Том (А) XVIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1976 № 3

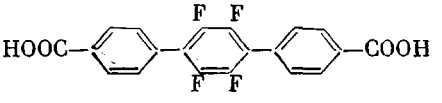
УДК 541.64:542.953

АРОМАТИЧЕСКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДЫ

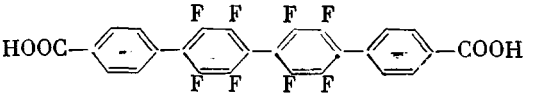
Б. Ф. Маличенко, Л. М. Гончаренко

Описаны полиамиды (ПА) на основе *п,п'-бис-(п*-карбоксифенил) тетрафторбензола (А) и 4,4'-*бис-(п*-карбоксифенил) октафтордифенила (Б) и ароматических диаминов (*м*- и *п*-фенилендиамины и бензидин) или ароматических диизоцианатов (2,4-толуилендиизоцианат и дифенилметан-4,4'-диизоцианат) и изучены их некоторые физико-химические свойства. Показано, что полиамид на основе кислоты А обладает большей термической устойчивостью, чем полиамид на основе кислоты Б. Однако последние более устойчивы к гидролизу в кислой или щелочной среде, чем полиамиды на основе кислоты А. Обсуждены различия в свойствах полиамидов на основе кислот А и Б.

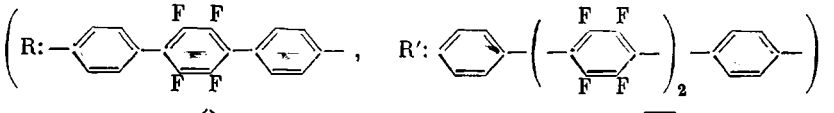
Ранее [1] одним из нас был описан первый пример фторсодержащих полиамидов, которые по термической устойчивости превосходили нефторированные полиамиды ароматического ряда. Эти полимеры получены из фторсодержащих дикарбоновых кислот, у которых фторированные и нефторированные фенильные ядра были разделены атомом кислорода. Представляло интерес синтезировать полиамиды из кислот подобного строения, но без «мостиковых» атомов кислорода. Кислоты такого строения не известны. Мы получили их действием *п*-толиллития на гексафторбензол или декафтордифенил с последующим окислением метильных групп до карбоксильных. Синтезированные кислоты имели строение

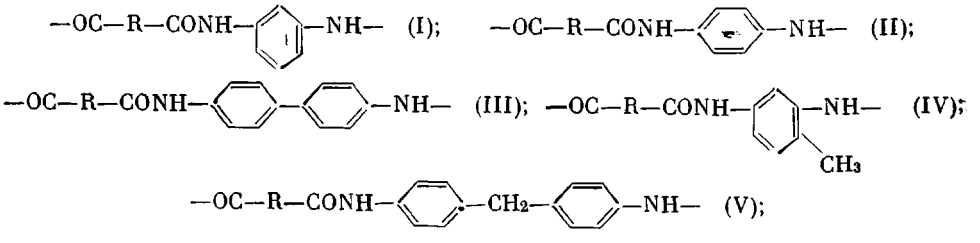


и

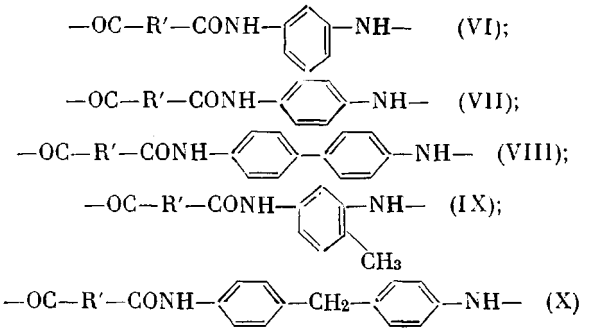


Из этих кислот и диаминов или диизоцианатов синтезированы следующие полиамиды





Из этих кислот и диаминов или диизоцианатов синтезированы следующие полиамиды



Синтез HOOCRCOOH проводили следующим образом. К суспензии 1,1 *г* 1,4-ди-(*n*-толил)тетрафторбензола в 12 *мл* ледяной уксусной кислоты, 12 *мл* уксусного ангидрида и 2,25 *мл* H_2SO_4 (d=1,82 *г/см*^{3}) добавляли небольшими порциями при 40–45° и перемешивании 5,33 *г* хромового ангидрида. Перемешивали 1 час при 40° и выливали в 100 *мл* воды; выход 0,71 *г* (55%), $T_{пл}$=390° (разл.).

Найдено, %: F 19,81 и 19,91. $C_{20}H_{10}F_4O_4$. Вычислено, %: F 19,48. Дихлорангидрид этой кислоты получали из кислоты и пятихлористого фосфора в среде хлорокиси фосфора; выход 55%, $T_{пл}$=225–256° (из смеси толуола и гептана).

