

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 8

УДК 541.64:542.954

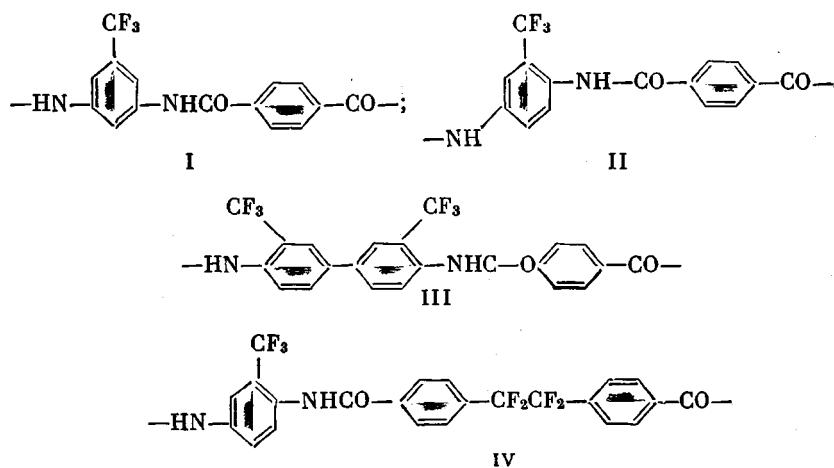
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

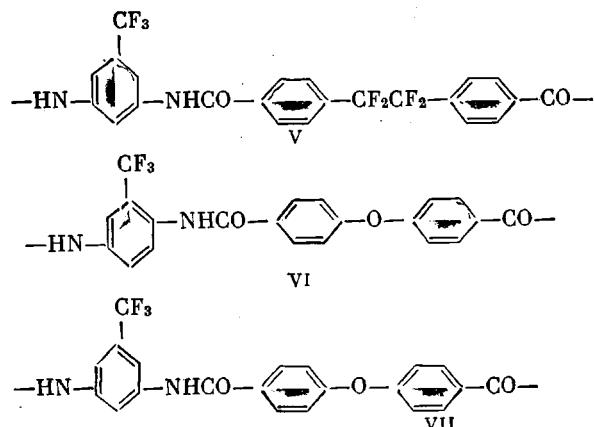
*Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, Л. Л. Червяцова,
А. А. Качан*

Синтезированы новые фторсодержащие полиамиды и исследовано влияние взаимного расположения амидных и трифторметильных групп на их свойства. Введение трифторметильной группы в мета-положение к амидной сообщает полиамидам высокую термоустойчивость, устойчивость в кислой среде, повышает растворимость и улучшает морозоустойчивость пленок из этих полимеров, но понижает их устойчивость в щелочной среде.

Ранее [1–3] было установлено, что использование дикарбоновых кислот и диаминов — производных 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтана улучшает растворимость полиамидов и повышает устойчивость этих полимеров в условиях термоокислительной деструкции [2, 4] по сравнению с нефторированными ароматическими полиамидами. Следует отметить, что для синтеза фторсодержащих полиамидов использовано ограниченное количество фторсодержащих мономеров, что не позволяет в настоящее время сделать окончательные выводы о возможности получения фторсодержащих полиамидов со свойствами (например, термоустойчивость), близкими к таковым для полиамидов из терефталевой кислоты и *n*-фенилендиамина или бензидина.

В настоящей работе описаны новые фторсодержащие полиамиды, полученные на основе фенилендиаминов, содержащих трифторметильные группы в различных положениях по отношению к аминогруппам, и исследовано влияние этих групп на некоторые физико-химические свойства полиамидов. Ниже приведено строение элементарных звеньев синтезированных полиамидов.





Экспериментальная часть

Исходные продукты. Фторсодержащие диамины получали известными методами, очищали перегонкой в вакууме; применяли продукты со следующими т. пл.: 1-трифторметил-2,5-фенилендиамин — 56—57°; 1-трифторметил-3,5-фенилендиамин — 88—89° [5]; 3,3'-бис-(трифторметил)бензидин — 115—116° [6]. Дихлорангидриды дикарбоновых кислот получали известными способами, перегоняли в вакууме или кристаллизовали из бензола; дихлорангидрид терефталевой кислоты — т. пл. 80° [7]; дихлорангидрид 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой кислоты — т. пл. 150—151° [8]; дихлорангидрид дифенилоксид-*n,n'*-дикарбоновой кислоты — т. пл. 89° [9]. Хлороформ, триэтиламин, N-метилпирролидон и хлористый литий очищали и обезвоживали по известным методикам.

