

УДК 541.64:542.954

## АРОМАТИЧЕСКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДЫ

*Б. Ф. Маличенко, Л. Н. Виленская*

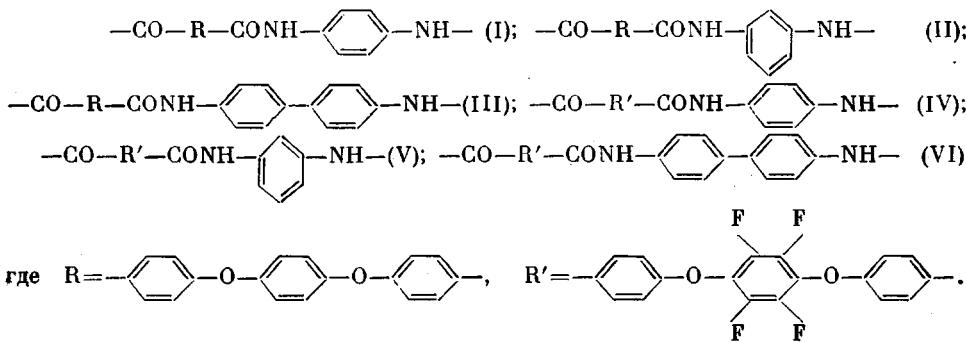
Установлено, что бензол начинает разрушаться при  $600^\circ$ , тогда как гексафторбензол разрушается при температурах выше  $650^\circ$  [1]. Тем не менее до сих пор не удалось получить перфторарилевые полимеры, температура разложения которых превышала бы температуру разложения их нефтотированых аналогов. Перфторполифенилы [2], политетрафторфениленоксиды или сульфиды [3] разрушаются при более низких температурах, чем их нефтотированые аналоги. Это объясняют участием концевых фенолятных или тиофенолятных групп в дальнейших реакциях со фторированными фениленовыми звеньями макроцепей этих полимеров при нагревании. Карбоксильные группы, связанные со фторированным бензольным ядром, малоустойчивы к нагреванию [4]. Например, пентафторбензойная кислота декарбоксилируется при 197, а тетрафторизофталевая — при  $203^\circ$ . Фторированные фенилendiамины, например тетрафтор-*m*-фенилendiамины или октафторбензиды, являются устойчивыми мономерами. Однако полиамиды на их основе обладают меньшей термической и гидролитической устойчивостью, чем полиамиды из их нефтотированых аналогов [5, 6]. В перечисленных мономерах функциональные группы, за счет которых происходит образование полимеров, связаны непосредственно с фторированным бензольным ядром.

Если попытаться разделить фторированное ядро и функциональные группы в исходных мономерах нефтотироваными звеньями, например фениленовыми ядрами, можно предположить, что удастся избежать перечисленных выше осложнений и получить полимеры с термической устойчивостью и другими свойствами, близкими к свойствам их нефтотированых аналогов.

С этой целью нами синтезированы новые дикарбоновые кислоты — производные дифениловых эфиров гидрохинона или тетрафторгидрохинона. Из дихлорангидридов этих кислот и различных ароматических диаминов был получен ряд полiamидов и исследована их термическая устойчивость, устойчивость к гидролизу и некоторые другие свойства.

Следует отметить, что названные выше дикарбоновые кислоты и их дихлорангидриды, как и предполагалось, устойчивы к нагреванию, что позволило производить их очистку перегонкой в вакууме.

Ниже приведены элементарные звенья синтезированных полiamидов.



## Экспериментальная часть

Ди-(*n*-карбоксифениловый) эфир тетрафторгидрохиона. К суспензии 2,8 г ди-(*n*-крезилового) эфира тетрафторгидрохиона в 15 мл уксусной кислоты, 15 мл ее ангидрида и 3,1 мл серной кислоты ( $d = 1,82$ ) при 40—45° и перемешивании мелкими порциями прибавляли 3,72 г хромового ангидрида. Перемешивали 1 час при 40—45° и выпивали в 200 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход 2,7 г (82,6%), т. пл. 368—370° (очистка перегонкой в вакууме).

Найдено, %: F 17,50; 17,55.  $C_{20}H_{10}F_4O_6$ . Вычислено, %: F 17,98.

Дихлорангидрид получали из кислоты и пятихлористого фосфора при 140—150°, очищали перегонкой в вакууме и применяли продукт с т. пл. 157—158° (из бензола).

Найдено, %: Cl 15,20; 15,32.  $C_{20}H_8Cl_2F_4O_2$ . Вычислено, %: Cl 15,28.

