

УДК 541.64+678.675

**ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРАДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ
И 2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРГЕКСАНДИАМИНА-1,6**

*Р. С. Муромова, Т. В. Демидова, Г. Б. Овакимян**

Введение атомов фтора в молекулу полимеров придает им термостойкость, негорючность, устойчивость к химическим реагентам, маслам, тошлифам. Описанию методов синтеза, свойств и способов переработки фторсодержащих карбоценных полимеров посвящено большое число статей, обзоров и монографий. Литературные данные о фторсодержащих гетероцепных полимерах — продуктах поликонденсации бифункциональных фторсодержащих соединений — немногочисленны. Однако известно, что для производства одного из наиболее термо- и маслостойких каучуков применяется фторсодержащий полиэфир — продукт поликонденсации 1,5-гексафторпентандиола и адипиновой кислоты [1, 2]. В связи с этим довольно подробно изучены полиэфиры на основе 1,5-гексафторпентан- и 1,6-октафторгександиолов и перфторадипиновой и перфторглутаровой кислот и их нефтотирированных аналогов [3], а также смешанные полиэфиры 1,5-гексафторпентандиола и адипиновой и изофталевой кислот [4], опубликованы патенты на получение полиэфиров на основе терефталевой и изофтальевой кислот, 1,5-гексафторпентандиола и других фторсодержащих диолов [5] и на получение фторсодержащих полиуретанов — продуктов взаимодействия фторсодержащих диолов и диизоцианатов [6]. Имеются сведения о фторсодержащих полиамидах, полученных из перфторадипиновой и перфторглутаровой кислот и фторсодержащих диаминов [7], гептафторадипиновой кислоты и гексаметиллендиамина [8], перфторглутаровой кислоты и N,N'-диалкилгексаметиллендиаминов, адипиновой кислоты и N,N'-диалкилгексафторпентандиаминов [9]. Попытка полимеризации фторсодержащего капропамида (2-кето-6,6-дигидроперфторгексаметиленимина)

$(CF_2)_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagdown \\ CH_2 \end{array} NH$ оказалась безуспешной [10].

Настоящая работа посвящена синтезу фторсодержащих полиамидов на основе перфторадипиновой кислоты и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиамина-1,6 и их нефтотирированных аналогов — адипиновой кислоты и гексаметиллендиамина. Были получены полиамиды трех типов: — OC(CF₂)₄CONH(CH₂)₆NH — (I); OC(CF₂)₄CONHCH₂(CF₂)₄CH₂NH — (II); — OC(CH₂)₄CONHCH₂(CF₂)₄CH₂NH — (III).

При синтезе полиамидов применяли методы равновесной и межфазной поликонденсации.

Перфторадипиновая кислота (ФАК), ее диэтиловый эфир (ФЭ) и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгександиамин-1,6 (ФДА) были синтезированы по описанным методам [11]. Выходы на отдельных стадиях и свойства проме-

* В экспериментальной работе принимала участие И. А. Шаранова.

жуточных и конечных продуктов оказались близкими к указанным в литературе [11].

Дихлорангидрид перфторадипиновой кислоты (ФХА) получен с выходом 86 % от теории и т. кип. 131—131,5° (по литературным данным [3], 131,4°) действием избытка тионилхлорида на ФАК в присутствии хлористого калия в качестве катализатора [12] с последующей разгонкой реакционной смеси на насадочной ректификационной колонке.

Получение полиамидов равновесной поликонденсацией. При смешивании спиртовых или эфирных растворов ФАК и гексаметилендиамина (ГДА) или ФДА образуются соли ФАК и этих диаминов с выходом 94 и 88 % и т. пл. 225—227° и 217—220° соответственно, которые сразу же выпадают из раствора в виде белого мелкокристаллического осадка. Соль адишиновой кислоты (АК) и ФДА не образуется при смешивании, длительном стоянии или кипячении растворов кислоты и диамина. Это можно объяснить тем, что основные свойства фторсодержащего диамина ФДА настолько ослаблены благодаря присутствию атомов фтора, что он не способен образовывать соли с такими слабыми кислотами, как АК. Однако ФДА легко образует соли с сильными минеральными кислотами и ФАК, которая является значительно более сильной кислотой, чем алифатические дикарбоновые кислоты.

