

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ

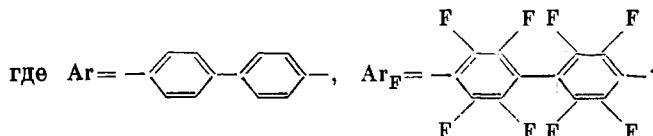
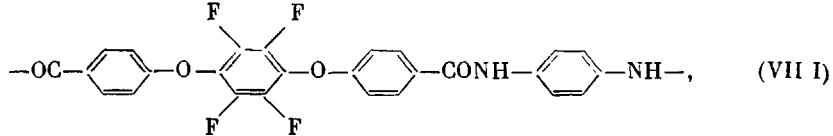
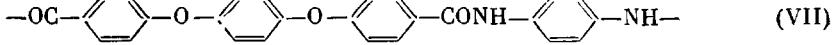
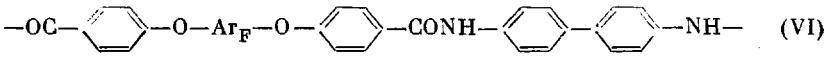
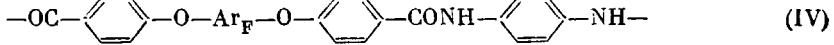
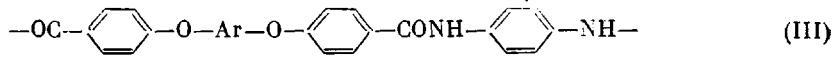
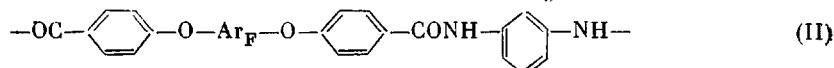
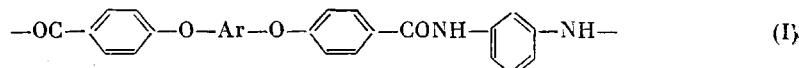
Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Л. А. Редько

Синтезированы полиамиды на основе 4,4'-ди-(*n*-карбооксифенилового) эфира октафтордифенила и изучены их некоторые свойства. Показано, что присутствие в макроцепях полиамидов двух последовательно связанных тетрафторфениленовых группировок повышает растворимость полимеров, их устойчивость к термоокислительной деструкции и сообщает пленкам на их основе высокую морозоустойчивость.

Ранее [1] была показана принципиальная возможность получения ароматических фторсодержащих полиамидов с термической устойчивостью, превышающей термоустойчивость нефторированных ароматических полиамидов. Для этой цели была использована фторсодержащая дикарбоновая кислота, у которой карбоксильные группы и фторированное фенильное ядро разделены нефторированной феноксигруппой. Такие фторсодержащие полиамиды обладали высокой термоустойчивостью в атмосфере азота и на воздухе, но растворялись только в концентрированной серной кислоте.

Известно [2], что термоустойчивость тексафторбензола и декафтордифенила (650°) превышает термоустойчивость бензола (600°). Можно было ожидать, что введение в макроцепи ароматических полиамидов двух последовательно связанных тетрафторфениленовых группировок не снизит их термоустойчивость, но сообщит им повышенную растворимость. Известно, что плоскости фенильных ядер в декафтордифениле из-за сильных электростатических взаимодействий между атомами фтора в *ортого*-положениях располагаются под углом, близким к 90° . Это должно нарушить упаковку макроцепей полиамидов и повысить их растворимость.

Ниже приведены формулы элементарных звеньев синтезированных поламидов



Для сравнения свойств синтезированы нефторированные аналоги этих полиамидов, а также полиамид VII, содержащий одну тетрафторфениленовую группировку.

Исходные мономеры. Дихлорангидрид ди-(*n*-карбоксифенилового) эфира тетрафторгидрохинона очищали перегонкой в вакууме; т. пл. 157–158°, что соответствует данным [1]. Дихлорангидрид ди-(*n*-карбоксифенилового) эфира гидрохинона перегоняли в вакууме, т. пл. 207–209° [1]. Дихлорангидриды дикарбоновых кислот, содержащие остатки дифенила, кристаллизовали из бензола: дихлорангидрид 4,4'-ди(*n*-карбоксифенилового) эфира октафтордифенила – т. пл. 168–170°; дихлорангидрид 4,4'-ди(*n*-карбоксифенилового) эфира дифенила – т. пл. 150–152°; их константы соответствовали литературным данным [3]. Ароматические диамины очищали известными способами.

