

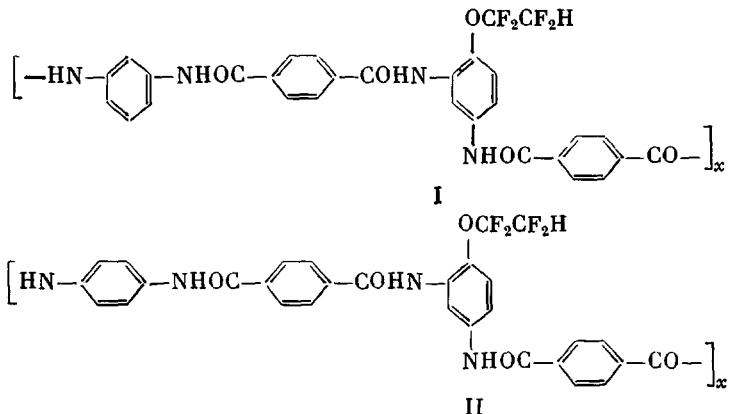
УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИАМИДОВ**

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

Методом низкотемпературной поликонденсации в амидно-солевой системе N-метил-2-пирролидон+LiCl синтезированы смешанные полиамиды на основе терефталевой кислоты и смесей *m*- или *n*-фенилендиамина с β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамином. Содержание фторированного диамина изменялось от 0 до 100 мол. %. Изучена термическая, гидролитическая устойчивость, растворимость полиамидов, свойства пленок. Установлено, что начало уменьшения в весе для смешанных полиамидов происходит в области 653–663 К. Введение в макроцепи полиамидов фторированного заместителя повышает гидролитическую устойчивость в кислой среде и растворимость полимеров. Неориентированные пленки обладают высокой морозостойкостью и удовлетворительными прочностными характеристиками.

Использование смесей мономеров эффективно влияет на свойства образующихся из них смешанных полимеров. Этот метод синтеза может оказаться особенно перспективным в ряду ароматических полиамидов. Термическая устойчивость ароматических полиамидов высока [1], но плохая растворимость в органических растворителях и деструкция при плавлении или размягчении создают трудности при их переработке в изделия. Повышение растворимости ароматических полиамидов в некоторых органических растворителях способствовало бы расширению областей их практического применения. Представляло интерес синтезировать и изучить свойства сополиамидов на основе ароматических дикарбоновых кислот и смесей фторированного и нефторированного диаминов. Ниже приведено строение элементарных звеньев синтезированных смешанных полиамидов.



В сериях смешанных полиамидов I и II содержание β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамина изменяли от 0 до 100 мол. % через каждые 10%. Исходные мономеры очищали возгонкой (диамины) или перегонкой (дихлорангидриды) в вакуме и применяли продукты со следующими температурами плавления: 332–333 К (β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамин); 336–337 К (*m*-фенилендиамин); 419–420 К (*n*-фенилендиамин); 355–356 К (терефталоилхлорид). Хлористый литий и N-метил-2-пирролидон очищали и обезвоживали обычными методами.

Синтез полиамидов осуществляли методом низкотемпературной поликонденсации в амидно-солевой системе N-метил-2-пирролидон + LiCl [2]. Концентрация мономеров была выбрана постоянной (5%). Строение полиамидов подтверждено данными элементного анализа на азот и фтор и ИК-спектрами. Термический анализ выполнен на дериватографе при скорости нагревания на воздухе 6 град/мин. О гид-

Свойства смешанных полiamидов *

1	0	1,1	35,0	7,7	0,09	0,13	12	8,5	643	703	-
2	10	1,0	34,0	2,9	0,10	0,13	10	7,7	663	703	-
3	20	0,86	33,0	1,0	0,15	0,14	5,7	6,1	663	703	-
4	30	0,87	33,0	1,0	0,45	0,44	1,9	2,0	663	703	120
5	40	0,76	33,0	0,7	0,38	0,25	2,0	3,0	663	693	128
6	50	0,70	36,0	1,0	0,40	0,20	1,75	3,5	658	683	114
7	60	0,72	38,0	0,8	0,58	0,27	1,24	2,6	658	708	107
8	70	0,80	40,0	1,2	0,44	0,43	1,8	1,8	663	713	100
9	80	0,90	44,0	1,3	0,67	0,48	1,3	1,8	663	713	99
10	90	0,90	48,0	1,1	0,62	0,49	1,45	1,8	663	713	105
11	100	0,91	49,6	1,3	0,54	0,64	1,7	1,4	663	713	100

