

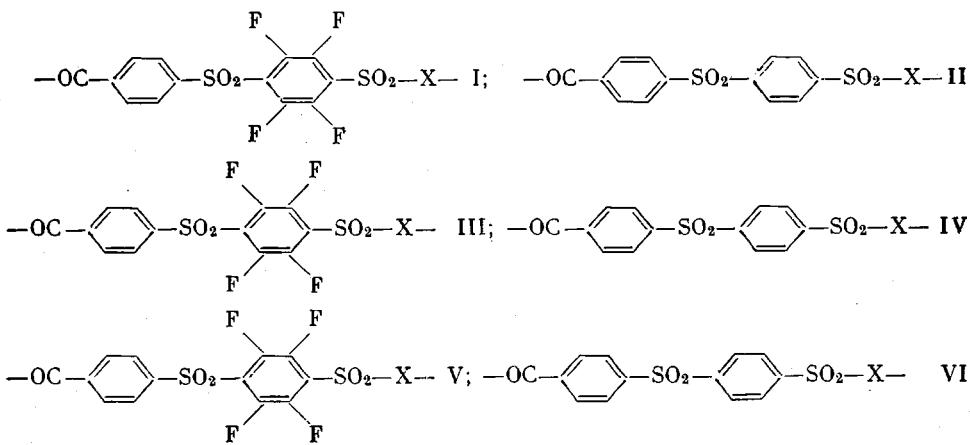
УДК 541.64:542.954

ФТОР- И СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДЫ

Б. Ф. Маличенко, Л. П. Робота

Синтезированы фторированные и нефторированные дикарбоновые кислоты, содержащие сульфонильные группы, и ароматические полiamиды на их основе. Показано, что сульфонильные и тетрафторфениленовые группировки не предотвращают кристаллизацию полiamидов. Тетрафторфениленовый заместитель уменьшает термостойкость полiamидов на воздухе и в среде азота, повышает устойчивость полимеров к щелочным средам и уменьшает к кислым средам по сравнению с аналогичными нефторированными полiamидами.

Ранее было показано [1], что полiamиды из фторсодержащих дикарбоновых кислот, у которых карбоксильная группа и тетрафторфениленовый заместитель разделены нефторированной феноксигруппой, по термической устойчивости приближаются к поли-*n*-фенилентерефталамиду, одному из наиболее термически устойчивых полiamидов. Представляло интерес синтезировать и изучить свойства полiamидов, у которых упомянутые группировки были бы разделены сильным электроноакцепторным фрагментом — фенилсульфонильной группой. Ниже приведены структурные звенья синтезированных полiamидов



где X: $-\text{CONH}-\text{Ar}-\text{NH}-$; Ar =  (I, II);  (III, IV) или $-\text{CONH}-\text{Ar}-\text{Ar}-\text{NH}-$. (V, VI)

1,4-Ди-(*n*-хлорформилфенилсульфонил)тетрафторбензол получали следующим образом. К суспензии 1,65 г 1,4-ди-(*n*-карбоксифенилсульфонил)тетрафторбензола в 120 мл хлорокси фосфора при кипении порциями прибавляли 1,69 г PCl₅ и кипятили до прекращения выделения HCl. Охлаждали, осадок отфильтровывали. Выход 1,34 г (76,5%), т. пл. 416–418° (из хлорокси фосфора). Найдено, %: Cl 12,80, 13,40, S 11,50, 11,51. C₂₀H₈Cl₂F₄O₆S₂. Вычислено, %: Cl 12,79, S 11,53. 1,4-Ди-(*n*-хлорформилфенилсульфонил)бензол получали по аналогичной методике из 1,4-ди-(*n*-карбоксифенилсульфонил)бензола. Выход 57,8%, т. пл. 396–398° (из хлорокси фосфора).

Найдено, %: С 49,45, 49,79, Н 2,71, 2,80, Cl 14,47, 14,55, S 13,37, 13,51. $C_{20}H_{12}Cl_2O_6S_2$
Вычислено, %: С 49,69, Н 2,48, Cl 14,70, S 13,25.

n- и *m*-Фенилендиамины и бензидин очищали сублимацией, использовали продукты с т. пл. 140, 64 и 128° соответственно. Хлористый литий и гексаметилтриаминофосфат очищали и обезвоживали обычными методами.

