

УДК 678.675:541.64

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ 1,2-ДИФЕНИЛ-1,1,2,2-ТЕТРАФТОРЭТАН-*n,n'*-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Б. Ф. Маличенко, З. С. Приходько, Н. Н. Семенихина

Первые фторсодержащие полиамиды были описаны в [1], причем, наибольший молекулярный вес M ($\sim 10\,000$) был достигнут при использовании алифатической перфтордикарбоновой кислоты и алифатического нефтотирированного диамина. На примере полиамидов из вторичных диаминов [2] было показано, что введение атомов фтора в дикарбоновую кислоту уменьшает гидролитическую стойкость полiamидов, а замена атома водорода амидной группы на алкильный радикал уменьшает термическую устойчивость полiamидов. Получить фторсодержание полiamиды с высоким молекулярным весом методом межфазной поликонденсации не удалось [3]. В условиях равновесной поликонденсации происходит разложение продуктов реакции, по-видимому, связанное с тенденцией солей перфторкарбоновых кислот к декарбоксилированию [4], которое в случае аммонийных солей количественно протекает уже при 180° [5]. Неудачной оказалась и попытка получения полiamидов из фторсодержащих лактамов [6].

Из анализа литературных данных следует вывод о невозможности получения фторсодержащих полiamидов, свойства которых были бы выше, чем у их нефтотирированных аналогов. Естественно, это относится только к полiamидам, синтезированным на основе фторированных дикарбоновых кислот, у которых карбоксильная группа связана с дифторметиленовой группой.

Представляло интерес синтезировать полiamиды из фторсодержащих дикарбоновых кислот, у которых карбоксильные группы были бы отделены от фторированного радикала некоторыми группировками, например фенильными ядрами. Такое строение исходных кислот в значительной степени устранило бы перечисленные затруднения при получении высокомолекулярных полiamидов и дало возможность более полно оценить вклад в изменение свойств полiamидов, вносимый атомами фтора.

В настоящей работе для синтеза фторсодержащих полiamидов была использована 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновая кислота. Полiamиды на ее основе были получены методами равновесной поликонденсации и поликонденсации дихлорангидрида этой кислоты с диаминами в растворе.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Дихлорангидрид 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой кислоты очищали перекристаллизацией из бензола; т. пл. $150-151^\circ$, что соответствует литературным данным [7]. Гексаметилендиамин-1,6 очищали перегонкой в вакууме в токе азота, т. кип. $100^\circ/20\text{ мл}$. *m*-Фенилендиамин очищали перегонкой в вакууме в токе азота; т. пл. $63-64^\circ$, $2,2,3,3,4,4,5,5$ -Октафтогексаметилендиамин-1,5 получали по способу [8], очищали перегонкой в вакууме; т. пл. 45° , что соответствует литературным данным [8]. Адипиновую и себациновую кислоты очищали перекристаллизацией, т. пл. $152-153^\circ$ и $134-135^\circ$ соответственно. *n*-Фенилендиамин и бензидин очищали перегонкой в вакууме в токе азота, т. пл. 147 и 128° соответственно. Тетрафтор-*m*-фенилендиамин получали по описанному способу; т. кип. $75^\circ/0,5\text{ мл}$, что соответствует литературным данным [9]. Тетрафтор-N,N'-диметил-*n*-фенилендиамин очищали перекристаллизацией; т. пл. 94° , что соответствует литературным данным [10]. Растворители очищали и обезвоживали обычными способами.

Получение полiamидов методом поликонденсации в растворе. К охлажденному до 5° раствору $0,002\text{ г-моль}$ диамина и $0,63\text{ мл}$ триэтиламина в 10 мл безводного хлороформа при энергичном перемешивании прибавляли раствор $0,002\text{ г-моль}$ дихлорангидрида 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой кислоты в 10 мл хлороформа. Смесь перемешивали $0,5$ часа при комнатной температуре и выливали в воду. Хлороформ удаляли, остаток отфильтровывали, промывали во-

Таблица 1

Свойства полиамидов на основе 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n,n*-дикарбоновой кислоты

Диамин	Выход, %	Т. пл., °C	[η], дЛ/г	Потеря веса (%) при воздействии		
				10%-ного NaOH	10%-ной H ₂ SO ₄	нагревания *
<i>n</i> -Фенилендиамин	98	> 580	0,17 **	4,7	2,8	9,2
<i>m</i> -Фенилендиамин	92	378—382	0,236 **	14,2	1,0	8,7
Тетрафтор- <i>m</i> -фенилендиамин	89	310—314	0,085 ***	94,7	3,0	33,2
N,N'-Диметилтетрафтор- <i>n</i> -фенилендиамин	81	190—220	0,042 ****	74,9	41,4	91,7
Бензидин	97	> 580	—	4,0	1,3	10,4
Октафторбензидин	98	540 (разл.)	0,02 **	73,9	20,3	62,9
Гексаметилендиамин-1,6	95	306—308	0,105 ***	11,0	4,0	16,3
2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторгексаметилендиамин-1,6	99	324—326	0,338 **	0,3	3,7	4,4

* Условия нагревания приведены в экспериментальной части; ** в 96%-ной серной кислоте; *** в *m*-крезоле; **** в диметилформамиде.

