

Таблица 2
Термодинамические параметры реакций синтеза ППМ
($P=101,325$ кПа)

$T, ^\circ\text{K}$	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta S^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^\circ\text{К}^{-1}$	$-\Delta G^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
ДЦП → 2ЦПД				
50	кII; к	-61,2	-10,8	-60,6
200	кII; ж	-81,1	-142	-52,7
298,15	кI; ж	-79,9	-135	-39,6
320	ж; ж	-78,9	-132	-35,4
ЦПД+Н₂ → ЦП				
50	к, г; кI	99,5	93,9	95
200	ж, г; ж	104	113	81
298,15	ж, г; ж	106	103	70
320	ж, г; ж	108	128	67
ЦП → ППМ				
50	кII; к	17,0	60,7	16,7
200	ж; к	24,8	71,5	10,5
298,15	ж; ж	17,5	47,2	3,43
320	ж; ж	17,3	46,5	2,42

реакции гидрирования $T_{\text{пред}} \sim 850^\circ\text{K}$ ($P=101,325$ кПа). Верхняя предельная температура полимеризации ЦП находится около 370°K .

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
28 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Ofsteed, N. Kalderon, Makromolek. Chem., 154, 21, 1972.
2. В. С. Федоров, Нефтехимия, 16, 3, 1976.
3. W. Graulich, Gummi — Asbest — Kunst, 26, 382, 1973.
4. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Лятигов, Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников, Высокомолек. соед., А18, 2444, 1976.
5. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., Б18, 416, 1976.
6. Б. В. Лебедев, В. Я. Лятигов, Сб. Термодинамика органических соединений, Горький, 1976, вып. 5, стр. 89.
7. Л. И. Павлинов, Л. В. Папулова, Сб. Строение веществ и физико-химический анализ, Калинин, 1973, стр. 76.
8. Дж. Астон, Физика и химия твердого состояния органических соединений, «Мир», 1967, стр. 447.
9. H. H. Huffman, M. Eaton, G. D. Oliver, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2911, 1948.
10. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Rev., 12, 61, 1958.

УДК 541.64:542.954

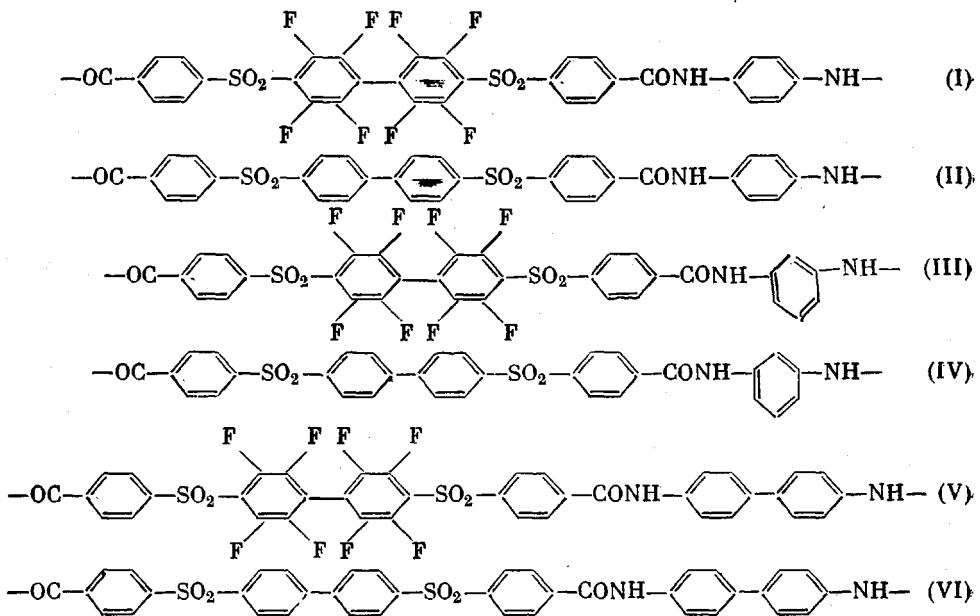
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДЫ С СУЛЬФОНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ЦЕПИ

Маличенко Б. Ф., Работа Л. П.

