

УДК 541.64 : 542.954

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ФТОРАЛКИЛФЕНИЛЕНДИАМИНОВ И ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

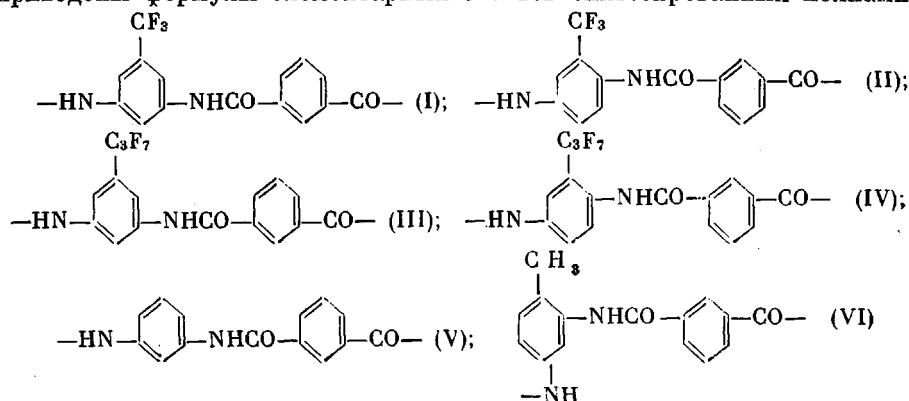
Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, О. Н. Цыпина

Изучено влияние фторалкильных заместителей на свойства полифениленизофталамидов. Фторалкильные заместители, введенные в метаположение к амидным группам, повышают растворимость, устойчивость к термоокислительной деструкции, гидролизу и значительно увеличивают морозостойкость фторсодержащих полиамидов по сравнению с нефтотирированным полимером «Фенилон». Введение этих же заместителей в орто-положение к амидным группам понижает термоустойчивость полиамидов.

Известно [1], что ароматические полиамиды обладают высокой термической устойчивостью. Во многих случаях температуры плавления ароматических полиамидов превышают температуру начала их термодеструкции, что затрудняет или делает невозможным переработку таких полимеров в изделия формованием из расплава. Поэтому формовать изделия, например волокна, из этих полимеров приходится из горячих растворов последних в конц. H_2SO_4 , или применять амидно-солевые системы. Весьма перспективными с практической точки зрения могут оказаться полиамиды, сочетающие высокую термическую устойчивость с растворимостью в обычных растворителях.

Ароматические фторсодержащие полиамиды изучены мало. Известно [2–5], что для получения термически устойчивых полиамидов необходимо отделять фторированные заместители и функциональные группы амино- или карбоксигруппы каким-нибудь термоустойчивым нефторированным фрагментом. Известно также, что полиамиды из терефталевой кислоты и фенилендиаминов [6] обладают более высокой термической устойчивостью, чем полимеры из этих же диаминов и изофтальевой кислоты [7], но они менее растворимы и труднее перерабатываются в изделия.

Представляло интерес синтезировать ароматические полиамиды на основе фторалкилфенилдиаминов и изофталевой кислоты и сравнить их свойства с близкими по строению нефтоториованными полиамидами. Ниже приведены формулы элементарных звеньев синтезированных полиамидов



Для сравнения в аналогичных условиях синтезированы нефторированные полиамиды — V («фенилон») и на основе 2,4-толуилендиамина и изофталевой кислоты — VI.

1-Трифторметил-2,5- и 3,5-фенилендиамины получали по известному методу, очищали перегонкой в вакууме и применяли продукты с т. пл. 56–57° и 88–89° соответственно [8]. 1-Перфторпропил-2,5- и 3,5-фенилендиамины получали по известному методу, очищали перегонкой в вакууме и применяли продукты с т. пл. 66–67° и 93–94° соответственно. [9]. Метафенилендиамин и 2,4-толуилендиамин очищали возгонкой в вакууме и применяли продукты с т. пл. 63–64° и 98–99° соответственно. Ди-хлорангидрид изофтальевой кислоты получали из соответствующей кислоты и P_2Cl_5 , очищали перегонкой в вакууме; т. пл. 41°. Хлористый литий и N-метил-2-пирролидон очищали и обезвоживали обычными методами.