Найдено, %: Cl 16,70 и 16,90. $C_{20}H_8Cl_2F_4O_2$. Вычислено, %: Cl 16,62. HOOCR'COOH синтезировали следующим образом. К суспензии 1,2 *г* 4,4'-ди-(*n*-толил)октафтордифенила в 9 *мл* ледяной уксусной кислоты, 9 *мл* уксусного ангидрида и 1,7 *мл* H_2SO_4 (d=1,82 *г/см*^{3}) при перемешивании и 40–50° мелкими порциями добавляли 4 *г* хромового ангидрида. Перемешивали 1 час и выливали в воду. Выход кислоты 89%, $T_{пл}$=392° (разл.).

Найдено, %: F 28,30 и 28,60. $C_{26}H_{10}F_8O_4$. Вычислено, %: F 28,23. Дихлорангидрид получали из кислоты и пятихлористого фосфора в среде хлорокиси фосфора; выход 61%, $T_{пл}$=233–234° (из смеси толуола и гептана). Найдено, %: Cl 12,17 и 12,30. $C_{26}H_8Cl_2F_8O_2$. Вычислено, %: Cl 12,30.

Полиамиды из дихлорангидридов кислот и диаминов синтезировали следующим образом. К раствору 0,005 моля диамина и 0,005 моля хлористого лития в 8 *мл* гексаметилтриамидофосфата при перемешивании и −5° в один прием прибавляли 0,005 моля дихлорангидрида кислоты и еще 5 *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 фильтрате и сушили в вакууме до постоянной массы. Полиамиды из кислот и диизоцианатов синтезировали следующим образом. Смесь кислоты (0,002 моля) и диизоцианата (0,002 моля) в 10 *мл* триамидофосфата нагревали до 120°, перемешивали при этой температуре 6 час., охлаждали, выливали в воду. Полимер отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянной массы.

Приведенную логарифмическую вязкость определяли при 20° в гексаметилтриамидофосфате. О гидролитической устойчивости судили по потере в массе полимерами после 6 час. кипячения с избытком 10% NaOH или H_2SO_4 и по изменению вязкости после гидролиза. Термический анализ полимеров проводили на дериватографе при скорости нагревания 6 *град/мин* на воздухе. Термомеханические испытания проводили на термомеханографе, работающем по принципу постоянной нагрузки на образец 6,2 *кГ/см*^{2} и скорости нагревания 1 *град/мин*. Пленки из растворимых полиамидов хрупкие.

Полиамиды I–III и VI–VIII синтезированы в одинаковых условиях из соответствующих дихлорангидридов кислот и диаминов в амидно-солевой системе, а полимеры IV, V, IX и X также в одинаковых условиях — из кислот и диизоцианатов. Некоторые свойства полученных полиамидов приведены в таблице. Полиамиды, полученные в амидно-солевой системе, нерастворимы ни в концентрированной серной кислоте, ни в амидных растворителях с добавлением хлористого лития. Растворимость этих полимеров резко уменьшилась из-за высокой жесткости макроцепей, в составе которых отсутствуют «мостиковые» группы. Растворимыми оказались только полимеры I и VI на основе *м*-фенилендиамина. Они имеют достаточно высокую вязкость (0,58–0,67 *дл/г*). Полиамиды, полученные из дикарбоновых кислот и диизоцианатов, обладают меньшей вязкостью (0,20–0,46 *дл/г*).

На кривых ДТА полиамидов до температур начала деструкции отсутствуют экзо- или эндотермические экстремумы, которые могли бы свиде-

тельствовать о кристаллизации или плавлении полиамидов при нагревании. Только для полимеров V и X, в составе которых имеются остатки дифенилметана, наблюдаются экзотермические максимумы, которые могут быть отнесены к кристаллизации части аморфной фазы полимера, переходящие в эндотермические минимумы, видимо, соответствующие плавлению кристаллической фазы полимера. При этих температурах уже наблюдается потеря в массе полимерами, поэтому отжечь их и исследовать рентгенограммы не представлялось возможным. Исследование термомеханических свойств полиамидов показало, что они не подвергаются деформации при нагревании до 410°.

