

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1976

УДК 541.64 : 542.954

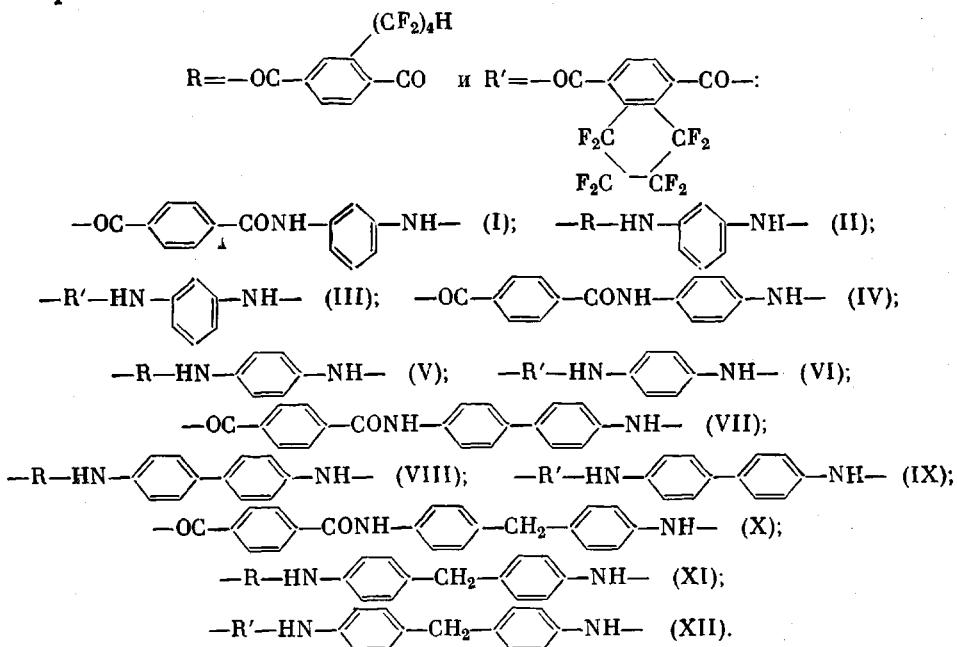
## ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ФТОРАЛКИЛТЕРЕФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

*Б. Ф. Маличенко, Г. А. Янголь, Л. И. Замулина,  
Л. В. Степаненко*

Синтезированы полиамиды из б-гидроперфтор-*n*-бутилтерефталевой кислоты и 5,8-дикарбокси-1,1,2,2,3,3,4,4-октафортетралина и ароматических диаминов. Показано, что полиамиды из второй кислоты обладают большей термической и гидролитической устойчивостью, чем из первой. Введение фторированных заместителей повышает растворимость полиамидов и понижает их горючность.

Ранее [1] было показано, что введение в молекулы диаминов перфторалкильных группировок не препятствует реакции последних с дихлорангидридами дикарбоновых кислот и сообщает полиамидам на их основе высокую термическую, гидролитическую и морозоустойчивость. Представляло интерес ввести подобные заместители в молекулы ароматических дикарбоновых кислот и изучить влияние этих группировок на свойства полиамидов.

Ниже приведены структурные звенья синтезированных полiamидов, в которых



Для сравнения свойств из терефталевой кислоты и тех же диаминов в аналогичных условиях получены нефторированные полiamиды. Выход и свойства синтезированных полiamидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Некоторые свойства полиамидов I–XII

Полиамид	Выход, %	[η], дл/г	Молекулярные массы		d *, г/см <sup>3</sup>	Гидролитическая устойчивость			
			метол-диф-фурил	по концепциям группам		10%-ный NaOH			
			потеря веса, %	[η] после гидролиза, дл/г		потеря веса, %	[η] после гидролиза, дл/г		
I	99,3	0,35	—	9000	1,3301	26,0	0,03	4,0	0,08
II	92,8	0,14	8000	9500	1,4700	61,0	0,09	2,4	0,14
III	100	0,20	10 300	12 600	1,7740	22,7	0,18	2,0	0,20
IV	100	1,14	—	—	1,3587	11,6	0,33	5,0	0,36
V	100	0,32	12 000	—	1,5510	1,9	0,31	3,5	0,32
VI	98	0,42 **	—	10 900	1,6095	0,4	0,40	0,6	0,42
VII	100	0,56	—	—	1,5523	0,8	0,54	4,3	0,46
VIII	100	0,76	—	25 500	1,4884	1,1	0,74	1,1	0,76
IX	94	1,42 **	—	—	1,4894	0,3	1,25	0,5	1,25
X	100	0,39	—	—	1,2760	3,7	0,18	2,4	0,26
XI	100	0,12	9900	8200	1,3285	8,0	0,11	10,6	0,12
XII	95	0,16	12 300	12 900	1,5013	5,6	0,10	4,1	0,10