Синтез полиамидов. К раствору 0,0025 моля диамина в 15 мл гексаметилтриаминофосфата при перемешивании прибавляли 0,0025 моля хлористого лития. После растворения последнего при 7–8° в один прием прибавляли 0,0025 моля дихлорангидрида соответствующей кислоты и 10 мл того же растворителя. Перемешивали при 7–8° 10 мин, затем при 20° – 3 часа, реакционную массу выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали до отсутствия ионов хлора в фильтрате и сушили в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость измеряли в серной кислоте при 20°. О гидролитической устойчивости судили по потере в массе полиамидами после 6 час. кипячения с избытком 10%-ного NaOH или 10%-ной H_2SO_4 . Термический анализ полимеров проводили на дериватографе при скорости нагревания 6 град/мин. Кривые ТГА строили по усредненным результатам трех испытаний.

Щелочной гидролиз исходных дикарбоновых кислот. Навеску кислоты кипятили 6 час. с 10%-ным NaOH с насадкой Дина-Старка. Бензол или тетрафторбензол собирали в насадке и идентифицировали для бензола по т. кип. 80,1° d_4^{20} 0,8790, n_D^{20} 1,5011; для 1,2,4,5-тетрафторбензола по т. кип. 88°, d_4^{20} 1,4256; n_D^{20} 1,4074, что соответствует литературным данным. Щелочной раствор подкисляли соляной кислотой, фильтровали от исходной дикарбоновой кислоты, экстрагировали эфиром, эфир отгоняли (раствор осветляли активированным углем). Выделяли *n*-сульфобензойную кислоту с т. пл. 258–260°, что соответствует литературным данным. Продукт не дает депрессии температуры плавления в пробе смешения с контрольным образцом *n*-сульфобензойной кислоты. Результаты приведены ниже.

Щелочной гидролиз полиамидов. Смесь 2 г полиамида I или 3 г полиамида IV и 20 мл 10%-ного NaOH кипятили 6 час. с насадкой Дина-Старка, собирая фракции тетрафторбензола или бензола. Непрореагировавший полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме до постоянного веса. Вязкость после гидролиза определяли в серной кислоте при 20°. Щелочной фильтрат экстрагировали эфиром. Эфир отгоняли и выделяли *n*- или *m*-фенилендиамины (из полимеров I и IV соответственно). Диамины идентифицировали в виде диацетильных производных. *n*-Бис-(диацетиламино)бензол имеет т. пл. 298–300°; *m*-Бис-(диацетиламино)бензол имеет т. пл. 187–189°, что соответствует литературным данным; продукты не дают депрессии температуры плавления в пробе смешения.

После экстракции эфиром, щелочной фильтрат подкисляли HCl, выпавшие в осадок исходные дикарбоновые кислоты отфильтровывали, фильтрат экстрагировали эфиром. После отгонки эфира выделяли *n*-сульфобензойную кислоту (т. пл. 258–260°, что соответствует литературным данным). Продукт не дает депрессии температуры плавления в пробе смешения. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Свойства синтезированных полиамидов

Полиамид	Выход, %	$[\eta]$, $\delta\text{d}/\text{g}$	Обработка $NaOH$		Обработка H_2SO_4	
			потеря в массе, %	$[\eta]$, $\delta\text{d}/\text{g}$	потеря в массе, %	$[\eta]$, $\delta\text{d}/\text{g}$
I	98,5	0,52	12,5	0,31	2,2	0,40
II	99,2	0,49	16,2	0,26	1,0	0,33
III	92,4	1,10	13,4	0,43	2,9	0,49
IV	96,3	0,54	17,0	0,29	2,1	0,37
V	97,0	0,90	13,0	0,38	3,2	0,48
VI	98,4	1,40	15,3	0,51	1,2	0,57

Все полиамиды плохо растворимы в амидных растворителях, поэтому $[\eta]$ определяли в конц. H_2SO_4 , за исключением полимеров III и VI, для которых $[\eta]$ измерена в гексаметилтриаминофосфате. Вязкость полимеров достаточно высока, что позволяет сравнивать их свойства.

