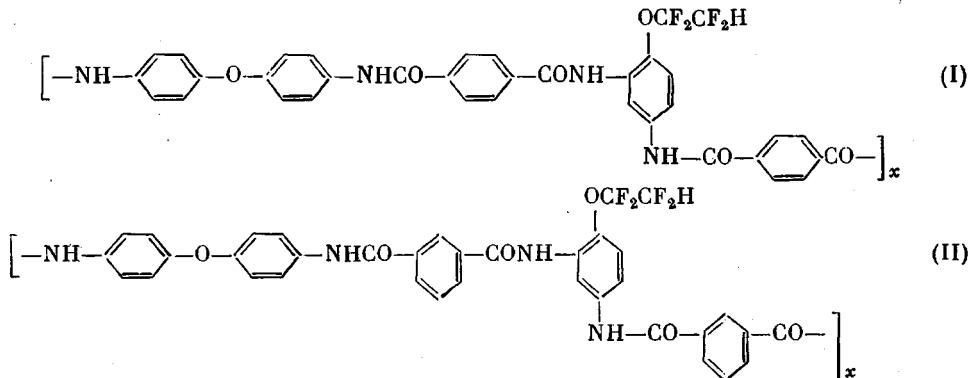


АРОМАТИЧЕСКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СМЕШАННЫЕ ПОЛИАМИДЫ

Шелудько Е. В.

Ароматические полиамиды обладают высокой термической устойчивостью [1], но их переработка в изделие затруднена из-за плохой растворимости в органических растворителях и заметной деструкции при плавлении или размягчении. Введение в макроцепи ароматических полиамидов атомов фтора или фторсодержащих заместителей является одним из перспективных методов повышения их растворимости, термостойкости и т. д. Большую устойчивость имеют соединения с группировкой $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$, от которой фтористый водород не отщепляется даже при 400°. Полиамиды из β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамина, содержащие такую группировку, устойчивы до 390–400° и сохраняют хорошую растворимость в амидных растворителях и кетонах [2].

Представляло интерес синтезировать и исследовать свойства смешанных полиамидов на основе ароматических дикарбоновых кислот и фторированных и нефторированных диаминов. В настоящем сообщении описаны смешанные полиамиды двух серий. Первая серия представляет собой смешанные полиамиды на основе терефталевой кислоты и смеси β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамина и 4,4'-диаминодифенилоксида (таблица), а вторая — на основе изофталевой кислоты и тех же диаминов. Ниже приведено строение синтезированных смешанных полиамидов



В обеих сериях смешанных полиамидов содержание β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамина изменялось от 0 до 100 мол. %.

Исходные мономеры очищали возгонкой (диамины) или перегонкой в вакууме (дихлорангидриды) и применяли продукты со следующими температурами плавления: β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамин 59–60°, 4,4'-диаминодифенилоксид 193–194°, дихлорангидриды тере- и изофталевой кислот 82–83° и 42–43° соответственно. Хлористый лигнит и N-метил-2-пирролидон очищали и обезвоживали обычными методами.

Полиамиды и смешанные полиамиды синтезировали методом низкотемпературной поликонденсации из дихлорангидридов тере- или изофталевой кислот и диаминов (или смесей диаминов) в амидно-солевой системе N-метил-2-пирролидон + LiCl. Концентрация мономеров была выбрана постоянной (5%). Строение полимеров подтверждено данными элементного анализа на фтор и азот и ИК-спектроскопией. Термический анализ выполнен на дериватографе при скорости нагревания 6 град/мин.

О гидролитической устойчивости полимеров судили по потерям веса и изменениям характеристической вязкости после шестичасового нагревания при 100° навесок полимеров с 20-кратными избыtkами 10%-ных растворов серной кислоты или NaOH. Потери веса определяли взвешиванием; точность метода $\pm 0,0001$ г. В таблице приведены средние данные трех параллельных измерений. Характеристическую вязкость полимеров определяли в концентрированной серной кислоте при 20°. Пленки полимеров готовили формированием их растворов в ДМФ с последующей сушкой в вакууме (1 тор) при 100° до постоянного веса. Образцы пленок исследовали на по-

Свойства смешанных фторсодержащих полiamидов на основе 4,4'-диаминодифенилоксида, β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамина и дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот^{*}