\* Определена в *n*-декане при 20°; \*\* в ДМФ с 1,5% LiCl.

**Исходные продукты.** Дихлорангидриды дикарбоновых кислот получали по известному методу, очищали перегонкой в вакууме и применяли продукты со следующими температурами кипения: 5,8-дихлорформил-1,1,2,2,3,3,4,4-октафтетротриалин – 120°/2 тор; 1,4-дихлорформил-2-(б-гидроперфтор-*n*-бутил)бензол – 118°/2 тор, что соответствует литературным данным [2]. Диамины очищали в вакууме в токе азота. Гексаметилтриамидофосфат и хлористый литий очищали и обезвоживали известными методами.

**Синтез полиамидов.** К раствору 0,005 моля диамина и 0,005 моля хлористого лития в 10 мл гексаметилтриамидофосфата при перемешивании и –5° в один прием прибавляли раствор 0,005 моля соответствующего дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в 6 мл того же растворителя. Перемешивали при –5° 15 мин., затем 3 часа при 20°, выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали до отсутствия ионов хлора в фильтре и сушили в вакууме до постоянного веса.

Строение полиамидов подтверждено данными элементного анализа на азот и фтор, а также данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полиамидов присутствуют полосы поглощения: амид I – 1660 см<sup>–1</sup>, амид II – 1540 см<sup>–1</sup>, амид III – 1230 см<sup>–1</sup> и связанные водородной связью колебания группы NH в области 3300 см<sup>–1</sup>. Характеристическую вязкость [η] для полиамидов I, IV, VII, X определяли при 20° в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, для остальных – в ДМФ при 20°. Коэффициенты поступательной диффузии D для фторсодержащих полимеров определяли в ДМФ при 20° по методу Свенссона и рассчитывали по формуле:  $D = 1/4\pi t(Q/H)^{1/2} G_{02}^{-2}$  [3]. Молекулярные массы полиамидов по концевым группам определяли по методике [4].

О гидролитической устойчивости судили по потере веса образцами полиамидов после 6 час. кипячения с 20-кратными избытками 10%-ных водных растворов NaOH или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и по изменению [η] после гидролиза. Пленки полиамидов готовили испарением 15%-ных растворов полимеров в ДМФ с последующей сушкой в вакууме до постоянного веса. Термический анализ полимеров проводили на дериватографе при скорости подъема температуры 6 град/мин в атмосфере воздуха. Таблетки для определения теплостойкости по Вика готовили прессованием в пресс-форме под давлением 1350 кГ/см<sup>2</sup> при 150°.

Полиамиды I–XII получены в одинаковых условиях. Значения [η] для них изменяются в широких пределах (0,12–1,42 дл/г). Фторсодержащие полиамиды в каждой из четырех серий, как правило, имеют меньшую вязкость, чем нефторированные полимеры I, IV и X. Исключение составляет фторсодержащий полиамид IX на основе бензидина, который в серии полимеров VII–IX имеет наибольшую вязкость.

Молекулярные массы полиамидов, определенные по величинам D и [η] с использованием уравнения  $A_0 = D \eta_0 / T(M \cdot [\eta])^{1/2}$ , а также по концевым группам, находятся в пределах 10 000–25 000 (табл. 1).