Синтез полиамидов. К раствору 0,005 моля ароматического диамина и 0,005 моля LiCl в 8 мл N-метилпирролидона при перемешивании и –10° прибавляли 0,005 моля дихлорангидрида соответствующей дикарбоновой кислоты и еще 5 мл растворителя, перемешивали при –10° 15 мин., затем при 20° 3 часа и выливали в воду. Выделившийся полиамид отфильтровывали, промывали водой до отсутствия ионов хлора в фильтрате и сушили в вакууме при 100° до постоянного веса.

Строение полученных полиамидов подтверждено данными элементного анализа на азот (I–VIII) и фтор (II, IV, VI и VIII). Приведенную вязкость для всех полиамидов измеряли в серной кислоте при 20° (0,5 г/дл). Температуру плавления полиамидов определяли методом ДТА. Гидролитическую устойчивость всех полиамидов (потеря веса после нагревания навески полимера в 20-кратном избытке 10%-ного NaOH или 10%-ной H₂SO₄) определяли весовым методом. Потерю веса полиамидами в атмосфере азота или на воздухе определяли методом ТГА при скорости нагревания 6 град/мин. Кривые на рисунках строили по усредненным данным трех параллельных опытов.

Рентгенографический анализ полиамидов проводили на дифрактометре УРС-50ИМ в излучении Cu_α при λ=1,54 Å. Полимеры использовали в виде прессованных таблеток. Отжиг таблеток проводили в вакууме в течение 6 час., после чего их охлаждали со скоростью 3 град/мин.

Пленки полиамидов готовили испарением растворов полимеров в гексаметилтриамидофосфате с последующей сушкой пленок в вакууме при 100° до постоянного веса. Полноту удаления растворителя контролировали на спектрофотометре UR-20.

Таблица 1

Свойства полиамидов

Полиамид	Выход, %	$\eta_{\text{пп}}, \text{dl/g}$	Потеря веса (%) при воздействии		
			нагревания (500°) *	10%-ного NaOH	10%-ной H ₂ SO ₄
I	94	0,79	18/17	0,8	0,9
II	96	0,56	16/20	0,7	0,5
III	97	0,52	8/10	0,5	0,4
IV	95	0,66	15/20	0,7	0,5
V	97	Не определяли	6/10	3,3	2,0
VI	95	2,08	12/12	2,7	0,5
VII	94	0,56	13/14	2,5	1,0
VIII	96	0,62	10/14	1,2	1,4

* Числитель — потеря веса в азоте; знаменатель — на воздухе.

В табл. 1 приведены некоторые свойства полиамидов, синтезированных в одинаковых условиях. Для сравнения приведены свойства полиамидов, макроцепи которых содержат одно тетрафторфениловое звено.

Для полимера V вязкость определить не удалось, так как последний нерастворим ни в органических растворителях, ни в серной кислоте. Близкие величины приведенной вязкости связаны, вероятно, с тем, что фторированные и нефторированные фенильные ядра разделены атомом кислорода, который, например, в случае дифенилового эфира, плохо передает взаимное влияние заместителей [4]. Поэтому влияние фторированных и нефторированных фенильных ядер не должно существенно различаться.

При нагревании полиамидов I–VIII в изотермических условиях (380°/

(1 tor, 3,5 часа) все полиамиды теряют всего 2–5% веса. На рис. 1 представлены кривые ТГА полиамидов I–VIII при нагревании в атмосфере азота и на воздухе. При 500° термоустойчивость полиамидов в атмосфере азота уменьшается в ряду V>III>VIII>VI>VII>IV>II>I; на воздухе — в ряду III≈V>VI>VII≈VIII>I>II≈IV. Для фторированных и нефторированных полиамидов сохраняются известные закономерности: более устойчивы к действию температуры полиамиды на основе бензидина и менее устойчивы — на основе *m*-фенилендиамина.