Полимер, №	Содержание фторирован- ного диами- на, мол. %	[η], дЛ/г	Гидролитическая устойчивость				Кратность уменьшения [η] после гидролиза в	Температура, °C		σ , kG/cm^2	ε , %		
			потеря веса (%) после нагревания с		[η] (dL/g) после нагревания с			NaOH	H_2SO_4	NaOH	H_2SO_4		
			NaOH	H_2SO_4	NaOH	H_2SO_4							
Полимеры серии I на основе терефталевой кислоты													
1	0	0,89	16,0	4,2	0,30	0,42	3,0	2,1	420	500	—	—	
2	10	1,18	16,0	3,4	0,26	0,43	4,5	2,7	385	460	—	—	
3	20	1,15	16,6	2,8	0,29	0,46	4,0	2,5	390	460	—	—	
4	30	1,13	20,0	2,6	0,45	0,49	2,5	2,3	385	430	950	6,0	
5	40	1,0	22,3	2,5	0,43	0,47	2,3	2,1	385	430	980	6,0	
6	50	0,96	23,5	2,3	0,45	0,48	2,1	2,0	380	420	1000	8,0	
7	60	0,61	30,0	2,1	0,34	0,28	1,8	2,2	380	420	1050	10,0	
8	70	0,84	38,0	2,0	0,52	0,45	1,6	1,8	385	420	980	9,0	
9	80	0,48	40,5	1,9	0,28	0,25	1,7	1,9	385	420	990	10,0	
10	90	0,48	45,0	1,5	0,29	0,30	1,65	1,6	380	420	1000	10,0	
11	100	0,56	49,6	1,3	0,37	0,40	1,5	1,4	390	440	1000	10,0	
Полимеры серии II на основе изофталевой кислоты													
12	0	0,47	6,1	6,4	0,37	0,43	1,2	1,09	395	400	950	10,0	
13	10	0,70	5,3	6,0	0,41	0,50	1,7	1,4	395	450	920	8,0	
14	20	0,64	5,2	5,5	0,41	0,30	1,5	2,6	390	430	920	9,0	
15	30	0,71	5,6	5,3	0,57	0,64	1,2	1,1	390	435	960	10,0	
16	40	0,65	5,1	5,1	0,58	0,49	1,1	1,3	390	440	950	6,0	
17	50	0,53	5,3	4,5	0,44	0,27	1,2	1,9	390	440	950	8,0	
18	60	0,46	4,5	4,1	0,35	0,25	1,3	1,8	385	445	980	10,0	
19	70	0,50	5,0	2,8	0,27	0,34	1,8	1,5	390	440	990	10,0	
20	80	0,43	5,5	2,3	0,21	0,35	2,0	1,2	390	420	1000	10,0	
21	90	0,76	5,4	1,4	0,45	0,38	1,7	2,0	385	430	1050	10,0	
22	100	0,35	5,5	0,7	0,28	0,26	1,25	1,3	390	450	1000	10,0	

* Полимеры серий I и II получены с практически количественным выходом.

ляризационном микроскопе МИН-8. О морозостойкости пленок судили по отсутствию механических повреждений при многократном изгибе в среде жидкого азота вокруг стержня диаметром 1 м.м. Свойства полиамидов приведены в таблице.

Известно, что присутствие в макроцепях полиамидов *n*-фениленовых группировок в значительной степени понижает растворимость полимеров. Поли-*n*-фенилентерефталамид не растворим в органических растворителях. Можно было предположить, что введение в макроцепи ароматических полиамидов β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамина нарушит регулярность упаковки последних и будет способствовать растворимости таких смешанных полиамидов.

Полиамиды первой серии (таблица) имеют достаточно высокую характеристическую вязкость, что позволяет сравнивать их свойства. Растворимость полиамидов этой серии зависит от содержания фторированного диамина в смеси с 4,4'-диаминодифенилоксидом. Полиамиды 1–3 растворяются только в концентрированной серной кислоте или амидно-солевой системе. При добавлении 30% и более фторированного диамина полиамиды 4–11 хорошо растворяются в амидных растворителях и образуют пленки из раствора. Хорошей растворимостью в амидных растворителях и пленкообразующей способностью обладают полиамиды второй серии на основе изофтальевой кислоты.

Для неориентированных пленок, полученных из растворимых полиамидов серий I и II, прочность на разрыв составляет 920–1050 кГ/см² при относительном удлинении 6–10%. Повышение концентрации фторсодержащих группировок практически не влияет на прочностные характеристики пленочных образцов. Весьма интересным свойством является их высокая морозостойкость: они не становятся хрупкими при многократном изгибании в среде жидкого азота (-196°). Данные ДТА и исследования пленок на поляризационном микроскопе свидетельствуют об аморфной структуре синтезированных полимеров.