Термический анализ синтезированных полиамидов выполнен на воздухе. На термограммах нагревания до температур интенсивного разрушения полимеров не наблюдается экзо- или эндотермических экстремумов, которые свидетельствовали бы о фазовых изменениях, связанных с кристаллизацией или плавлением полимеров. Только на термограмме полимера IV имеется размытый эндотермический максимум в области 330–370°, сразу же переходящий в эндотермический минимум при 390°. Можно было пред-

положить, что первый из них характеризует процесс кристаллизации аморфной фазы полимера при высоких температурах, а второй относится к плавлению кристаллической фазы. Кривая ДТГ в области температур до 390° свидетельствует об отсутствии химических превращений в полимере и только при 390 и 465° начинают протекать два процесса, связанные с химическими изменениями в полимере. На кривой ТГА (рисунок) температура 390° соответствует началу интенсивной деструкции полимера IV. Исследование полимеров I — VI под поляризационным микроскопом показали, что даже одновременное введение в их макроцепи атомов фтора и *m*-фениленовых группировок не препятствует течению процессов кристаллизации. При нагревании на воздухе при 400° полиамиды по термостойкости располагаются в ряд: VI>II>V>IV>III и I.

Деструкция полиамидов носит сложный характер. На кривых ДТГ в ряде случаев наблюдается по два экстремума, характеризующих два раз-

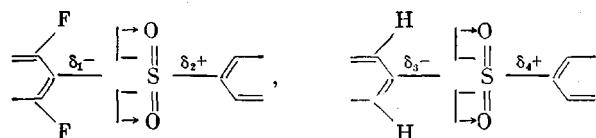
Таблица 2
Термическая и гидролитическая устойчивость исходных карбоновых кислот

Кислота	Потеря в массе, %			
	после кипячения с			после нагревания в течение 3 час. при 300°/тор
	H ₂ SO ₄	HCl	NaOH	
Фторсодержащая кислота	19,6	2,5	25,7	0
Нефторированная кислота	0,3	—	30,9	1,9

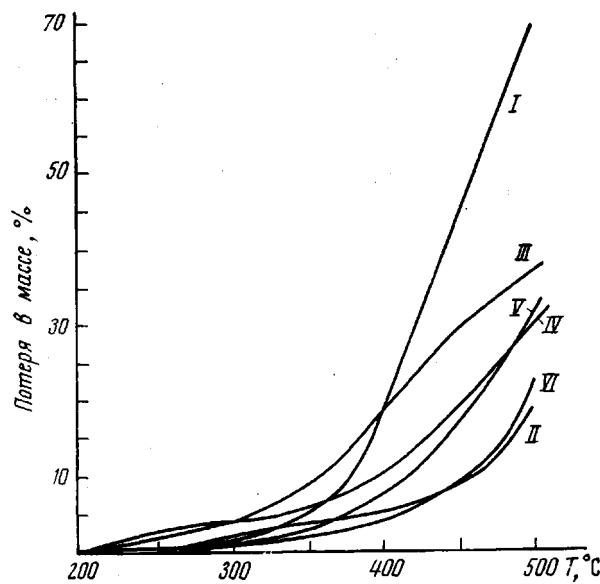
личных химических процесса. При нагревании всех синтезированных полиамидов выделяются летучие продукты кислого характера. Для фторсодержащих полимеров их выделение наблюдается при 290—340°, тогда как для нефторированных оно смещается до 330—410°. И фторированные, и нефторированные полимеры при нагревании выделяют сернистый газ. Наличие в нем HF (в случае фторсодержащих полиамидов) экспериментально подтвердить не удалось.

Учитывая известный факт течения гидролиза полиамидов при нагревании [2] за счет воды, образующейся при разрушении аммонийных групп [3], мы решили исследовать гидролитическую устойчивость полимеров I—VI и исходных дикарбоновых кислот. В случае гидролиза исходных дикарбоновых кислот представляло интерес выяснить, какие из связей (C—S, C—F) подвергаются гидролитическому расщеплению. Данные по гидролизу исходных дикарбоновых кислот приведены в табл. 2. Здесь же приведены данные по термической устойчивости этих кислот. Обе кислоты не изменяются при нагревании в течение 3 час. при 300°; небольшая потеря в массе (1,9%) для нефторированной кислоты связана с летучестью последней.