На рис. 2 приведены кривые ДТА для полиамидов, снятые на воздухе и в атмосфере азота, характер которых существенно зависит от среды,

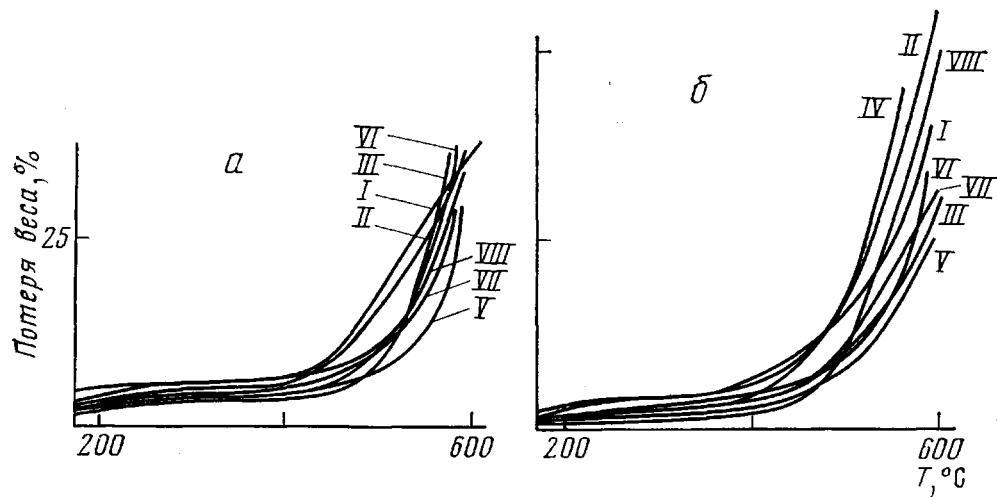


Рис. 1. Кривые ТГА полиамидов при нагревании в атмосфере азота (а) и на воздухе (б)

в которой проводили нагревание. Интенсивные экзотермические процессы наблюдаются при нагревании полиамидов на воздухе; в атмосфере азота они не проявляются. Естественно связать это явление с окислением полимеров. В табл. 2 приведены температуры начала окисления полимеров I–VIII.

Таблица 2
Температуры начала окисления полиамидов
по данным ДТА и ДТГ

Полиамид	Температура начала окисления, °С		Положение максимума на кривых ДТГ, °С
	по ДТА	по ДТГ	
I	380	382	440
II	415	415	440
III	450	450	535
IV	455	455	540
V	410	410	450
VI	445	445	536
VII	452	452	480
VIII	430	430	520

Совпадение температуры начала окисления по ДТА и ДТГ может служить подтверждением, что в этой области процесс окисления полимеров не осложняется в заметной степени другими процессами. По устойчивости к окислению полиамиды располагаются в ряд: IV>VII>III>VI>VIII>>II>V>I. Введение в макроцепи полиамидов фрагментов из двух послед-

довательно связанных фторированных фениленовых группировок несколько повышает устойчивость полимеров к окислению.

На кривых ДТА (рис. 2) для некоторых полиамидов наблюдаются экзотермические максимумы в области температур, при которых еще не происходит термодеструкция полимеров. Появление максимумов могло быть связано с процессами кристаллизации полимеров при нагревании. Для подтверждения этого предположения были проведены рентгенографические исследования полиамидов I—IV. Степень кристалличности полиамидов определяли по методике [5] по площадям соответствующих дифрактограмм. Полиамид I, полученный из нефторированной кислоты и *m*-фени-

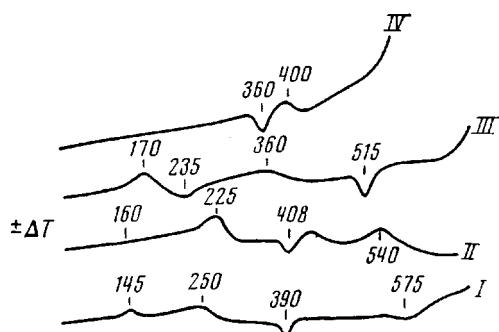


Рис. 2. Кривые ДТА полиамидов I—IV

лендиамина, аморфен. Его отжиг при 240° не приводит к заметным структурным изменениям. Фторированный аналог этого полиамида — полимер II — имеет псевдокристаллическую структуру, отжиг которого в течение 6 час. при 290° приводит к переходу псевдокристалл — кристалл, и степень кристалличности составляет 15%. Полиамид III — кристаллизующийся полимер со степенью кристалличности 40%, отжиг которого в течение 6 час. при 170° приводит к дополнительной кристаллизации части аморфной фазы, после чего степень кристалличности возрастает до 50%. Полиамид IV до отжига имеет степень кристалличности 22%, а после отжига при 220° она повышается до 30%. Таким образом, введение в макроцепи полиамидов двух последовательно связанных фторированных фениленовых ядер не препятствует кристаллизации полимеров.