Таблица 2

## Термические свойства полиамидов

Поли-амид	Потеря веса (%) при температуре, °C				Температура, °C		
	200	300	400	500	5%-ной потери веса	максимальной скорости деструкции по ДТГ	начала выделения фтористого водорода
I	4,5	4,9	5,7	9,3	320	540	—
II	2,0	5,1	20,0	43,1	300	395	375
III	3,0	5,7	13,6	42,0	290	420	390
IV	1,5	2,2	3,8	11,7	444	540	—
V	2,3	3,8	7,2	40,9	364	460	365
VI	1,2	2,2	4,8	34,6	400	480	375
VII	1,6	1,8	2,5	4,2	510	550	—
VIII	2,0	3,3	6,5	34,8	360	460	380
IX	1,2	2,3	4,3	34,5	410	480	390
X	0,7	0,8	8,9	26,1	374	460	—
XI	3,0	10,6	29,4	48,5	225	385	375
XII	1,6	8,8	29,1	38,7	285	330	365

Нефторированные полимеры I, IV, VII и X растворяются только в конц.  $H_2SO_4$ . Введение фторсодержащих заместителей в макроцепи полиамидов повышает их растворимость в органических растворителях. Оказалось, что полимеры II, V, VIII и XI, содержащие б-гидроперфтор-*n*-бутильный заместитель, обладают лучшей растворимостью, чем полимеры III, VI, IX и XII, содержащие то же количество атомов фтора, но в циклическом заместителе. Фторсодержащие полимеры растворяются в амидных растворителях (ДМФ, ДМАА) и кетонах (ацетон).

Гидролитическая устойчивость полиамидов I—III в кислой среде выше, чем в щелочной. Остальные полимеры устойчивы как в кислой среде, так и в щелочной. В кислой среде полимеры теряют от 0,5 до 10 вес.%. Стойкость полиамидов в кислой среде зависит от строения фторсодержащего заместителя. Для полимеров III, VI, IX и XII, содержащих циклический фторированный заместитель, потеря веса после гидролиза меньше, чем для полимеров II, V, VIII и XI, у которых то же количество атомов фтора находится в нециклическом заместителе.

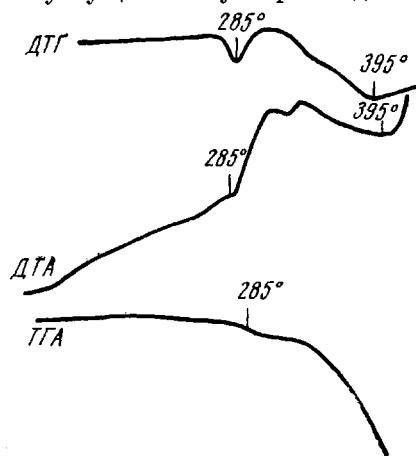
Интересно отметить, что после гидролиза в кислой среде вязкость фторсодержащих полиамидов практически не изменяется, тогда как для нефторированных полимеров I, IV, VII и X она уменьшается на 18—70%. Это же явление наблюдается и в случае щелочного гидролиза фторсодержащих полиамидов. Их вязкость после гидролиза практически не изменяется.

Представляет интерес сравнить устойчивость полиамидов из трифторметилфенилендиаминов [5], перфтор-*n*-пропилфенилендиаминов [1] и полимеров IV—XII в щелочной среде. Полиамиды I—III, полученные на основе *m*-фенилендиамина, в щелочной среде не устойчивы. Наименее устойчивостью в щелочной среде обладают полиамиды на основе трифторметилфенилендиаминов. Для них потеря веса после гидролиза составляет 10—40%. Полимеры на основе перфтор-*n*-пропилфенилендиаминов теряют в этих же условиях 1,4—4,6 вес.%. Эти значения близки к потерям веса полимерами IV—XII. Как видно, по мере увеличения количества атомов фтора в элементарном звене полиамида его гидролитическая устойчивость повышается.

Введение электроноакцепторной перфторалкильной группы в молекулу диамина понижает электронную плотность на атоме азота амидной группы. Этот же заместитель, введенный в остаток терефталевой кислоты, вызывает увеличение частичного положительного заряда на атоме

углерода амидной группы. Два перфторалкильных заместителя (как в полимерах III, VI, IX и XII) должны в еще большей степени увеличить частичный положительный заряд на атоме углерода амидной группы и облегчить его атаку нуклеофильным агентом  $\text{OH}^-$ . На самом деле устойчивость к гидролизу в щелочной среде увеличивается. Следовательно, в данном случае не электронное строение амидных групп, а повышение гидрофобности (из-за введения атомов фтора) вносит решающий вклад в повышение гидролитической устойчивости полиамидов.