Свойства синтезированных полиамидов

Полиамид	Выход, %	[η], дЛ/г	Температура начала деструкции, °C	Потеря в весе при 500° C, %	Потеря в весе (%) после нагревания с	
					NaOH	H_2SO_4
I	97	0,70	390	14,2	32,0	1,3
II	92	0,61	350	25,4	80,0	0,9
III	97	0,66	380	20,6	8,5	0,9
IV	90	0,52	340	37,0	33,4	1,5
V	94	0,57	360	19,5	30,2	7,7
VI	91	0,42	340	17,5	36,3	3,0

Синтез полимеров I–VI осуществлен по известной методике [10] с использованием амидо-солевой системы N-метил-2-пирролидон – хлористый литий. Строение полиамидов подтверждено данными элементного анализа на фтор (полиамиды I–IV) и на азот (полиамиды V–VI) и данными ИК-спектроскопии.

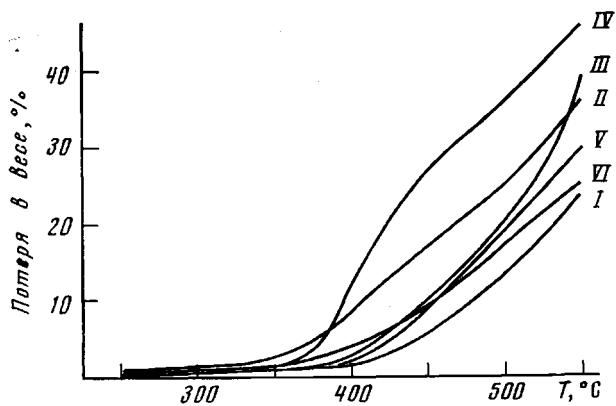
Характеристическую вязкость полимеров определяли в ДМФ (I–IV и VI) или серной кислоте (полимер V) при 20°. Термический анализ полимеров проводили на дериватографе при скорости нагревания 6 град/мин. Пленки полиамидов исследовали на поляризационном микроскопе МИН-8. О гидролитической устойчивости полиамидов судили по потере в весе после нагревания образцов полимеров с 20-кратным избытком 10% NaOH или 10% H_2SO_4 в течение 6 час. при 100°. Для гидролиза брали образцы полимеров в виде однородных порошков, полученных осаждением растворов полимеров в ДМФ спиртом. Потерю в весе определяли весовым методом; точность взвешивания ±0,0001 г. В таблице приведены средние данные трех параллельных измерений.

Пленки полиамидов готовили испарением их растворов в N-метил-2-пирролидоне с последующей сушкой в вакууме до постоянного веса. О морозостойкости пленок полиамидов судили по отсутствию механических повреждений при многократном изгибе в среде жидкого азота вокруг стержня диаметром 1 мм. Свойства полиамидов приведены в таблице.

Введение в макромолекулы полиамидов перфторалкильных заместителей улучшает растворимость полимеров в органических растворителях. Например, I–IV и VI растворимы в ДМФ, N-метил-2-пирролидоне, гексаметилтриамидофосфате, тогда как V растворим при 20° только в конц. H_2SO_4 ; в N-метил-2-пирролидоне он растворим лишь при повышенных температурах. Особенно высокой растворимостью обладает полиамид III на основе перфторпропил-3,5-фенилендиамина, который кроме перечисленных растворителей, растворим при 20° также в кетонах, например ацетоне. Характеристические вязкости I–VI достаточно высокие и близки по значению, что позволяет сравнивать физико-химические свойства этих полимеров.

Введение фторсодержащих заместителей в мета-положение к амидным группам (I и III) сдвигает температуру начала разложения полимеров на 20–30° в сторону более высоких температур по сравнению с нефторированными полимерами V и VI (рисунок). Полиамиды II и IV, у которых те же заместители находятся в орто-положении к амидным группам, оказались менее термостойкими. Температура начала разложения полиамидов

II и IV составляют 350 и 340° соответственно. Специальными опытами было установлено, что при изотермическом нагревании II и IV при этих температурах на воздухе в газообразных продуктах деструкции выделяется HF. Следовательно, в данном случае пространственная близость фторированного заместителя и амидной группы, а также сопряжение между ними способствует отщеплению фтористого водорода. Поэтому термодеструкция осложняется химической деструкцией перфторалкильных групп и амидных связей под воздействием HF. На многоступенчатый характер процесса термодеструкции ПА II и IV указывают и кривые ДТГ.