Ди-(*n*-карбоксифениловый) эфир гидрохиона. К раствору 10 г ди-(*n*-крезилового) эфира гидрохиона в 170 мл пиридина и 84 мл воды при перемешивании в течение 5 час. прибавляли 28,34 г перманганата калия, кипятили 1 час, охлаждали, прибавляли 100 мл воды и подкисляли соляной кислотой. Осадок отфильтровывали, сушили и кристаллизовали. Выход 11,27 г (94%), т. пл. 313—315° (из ледяной уксусной кислоты).

Найдено, %: C 68,45; 68,53; H 3,92; 3,98.  $C_{20}H_{14}O_6$ . Вычислено, %: C 68,57; H 4,00.

Дихлорангидрид получали из кислоты и пятихлористого фосфора, очищали перегонкой в вакууме, применяли продукт с т. пл. 207—209° (из бензола).

Найдено, %: Cl 18,10; 18,20.  $C_{20}H_{12}Cl_2O_4$ . Вычислено, %: Cl 18,34.

Синтез полiamидов. К раствору 0,02 моля диамина и 0,04 моля триэтиламина в 75 мл хлороформа при 8—10° и перемешивании прибавляли раствор 0,02 моля дихлорангидрида фторсодержащей кислоты в 75 мл хлороформа (при работе с дихлорангидридом нефтоторированной кислоты его раствор готовили в 150 мл хлороформа) и перемешивали при комнатной температуре 3 часа. Полiamид отфильтровывали, промывали до отсутствия иона хлора и сушили в вакууме до постоянного веса. Строение полученных полiamидов доказано данными элементного анализа на азот (полiamиды I—III) и на фтор (полiamиды IV—VI). Приведенную вязкость для полiamидов I—VI измеряли в серной кислоте при 30° (0,5 г/дл). Температуру плавления полiamидов I—VI определяли в запаянных капиллярах. Гидролитическую устойчивость всех полiamидов (потеря веса после нагревания навески полимера с 20-кратным избытком 10%-ного водного едкого натра или 10%-ной водной серной кислоты) определяли весовым методом. Газовыделение полiamидов при нагревании измеряли манометрическим методом, а потерю веса при нагревании полiamидов в вакууме или в присутствии кислорода воздуха определяли при помощи весов типа Мак-Бена. Скорость нагревания во всех случаях составляла 3 град/мин. Кривые на рисунках строили по усредненным данным трех параллельных опытов.

## Обсуждение результатов

В таблице приведены некоторые свойства полiamидов, синтезированных в одинаковых условиях. Выходы всех полiamидов достаточно высоки и находятся в пределах 74—89%. Приведенная вязкость нефтоторированных полiamидов I—III, определенная в концентрированной серной кислоте, составляет 0,4—0,48, а для полiamидов IV и V, содержащих атомы фтора, она несколько ниже — 0,308—0,32. Вязкость полимера VI определить не удалось, так как он нерастворим в серной кислоте. Различные величины вязкости для фторированных и нефтоторированных полiamидов, по-видимому, не связаны с различной природой среднего звена дикарбоновой кислоты. Из литературы известно, что атомы кислорода плохо передают взаимное влияние заместителей, находящихся в разных ядрах дифенилово-

## Свойства синтезированных полiamидов

Полиамид	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ , д.л./г	Потеря веса (%) при воздействии		Полиамид	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ , д.л./г	Потеря веса (%) при воздействии	
			10%-ного NaOH	10%-ной $H_2SO_4$				10%-ного NaOH	10%-ной $H_2SO_4$
I	89	0,48	2,5	1,0	IV	79	0,308	1,2	1,4
II	78	0,40	2,9	3,6	V	85	0,32	1,6	2,0
III	87	0,46	2,2	2,0	VI	74	—	1,3	2,2

го эфира [7]. Поэтому влияние фторированного или нефторированного фениленовых ядер на реакционную способность хлорангидридных группировок не должно различаться существенно. Несколько меньшие значения вязкости для полиамидов IV и V по сравнению с полиамидами I и II еще не являются признаком меньших молекулярных весов. Ранее на примерах

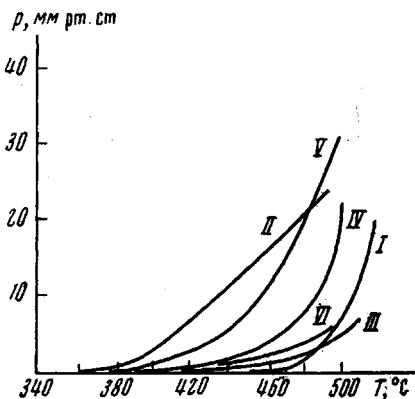


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины газовыделения полимерами I–VI от температуры