Фторсодержащие полиамиды обладают большей растворимостью, чем их нефторированные аналоги. Например, полиамид V нерастворим ни в органических растворителях, ни в серной кислоте, тогда как его фторированный аналог VI растворяется не только в концентрированной серной кислоте, но и в некоторых органических растворителях, что позволяет перерабатывать его в изделия методом формования из раствора. Неориентированные пленки из полиамида VI, полученные испарением раствора 0,22 г полимера в 6 мл гексаметилтриамидофосфата в вакууме при 60° с последующей сушкой при 100°/10⁻⁴ тор, имеют предел прочности при разрыве 400—460 кГ/см² и относительное удлинение 10—20%.

Неожиданно высокой оказалась морозоустойчивость этих ароматических полиамидов. Например, пленка из полиамида VI не становится хрупкой даже при —195°.

Гидролитическая устойчивость всех синтезированных полиамидов достаточно высока. После 6 час. кипячения с водными растворами минеральных кислот и оснований потеря веса полиамидами изменяется в пределах 0,4—3,3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., A14, 2079, 1972.
 2. J. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith, J. Chem. Engng. 7, 277, 1962.
 3. Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Г. П. Татауров, Ж. органич. химии, 9, 338, 1973.
 4. П. П. Шорыгин, Б. В. Лопатин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1371.
 5. Е. Калиновский, Г. В. Урбанчик, Химические волокна, «Легкая индустрия», 1966, стр. 66.
-

УДК 541.64:547.558.1

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ФОСФИТОВ С ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л. А. Татаренко, Н. Г. Скрипиницьина, В. С. Пудов

Эфиры пирокатехинфосфористой кислоты являются важными компонентами высокоэффективных стабилизирующих композиций, используемых для предотвращения термоокислительной деструкции полимеров. Однако механизм их действия до сих пор неясен. В настоящей работе предпринята попытка получить дополнительные сведения о механизме реакции ароматических фосфитов с гидроперекисями анализом продуктов реакции. В работе изучали взаимодействие 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенилпирокатехинфосфита (I) с гидроперекисями полипропилена (ГП).

ГП получали окислением изотактического полипропилена при 130° и давлении кислорода 400 тор. Концентрация ГП определялась временем окисления полимера. Температура плавления соединения I – 86–87°, содержание фосфора – 8,94%.

Смесь окисленного полипропилена, содержащего гидроперекисные группы, и фосфита готовили механическим перемешиванием, время от времени смачивая небольшим количеством бензола. Реакцию проводили в эвакуированных термостатированных ампулах.

Летучие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Цвет-2 с ионизационно-пламенным детектором (колонки длиной 1 м; сорбент – порапак-Q; температура колонки 50–200°).

Реакция между ГП и фосфитом протекает весьма быстро. Из рис. 1 видно, что при 100° ГП в отсутствие фосфита довольно устойчива (за 60 мин. ее концентрация уменьшается всего лишь на 10%), в присутствии же $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г I за это же время ГП практически полностью разлагается. Скорость разложения ГП возрастает пропорционально увеличению концентрации I.

Качественный состав продуктов реакции идентичен с составом летучих продуктов распада ГП в отсутствие фосфита. На рис. 2 представлена кинетика накопления летучих продуктов взаимодействия ГП и I. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что образование продуктов прекращается одновременно с разложением ГП. Исключение составляет изобутилен, основное количество которого образуется уже после распада ГП. В таблице приведен состав продуктов реакции в зависимости от концентрации фосфита.

Состав летучих продуктов реакции фосфита с ГП

Концентрация I · 10 ⁴ , моль/моль ГП	Количество летучих $A \cdot 10^3$, моль/осново-моль						
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂ O	C ₃ H ₆ ⁺ + C ₃ H ₈	изо-C ₄ H ₈	(CH ₃) ₂ CO
0	10,0	0,12	0,3	850	3,0	1	20
2,0	1,7	1,10	0,9	900	2,3	20	56
4,0	1,6	0,60	0,3	1000	2,0	60	65
8,0	1,25	0,55	0,2	500	1,4	110	200