Таблица 2

Свойства сополиамидов на основе 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой, адипиновой и себациновой кислот и гексаметилендиамина-1,6

Соотношение смол, мол. % *	Т. пл., °C	(η) дЛ/г (в <i>m</i> -крезоле)	Потеря веса (%) при воздействии		
			10%-ного NaOH	10%-ной H ₂ SO ₄	нагревания
90Ф + 10А	312	0,715	0,2	0,44	11,3
75Ф + 25С	298	0,704	2,8	3,0	11,7
75Ф + 25А	336—340	0,53	2,2	5,1	16,4

* Ф — 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновая, А — адипиновая, С — себациновая кислота.

дой до отсутствия ионов хлора в фильтрате и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Выход и свойства полиамидов приведены в табл. 1.

Соль гексаметилендиамина-1,6 и 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтана-*n,n'*-дикарбоновой кислоты. Смесь 0,01 г-моль 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой кислоты, 0,01 г-моль гексаметилендиамина-1,6 и 300 мл воды кипятили до полного растворения. Раствор концентрировали в вакууме. Соль отфильтровывали, кристаллизовали из воды и сушили в вакууме до постоянного веса. Выход 95%, т. пл. 320°.

Найдено, %: F 16,30; 16,60. C₂₂H₂₄F₄N₂O₄. Вычислено, %: F 16,60.

Синтез сополиамидов методом равновесной поликонденсации. Смесь смол гексаметилендиамина-1,6 с адипиновой, себациновой или 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой кислот нагревали в атмосфере очищенного азота в течение 1 часа при 300°, а затем в вакууме при 320—340° до окончания отгонки воды. Полимеры переосаждали и сушили в вакууме до постоянного веса. Свойства сополиамидов приведены в табл. 2.

Величину характеристической вязкости для всех полиамидов и сополиамидов определяли при 30°.

Гидролитическую устойчивость (кипячение навески полимера с 20-кратным избытком 10%-ного водного едкого натра и 10%-ной водной серной кислоты в течение 6 час.) и термическую устойчивость (потеря веса при нагревании навески полимера при 300° в течение 3,5 час. при остаточном давлении 1 мм) определяли весовым методом. Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Температуры плавления полиамидов определяли в запаянном капилляре. Строение всех полиамидов подтверждено данными элементарного анализа на азот и фтор и данными ИК-спектроскопии.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены свойства полиамидов, синтезированных в одинаковых условиях из дихлорангидрида 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n*, *n'*-дикарбоновой кислоты и различных фторированных и нефторированных диаминов. В ряду ароматических диаминов наибольшая величина характеристической вязкости получена при использовании нефторированного *m*-фенилендиамина. Она уменьшается при переходе к тетрафтор-*m*-фенилендиамину и достигает наименьшей величины при использовании *N*, *N'*-диметилтетрафтор-*n*-фенилендиамина. Интересно отметить, что тетрафтор-*m*-фенилендиамин и *N*, *N'*-диметилтетрафтор-*n*-фенилендиамин в аналогичных условиях с алкилхлорформиатами не взаимодействуют [11]. По-видимому, хлорангидриды карбоновых кислот по сравнению с хлорформиатами обладают большей реакционной способностью по отношению к фторированным ароматическим диаминам. Наименьшая величина характеристической вязкости получена при использовании вторичного *N*, *N'*-диметилтетрафтор-*n*-фенилендиамина.

Растворимость полиамидов на основе фторированной кислоты и ароматических диаминов сильно зависит от строения последних. Полиамиды на основе *m*-фенилендиамина растворимы в *m*-крезоле и серной кислоте, тогда как полиамиды на основе *n*-фенилендиамина в *m*-крезоле не растворяются. Они с трудом растворимы только в концентрированной серной кислоте. При использовании бензидина получаются полимеры, не растворимые в концентрированной серной кислоте даже при нагревании. Наличие атомов фтора в звене диамина, как правило, несколько повышает растворимость полиамидов по сравнению с полимерами на основе нефторированных диаминов.