Ранее [1] были описаны полиамиды из 1,4-ди-(*n*-карбоксифенилсульфонил)тетрафторбензола и ароматических диаминов, а также нефтотиорированные аналоги этих полимеров. Сравнение их свойств показало, что присутствие в макроцепях группировки $n\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{F}_4\text{-SO}_2$ приводит к некоторому понижению термической устойчивости и устойчивости в кислой среде по сравнению с нефтотиорированными аналогами.

На основании работы [2] можно ожидать, что введение в макромолекулы полиамидов двух последовательно связанных тетрафторфениленовых группировок не понизит их термоустойчивость, но сообщит им повышенную растворимость.

Ниже приведены структурные звенья синтезированных полиамидов



Все полиамиды синтезированы в одинаковых условиях. Для сравнения свойств получены также их нефтотиповые аналоги.

Синтез полиамидов. К раствору 0,0019 моля диамина в 12 мл гексаметилтриамидофосфата при перемешивании прибавляли 0,0019 моля безводного LiCl. Раствор охлаждали до 6–8° и в один прием прибавляли 0,0019 моля дихлорангидрида соответствующей кислоты и 7 мл того же растворителя. Перемешивали при 6–8° 10 мин., затем при 20° 3 часа, выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали до отсутствия ионов хлора в фильтрате и сушили в вакууме до постоянной массы. Характеристическую вязкость определяли при 20° для полиамида I в концентрированной серной кислоте, для остальных — в гексаметилтриамидофосфате. Некоторые свойства синтезированных полимеров приведены в табл. 1.

Исходные продукты. *n*-Фенилендиамин, *m*-фенилендиамин и бензидин очищали сублимацией, использовали продукты с т. пл. 140, 64 и 128° соответственно. Хлористый литий и гексаметилтриамидофосфат очищали и обезвоживали обычными методами. Дихлорангидриды дикарбоновых кислот получали по известному методу [3], применяли продукты со следующими температурами плавления: ди-(*n*-хлорформилфенильсульфонил)-4,4'-октафтордифенил — 392–394°; ди-(*n*-хлорформилфенильсульфонил)-4,4'-дифенил — 282–284°.

Щелочной гидролиз исходных дикарбоновых кислот. Навеску кислоты кипятили 6 час. с 10%-ным водным NaOH, охлаждали, экстрагировали эфиром, осветляли акти-вированным углем и эфир отгоняли. В остатке получали фторированный или нефтотипированный дифенил. Их идентифицировали по температурам плавления и по отсутствию депрессии температуры плавления в пробах смешения с заведомыми образцами. Дифенил — т. пл. 68–69°; 4,4'-дигидрооктафтордифенил — т. пл. 82–84° [4]. Щелочной раствор подкисляли соляной кислотой и отфильтровывали от исходной дикарбоновой кислоты. Фильтрат экстрагировал эфиром, эфир отгоняли; *n*-сульфобензойную кислоту сушили в вакууме, т. пл. 257–259°, что соответствует литературным данным. Продукт не давал депрессии температуры плавления в пробе смешения с заведомым образцом *n*-сульфобензойной кислоты. Результаты приведены в табл. 2.

Щелочной гидролиз полиамидов. Смесь 3 г полиамида III или IV и 30 мл 10%-ного водного NaOH кипятили 6 час. Непрореагировавший полимер отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и эфиром, сушили в вакууме до постоянной массы и определяли характеристическую вязкость при 20° (растворители указаны выше). Фильтрат перегоняли с водяным паром, дистиллат экстрагировал эфиром, эфир отгоняли, получали фторированный или нефтотипированный дифенил, которые идентифицировали как указано выше. Щелочной фильтрат экстрагировал эфиром, осветляли

активированным углем, эфир отгоняли, получали *m*-фенилендиамин, который идентифицировали в виде диацетильных производных с т. пл. 187–189°, что соответствует литературным данным. Продукт не давал депрессии температуры плавления в пробе смешения. Щелочной фильтрат подкисляли соляной кислотой и отфильтровывали исходные дикарбоновые кислоты. Кислый фильтрат экстрагировали эфиром, эфир отгоняли; получали *n*-сульфобензойную кислоту с т. пл. 257–259°, которую идентифицировали как описано выше. Результаты приведены в табл. 3.

