

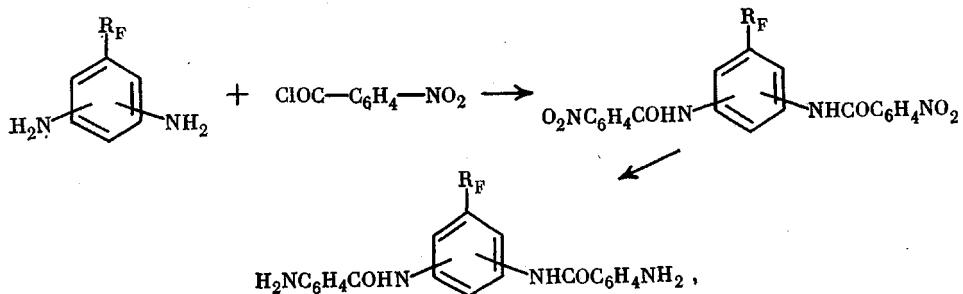
УДК 541.64:542.954

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ УПОРЯДОЧЕННЫЕ СОПОЛИАМИДЫ

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

Методом низкотемпературной поликонденсации синтезированы новые регулярные фторсодержащие сополиамиды и изучены их некоторые физико-химические свойства. Показано, что регулярные сополиамиды растворяются в амидных растворителях без применения неорганических солей. По данным ТГА, температуры начала разрушения полученных сополиамидов находятся в интервале 633–663 К. Регулярные фторсодержащие сополиамиды более устойчивы к гидролизу в кислой среде, чем в щелочной. Пленки обладают прочностью на разрыв 90–100 МПа и высокой морозостойкостью. Сополимеры с наибольшей концентрацией *пара*-замещенных звеньев обладают более высокой теплостойкостью (до 693 К).

Нефторированные сополиамиды упорядоченного строения имеют некоторые преимущества перед статистическими сополимерами [1]. В частности, они обладают повышенной растворимостью даже при относительно высоком содержании *пара*-замещенных фенильных ядер и более высокими температурами плавления. Фторсодержащие упорядоченные сополиамиды в литературе не описаны. Наличие фторированных фрагментов и регулярно чередующихся ароматических звеньев могло бы придать полимерам ряд новых свойств. Синтез упорядоченных сополиамидов был осуществлен нами путем низкотемпературной поликонденсации диаминов, содержащих амидные группировки, с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Фторсодержащие диамины были синтезированы по схеме



где $R_F = OCF_2CF_2H$.

При взаимодействии 1-β-гидротетрафторэтокси-2,4-фенилендиамина с *n*-(*m*)-нитробензоилхлоридами были получены соответствующие динитропроизводные, восстановлением которых синтезированы диамины.

1-β-Гидротетрафторэтокси-2,4-фенилен-бис-(n-нитробензамида). В трехгорлый реактор помещают 19,47 г (0,104 моля) *n*-нитробензоилхлорида и 150 мл *N*-метилпирролидона (N-МП). Перемешивают до полного растворения хлорангидрида и в один прием прибавляют 11,65 г (0,052 моля) 1-β-гидротетрафторэтокси-2,4-фенилендиамина. Смесь перемешивают 1 ч при 293 К и 1 ч при 343–353 К, охлаждают и выливают в воду. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой до отсутствия ионов Cl⁻ в фильтрате и сушат в вакууме (133 Па) при 373 К до постоянного веса. Выход 27,0 г (99,5%); т. пл. 478–479 К (этанол). Найдено, %: F 14,87; N 10,83. C₂₂H₁₄F₄N₄O₇. Вычислено, %: F 14,57; N 10,72.

1-*β*-Гидротетрафторэтокси-2,4-фенилен-бис-(*m*-нитробензимид). Т. пл. 502–503 K (этанол). Найдено, %: F 14,58; N 10,85. C₂₂H₁₄F₄N₄O₇. Вычислено, %: F 14,57; N 10,72.