Противоположная зависимость между величиной характеристической вязкости полиамида и природой диамина наблюдается при использовании алифатических диаминов. В данном случае полиамиды на основе 2,2,3,3, 4,4,5,5-октафтогексаметилендиамина-1,6 имеют более высокую температуру плавления и большую величину характеристической вязкости, чем полиамиды на основе гексаметилендиамина-1,6.

В ряду нефторированных полиамидов, описанных в литературе, наибольшей температурой плавления (500°) обладает полиамид на основе бензидина и терефталевой кислоты [12]. Как видно из табл. 1, температуры плавления полиамидов на основе *n*-фенилендиамина и бензидина намного выше: их температуры плавления превышают 580°. Полиамид из октафтогенбензидина плавится с разложением при 540°. Как видно из табл. 1, все полиамиды из фторированных ароматических диаминов плавятся при более низкой температуре, чем полиамиды из их нефторированных аналогов. В этом отношении они напоминают свойства полиуретанов на основе фторированных и нефторированных *m*-фенилендиизоцианатов [13], для которых более высокие температуры плавления наблюдаются также у нефторированных полимеров.

Гидролитическая устойчивость фторсодержащих полиамидов в кислой среде выше, чем в щелочной, за исключением низкомолекулярных полиамидов на основе *N*, *N'*-диметилтетрафтор-*n*-фенилендиамина и октафтогенбензидина, которые оказались малоустойчивыми как в кислой, так и в щелочной средах.

Гидролитическая стойкость фторсодержащих полиамидов в щелочной среде изменяется в широких пределах. Полиамиды на основе фторированных ароматических диаминов практически полностью разрушаются при кипячении с 10%-ным водным раствором едкого натра. В этом отношении они напоминают полиуретаны на основе ароматических фторсодержащих дизоцианатов [13], которые также разрушаются при нагревании с водными растворами едких щелочей. Устойчивость к щелочному гидролизу полиамидов на основе *m*-фенилендиамина и гексаметилендиамина-1,6 примерно одинакова и характеризуется 11—14%-ным уменьшением веса при

гидролизе. Потери веса полиамидов на основе *n*-фенилендиамина и бензидина малы и составляют 4—5 %. Значительную устойчивость к щелочному гидролизу показал полиамид на основе фторированного гексаметилендиамина-1,6. Полиуретан, синтезированный на основе 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтогексаметилен-диамина-1,6 и гексаметилен-1,6-бис-(хлорформиата) заметно разрушается при щелочном гидролизе [14]. В этом случае индуктивное влияние электроноакцепторного фторированного радикала понижает электронную плотность на уретановой группе, что облегчает проекцию нуклеофильной реакции гидролиза в щелочной среде. В случае полиамида на основе фторированного гексаметилендиамина влияние электроноакцепторного фторированного радикала на амидную группу уменьшается благодаря сопряжению карбонильной группы и фенильного ядра. Полиамиды на основе *n*-фенилендиамина и бензидина достаточно устойчивы к действию щелочей.

Устойчивость полиамидов к действию высоких температур также изменяется в широких пределах. Полиамиды на основе фторированных ароматических диаминов малоустойчивы. Наименьшей устойчивостью к термодеструкции обладает полиамид из вторичного ароматического диамина, потеря веса для которого составляет 97,7 %. Также легко разрушаются при нагревании и полиамиды из октафтобензидина (потеря веса 62,9 %) и тетрафтор-*m*-фенилендиамина (33,2 %). Более устойчивыми к термодеструкции оказались полиамиды синтезированные из *m*- и *n*-фенилендиаминов и бензидина. Для них потеря веса составляет 8—10 %. Следует отметить, что два последних полиамида теряют в весе около 10 % уже при температурах 200°, после чего эта величина остается постоянной при последующем нагревании до 350°.

В ряду полиамидов, синтезированных на основе алифатических диаминов, наибольшей термостабильностью обладает полиамид, полученный из октафтогексаметилендиамина-1,6. Его потеря веса (4,4 %) в четыре раза меньше этой величины для полимера из нефторированного гексаметилендиамина-1,6. Интересно отметить, что и полиуретаны, синтезированные на основе октафтогексаметилендиамина-1,6 также обладают большей термостабильностью по сравнению с их нефторированными аналогами [14], в то время как полиуретаны на основе тетрафтор-*m*-фенилендиизоцианата легко разрушаются при нагревании [13]. Очевидно, на процесс термодеструкции полиамидов и полиуретанов оказывают влияние одни и те же факторы, связанные с особенностями фторсодержащих диаминов. Из них по крайней мере, три имеют первостепенное значение.