Гидролитическая устойчивость полиамидов серий I и II различна. Полимеры на основе терефталевой кислоты легко гидролизуются щелочами. Введение 10–20% фторированного диамина практически не изменяет потерю веса при гидролизе в щелочной среде по сравнению с исходным образцом 1. Повышение концентрации (30% и выше) фторированного диамина увеличивает потерю веса, достигая 50% для полиамида 11 на основе фторированного диамина. В данном случае обе карбонильные группы в остатке кислоты находятся в *para*-положении. Сопряжение между ними повышает частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, что способствует течению гидролиза в щелочной среде (атака карбонильного углерода анионом гидроксила). Для нефторированного полиамида 1 и для смешанных полиамидов 2 и 3, содержащих 10–20% фторированного диамина, значение $[\eta]$ после гидролиза в щелочной среде уменьшается в 3–4,5 раза. У остальных полимеров (4–11) значение $[\eta]$ в этих условиях уменьшается в 1,5–2,5 раза.

В полиамидах на основе изофтальевой кислоты (серия II) сопряжение между карбонильными группами отсутствует, что должно замедлить течение гидролиза в щелочной среде. Это наблюдается на опыте. Введение 10% фторированного диамина несколько понижает потерю веса при гидролизе в щелочной среде (5,3%) по сравнению с нефторированным аналогом. С увеличением содержания фторированных звеньев гидролитическая устойчивость в щелочной среде практически остается постоянной. Значение характеристической вязкости для всех полимеров этой серии после щелочного гидролиза уменьшается в 1,2–2 раза по сравнению с исходными величинами.

В полиамидах серий I и II с введением добавок фторированного диамина потеря веса при гидролизе в кислой среде постепенно уменьшается и достигает своего минимального значения (0,7–1,3%) для полимеров на основе фторированного диамина. Эти значения соответственно в 3 и

9 раз меньше, чем потеря веса нефторированных полимеров. Значения $[\eta]$ для всех полиамидов после кислотного гидролиза уменьшаются в 1,1–2,7 раза и не зависят от содержания фторированного диамина. В рассмотренных случаях изменение концентрации фторированных группировок в незначительной степени сказывается на механизме гидролиза полиамидов на основе изофтальевой кислоты (по «концевым фрагментам» или по амидным группам, находящимся в середине макроцепи). В большей степени это проявляется в серии полиамидов, в состав которой входят остатки терефталевой кислоты.

По данным ТГА смешанные полиамиды типа I и II начинают разрушаться в области температур 385–390°. На рисунке приведены кривые зависимости потери веса от температуры полиамидов обеих серий, содержащих 0,50 и 100% фторированного диамина. В серии I введение фторсодержащего диамина в макроцепи полиамидов несколько понижает температуру начала уменьшения веса до 380–390°, а температуру максимальной скорости уменьшения веса до 420–460°. В серии II введение фторированных звеньев практически не изменяет температуру начала уменьшения веса, но повышает температуру максимальной скорости уменьшения веса до 420–450° по сравнению с нефторированным полиамидом (400°). Наличие на кривых ДТА в области температур начала уменьшения веса экзотермических пиков свидетельствует о течении процессов окисления полимеров.

Таким образом, применение β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамина в синтезе ароматических смешанных полиамидов повышает растворимость полимеров на основе терефталевой кислоты и улучшает гидролитическую устойчивость в кислой среде.

Сектор нефтехимии Института
физико-органической химии и
углемеханизма АН УССР

Поступила в редакцию
27 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

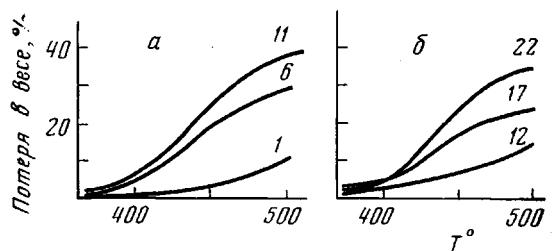
1. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970, стр. 261.
2. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, О. Н. Цыпина, Е. И. Зухава, Авт. свид. 537088, 1976; Бюл. изобретений, 1976, № 44, стр. 76.

УДК 541.64:536.4

СООТНОШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА В РАСПЛАВЕ

Гольдберг В. М., Неверов А. Н., Макашова Т. Н.

В макромолекулах полистирола ПС имеются «слабые связи», значительно менее прочные, чем обычные [1–5]. Существует несколько гипотез о природе «слабых связей» [6, 7]. Современные представления об этом явлении заключаются в том, что в макромолекулах разрываются $-\text{O}-\text{O}-$ связи, появляющиеся в результате сополимеризации с мономером следов кислорода [8–11].



Кривые ТГА: а – полиамиды 1, 6, 11 серии I; б – полиамиды 12, 17, 22 серии II