Оказалось, что гидролиз фторированной или нефторированной кислот протекает исключительно по связям C—S. При этом образуются *n*-сульфобензойная кислота и тетрафторбензол или бензол соответственно. Эти продукты были выделены и идентифицированы. Перечисленные продукты образуются как при действии кислот, так и при действии щелочей. В этом нет ничего необычного, так как поляризация центров электрофильной или нуклеофильной атак для фторированной или нефторированной кислот совпадают



Гидролиз в кислой (действие катиона гидроксония) или в щелочной среде (действие аниона гидроксила) приводит к *n*-сульфобензойной кислоте и тетрафторбензолу или бензолу. Следует отметить, что фторсодержащая дикарбоновая кислота менее устойчива к действию горячих минеральных кислот, чем нефтотирированная. Это может быть связано с тем, что частичные отрицательные заряды на атомах углерода фенильного ядра заметно различаются $\delta_1^- > \delta_3^-$, что уменьшает устойчивость фторсодержащей дикарбоновой кислоты в кислой среде по сравнению с нефтотирированной дикарбоновой кислотой. Тетрафторфениленовое ядро обладает большими



Кривые ТГА полiamидов I–VI при нагревании на воздухе

электроноакцепторными свойствами, чем фениленовое, поэтому и частичные положительные заряды на атомах серы также будут заметно различаться ($\delta_2^+ > \delta_4^+$). Формально такое различие зарядов должно способствовать течению гидролиза фторсодержащей дикарбоновой кислоты в щелочной среде. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что нефтотирированная дикарбоновая кислота в большей степени разрушается под действием щелочи, чем фторированная. Объяснить этот факт можно следующим образом. В производных дифенилсульфона плоскости фенильных ядер расположены почти перпендикулярно плоскости сульфонильной группы [4]. В случае фторсодержащей дикарбоновой кислоты электрофильтные атомы серы оказываются окруженными атомами кислорода и фтора, обладающими повышенной электронной плотностью и препятствующими проникновению аниона гидроксила к электрофильтному центру. В нефтотирированной дикарбоновой кислоте вместо атомов фтора в тех же положениях находятся атомы водорода с пониженной электронной плотностью, что создает меньшие препятствия при гидролизе нефтотирированной дикарбоновой кислоты.

Зависимости подобного рода наблюдаются также и при гидролизе полiamидов (табл. 1). Фторсодержащие полiamиды менее устойчивы к действию кипящих растворов минеральных кислот, чем их нефтотирированные аналоги, но по отношению к щелочам они более устойчивы. После гидролиза вязкости всех полимеров понижаются по сравнению с вязкостью исходных полимеров. В щелочной среде вязкость полiamидов уменьшается в

большой степени, чем в кислой. Ниже приведены в качестве примера продукты, образующиеся при гидролизе в щелочной среде полиамидов I и IV (осново-моль).

Полиамид	I	IV
Бензол·10 ⁴ (тетрафторбензол)	17	4,2
<i>n</i> -или <i>m</i> -Фенилдиамины·10 ⁵	6,6	49
Исходная дикарбоновая кислота·10 ⁵	12,3	33
<i>n</i> -Сульфобензойная кислота·10 ⁵	34,5	83

Данные свидетельствуют о том, что при гидролизе полиамидов расщеплению подвергаются не только амидные связи, но и C—S связи. Нефторированный полиамид IV, подобно нефторированной дикарбоновой кислоте, разрушается в щелочной среде в большей степени, чем фторированный полимер I.

Введение атомов фтора уменьшает горючесть полиамидов. Нефторированные полиамиды II, IV и VI горят только в пламени горелки, тогда как фторсодержащие полимеры I, III и V горения не поддерживают.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
24 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., A14, 2079, 1972.
2. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A11, 1930, 1969.
3. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 6, 710, 1964.
4. H. Benjamins, W. D. Chandler, Canad. J. Chem., 52, 597, 1974.