

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИАМИДОВ

О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, В. В. Коршак

Ранее было показано, что термостойкость ароматических полиамидов лимитируется прочностью связей $-\text{NHCO}-$ и что температура начала разложения этих полимеров не превышает 360° [1]. Очевидно, нельзя повысить температуру разложения полиамидов лишь введением термостойких группировок в состав элементарного звена полимера. Поэтому

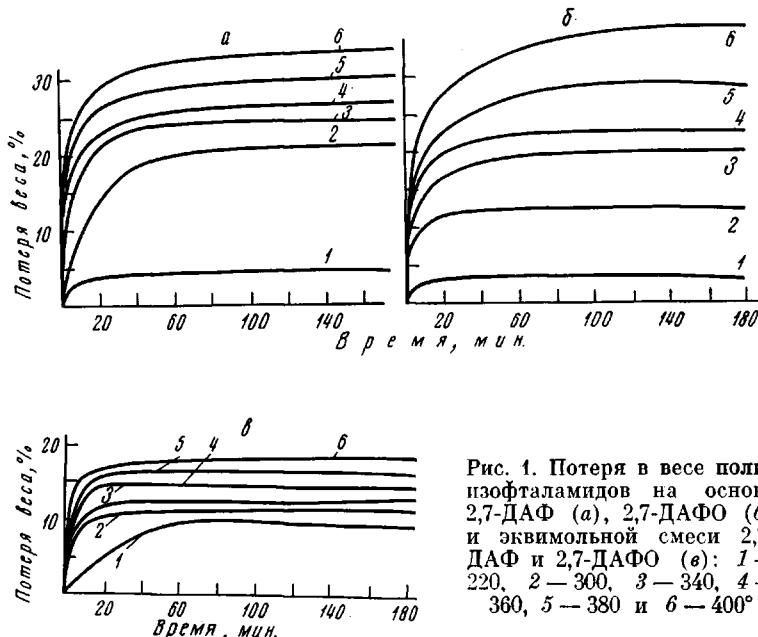


Рис. 1. Потеря в весе полизофталамидов на основе 2,7-ДАФ (a), 2,7-ДАФО (б) и эквимольной смеси 2,7-ДАФ и 2,7-ДАФО (в): 1 — 220, 2 — 300, 3 — 340, 4 — 360, 5 — 380 и 6 — 400°

нами была исследована возможность получения «сшитых» ароматических полиамидов, которые должны иметь более высокие температуры и меньшие скорости разложения, чем соответствующие линейные полимеры. С этой целью нами были синтезированы полиамиды, содержащие в элементарном звене свободные кето- и метиленовые группы, способные вступать в реакцию альдольной конденсации друг с другом с выделением воды и образованием межмолекулярных связей $\text{C}=\text{C}$.

Реакционноспособные кето- и метиленовые группы вводили в полимер с диаминным компонентом, в качестве которого использовали смесь 2,7-диаминофлуорена (2,7-ДАФ) с 2,7-диаминофлуореноном (2,7-ДАФО) поскольку известно, что метиленовая группа флуоренового цикла близка по активности к метиленовой группе циклопентадиена и так же, как она, может вступать в реакции альдольной конденсации с карбонильными соединениями [2]. В качестве кислотного компонента применяли дихлорангидрид изофталевой кислоты. Сшивание полимера производили посредством его термообработки. Для сравнения свойств сшитого полиамида с соответствующими линейными полимерами были синтезированы гомополиамиды конденсацией дихлорангидрида изофталевой кислоты с вышеуказанными диаминами; синтез проводили в среде диметилацетамида.

Обсуждение результатов

Полиизофталамиды на основе 2,7-ДАФ, 2,7-ДАФО и смеси этих диаминов подвергали воздействию высоких температур в вакууме в изотермических условиях. Исследования проводили на весах Мак-Бена. Кинетические кривые потерь в весе приведены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, полиамиды на основе 2,7-ДАФ и 2,7-ДАФО теряют при 400° соответственно 33 и 37% от первоначального веса, тогда как полимер на основе смеси этих диаминов всего лишь 18%. В то же время, потери в весе при 220° для сополиамида составляют 10%, т. е. более

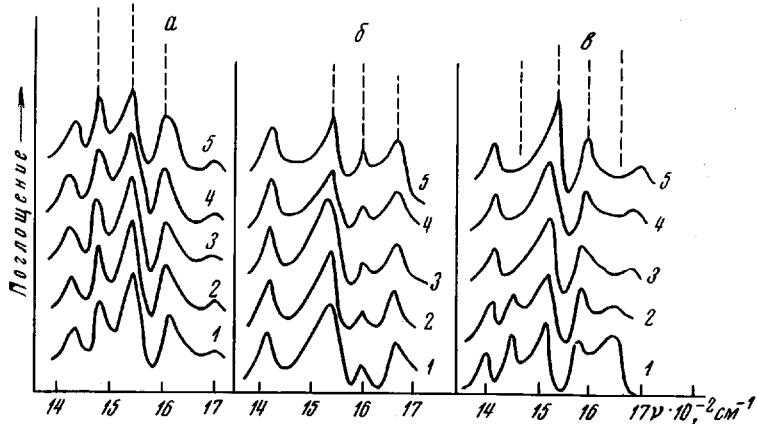


Рис. 2. ИК-спектры термообработанных полиизофталамидов на основе 2,7-ДАФ (а), 2,7-ДАФО (б) и эквимольной смеси 2,7-ДАФ и 2,7-ДАФО (в)