Рис. 2. Кривые ТГА полиамидов I–VI при нагревании в вакууме (а) и на воздухе (б)

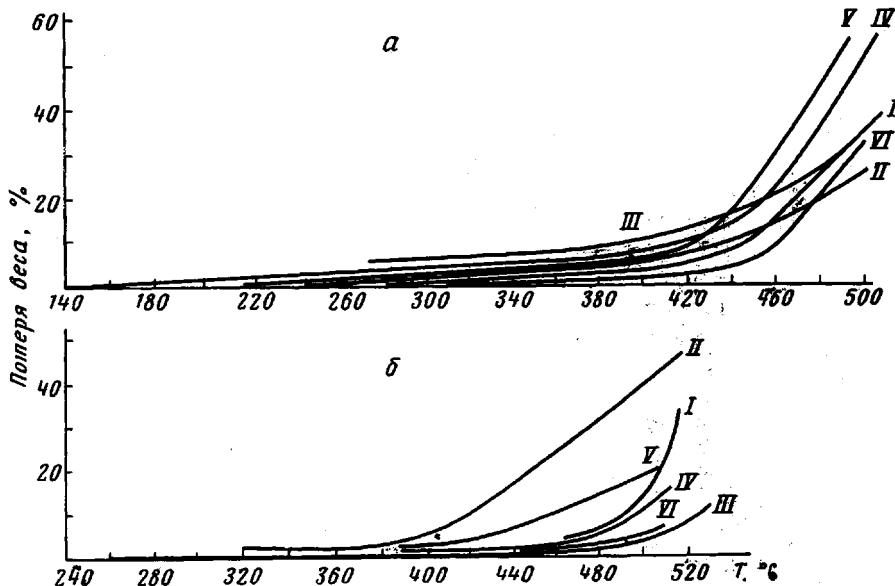


Рис. 2

фторсодержащих полиуретанов, полученных из трифторметилфенилендиизоцианатов [8], было показано, что при одинаковых значениях характеристической вязкости фторсодержащий полиуретан имеет больший молекулярный вес, чем полиуретан, полученный из толуилидендиизоцианата. При исследовании полиуретанов, полученных из фенилендиизоцианатов, содержащих фторированные или нефторированные алcoxильные заместители, было установлено, что при одинаковой вязкости молекулярные веса фторированных полимеров в пять раз превышают эти величины для их нефторированных аналогов [9].

Устойчивость к гидролизу у полимеров I – VI достаточно высока. После кипячения полимеров с кислотой или щелочью потеря веса составляет 1–3,6 %. Фторсодержащие полимеры несколько более устойчивы в

щелочной среде, чем их нефторированные аналоги. В щелочной среде они теряют 1,2–1,6, а их нефторированные аналоги — 2,2–2,9 вес. %. По устойчивости к гидролизу полиамиды IV—VI значительно превосходят ароматические полиамиды, синтезированные из тетрафтор-*m*-фенилендиамина [5] или октафторбензидина [6], для которых потеря веса в аналогичных условиях составляет 14–94 %.

Представляло интерес исследовать поведение полиамидов I—VI при нагревании. На рис. 1 приведена зависимость величины газовыделения от температуры. Присутствие атомов фтора в молекуле дикарбоновой кислоты оказывает очень малое влияние на величину газовыделения по сравнению с нефторированными полиамидами. Изменение давления при нагревании полимеров до 400, 460 и 480° для полиамида III составляет 0,5, 1 и 2,5 мм рт. ст., а для полиамида IV — 1,2 и 3,5 мм рт. ст. соответственно. Аналогичные результаты получены и для остальных пар полиамидов: I и IV или II и V. Однако во всех случаях величина газовыделения для фторированных полимеров несколько больше, чем для нефторированных. Полимеры с *n*-фениленовыми звеньями (полиамиды I и IV) более устойчивы к нагреванию, чем полимеры с *m*-фениленовыми звеньями (полиамиды II и V).

На рис. 2, а представлена зависимость величины потери веса от температуры для полиамидов I—VI. Потеря веса для всех фторсодержащих полиамидов меньше, чем для их нефторированных аналогов. Полиамиды I и IV, содержащие *n*-фениленовые звенья, более устойчивы при нагревании, чем полимеры II и V.