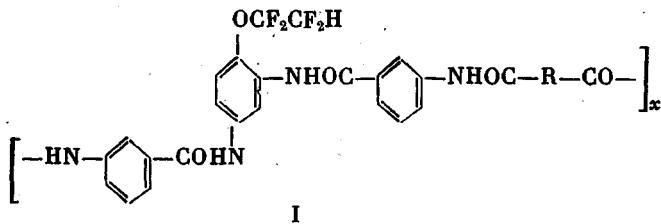
1- β -Гидротетрафторэтокси-2,4-фенилен-бис-(n -аминобензамид). В двухгорный реактор помещают 26,1 г (0,05 моля) 1- β -гидротетрафторэтокси-2,4-фенилен-бис-(n -нитробензамида), 145 мл этилового спирта, 87 г двуххлористого олова и 140 мл концентрированной соляной кислоты, кипятят 2 ч, охлаждают и подщелачивают содержимое реактора 20%ным раствором NaOH. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат; выход 22,0 г (95%), т. пл. 505–506 К (этанол). Найдено, %: F 16,40; N 12,10. $C_{22}H_{18}F_4N_4O_3$. Вычислено, %: F 16,45; N 12,12.

1- β -Гидротетрафторэтокси-2,4-фенилен-бис(*m*-аминообензамид). Т. пл. 474—475 К (этанол). Найдено, %: F 16,35; N 12,13. C₂₂H₁₄F₄N₄O₃. Вычислено, %: F 16,45; N 12,12.

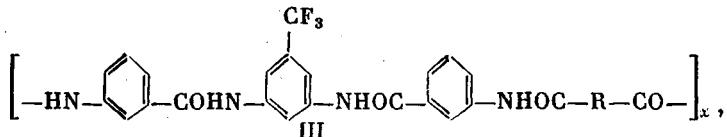
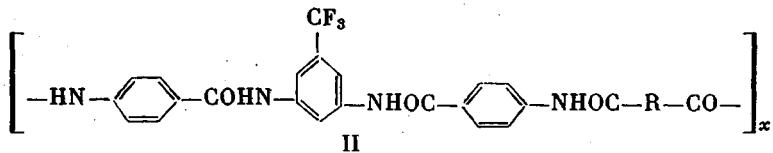
Свойства фторсодержащих сополиамидов

Сополи- мер	Т, К			[η], дл/г	Потеря в весе (%) при действии		[η] (дл/г) после воздействия	
	начала потери в весе	максималь- ной скорости потери в весе	размягчения (из термо- механических кривых)		NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄
Ia	643	686	553	0,78	15,6	1,9	0,50	0,60
Iб	633	686	533	1,16	13,6	1,4	0,44	1,10
Iв	643	696	583	0,72	7,1	0,9	0,10	0,60
IIa	663	695	673	0,86	41,0	1,07	0,23	0,75
IIб	658	753	693	1,24	21,0	2,02	0,53	1,00
IIв	653	713	613	0,80	6,10	1,5	0,14	0,70
IIIa	668	700	588	0,96	31,5	1,6	0,60	0,85
IIIб	658	696	593	0,66	33,1	1,3	0,44	0,46
IIIв	653	702	583	0,82	7,8	0,7	0,21	0,77

На основе диамина, содержащего заместитель $-OCF_2CF_2H$, и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот получены сополиамиды следующего строения:



Для сопоставления свойств в аналогичных условиях были синтезированы сополиамиды, структурные формулы которых приведены ниже



где R =  (а),  (б),  (в).

Полиамиды I–III (а–в) синтезированы по методике работы [2] с использованием амидно-солевой системы N-МП+LiCl. Дихлорангидриды изо-, терефталевой и дифенилоксидкарбоновой кислот получали из соответствующих кислот и пятихлористого фосфора. Применяли продукты с т. пл. 314, 357, 362 К соответственно. Растворители очищали и обезвоживали обычными методами. Термический анализ выполнен на дериватографе при скорости нагревания 6 град/мин. Гидролитическую устойчи-

вость определяли по потерям в весе после шестичасового нагревания при 373 К навесок полимеров с 20-кратными избытками 10%-ных водных растворов H_2SO_4 или $NaOH$, а также по изменению значения характеристической вязкости. Потерю в весе при гидролизе определяли весовым методом, точность взвешивания $\pm 0,0001$ г. В таблице приведены средние данные трех параллельных измерений. Пленки полимеров готовили формированием из растворов в ДМФ с последующей сушкой в вакууме при 373 К до постоянного веса. Характеристическую вязкость всех полимеров определяли (для 0,5%-ных растворов) в концентрированной серной кислоте при 293 К. Термомеханические кривые снимали при постоянной нагрузке 0,106 МПа и скорости нагревания 4 град/мин. О морозостойкости пленок судили по отсутствию механических повреждений при многократном изгибавии вокруг стержня диаметром 1 мм в среде жидкого азота. Свойства сополиамидов приведены в таблице.