Растворимость синтезированных полиамидов, определенная по методике [5], несколько превышает растворимость полиамидов, у которых сульфонильные группы разделены одним фторированным или нефтормированным фениленовым звеном [1]. Например, полиамид III обладает в 1,5 раза

Таблица 1

Некоторые свойства синтезированных полиамидов

Полиамид	Выход, %	[η], дЛ/г	Потеря в весе (%) и изменение вязкости после кипячения			
			с NaOH	[η], дЛ/г	с H ₂ SO ₄	[η], дЛ/г
I	94,7	0,58	13,2	0,29	3,1	0,34
II	93,8	0,43	13,7	0,26	2,9	0,34
III	96,8	0,49	14,8	0,23	2,5	0,28
IV	89,7	0,40	15,8	0,19	3,6	0,23
V	97,2	*	14,1	0,37	2,3	*
VI	95,4	0,67	11,6	0,36	2,7	*

* Полимер нерастворим.

Таблица 2

Гидролитическая устойчивость исходных дикарбоновых кислот

Кислота	Потеря в весе (%) после кипячения		
	с H ₂ SO ₄	с HCl	с NaOH
Фторированная	16,7	2,5	26,9
Нефтормированная	2,1	0	28,7

большей растворимостью, чем его нефтормированный аналог IV и в 3 раза большей растворимостью, чем полиамид, у которого сульфонильные группы разделены одним нефтормированным фениленовым фрагментом. Полимер I растворим только в конц. H₂SO₄; все остальные растворимы и в амидных растворителях, например в гексаметилтриамидофосфате. Следует отметить, что подобные полиамиды, но не содержащие сульфонильных групп [6], обладают вдвое меньшей растворимостью. Значения характеристических вязкостей для полиамидов I–VI достаточно высоки, что позволяет сравнивать их свойства.

Термический анализ полимеров проводили на воздухе на дериватографе при скорости нагревания 6 град/мин. На термограммах нагревания до температур интенсивного разрушения полимеров не наблюдается экзо- или эндотермических пиков, которые свидетельствовали бы о фазовых изменениях, связанных с кристаллизацией или плавлением полимеров. В этом отношении полимеры I–VI отличаются от полиамидов, содержащих только одно фторированное фениленовое ядро [1] и способных кристаллизоваться. В рассматриваемой серии полимеров не только углы между плоскостями фенильных остатков, связанных сульфонильными группами

пами, близки к 90° [7], но и азимутальные углы между фенильными ядрами в октафтордифениле составляют 75 – 90° [8] из-за сильных диполь-дипольных взаимодействий между несущими отрицательные заряды атомами фтора в *ортого*-положениях. Это нарушает регулярную упаковку макроцепей полимеров, препятствует их кристаллизации и повышает растворимость.

По уменьшению термоустойчивости при 400° полиамиды располагаются в ряд: IV>V>II>VI>I>III. Этот ряд напоминает ряд уменьшения термоустойчивости полиамидов, содержащих только одно фторированное фениленовое звено [1]. Кроме того, введение двух последовательно связанных тетрафторфениленовых группировок в макроцепи полиамидов приводит не к повышению термической устойчивости, а к ее понижению.

Таблица 3
Щелочной гидролиз полиамидов III и IV

Полиамид	Выделено продуктов (моли) после гидролиза			
	дифенил- или окта- фтормифенил	<i>m</i> -Фенилен- диамин	исходная дикарбоновая кислота	<i>n</i> -сульфо- бензойная кислота
III	0,00032	0,0002	0,00014	0,0004
IV	0,00047	0,00031	0,00019	0,00067

Аналогичное явление наблюдалось и при исследовании полиамидов на основе кислот близкого строения, но не содержащих между фенильными остатками мостиковых группировок [6].

Вероятно, причина такого явления состоит в нарушении упаковки макроцепей полимеров и уменьшении межцепных взаимодействий из-за рассмотренных выше значительных углов между плоскостями фенильных ядер в фрагментах Ph—SO₂—Ph и —C₆F₄—C₆F₄—.