Некоторое несоответствие между величинами выделения летучих продуктов термодеструкции и потерей веса для фторированных и нефторированных полиамидов может быть связано с участием концевых аминных групп и фторированных бензольных ядер в реакциях нуклеофильного замещения. Действительно, при нагревании полиамида VI до 200° было отмечено выделение газообразных продуктов кислого характера, вызывающих изменение окраски конго красного. При нагревании нефторированного полиамида III даже до 400° газообразных продуктов, вызывающих изменение окраски конго красного, не было обнаружено. В щелочном растворе, которым поглощались газообразные продукты реакции, был обнаружен ион фтора.

Следует отметить, что гексафторбензол и его производные склонны к реакциям нуклеофильного замещения, тогда как для бензола характерны реакции электрофильного замещения. Например, при действии на гексафторбензол аммиаком при 100–150° [10] образуются пентафторанилин, тетрафтор-*m*-фенилендиамин, а также продукты более глубокого замещения. При нагревании фторированных полиамидов IV—VI также протекают реакции нуклеофильного замещения с участием концевых аминных групп, в результате чего выделяется фтористый водород, так как образующиеся вторичные ароматические амины, обладая пониженной основностью, при повышенных температурах его не связывают.

Вывод о том, что в реакциях нуклеофильного замещения участвуют именно концевые аминные группы, а не амидные группы полиамидов, подтверждается сравнительно малым отличием в величинах газовыделения фторированных и нефторированных полиамидов в области температур 250–400°. Разница в изменении давления в системе составляет при этом 0,5–1 мм рт. ст.

На рис. 2, б представлена зависимость величины потери веса при нагревании полиамидов I—VI в присутствии кислорода воздуха. Потеря веса полиамидами I—VI в условиях термоокислительной деструкции в значительной степени зависит от их строения. Для полиамидов на основе *m*- или *n*-фенилендиамина введение атомов фтора в звено дикарбоновой кислоты понижает их устойчивость по сравнению с нефторированными полиамидами.

У полиамидов III и VI обнаружена обратная зависимость: фторсодержащий полиамид VI более устойчив, чем его нефторированный аналог III.

Таким образом, устойчивость полиамидов I — VI к нагреванию в вакууме уменьшается в следующем порядке: VI > III > IV > I > V > II (для случая, когда потеря веса равна 5%). Уменьшение устойчивости перечисленных полиамидов в условиях термоокислительной деструкции наблюдается в ряду VI > I > II > V > IV > III.

Наиболее устойчивым из исследованных в настоящей работе полиамидов оказался фторсодержащий полиамид VI.

### Выводы

Синтезированы высокоплавкие полиамиды на основе ди-(*n*-карбокси-фениловых) эфиров гидрохинона и тетрафторгидрохинона и ароматических диаминов и изучены их некоторые свойства. Установлено, что присутствие тетрафтор-*n*-фениленовых ядер, не связанных непосредственно с амидными группами, позволяет в некоторых случаях улучшить термическую и гидролитическую устойчивость полиамидов.

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
28 I 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith, J. Chem. Engng. Data, 7, 277, 1962.
2. J. L. Cotter, G. J. Knight, J. M. Lancaster, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 12, 2481, 1968.
3. W. L. Rummel, J. M. Antonucci, Polymer Preprints, 7, 1071, 1966.
4. А. К. Петров, Е. В. Макаров, Г. Г. Якобсон, Докл. АН СССР, 179, 356, 1968.
5. Б. Ф. Маличенко, З. С. Приходько, Н. Н. Семенихина, Высокомолек. соед., А13, 979, 1971.
6. Б. Ф. Маличенко, Л. Ш. Чагелишивили, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Г. И. Белоконева, Г. П. Татауров, Высокомолек. соед., А13, 809, 1971.
7. П. П. Шорыгин, Б. В. Лопатин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1371.
8. Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., Б11, 67, 1969.
9. Б. Ф. Маличенко, А. В. Язловицкий, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., А12, 1700, 1970.
10. G. M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1960, 1768.

---

### AROMATIC FLUORINE-CONTAINING POLYAMIDES

*B. F. Malichenko, L. N. Vilenskaya*

#### Summary

New fluorine-containing dicarboxylic acids resistant to high temperatures have been obtained. By polycondensation of their dichlorides with aromatic diamines a number of polyamides have been synthesized which are more stable in alkaline medium than the non-fluorinated ones. Gas evolution and weight loss in vacuum and in air have been investigated and the fluorine-containing polyamide has been found to have the greatest thermal stability. The thermal properties of new polyamides have been studied.