Кривые ТГА полиамидов I–VI. Нагревание на воздухе со скоростью 6 град/мин

При 500° термоустойчивость полиамидов по потере в весе изменяется следующим образом: I>VI>V>III>II>IV.

Пленки всех полиамидов, нанесенные на стеклянную подложку, исследовали в поляризационном микроскопе. Оказалось, что I и III, несмотря на присутствие в цепях фторалкильных групп, начинают кристаллизоваться при 100° уже в процессе испарения растворителя. Вероятно, процессу кристаллизации I и III способствует повышение межцепочных взаимодействий, обусловленных возникновением дополнительных водородных связей типа C—H...F—C, что создает благоприятные условия для соответствующей ориентации и укладки макроцепей. Все остальные полимеры, в том числе и нефтормированные полиамиды V и VI, не кристаллизуются в этих условиях. Из литературных данных известно, что «Фенилон» кристаллизуется при температуре около 350° [11].

Введение фторированных заместителей в макромолекулы полиамидов повышает их устойчивость к действию кипящих водных растворов минеральных кислот. Под действием щелочей фторсодержащие полиамиды разрушаются в значительно большей степени, чем при действии кислот. Гидролиз в щелочной среде начинается атакой иона HO^- на атом углерода карбонильной группы. Чем больше частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, тем легче протекает щелочной гидролиз амидных группировок; этому процессу способствуют электроноакцепторные заместители, находящиеся в орто-положении к амидным группам. Поэтому полимеры II и IV в щелочной среде разрушаются в наибольшей степени. Высокую устойчивость в щелочной среде имеет полиамид III. В этом полимере перфторопропильный заместитель находится в мета-положении к амидным группам, и поэтому в значительно меньшей степени влияет на изменение электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы. Однако он должен повысить гидрофобность макроцепей ПА и до некоторой степени замедлить течение гидролиза. Следует отметить, что при гидролизе полимеров II и IV затрагиваются не только

амидные группы, но и перфторалкильные заместители, так как в растворе обнаружены ионы фтора. Таким образом, с целью улучшения свойств полiamидов фторалкильные заместители необходимо располагать в *мета*-положении по отношению к амидным группировкам.

Способность к образованию пленок также зависит от взаимного расположения амидных групп и фторсодержащих заместителей. Полимеры II, IV и VI, у которых фторированные или нефтоторированные заместители находятся в *орто*-положении к амидным группам, образуют хрупкие пленки. Полимеры I и III, содержащие эти же группировки в *мета*-положениях, легко образуют пленки с удовлетворительными прочностными характеристиками. Для них предел прочности при разрыве в неориентированном состоянии составляет 300 кГ/см² при относительном удлинении 10%; полимер V образует хрупкие пленки. Интересным свойством пленок из I и III является их высокая морозостойкость — они не становятся хрупкими даже при -195°; при этой температуре они могут быть неоднократно изогнуты без разрушения.

Все фторсодержащие полiamиды обладают пониженной горючестью: при выносе из пламени горелки они немедленно гаснут, тогда как нефтоторированные полимеры V и VI продолжают гореть.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
7 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полiamиды, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Б. Ф. Маличенко, З. С. Приходько, Н. Н. Семенихина, Высокомолек. соед., A13, 966, 1971.
3. Б. Ф. Маличенко, Л. Ш. Чагелишвили, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Г. И. Белоконева, Г. П. Татауров, Высокомолек. соед., A13, 809, 1971.
4. Б. Ф. Маличенко, В. В. Серикова, Л. Л. Червяцова, А. А. Качан, Г. И. Могрюк, Высокомолек. соед., B14, 423, 1972.
5. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвеевшили, Е. В. Гуцалюк, Высокомолек. соед., A12, 528, 1970.
6. М. М. Котон, Успехи, химии 31, 153, 1962.
7. Е. Л. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
8. Инукаи Кан, Маки Ясуо, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., 69, 2229, 1966.
9. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпин, Ж. общ. химии, 39, 2515, 1969.
10. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
11. Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Н. Фоменко, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 1592, 1965.