Гидролиз полиамидов I—XII проводили в гетерогенных условиях, поэтому существенную роль должны играть упорядоченность структуры и межцепные взаимодействия в их макроцепях. Качественно о жесткости макроцепей этих полимеров можно судить по значениям плотности. В каждой серии полиамидов (например, I—III) введение атомов фтора приводит к повышению их плотности. Плотность полимеров увеличивается в большей степени при использовании дикарбоновой кислоты с циклическим строением фторированного заместителя. Это должно замедлять процесс диффузии гидролизующего агента в частицы полимера и также препятствовать течению гидролиза амидных групп.



Термический анализ полиамида II

Температуры, при которых фторсодержащие полиамиды теряют 5 вес. %, лежат в области  $290$ — $410^\circ$  (табл. 2), а для нефторированных полимеров I, IV, VII и X — в интервале  $320$ — $510^\circ$ . Соответственно температуры максимальных скоростей деструкции для фторсодержащих полиамидов ( $330$ — $480^\circ$ ) ниже, чем таковые для нефторированных аналогов ( $460$ — $550^\circ$ ). Таким образом, введение в молекулу терефталевой кислоты фторалкильных заместителей приводят к некоторому понижению термической устойчивости полиамидов, полученных на их основе.

На процесс деструкции фторсодержащих полиамидов заметное влияние оказывает строение фторсодержащего заместителя. Большой термической устойчивостью обладают полимеры, у которых этот заместитель имеет циклическое строение.

Представляет интерес сравнить поведение при нагревании полиамидов на основе трифторметилфенилендиаминов и описанных в настоящем сообщении. При нагревании полиамидов, полученных из фенилендиаминов, у которых трифторметильные и аминогруппы находятся в *ортого*-положении, выделение  $\text{HF}$  наблюдается уже при  $180^\circ$  [5]. Если эти же группировки находятся в *мета*-положении,  $\text{HF}$  выделяется при температурах выше  $400^\circ$ . Введение перфторалкильного заместителя в *ортого*-положение к карбоксильной группе терефталевой кислоты также способствует образованию  $\text{HF}$ : его выделение происходит при  $365$ — $390^\circ$  (табл. 2).

При нагревании полиамидов из перфторалкилфенилендиаминов, у которых фторированный заместитель и аминогруппы находятся в *ортого*-положении, отщепление  $\text{HF}$  является первичным актом деструкции. У полиамидов из фторалкилтерефталевых кислот фтористый водород выделяется в результате течения вторичных процессов деструкции.

В качестве примера на рисунке приведены кривые ДТГ, ДТА и ТГА для полиамида II. Из рисунка видно, что деструктивные процессы в нем начинают протекать при более низких температурах, чем те, при которых

отмечается выделение HF. По теплостойкости синтезированные полиамиды близки к фенилону. Например, для полиамида III теплостойкость составляет 262°, а для фенилона 270 [6].

Пленки из фторсодержащих полиамидов хрупкие; исследование их под поляризационным микроскопом показало, что наличие в макроцепях полиамидов циклических или нециклических фторалкильных заместителей не препятствует процессу кристаллизации полимеров.

Фторсодержащие заместители понижают горючесть полиамидов. Нефторированные полимеры I, IV, VII и X горят в пламени горелки и медленно гаснут при выносе из него. Фторсодержащие полиамиды горения не поддерживают.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
10 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Н. П. Гущина, О. Н. Цыпина, В. Н. Ватулов, С. В. Лаптий, Высокомолек. соед., A15, 1073, 1973.
2. Б. Ф. Маличенко, Г. А. Янголь, Л. И. Замулина, Ж. органич. химии, 11, 2118, 1975.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.
5. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Высокомолек. соед., A16, 1787, 1974.
6. Л. Б. Соколов, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Пласт. массы, 1967, № 9, 21.