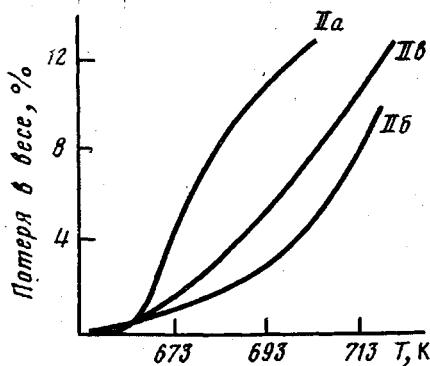


Рис. 1. Зависимости потери в весе от температуры для сополиамидов IIa—IIb' при нагревании на воздухе

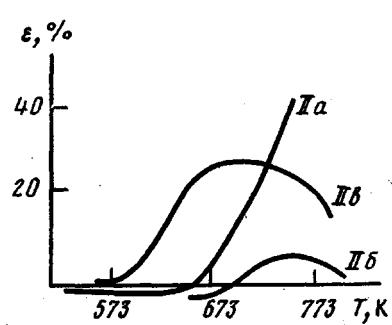


Рис. 2. Термомеханические кривые сополиамидов IIa—IIb'

Выход полимеров во всех случаях составляет 95—98%. Все сополимеры I—III хорошо растворяются в амидных растворителях без применения неорганических солей. Неориентированные образцы пленок полимеров I—III обладают прочностью на разрыв 90—100 МПа при относительном удлинении 5—10%. Пленки фторсодержащих сополиамидов обладают высокой морозостойкостью и не становятся хрупкими при температуре жидкого азота.

По данным термогравиметрического анализа, сополиамиды начинают разрушаться в области температур 633—663 К. На рис. 1 приведены зависимости потери в весе от температуры для полимеров IIa—IIb'. Температуры начала уменьшения в весе для полимеров этой серии уменьшаются в ряду IIa>IIb>IIb'. Такая же зависимость наблюдается и в других сериях сополиамидов: Ia, Ib>Ib'; IIIa>IIIb>IIIb'. Следует отметить, что температуры начала потери в весе сополимеров Ia, IIa, IIIa, имеющих повышенную концентрацию мета-замещенных звеньев, выше, чем у сополимеров Ib, IIb, IIIb, макромолекулы которых содержат большее число пара-замещенных звеньев. Несмотря на это, сополимеры Ia, IIa, IIIa при более высоких температурах разрушаются в большей степени.

В серии сополиамидов IIa—IIb температура максимальной скорости потери в весе сополимера IIb, у которого регулярно чередуются три *пара* и одно *мета*-замещенное фенильное ядро, составляет 753 К, а 10% веса теряется при 723 К. Несколько ниже температура максимальной скорости потери в весе сополимера IIb' на основе 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты (713 К), а 10% веса теряется при 708 К. Сополимер IIa на основе изофталевой кислоты разрушается с максимальной скоростью при 695 К. Таким образом, по температуре максимальной скорости потери в весе сополиамиды серии II располагаются в ряд: IIb>IIb'>IIa.

В сериях полимеров I и III наибольшая температура максимальной скорости потери в весе характерна для образцов Ib и IIIb' на основе дифенилоксидикарбоновой кислоты (696 и 702 К соответственно). Значения

этой температуры изменяются в пределах серий I и III следующим образом: Iв>Iб, Iа; IIIв>IIIа>IIIб. По этому показателю сополиамиды Iа—Iв несколько уступают полимерам серии II. В данном случае играет роль несимметричное строение 1- β -гидротетрафторэтокси-2,4-фенилен-бис-(*m*-аминобензамида). Для сополимеров типа III температуры максимальной скорости потери в весе выше, чем у полимеров серии I, но эти значения уступают соответствующим величинам сополиамидов IIб и IIв, имеющих большую концентрацию *пара*-замещенных фенильных ядер.

Следует отметить, что на кривых ДТА всех сополиамидов отсутствуют пики, характерные для процессов плавления и кристаллизации. Вероятно, наличие трифторметильных или полифтораллоксильных группировок в макроцепях регулярных сополимеров затрудняет их кристаллизацию. На кривых ДТА в области температур потери в весе имеются экзотермические экстремумы, свидетельствующие о течении процессов окисления полимеров.