Соли ФАК и ГДА и ФДА при нагревании до температуры, близкой к температуре плавления, разлагаются, вследствие чего их поликонденсация в расплаве невозможна. Попытка поликонденсации этих солей в твердой фазе нагреванием при температуре ниже температуры плавления (150—220°) при нормальном или пониженном давлении также не привела к получению полиамидов. Полиамиды на основе ФАК и ГДА и ФДА удалось получить, применяя ФЭ в качестве компонента для поликонденсации. При этом оказалось, что уже при смешивании на холода спиртовых или эфирных растворов ФЭ и ГДА образуется низкомолекулярный полиамид в виде белого порошкообразного осадка, имеющий структурное звено типа I, растворимый в диметилформамиде и нерастворимый в обычных органических растворителях, а также в веществах, являющихся растворителями для полиамидов — в феноле, крезолах, конц. серной и муравьиной кислотах и т. п. Приведенная вязкость раствора этого полиамида ($\eta_{\text{пр}}$) в диметилформамиде 0,064, т. пл. 197°. Дальнейшая поликонденсация нагреванием этого полиамида при 180—220° в атмосфере азота или в вакууме сопровождается его деструкцией и приводит к получению окрашенных полимеров, уже нерастворимых в диметилформамиде.

При смешивании растворов ФЭ и ФДА образования полиамида, как это имеет место в случае ФЭ и ГДА, не происходит. По-видимому, здесь опять проявляются ослабленные основные свойства фторсодержащего диамина по сравнению с его нефторированным аналогом. Полиамид со структурным звеном типа II удается получить лишь при нагревании эквимолекулярных количеств ФЭ и ФДА при 120—150°. Получаемый при этом полиамид имеет т. пл. 231—232° и $\eta_{\text{пр}} 0,03$; единственным растворителем для него оказался диметилформамид. Попытка увеличения молекулярного веса нагреванием в атмосфере азота или в вакууме при 160—200° привела к получению окрашенных продуктов, не растворяющихся в диметилформамиде.

Полиамид на основе АК и ФДА (тип III) с $\eta_{\text{пр}}$ (конц. серная кислота) 0,30 был получен нагреванием эквимолекулярных количеств АК и ФДА в присутствии инертного высококипящего растворителя (например, фенола или тимола) при 160—170° и дальнейшим нагреванием в отсутствие растворителя при 190° в вакууме. Этот полиамид оказался растворимым лишь в конц. серной кислоте и имел т. пл. 219—221°. Попытка увеличения молекулярного веса дальнейшим нагреванием в вакууме при 200° и выше привела к получению окрашенных продуктов, не растворяющихся в серной кислоте без остатка.

Получение фторсодержащих полиамидов межфазной поликонденсацией. Для получения полиамидов межфазной поликонденсацией раствор дихлорангидрида АК или ФАК (ХА или ФХА) в органическом растворителе прибавляли к энергично перемешиваемому водному раствору диамина, содержащему едкий натр или соду, и смесь перемешивали еще 5 мин. после окончания прибавления всего количества раствора хлорангидрида. В качестве растворителей для дихлорангидрида были испытаны бензол, толуол, четыреххlorистый углерод, циклогексан, метиленхлорид. Варьировались концентрации растворов дихлорангидрида и диамина (1—10 вес. %), температура реакции (0—50°) и количество едкого натра или соды (от 1,2- до 2-кратного избытка по отношению к выделяющемуся при поликонденсации хлористому водороду). При изменении указанных параметров приведенная вязкость раствора полученных полиамидов колебалась в пределах от 0,08 до 0,238. Максимальных значений вязкости удалось достичь при применении бензола и метиленхлорида в качестве растворителя для дихлорангидрида при температуре реакции 5—10°, концентрации реагирующих компонентов 1—3 вес. % и 2-кратном избытке едкого натра. Свойства фторсодержащих полиамидов, полученных равновесной и межфазной поликонденсацией, приведены в таблице. Для сравнения приведены свойства полигексаметиленадипинамида, полученного межфазной поликонденсацией в аналогичных условиях. В таблицу включены также ранее не описанные полиамиды на основе ФАК и октаметилен-, *n*-фенилен- и *n*-ксилилендиаминов, полученные межфазной поликонденсацией.