Синтез полiamидов. Метод 1. К раствору 0,009 моля диамина в 30 мл хлороформа прибавляли 0,018 моля триэтиламина и охлаждали до 0°. При энергичном перемешивании прибавляли раствор 0,009 моля дихлорангидрида соответствующей кислоты в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали при комнатной температуре 2 часа. Полиамид отфильтровывали, промывали водой до отсутствия ионов хлора в фильтрате и сушили в вакууме до постоянного веса.

Метод 2. К раствору 0,007 моля диамина в 30 мл N-метилпирролидона прибавляли 0,007 моля хлористого лития [10] и перемешивали до растворения. Раствор охлаждали до 0°, и в один прием прибавляли 0,007 моля дихлорангидрида дикарбоновой кислоты. Смесь перемешивали 10 мин. при 0°, затем 1 час при 20° и выливали в воду. Полиамид отфильтровывали и обрабатывали, как описано в методе 1.

Характеристическая вязкость полiamидов определяли при 20° в ДМФА. Устойчивость к гидролизу определяли по потере веса образцами полiamидов после 6 час. кипячения с 10-кратным избытком 10%-ного водного NaOH или 10%-ной водной H₂SO₄. Термоустойчивость (газовыделение и потерю веса в вакууме и в присутствии воздуха) определяли для навесок полiamидов 30 мг при скорости подъема температуры 3 град/мин. Кривые ДТА и ТГА снимали на дериватографе на воздухе или в атмосфере азота при скорости подъема температуры 6 град/мин. Изотермическую деструкцию исследовали на воздухе с применением весов Мак-Бена.

Результаты и их обсуждение

Из сопоставления величин характеристической вязкости полiamидов, синтезированных в одинаковых условиях по методу 1 в хлороформе (табл. 1), обращает на себя внимание тот факт, что [η] полiamидов, полученных из одних и тех же дихлорангидридов дикарбоновых кислот, зависит от строения фторсодержащих диаминов. Диамины, у которых трифторметильная группа находится в орто-положении к аминогруппе, образуют полiamиды с меньшей вязкостью, чем диамины, содержащие трифторметильную группу в мета-положении к аминогруппе. По-видимому, указанные диамины образуют полiamиды с различной жесткостью макроцепей. На примерах полиуретанов из трифторметилфенилендиизоцианатов [11] было показано, что полимеры, у которых трифторметильная группа находится в орто-положении к уретановой, обладают большей жесткостью макроцепей по сравнению с полимерами, содержащими эти группы в мета-положениях. Меньшая растворимость полiamидов с трифторметиль-

ной группой в *ортого*-положении к амидной связи и обуславливает меньшую вязкость полимеров. Молекулярные веса полиамидов удалось увеличить путем проведения реакции поликонденсации между диаминами и дихлорангидридами дикарбоновых кислот в среде амидных растворителей в присутствии LiCl [10]. $[\eta]$ полиамидов при этом увеличивалась в три – девять раз (табл. 1), что позволило превратить их в пленки из растворов в N-метилпирролидоне. Пленки имеют удовлетворительные прочностные характеристики ($\sigma \sim 600-800 \text{ кГ/см}^2$, $\varepsilon \sim 4-5\%$).