Деструкция полиамидов I–VI носит сложный характер. На кривых ДТГ в ряде случаев наблюдается по два экстремума, характеризующих два различных химических процесса. При исследовании всех полиамидов наблюдается выделение летучих продуктов деструкции кислого характера. Для фторсодержащих полиамидов их выделение регистрируется при 250 – 310° , а для нефторированных оно смещается на 70 – 90° в сторону высоких температур. Первый экстремум при 300° соответствует деструкции, связанной главным образом с разрывом связей C—S и выделением сернистого газа. При этой температуре потеря в весе (кривая ТГА) невелика и изменяется от 0,3 до 2 %. Идентификацию сернистого газа проводили по методике [9]. Второй экстремум на кривой ДТГ наблюдался при более высоких температурах и связан с глубокими деструктивными процессами в полимерах. Потеря в весе в этой области температур превышает 10 %. Фторированные и нефторированные полиамиды при нагревании выделяют сернистый газ. Наличие в продуктах деструкции фторсодержащих полиамидов I, III и V HF экспериментально подтвердить не удалось.

Известно, что при термодеструкции полиамидов заметную роль играет их гидролиз [10] за счет воды, образующейся при разрушении аммонийных групп [11]. Поэтому исследование гидролиза полиамидов I–VI и исходных дикарбоновых кислот представляет несомненный интерес.

Сравнение данных по потере в весе, изменению вязкости, составу и соотношению продуктов гидролиза (табл. 1–3) с аналогичными данными для полимеров с одним фторированным ядром [1] свидетельствует о незначительном влиянии увеличения числа тетрафторфениленовых группировок в цепи на течение процессов гидролиза.

Вероятно, повышение гидрофобности макроцепей полимеров с введением дополнительного количества атомов фтора не в состоянии компенси-

ровать увеличение полярности реакционных центров, рассмотренных в [1], из-за введения дополнительного электроноакцепторного тетрафторфениленового ядра, что способствует течению гидролиза полимеров. Для фторированного фенильного ядра $\sigma_p=0,4$ [12], а резонансное взаимодействие во фторированном дифениле по рассмотренным выше причинам значительно ослаблено.

Следует отметить, что в тех случаях, когда фторированные и нефторированные фенильные ядра в молекулах дикарбоновых кислот связаны непосредственно, и «мостиковые» сульфонильные группы отсутствуют, гидролитическая устойчивость полиамидов возрастает с увеличением числа тетрафторфениленовых групп в макроцепях полимера [6], т. е. повышение гидрофобности макроцепей полиамидов повышает гидролитическую устойчивость последних.

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

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Л. П. Робота, Высокомолек. соед., A18, 96, 1976.
2. J. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Saith, J. Chem. Engng Data, 7, 27, 1962.
3. Б. Ф. Маличенко, Л. П. Робота, Н. Н. Калибабчук, Ж. органич. химии, 11, 796, 1975.
4. Г. Г. Якобсон, В. Д. Штейнгарц, А. И. Мирошников, Н. Н. Ворожцов мл., Докл. АН СССР, 159, 1109, 1964.
5. А. М. Торопцева, К. В. Белогорская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 105.
6. Б. Ф. Маличенко, Л. М. Гончаренко, Высокомолек. соед., A18, 687, 1976.
7. H. Benjamins, W. D. Chandler, Canad. J. Chem., 52, 597, 1974.
8. N. Boden, J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Molek. Phys., 8, 467, 1964.
9. Л. Деннис, М. Никольс, Газовый анализ, ОНТИ, 1934, стр. 197.
10. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A11, 1930, 1969.
11. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 6, 710, 1964.
12. R. J. De Pasquale, C. Tamborski, J. Organ. Chem., 32, 3163, 1967.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛАСТОМЕРАХ

Бартенев Г. М., Кучерский А. М., Радаева Г. И.

Структура каучукоподобных полимеров в блоке формируется в основном за счет упорядоченных микрообластей флуктуационной природы [1–5], а в случае полярных каучуков — диполь-дипольных межмолекулярных связей (вторичные поперечные связи нехимического происхождения). Исследование деформационных свойств эластомеров позволяет составить более точное представление об их структуре.

При малых деформациях в области высокоэластичности при низких температурах было обнаружено [6, 7] резкое уменьшение модуля упругости эластомеров, связанное с разрушением упорядоченных микроблоков, играющих роль физических узлов молекулярной сетки. Этот процесс происходит при достижении определенного напряжения, названного критическим. При меньшем напряжении структура практически не разру-