Свойства фторсодержащих полиамидов, полученных равновесной и межфазной поликонденсацией

Структурное звено полиамида	Равновесная поликонденсация		Межфазная поликонденсация	
	т. пл., °C	$\eta_{\text{пр}}^*$	т. пл., °C	$\eta_{\text{пр}}^*$
—OC(CF ₃) ₂ CONH(CH ₂) ₆ NH—	192—193	0,084	210—211	0,238
—OC(CF ₃) ₂ CONHCH ₂ (CF ₃) ₂ CH ₂ NH—	231—232	0,030	253	0,108
—OC(CH ₂) ₄ CONHCH ₂ (CF ₃) ₂ CH ₂ NH—	219—221	0,300	216—223	0,211
—OC(CH ₂) ₄ CONH(CH ₂) ₆ NH—	—	—	249—252	0,820
—OC(CF ₃) ₂ CONH(CH ₂) ₆ NH—	—	—	175—180	0,205
—OC(CH ₂) ₄ CONH(CH ₂) ₆ NH—	235 [13]	—	—	—
—OC(CF ₃) ₂ CONH< —>NH—	—	—	378 **	0,094
—OC(CF ₃) ₂ CONHCH ₂ < —>CH ₂ NH—	—	—	258—264	0,096
—OC(CH ₂) ₄ CONHCH ₂ < —>CH ₂ NH—	340 [14]	—	—	—
	280—285 [15]	—	—	—

* $\eta_{\text{пр}}$ — приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полиамида в диметилформамиде или конц. серной кислоте. ** Полиамид не плавится без разложения.

Все полиамиды, полученные межфазной поликонденсацией, представляют собой белые порошкообразные вещества.

При рассмотрении таблицы можно сделать следующие выводы: 1) температура плавления полученных фторсодержащих полиамидов ниже температуры плавления аналогичных полиамидов, не содержащих атомов фтора. Исключение составляет полиамид на основе ФАК и ФДА, полученный межфазной поликонденсацией, температура плавления которого близка к температуре плавления полигексаметиленадипинамида; 2) молекулярный вес фторированных полиамидов, содержащих структурные звенья ФАК или ФДА (или их обоих), значительно ниже молекулярного веса их нефторированного аналога — полигексаметиленадипинамида, независимо от способа проведения поликонденсации; 3) метод межфазной поликонденсации позволяет получать полиамиды на основе ФАК, ГДА и ФДА со

значительно более высоким молекулярным весом и температурой плавления, чем метод равновесной поликонденсации. Это легко объясняется тем, что полиамиды, содержащие остатки перфтордикарбоновой кислоты, не устойчивы при высокой температуре; при попытках повысить их молекулярный вес увеличением времени нагревания они постепенно деструктируются с выделением фтористого водорода и образованием нерастворимых окрашенных полимеров; 4) при получении полиамидов на основе ФАК межфазной поликонденсацией большое значение имеет основность диамина. Такие диамины, как ФДА и *n*-фенилендиамин, основные свойства которых значительно ослаблены вследствие присутствия атомов фтора или фенильного ядра, дают при межфазной поликонденсации с ФХА полиамиды, молекулярный вес которых в 2—2,5 раза ниже молекулярного веса полиамидов, полученных в тех же условиях, но с применением алифатических диаминов — ГДА или октаметилендиамина.