Полимеры серии II											
12	0	1,1	2,5	6,9	0,54	0,63	2,0	1,7	663	803	-
13	10	1,2	6,0	6,1	0,59	0,75	2,0	1,6	663	793	-
14	20	1,0	13,5	5,5	0,53	0,59	1,9	1,7	659	733	-
15	30	1,0	17,0	4,9	0,55	0,62	1,8	1,6	653	703	-
16	40	0,8	28,0	5,0	0,44	0,53	1,8	1,5	653	703	-
17	50	0,7	29,0	5,0	0,41	0,54	1,7	1,3	663	701	111
18	60	0,65	34,0	4,0	0,40	0,43	1,6	1,5	658	693	112
19	70	0,83	41,0	3,3	0,49	0,69	1,7	1,2	658	701	110
20	80	0,71	55,0	2,4	0,47	0,64	1,5	1,1	663	693	111
21	90	0,80	51,0	2,2	0,50	0,61	1,6	1,3	663	693	106
22	100	0,91	49,6	1,3	0,54	0,64	1,7	1,4	663	713	100

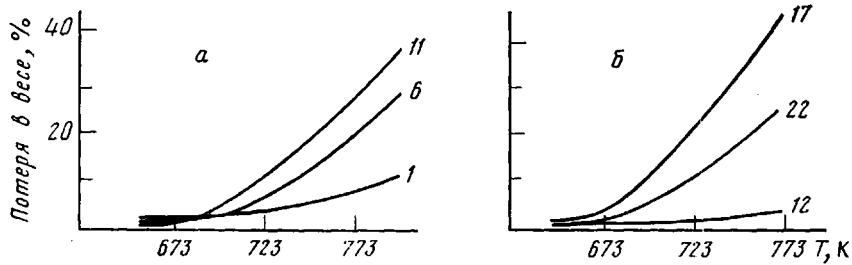
* Все полиамиды получены практически с количественным выходом.

ролитической устойчивости полимеров судили по потерям в весе и изменениям характеристической вязкости после шестичасового нагревания при 373 К навесок полимеров с 20-кратным избытком 10%-ных растворов серной кислоты или NaOH. Точность взвешивания $\pm 0,0001$ г. В таблице приведены средние данные трех параллельных измерений. Характеристическую вязкость всех полимеров определяли в серной кислоте при 293 К. Пленки полимеров готовили испарением их растворов в ДМФ с последующей сушкой в вакууме (373 К, 1 тор) до постоянного веса. Пленки полiamидов исследовали на поляризационном микроскопе МИН-8. О морозостойкости пленок судили по отсутствию механических повреждений при многократном изгибе в среде жидкого азота вокруг стержня диаметром 1 мм. Свойства смешанных полiamидов приведены в таблице.

Нефторированные полiamиды 1 и 12 растворяются только в концентрированной серной кислоте. Введение в макроцепи смешанных полiamидов на основе терефталевой кислоты и *m*-фенилендиамина (серия I) 30 мол. % и более фторсодержащего диамина способствует их растворимости в амидных растворителях, что позволяет получать из них пленки. Для придания растворимости смешанным полiamидам на основе терефталевой кислоты и парафенилендиамина (серия II) необходимо ввести 50 и более мол. % фторсодержащего диамина.

Неориентированные пленки, полученные из растворимых полимеров 4–11 и 17–22, обладают удовлетворительными прочностными характеристиками. По мере увеличения содержания фторированного диамина прочность на разрыв несколько понижается, что может быть связано с увеличением концентрации фторалкоксильного заместителя, играющего роль внутреннего пластификатора. При этом относительное удлинение составляет 8–10%. Пленки из смешанных полiamидов 4–11 и 17–22 обладают высокой морозостойкостью. Они не становятся хрупкими при многократном изгибе в среде жидкого азота. По данным ДТА и исследования пленок на поляризационном микроскопе эти полимеры аморфны.

Введение фторированного этоксильного заместителя в заметной степени изменяет гидролитическую устойчивость смешанных полимеров. В полиамидах на основе терефталевой кислоты и *m*-фенилендиамина введение от 10 до 50 мол.% фторированного диамина практически не изменяет потерю в весе при гидролизе в щелочной среде по сравнению с нефторированным полимером 1. Дальнейшее увеличение содержания фторированного диамина увеличивает потерю в весе, достигающую 50% для полиамида на основе фторированного диамина (полимер 11). Значение характеристической вязкости нефторированного полиамида 1 после гидролиза составляет 0,09 дл/г, т. е. в 12 раз меньше исходной величины. Добавление 10% фторированного диамина уменьшает это значение ~ в 10 раз, а введение



Кривые ТГА полиамидов 1, 6, 11 серии I (а) и 12, 17 и 22 серии II (б)

20% — в 5,7 раза. Дальнейшее увеличение содержания фторированных фрагментов (30% и выше) приводит к снижению $[\eta]$ после гидролиза во всех случаях в ~2 раза.