Введение фторированных заместителей в заметной степени изменяет гидролитическую устойчивость сополиамидов. Фторсодержащие сополиамиды более устойчивы в кислой среде, чем в щелочной. В щелочной среде наиболее устойчивыми оказались сополиамиды Iв, IIв и IIIв на основе 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты, потери в весе для которых при гидролизе практически не зависят от строения диамина. Значение $[\eta]$ сополиамидов Iв, IIв и IIIв после щелочного гидролиза уменьшается в 4—7 раз по сравнению с исходной величиной. Сополиамиды на основе терефталевой кислоты (Iб—IIIб) в большей степени подвергаются гидролизу в щелочной среде, чем полимеры Iа—IIв. В данном случае обе карбонильные группы в остатке кислоты находятся в *пара*-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). В сополиамидах Iв, IIв и IIIв на основе 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы меньше, что приводит к уменьшению потери в весе в щелочной среде. По величине потери в весе в щелочной среде сополиамииды серии II располагаются в ряд: IIа>IIб>IIв. Следует отметить, что введение фтораллоксильного заместителя повышает гидролитическую устойчивость сополиамидов серии I по сравнению с полимерами серии II и III. Особенно это характерно для сополиамидов на основе тере- и изофталевой кислот (таблица).

В кислой среде потеря в весе фторсодержащих сополиамидов во всех случаях составляет 1—2% и сопровождается незначительным уменьшением характеристической вязкости. Группировка $-\text{CF}_3$ является электроноакцепторной ($\sigma_i=+0,41$; $\sigma_R=+0,09$) и уменьшает электронную плотность на атоме азота амидной группы. Это затрудняет гидролиз в кислой среде, так как он начинается атакой атома азота ионом гидроксония. Заместитель $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ обладает слабым электронодонорным эффектом ($\sigma_R=-0,14$; $\sigma_i=+0,39$) и несколько увеличивает электронную плотность на атоме азота амидной группы. Это должно способствовать гидролизу в кислой среде, но на самом деле гидролиз также протекает в незначительной степени. Очевидно, повышение гидрофобности макроцепей сополиамидов данного строения, вызванное введением атомов фтора, компенсирует изменение в электронной плотности амидных групп и затрудняет течение гидролиза в кислой среде.

Различное чередование фенильных ядер с амидными группами в *пара*- и *мета*-положениях изменяет характер термомеханических кривых (рис. 2). В сополиамидах типа II наибольшей температурой размягчения (693 К) обладает полимер IIб, у которого наибольшая доля *пара*-замещенных звеньев. До этой температуры наблюдается небольшая (1,5%) усадка образца. В интервале 693—753 К происходит удлинение (6%), после чего наступает усадка, сопровождающаяся деструкцией образца. Аналогичная зависимость характерна для сополиамида IIв на основе 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты. Однако в этом случае деформа-

ция образца наблюдается при 593 К. При 713 К деформация достигает 28%, после этого происходит усадка одновременно с деструкцией образца. Сополиамид IIa на основе изофталевой кислоты занимает промежуточное положение: для него температура начала деформации составляет 673 К. В отличие от полимеров IIb и IIv с ростом температуры у образца IIa наблюдается рост удлинения, усадки в этом случае не происходит. Для сополиамидов серий I и III наблюдается одинаковый характер термомеханических кривых. Вначале происходит небольшая (1–1,5%) усадка образца, затем рост удлинения до разрыва. Сополимеры I, содержащие полифторалкоксильный заместитель, начинают деформироваться под нагрузкой при меньших температурах, чем остальные сополиамиды. В этом случае фторсодержащий алкоксильный заместитель играет роль внутреннего пластификатора, что понижает температуру начала деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971, с. 90.
2. Федоров А. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2185.

Институт физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
21.III.1982

FLUORINE-CONTAINING ORDERED COPOLYAMIDES

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

Summary

New regular fluorine-containing copolyamides have been synthesized by low-temperature polycondensation and some of their physico-chemical properties have been studied. Regular copolyamides are soluble in amide solvents without addition of inorganic salts. According to TGA data temperatures of beginning of their decomposition are in the 633–663 K range. Regular fluorine-containing copolyamides are more stable towards hydrolysis in the acidic medium, than in alkaline one. Films have the tensile strength being equal to 90–100 MPa and high freeze resistance. Copolymers with the maximal concentration of *p*-substituted units have the higher heat resistance (up to 693 K).