Экспериментальная часть

Дихлорангидрид перфторадипиновой кислоты (ФХА). Смесь 66 г (0,218 моля) ФАК, 3,15 г (5 вес.%) хлористого калия и 170 мл (2,28 моля) тионилхлорида кипятят на водяной бане до полного растворения ФАК (~22 часа), после чего смесь разгоняют на ректификационной насадочной колонке (40 т. т.); получают 2 фракции: с т. кип. 77° (160 мл) и с т. кип. 131—131,5° (61 г). Фракция с т. кип. 131—131,5° является дихлорангидридом ФАК, выход 86% от теоретич. (по литературным данным [3] т. кип. 131,4°).

Найдено, %: F 46,33; 46,77.
 $\text{C}_8\text{F}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: F 46,48.

Соль ФАК и ГДА. Раствор 0,4146 г (0,0035 моля) ГДА в 4,6 мл 98%-ного этилового спирта прибавляют при перемешивании к раствору 1,0365 г (0,0035 моля) ФАК в 4,2 мл безводного эфира; сразу выпадает белый порошкообразный осадок, который отфильтровывают, промывают несколько раз безводным эфиром и сушат в вакууме. Получают 1,3612 г (выход 94% от теоретич.) белого порошкообразного вещества с т. пл. 225—227° (с разложением), растворимого в воде, горячем 80%-ном этиловом спирте, нерастворимого в эфире, бензоле, диметилформамиде.

Найдено, %: C 35,69; H 4,25; N 7,33; F 38,07.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 36,00; H 4,43; N 6,90; F 37,45.

Соль ФАК и ФДА. К раствору 1,00 г (0,0038 моля) ФДА в 4 мл безводного эфира прибавляют при перемешивании раствор 1,40 г (0,0038 моля) ФАК в 4 мл 98%-ного этилового спирта, смесь перемешивают 10 мин. и оставляют на 1 час. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и сушат в вакууме. Получают 1,9 г (выход 84,3% от теоретич.) белого порошкообразного вещества с т. пл. 210—211° (с разложением). После перекристаллизации из 90%-ного этилового спирта т. пл. 217—220° (с разложением).

Найдено, %: C 26,70; H 2,28; N 4,96; F 56,01.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_{16}$. Вычислено, %: C 26,20; H 1,82; N 5,09; F 55,28.

Соль ФАК и ФДА растворима в воде, горячем 90%-ном этиловом спирте, диметилформамиде; нерастворима в безводном этиловом спирте, бензоле, крезоле.

Получение полиамидов 1. К раствору 1,17 г (0,01 моля) ГДА в 10 мл 98%-ного этилового спирта прибавляют при перемешивании раствор 3,46 г (0,01 моля) ФЭ в 3 мл безводного эфира. Образуется белый порошкообразный осадок; смесь при этом сильно разогревается. Реакционную смесь оставляют на 1 час, после чего осадок отфильтровывают, промывают спиртом и эфиром и сушат в вакууме. Получают 3,23 г (выход 87,2% от теоретич., считая на звено полiamida) белого порошкообразного вещества с т. пл. 197°, растворимого в диметилформамиде, нерастворимого в воде, этиловом спирте, бензоле, ацетоне, крезолах, муравьиной кислоте; η_{sp} (диметилформамид, 0,5%, 20°) 0,064.

Найдено, %: C 38,83; H 3,97; F 41,94; N 7,91.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 38,90; H 3,79; F 41,2; N 7,56.

2. 0,69 г (0,002 моля) ФЭ и 0,52 г (0,002 моля) ФДА нагревают в запаянной ампуле 2 часа при 110—120° и затем 4 часа при 140—150°; полученное твердое вещество кремового цвета измельчают и экстрагируют эфиром. Получают 0,815 г (выход 78,5% от теоретич.) порошкообразного вещества с т. пл. 231—232°, растворимого в воде, этиловом спирте, бензоле, ацетоне, крезолах, муравьиной кислоте; η_{sp} (диметилформамид, 0,5%, 20°) 0,064.

римого в диметилформамиде, нерастворимого в воде, спирте, бензоле, феноле, крезоле, муравьиной кислоте; $\eta_{\text{пр}}$ (диметилформамид) 0,03.

Найдено, %: С 28,50; Н 1,23; F 59,26; N 5,42.
 $C_{12}H_6F_8N_2O_2$. Вычислено, %: С 28,09; Н 1,167; F 59,19; N 5,45.

