 0,002 моля 2,2-бис-(*n*-аминофенил)гексафторпропана растворяли в 8 мл сухого диметилацетамида (ДМАА). При 20° к полученному раствору добавляли 0,002 моля диангидрида пиromеллитовой кислоты в 3 мл ДМАА. Реакционную массу выдерживали при перемешивании 8 час. при комнатной температуре и получили раствор полiamидокислоты с $\eta_{\text{пп}}^{25} = 0,96 \text{ дL/g}$.

Получение фторсодержащего пиromеллитимида *. Пленки полiamидокислоты, полученные из ее раствора в ДММА, помещали в конденсационные пробирки и выдерживали при остаточном давлении 1 мм и 50° – 0,5 часа, при 100° – 1 час, при 200° – 1 час, при 300° – 6 час.

Исследование полученных полимеров. Термомеханические кривые снимали при постоянно прилагаемой нагрузке 0,77 кГ/см². Термическое поведение полимеров изучали на воздухе на дериватографе при скорости подъема температуры 4 град/мин.

Термодеструкцию полioxадиазола исследовали на установке, позволяющейвести процесс при остаточном давлении 10^{–3} мм в аргоне при колебании температуры нагревательной печи в пределах ±1,5°.

Хроматографию газообразных продуктов деструкции осуществляли на хроматографе ХТ-2М с использованием колонки с активированным углем.

Плотность полимеров определяли при 25° в колонке градиента плотности; точность определения ±0,0005 г/см³.

Надмолекулярную структуру исследовали с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100 при ускоряющем напряжении 75 кв и прямом электронно-микроскопическом увеличении 20 000–25 000. Образцы для микроскопических исследований были приготовлены путем налива 1%-ного раствора полимера на кварцевую подложку или нанесением водной суспензии полимера, полученной его диспергированием на УЗДН-1, на кварцевую подложку. Оттенение в обоих случаях производили сплавом Au + Pt (60 : 40).

Рентгенографическое исследование осуществляли на приборе УРС-55 на медном излучении с использованием никелевого фильтра.

Выходы

Методом низкотемпературной поликонденсации в растворе синтезирован ряд новых фторсодержащих полiamидов на основе 2,2-бис-(*n*-аминофенил)гексафторпропана, 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана и различных ароматических кислот и аминов, а также фторсодержащие поли-1,3,4-оксадиазолы на основе дигидразида 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана. На основе 2,2-бис-(*n*-аминофенил)гексафторпропана и ангидрида пиromеллитовой кислоты синтезирован фторсодержащий полимид. Исследования строения, физических и термических свойств полученных полимеров показали, что наличие трифторметильных групп в качестве заместителей при центральном четвертичном атоме углерода в цепи

*Аналогичный пиromеллитимид был получен также в [19].

этих полимеров приводит к значительному повышению растворимости гетероцепных полимеров в органических растворителях при сохранении ими высокой тепло- и термостойкости.

Поступила в редакцию
13 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Якубович, Успехи химии, 25, 3, 1956.
2. И. Л. Кнунянц, Ли Чжи-юань, В. В. Шокина, Успехи химии, 32, 1052, 1963.
3. Б. Р. Лившиц, И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, Л. А. Симонян, Авт. свид. 179764, 1963; Бюлл. изобретений, 1966, № 6.
4. Б. Р. Лившиц, Т. Х. Дымшиц, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 469, 1966.
5. Б. Р. Лившиц, В. В. Коршак, И. Л. Кнунянц, С. В. Виноградова, Н. П. Гамбарян, В. Л. Панкратов, Авт. свид. 170662, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 9.
6. Б. Р. Лившиц, Т. Х. Дымшиц, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, Авт. свид. 226845, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 29.
7. Б. Р. Лившиц, Т. Х. Дымшиц, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, Авт. свид. 230416, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 34.
8. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
9. М. Рговер, J. Amer. Chem. Soc., 75, 968, 1953.
10. И. Л. Кнунянц, Ю. Л. Чебурков, Ю. В. Макаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1471.
11. Б. Р. Лившиц, И. А. Дьяченко, В. П. Палий, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 614.
12. А. Я. Якубович, И. Л. Кнунянц, Е. М. Гробман, Л. И. Масленникова, Г. Я. Гордон, Авт. свид. 132403, 1958.
13. М. Д. Баргамова, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Авт. свид. 138037, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 9.
14. Н. П. Гамбарян, Г. С. Несмеянова, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 231, 1962.
15. С. Я. Выгодский, Диссертация, 1967.
16. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
17. Англ. пат. 753384, 1956; Chem. Abstrs, 52, 1253, 1958.
18. У. Серенсон, Т. Кемпбелл, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
19. Бельг. пат. 649336, 1964; Chem. Abstrs, 64, 12838, 1964.

FLUORINE-CONTAINING HETEROCHAIN POLYMERS

*B. R. Livshits, S. V. Vinogradova, I. L. Knunyants,
G. L. Berestneva, T. Kh. Dymshits*

Summary

By low-temperature solution polycondensation the following high-molecular fluorine-containing polymers have been synthesized: polyamides based on *p,p'*-diamino- and *p,p'*-dichlorocarbonyl derivatives of 2,2-bis-arylhexafluoropropane; poly-1,3,4-oxadiazoles based on *p,p'*-dichlorocarbonyl and *p,p'*-dihydrazide derivatives of 2,2-bis-arylhexafluoropropane. Some nonfluorinated analogs of the above polymers have been also prepared. The presence of trifluoromethyl groups in the side substituents of polymers leads to a significant increase of their solubility combined with high thermal and heat distortion stability. The thermal degradation of fluorine-containing polyoxadiazoles is a two-step process, the break-away of trifluoromethyl groups occurring somewhat ahead of the opening of the oxadiazole rings in the main polymer chain. For fluorine-containing polyamides the packing density is less than for nonfluorinated analogs, which, however, does not affect the ordering of their supermolecular structure.