Фторированные фрагменты повышают гидролитическую устойчивость полимеров серии I в кислой среде. Добавка 10% фторированного диамина уменьшает потерю в весе при гидролизе в кислой среде в 2,6 раза. Дальнейшее повышение содержания фторированного диамина уменьшает потерю в весе до 0,7—1,0%. В случае кислотного гидролиза также наблюдается подобное изменение значения $[\eta]$. Например, характеристическая вязкость нефторированного полиамида 1 уменьшается в 8,5 раза. Введение 10% фторированного диамина приводит к уменьшению значения $[\eta]$ в 7,7 раза, а введение 20% — в 6,1 раза по сравнению с исходными значениями. С дальнейшим увеличением содержания фторированного диамина (30% и выше) значение $[\eta]$ после гидролиза уменьшается в 1,4—3,5 раза. В полиамидах на основе терефталевой кислоты и *n*-фенилендиамина (серия II) увеличение потери в весе при гидролизе в щелочной среде наблюдается при 10%-ном количестве фторированного диамина (полимер 13) и повышается с ростом содержания звеньев этого диамина. Вероятно, в данном случае фторированный этоксильный радикал заметным образом уменьшает плотность упаковки макроцепей кристаллического поли-*n*-фенилентерефталамида, способствуя диффузии гидролизующего агента к реакционным центрам. В работе [3] показано, что полиамид на основе β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамина и терефталевой кислоты является аморфным полимером с коэффициентом упаковки 0,710.

В кислой среде полиамиды серии II более устойчивы, чем в щелочной. С увеличением содержания фторированных группировок потеря в весе постепенно уменьшается с 6,1 до 1,3%. У полимеров этой серии после гидролиза в щелочной и кислой средах не наблюдается резкого изменения значений $[\eta]$. Во всех случаях значение $[\eta]$ после гидролиза уменьшается в 1,1—2 раза и практически не зависит от содержания фторированного диамина.

По данным ТГА, смешанные полиамиды типа I и II начинают разрушаться в области температур 658—663 К. На рисунке приведены кривые зависимости потери в весе от температуры полиамидов 1, 6, 11 и 12, 17, 22, содержащих 0, 50 и 100% фторированного диамина соответственно в каждой серии. Нефторированный полиамид 1 серии I начинает разрушаться при 643 К, а смешанные — при более высокой температуре. Наличие на

кривых ДТА при температуре начала уменьшения в весе экзотермических экстремумов свидетельствует о процессах окисления полимеров. Температуры начала уменьшения в весе несколько увеличиваются при введении в макроцепи полиамидов всего 10% фторсодержащего диамина, но затем остаются практически постоянными и соответствуют этой температуре для полиамида 11, синтезированного из фторированного диамина. Температура максимальной скорости уменьшения веса мало зависит от содержания фторированных звеньев. Во второй серии температура начала уменьшения в весе для всех полиамидов практически одинакова (653–663 К), а температура максимальной скорости уменьшения в весе с увеличением содержания фторсодержащих группировок несколько уменьшается.

Таким образом, β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамин может быть использован для модификации свойств ароматических полиамидов, в частности, для повышения их растворимости, морозостойкости, гидролитической устойчивости в кислой среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, с. 281.
2. Федоров А. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2185.
3. Маличенко Е. Ф., Цыпина О. Н. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 24, № 5, с. 361.

Институт физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
5.VIII.1981

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF AROMATIC FLUORINE-CONTAINING COPOLYAMIDES

Malichenko B. F., Shelud'ko Ye. V., Tsypina O. N.

Summary

The mixed polyamides on the basis of terephthalic acid and mixtures of *m*- and *p*-phenylenediamine with β -hydroperfluoroethoxy-2,4-phenylenediamine have been synthesized by the low-temperature polycondensation method in the amide-salt N-methyl-2-pyrrolidone+LiCl system. The content of fluorinated diamine was changed from 0 up to 100 mol %. The thermal and hydrolytic stability and solubility of polyamides as well as properties of films were studied. The decrease of the weight of mixed polyamide was found to begin in the 653–663 K region. The introducing of fluorinated substituent into macrochains of polyamides increases the hydrolytic stability in the acidic medium and solubility of polymers. The non-oriented films have the high frost resistance and satisfactory strength characteristics.