3. Смесь 0,80 г (0,0031 моля) ФДА, 0,452 г (0,0031 моля) АК и 1,25 г фенола нагревают в запаянной ампуле 4 часа при 160—170°; по охлаждении реакционную смесь экстрагируют эфиром и высушивают в вакууме. Получают 0,934 г (выход 82% от теоретич.) белого порошкообразного вещества с т. пл. 219°, растворимого в конц. серной кислоте, нерастворимого в диметилформамиде, крезоле, феноле, бензоле, спирте; $\eta_{\text{пр}}$ (конц. серная кислота) 0,187.

Найдено, %: С 39,16; Н 3,84; F 42,02; N 6,8.
 $C_{12}H_{14}F_8N_2O_2$. Вычислено, %: С 38,9; Н 3,79; F 41,09; N 6,94.

Полученный таким образом полиамид нагревают 5 час. при 190° и остаточном давлении 2 мм и получают сероватое вещество с т. пл. 219—221° и $\eta_{\text{пр}}$ 0,30.

Выводы

1. Получены и охарактеризованы соли перфторадипиновой кислоты с гексаметилендиамином и октафтогександиамином.
2. Получены полиамиды на основе перфторадипиновой и адипиновой кислот, октафтогександиамина, гексаметилен-, октаметилен-, *p*-фенилен- и *n*-ксилилендиаминов.
3. Показано, что температуры плавления полиамидов на основе перфторадипиновой кислоты ниже температур плавления соответствующих полиамидов, не содержащих фтора.

Научно-исследовательский и проектный
институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза

Поступила в редакцию
1 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Banks, J. Birchall, R. Haszeldine, Химия и технол. полимеров, 1961, № 3, 133.
2. W. Postelnik, Industr. and Engng. Chem., 50, 1602, 1958; W. Postelnik, Rubber World, 136, 543, 1957.
3. G. Schweiker, P. Robitschek, J. Polymer Sci., 24, 33, 1957.
4. E. Gouinlock, C. Verbanic, G. Schweiker, J. Polymer Sci., 1, 361, 1959.
5. Daw Corning Corp., Англ. пат. 798824, 1958; Chem. Abstr., 53, 2685, 1959.
6. D. D. Smidt, Пат. США 2911390, 1954; Chem. Abstrs., 54, 6195, 1960.
7. A. L. Allewelt, Пат. США 2570480, 1954; Chem. Abstrs., 46, 5081, 1952.
8. E. Fear, J. Thresher, J. Veitch, J. Appl. Chem., 5, 589, 1955.
9. R. Marks, G. Schweiker, J. Polymer Sci., 43, 229, 1960.
10. W. Rauscher, H. Tucker, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3599, 1954.
11. E. Mc Bee, P. Wiseman, G. Bachmann, Industr. and Engng. Chem., 39, 415, 1947.
12. М. Я. Крафт, В. В. Катышкина, Докл. АН СССР, 109, 312, 1956.
13. L. Coffman, G. Berchet, W. Peterson, E. Spangler, J. Polymer Sci., 2, 306, 1947.
14. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская, Высокомолек. соед., 1, 495, 1959.
15. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Ж. общ. химии, 26, 548, 1956.

POLYAMIDES FROM PERFLUOROADIPIC ACID AND 2,2,3,3,4,4,5,5-OCTAHEXANE-1,6-DIAMINE

R. S. Muromova, T. V. Demidova, G. B. Ovakimyan

Summary

Perfluoroadipic acid, its diethyl ester and dichloride and 2,2,3,3,4,4,5,5-octahexane-1,6-diamine have been synthesized. Polymers containing structural units of perfluoroadipic acid, octafluorohexanediamine and their non-fluorinated analogs have been obtained by equilibrium and interfacial polycondensation. Also by means of the interfacial polycondensation method heretofore undescribed polyamides have been synthesized from perfluoroadipic acid, and octamethylene-, *p*-phenylene- and *n*-xylylenediamines.