Температура термообработки: 1 — 0, 2 — 220, 3 — 300, 4 — 360, 5 — 400°

чем вдвое превышают соответствующие потери для гомополимеров. Анализ выделяющихся при этой температуре продуктов путем их конденсации и последующей идентификации при помощи методов тонкослойной хроматографии и рефрактометрии позволили предположить, что в случае сополиамида потери в весе обусловлены одновременным выделением

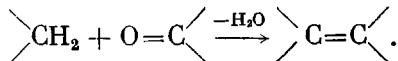
ТГ-анализ полиизофталамидов

Полиизофталамид на основе	Потери в весе (%) в атмосфере									
	азота					воздуха				
	200°	300°	350°	400°	450°	500°	300°	400°	450°	500°
2,7-ДАФ	0	5	7	8	17	30	7	13	18	3
2,7-ДАФО	0	4	7	9	15	36	9	15	23	30
2,7-ДАФ + 2,7-ДАФО (1 : 1)	6	6	7	8	9	16	1	5	9	15

растворителя и воды, а в случае гомополиамидов — выделением растворителя. Действительно, исследование всех трех полимеров на приборе для определения газовыделения нагреваемого полимера при 220 и 300° показало отсутствие летучих продуктов, выделяющихся обычно при деструкции полиамидов.

ИК-спектроскопический анализ остатков полимеров, подвергнутых вакуумной термообработке, показал, что интенсивность полосы амидной связи в области 1540 cm^{-1} остается неизменной для сополиамида при всех исследованных температурах, тогда как для гомополиамидов, начиная с 360° , интенсивность этой полосы поглощения уменьшается с ростом температуры (рис. 2). Эти результаты согласуются с литературны-

ми данными [3] и обусловлены разрушением амидных связей в случае линейных полиамидов. При сравнении полос поглощения в областях 1430 и 1695 cm^{-1} , относящихся к валентным колебаниям соответственно $>\text{CH}_2$ -группы флуоренового и $>\text{C=O}$ -группы флуоренонового циклов [4] всех трех полимеров, видно, что для гомополиамидов при всех температурах интенсивности этих полос не меняются. У сополиамида при 220° резко уменьшается интенсивность той и другой полосы поглощения, что связано с взаимодействием этих групп и образованием новой межмолекулярной связи



Возникновение связи $>\text{C=C}$ при температурах выше 180° зарегистрировали при помощи ИК-спектров по появлению полосы поглощения 990 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям этой связи. Интенсивность ее растет с ростом температуры вплоть до 300°. Выше 300° интенсивности поглощения групп $>\text{CH}_2$ и $>\text{C=O}$ сополиамида практически не меняются. Это позволяет предположить, что структурирование прошло полностью. Потеря растворимости сополиамида, обработанного при 300°, также подтверждает переход его в спицую структуру.

На дериватографе была изучена термическая и термоокислительная стойкость линейных и спицых полиамидов (скорость подъема температуры 3 град/мин) (таблица).

Из приведенных данных очевиден положительный эффект спшивания полиамида.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Дихлорангидрид изофталевой кислоты перегоняли под вакуумом и использовали продукт с т. пл. 41—42° (литературные данные т. пл. 42°). 2,7-ДАФ и 2,7-ДАФО синтезировали и очищали по методике [5]; 2,7-ДАФО имел т. пл. 285—286° (литературные данные т. пл. 286° [6]); 2,7-ДАФ имел т. пл. 165° (литературные данные т. пл. 165° [6]).

Диметилацетамид сушили P_2O_5 , затем деканттировали и перегоняли; для работы отбирали фракцию с т. кип. 167° (литературные данные т. кип. 167°).

Синтез полиамидов проводили в трехгорной колбе в атмосфере аргона. К термостабилизированному при 20° раствору диамина в диметилацетамиде при перемешивании небольшими порциями добавляли равномольное количество твердого изофталевого диангидрида. Реакцию вели 2 часа, после чего полимер высаждали водой, промывали на фильтре водой и ацетоном и сушили при 160° в вакууме до постоянного веса. Приведенная вязкость 0,5%-ных растворов полиамидов в H_2SO_4 , определенная при 25°, составляла 1,2—1,6 дL/g.

Выходы

1. Синтезированы сополиамиды, содержащие в элементарном звене функциональные $>\text{CH}_2$ и $>\text{C=O}$ -группы и показана возможность получения межмолекулярных спивок полиамида за счет взаимодействия этих групп.

2. Структурированные полизофталамиды обладают повышенной термической и термоокислительной стабильностью по сравнению с соответствующими линейными полимерами.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
28 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A11, 1930, 1969.
- Р. Фьюзи, Реакции органических соединений, изд-во «Мир», 1966, стр. 431.
- В. В. Рода, П. Н. Грибкова, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., A10, 2550, 1968.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- G. T. Morgan, R. W. Thomas, J. Chem. Soc., 1926, 2691.
- A. Barker, C. C. Barker, J. Chem. Soc., 1954, 870.