Уменьшение электронной плотности на амидной или уретановой группе под влиянием фторированного радикала (алифатического или ароматического) не одинаково, что сказывается на термической устойчивости последних. На устойчивости этих групп к термодеструкции сказывается также и различное стерическое влияние радикалов. В случае алифатического фторированного радикала оно значительно меньше, чем в случае ароматического. И, наконец, на этот процесс оказывает влияние и различие в межмолекулярных взаимодействиях макроцепей полиамидов с алифатическими или ароматическими фторированными радикалами.

Соль 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n*, *n'*-дикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина-1,6 была использована для получения сополиамидов при совместной поликонденсации с солями этого же диамина и адипиновой или себациновой кислот. Свойства таких сополиамидов приведены в табл. 2. Как и предполагалось, соль названной фторсодержащей дикарбоновой кислоты в условиях равновесной поликонденсации не разлагается. Это позволило получить сополиамиды со сравнительно высокими величинами характеристической вязкости, достаточными для прядения волокон из расплавов этих сополиамидов. Температуры плавления сополиамидов с адипиновой кислотой превышают температуры плавления гомополимеров. Это явление связано, вероятно, с образованием новой кри-

сталлической решетки сополиамидов, отличающейся от таковой для гомополимеров. Оно представляет определенный практический интерес с точки зрения улучшения свойств обычных полиамидов, вырабатываемых в промышленном масштабе.

Гидролитическая устойчивость сополиамидов высока как в кислой, так и в щелочной средах. Термическая устойчивость всех сополиамидов практически одинакова.

Выводы

1. Синтезированы полиамиды на основе 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*p,p'*-дикарбоновой кислоты и исследованы их некоторые физико-химические свойства. Показано, что на основе этой кислоты могут быть получены полиамиды, температуры плавления и другие характеристики которых намного превосходят эти же показатели всех известных полиамидов.

2. Установлено, что при использовании ароматических нефтотирированных диаминов образуются полиамиды с высокими температурами плавления и хорошей гидролитической устойчивостью, тогда как при использовании их фторированных аналогов эти характеристики ухудшаются.

3. В ряду полиамидов на основе алифатических диаминов введение атомов фтора в звено диамина приводит к повышению термической и гидролитической устойчивости полимеров по сравнению с их нефтотирированными аналогами.

4. Показано, что 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*p,p'*-дикарбоновая кислота может быть использована для получения сополиамидов с улучшенными физико-химическими характеристиками.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2570180, 1951; Chem. Abstrs., 46, 5081, 1952.
2. B. S. Marks, G. C. Schweiger, J. Polymer Sci., 43, 229, 1960.
3. Р. С. Муромова, Т. В. Демидова, Г. Б. Овакимян, Высокомолек. соед., 6, 1145, 1964.
4. T. J. Brice, J. D. LaZerte, L. J. Hals, W. H. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2698, 1953.
5. J. D. LaZerte, L. J. Hals, T. S. Reid, G. H. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4525, 1953.
6. W. H. Rauscher, H. Ticker, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3599, 1954.
7. Л. М. Ягупольский, Б. Ф. Маличенко, Ж. общ. химии, 32, 3035, 1962.
8. Пат. США 2515246, 1950; Chem. Abstrs., 44, 9475, 1950.
9. L. A. Wall, W. J. Pummer, J. E. Fearn, J. M. Antonucci, J. Res. Natl. Bur. Standards, A67, 481, 1963.
10. G. M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1960, 1768.
11. Б. Ф. Маличенко, В. В. Пенчук, Ж. общ. химии, 38, 2497, 1968.
12. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысин, Н. Ф. Пугачевская, Авт. свид. 127391, 1960; Chem. Abstrs., 54, 21856, 1960.
13. Б. Ф. Маличенко, В. В. Пенчук, Высокомолек. соед., А11, 37, 1969.
14. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А11, 2482, 1967.

POLYAMIDES SYNTHESIZED FROM 1,2-DIPHENYL-1,1,2,2-TETRAFLUORETHANE-, *p,p'*-DICARBONIC ACID

B. F. Malichenko, Z. S. Prikhod'ko, N. N. Semenikhina

Summary

The effect of fluorine atoms in dicarbonic acid or diamine units on the physical and chemical properties of polyamides synthesized from 1,2-diphenyl-1,1,2,2-tetrafluorethane-*p,p'*-dicarbonic acid and fluorinated and unfluorinated aliphatic or aromatic diamines was studied. The substitution of fluorine atoms into the aliphatic units of diamine brings about increased thermal and hydrolytic stability of polyamides. The presence of aromatic diamines decreases these characteristics in comparison to non-fluorinated analogs.