Таблица 1
Свойства фторсодержащих полиамидов

Полиамид	Метод синтеза	Выход, %	$[\eta]$, д.н./г	Потеря веса (%) после нагревания	
				с 10%-ной H_2SO_4	с 10%-ным NaOH
I	1	96	0,27	0,4	40
	2	98	1,22		
II	1	98	0,10	0,5	29,8
	2	95	0,90		
III	1	98	0,08	1,4	38,7
	2	92	0,22		
IV	1	90	0,13	1,0	25,1
V	1	94	0,20	1,2	3,5
	2	92	0,65		
VI	1	80	0,47	1,7	10,0
VII	1	98	0,25	0,4	10,0

Присутствие в молекуле диамина электроноакцепторной трифторметильной группы понижает электронную плотность на атоме азота амидной группы и препятствует течению гидролиза в кислой среде (атака ионом гидроксонаия) [12]. Для всех полиамидов потеря веса после 6 час. кипячения с 10%-ной H_2SO_4 мала и составляет 0,4–1,7 %. Понижение электронной плотности на атоме азота амидной группы приводит в свою очередь к увеличению положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы, что облегчает его атаку ионом гидроксила (гидролиз в щелочной среде). Полиамиды в условиях щелочного гидролиза теряют от 3,5 до 40 вес. %. Любопытно отметить, что гидролиз всех приведенных в табл. 1 полиамидов в щелочной среде сопровождается не только разрывом амидных связей, но и гидролизом трифторметильных групп (после гидролиза в растворе обнаружены ионы фтора вне зависимости от того, в *ортого*- или *мета*-положении к амидным группам находились трифторметильные группы).

Исследование дифрактограмм пленок полученных полиамидов показало, что эти полимеры обладают малой способностью к кристаллизации. По-видимому, это является одной из причин высокой морозостойкости фторсодержащих полиамидов. Например, пленки, полученные из полиамидов I и V, не становятся хрупкими даже при температуре жидкого азота. Положение трифторметильной группы оказывает существенное влияние на способность полиамидов образовывать пленки. Например, полиамид I, у которого трифторметильная группа находится в *мета*-положении к амидной группе, легко образует пленки из раствора полимера в N-метилпирролидоне, тогда как полиамид II (трифторметильная группа находится в *ортого*-положении к амидной связи) пленок не образует. По мере испарения растворителя некоторые полимеры выпадают в осадок в порошкообразном

состоянии. Это не может быть связано с различием в молекулярных весах полиамидов; так, полимер V с $[\eta]=0,65$ пленки образует, а полимер II, обладая большей вязкостью ($[\eta]=0,90$), пленок не образует. Возможно, способность к пленкообразованию связана с различной гибкостью макроцепей полиамидов.

Термоустойчивость полиамидов исследована при нагревании в вакууме и на воздухе. Разрушению подвергаются не только основные макроцепи полимеров, но и трифторметильные группы. Если амидные и трифторме-

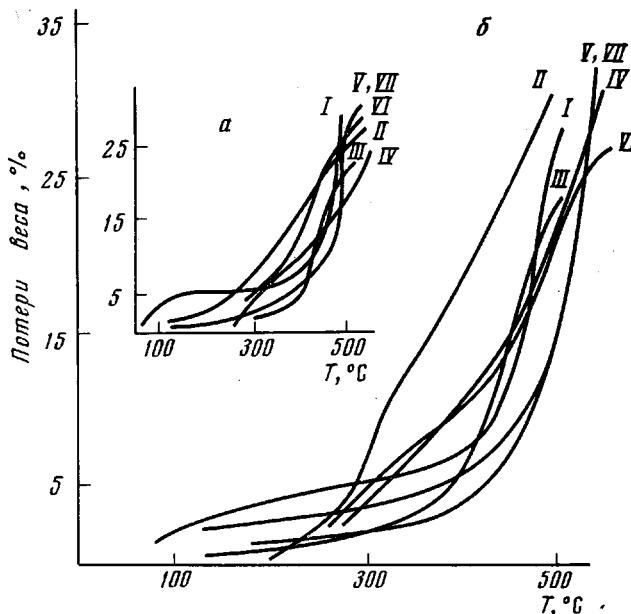


Рис. 1. Зависимость потери веса полиамидами от температуры в атмосфере азота (а) и на воздухе (б). Здесь и на рис. 2 цифры у кривых — номера полиамидов

тильные группы находятся в *ортого*-положении, HF выделяется уже при 180° , но когда они находятся в *мета*-положении, фтористый водород не выделяется даже при 400° .