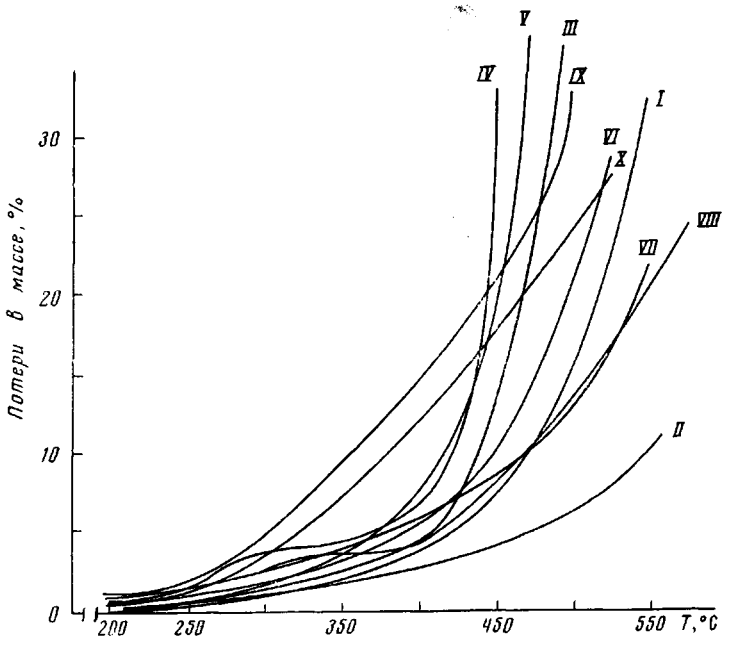
Свойства синтезированных полиамидов

Полиамид	Выход, %	η_{lg}, *дл/г*	Гидролитическая устойчивость				Температура (°C) 5%-ной потери в массе, по данным динамического ТГА
			10% NaOH		10% H_2SO_4		
			потеря в массе, %	η_{lg}, *дл/г* после гидролиза	потеря в массе, %	η_{lg}, *дл/г* после гидролиза	
I	100	0,58	0,7	0,35	0	0,43	425
II	98	—	6,7	—	0	—	475
III	100	—	7,3	—	3,0	—	400
IV	92	0,28	1,3	0,23	0,6	0,24	375
V	95	0,46	5,2	0,35	0,8	0,41	340
VI	100	0,67	0,9	0,62	1,3	0,64	400
VII	93	—	0,7	—	0	—	380
VIII	100	—	1,0	—	0,2	—	410
IX	90	0,20	*	*	*	*	310
X	95	0,30	1,2	0,25	0,4	0,27	300

* Не определяли.

Синтезированные полиамиды обладают высокой термической устойчивостью. Наименьшие потери в массе, по данным динамического ТГА на воздухе, наблюдаются для полимеров на основе кислоты HOOCRCOOH, содержащей только одно фторированное ядро (рисунок). Например, 5% массы полимеры I, VI, II и VII теряют при температурах 425, 400, 475 и 380° соответственно. Так как различие в строении названных пар полимеров заключается только в количестве фторированных ядер в молекуле исходной кислоты, то и различия в термоустойчивости, естественно, можно связать с этим фактом. Известно, что полимеры с более жесткими цепями обладают при прочих равных условиях большей термостойкостью. В декафтордифениле азимутальный угол между фенильными ядрами составляет 75—90° [2] из-за сильных диполь-дипольных взаимодействий между несущими отрицательный заряд атомами фтора в *орто*-положениях. Это должно нарушать упаковку макроцепей полиамидов и понижать межцепные взаимодействия, что в свою очередь приводит к уменьшению термоустойчивости полимеров. Такая же зависимость наблюдается и для полиамидов, полученных из диизоцианатов. Полимеры на основе кислоты HOOCRCOOH более устойчивы при нагревании, чем полимеры на основе кислоты HOOCR'COOH. Наиболее устойчивым оказался полиамид II, который по термической устойчивости значительно превосходит полимер на основе терефталевой кислоты и *п*-фенилендиамина. Так, 5% массы полиамид II теряет при 475°, а полиамид на основе терефталевой кислоты и *п*-фенилендиамина — при 440°. Полимеры I и II более термостойки по сравнению с подобными полиамидами, содержащими простые эфирные связи [1]. При 500° полиамиды I и II теряют 14 и 6% массы, тогда как полимеры с простой эфирной связью 18 и 12% соответственно.

Все синтезированные полиамиды устойчивы к гидролизу. Потери в массе в кислой среде (таблица) составляют 0—3%, при этом вязкость полимеров после кипячения с серной кислотой изменяется незначительно. Этот факт свидетельствует о затруднении диффузии гидролизующего агента в полимер. В щелочной среде полиамиды на основе кислоты HOOCRCOOH разрушаются в большей степени, чем полимеры на основе кислоты HOOCR'COOH, что видно из данных по потере в массе полимерами и по изменению их вязкости после нагревания с 10% NaOH. Эти различия не могут быть связаны с изменениями в электронном строении



Термогравиметрические кривые полиамидов

амидных групп. Для фторированного фенильного ядра σ_p=0,4 [3], а резонансное взаимодействие из-за значительного азимутального угла между фторированными фенильными группами должно быть значительно ослаблено. Повышенная гидролитическая устойчивость полиамидов на основе кислоты HOOCR'COOH связана с повышением гидрофобности макроцепей полимеров из-за увеличения числа атомов фтора в них. Подобное явление было рассмотрено ранее [4] при исследовании гидролитической устойчивости фторсодержащих полиуретанов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию 15 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская,* Высокомолек. соед., *А14*, 2079, 1972.
2. *N. Boden, J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutchliffe,* Molek. Phys., *8*, 467, 1964.
3. *R. J. De Pasquale, C. Tamborski,* J. Organ. Chem., *32*, 3163, 1967.
4. *Б. Ф. Маличенко, Н. А. Комарова, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко,* Высокомолек. соед., *Б11*, 566, 1969.