При нагревании из полимеров вначале удаляются, вероятно, низкомолекулярные соединения (рис. 1). Это доказывается тем, что после нагрева-

Таблица 2

Суммарные энергии активации процесса деструкции полиамидов

Полиамид	T, °C	E, ккал/моль	Полиамид	T, °C	E, ккал/моль
I	410—500	9,6	V	420—450	8,1
II	340—500	3,0	VI	340—490	3,5
III	400—500	3,0	VII	430—490	9,6
IV	380—500	4,8			

ния полимера I в течение 1 часа при $100—260^\circ$ в азоте или на воздухе его вязкость не изменяется. Взаимное расположение амидных и трифторметильных групп сдвигает области интенсивного разрушения полимера. Для полимеров с *мета*-расположением амидных и трифторметильных групп резкое увеличение скорости термодеструкции наблюдается при $\sim 420^\circ$, когда наблюдается выделение HF.

При нагревании полимера I при 460° в течение 1 часа содержание азота и фтора уменьшается с 9,15 и 18,62% (для исходного образца) до 6,4 и 11,7% соответственно. При 420° полиамиды по уменьшению термоустойчивости располагаются в ряд: V≈VII>I>IV>III>VI>II. Первые два полимера при 400° теряют 3–4% веса.

Судя по данным ДТГ, полиамиды I, V и VII разрушаются по одноступенчатому механизму с максимальными скоростями при 460, 475 и 485° соответственно.

Для полимеров II, IV и VI в области деструкции преобладают экзотермические эффекты, появление которых связано с образованием новых связей. По методике [13] вычислены суммарные энергии активации процесса термодеструкции фторсодержащих полиамидов I–VII в азоте (табл. 2).

Низкие значения энергии активации могут быть обусловлены накоплением участков сопряжения в цепях макромолекул полиамидов. Подобное явление было обнаружено при исследовании термодеструкции полиакрилонитрила [14]. В указанном в табл. 2 интервале температур полиамиды дают характерный сигнал в спектрах ЭПР.

Устойчивость полиамидов в условиях термоокислительной деструкции близка к устойчивости последних в азоте (рис. 1, б). При 500° потеря веса полиамидов на воздухе примерно на 5% превышает потерю веса в атмосфере азота.

При нагревании в изотермических условиях на воздухе (рис. 2) потеря веса полиамидами практически прекращалась через 30 мин. после достижения соответствующей температуры. Поэтому кривые на рис. 2 строили по величинам потери веса, полученным после 30 мин. нагревания при каждой температуре. Наибольшей устойчивостью обладают полиамиды V и VII, у которых трифторметильная и амидная группы находятся в метаположениях.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

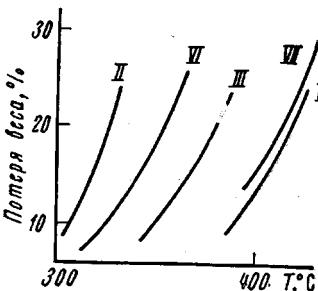


Рис. 2. Относительная термоустойчивость полиамидов при нагревании на воздухе

Поступила в редакцию
19 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Ф. Маличенко, З. С. Приходько, Н. Н. Семенихина, Высокомолек. соед., A13, 966, 1971.
- Б. Ф. Маличенко, В. В. Серикова, Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Г. И. Мотрюк, Высокомолек. соед., B14, 423, 1972.
- Б. Ф. Маличенко, Л. Ш. Чагелишвили, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Г. И. Белоконева, Г. П. Татауров, Высокомолек. соед., A13, 809, 1971.
- Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвеашвили, Е. В. Гуцалюк, Высокомолек. соед., A12, 528, 1970.
- Инукай Кан, Маки Ясуо, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 2229, 1966; РЖХим, 1967, 20Ж423.
- Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, Ж. органич. химии, 6, 2293, 1970.
- Б. Ф. Маличенко, Ж. прикл. химии, 40, 1385, 1967.
- Л. М. Якупольский, Б. Ф. Маличенко, Ж. общ. химии, 32, 3035, 1962.
- В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 166, 356, 1966.
- А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
- Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., B11, 67, 1969.
- В. А. Мягков, А. Е. Пакшвер, Коллоидн. ж., 14, 172, 1952.
- A. Broido, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1761, 1965.
- М. А. Гейдрих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 636.