

УДК 547.874

2,4,6-ТРИС(1,1,3,3-ТЕТРАФТОРАЛЛИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИН - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МОНОМЕР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.В. Синько, В.Л. Дон, С.М. Игумнов

*^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334,
г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1*

^bООО НПО «ПиМ-Инвест», 119119, г. Москва, ул. Ленинский проспект, д. 42, корп. 1-2-3

Аннотация: синтезирован новый фторсодержащий триазиновый мономер

Ключевые слова: триазин, тетрафтораллилтриазин, фторсодержащий триазиновый мономер

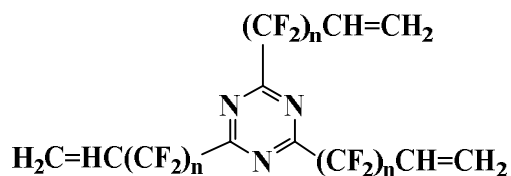
Уникальные характеристики фторполимеров – химическая инертность, термостабильность, устойчивость к действию ультрафиолетового излучения, электроизоляционные свойства, способность отталкивать жидкости и грязь, низкий коэффициент трения – делают их незаменимыми материалами для химической промышленности, аэрокосмической отрасли, автомобильной, медицинской, электрической отрасли и электроники. Тем не менее непрерывно ведется работа по улучшению этих характеристик и поиску новых фторполимеров, наиболее полно отвечающих запросам современной техники [1].

Полифтортриазиновые полимеры характеризуются особенно высокой устойчивостью к химическим и термическим воздействиям [2]. Они отлично работают в качестве уплотнений, прокладок и формованных деталей в системах, которые подвергаются воздействию повышенных температур и/или агрессивных химических веществ.

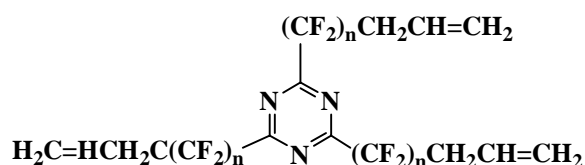
При использовании в качестве добавок к эластомерам триазиновых мономеров их рассматривают в качестве модификаторов, улучшающих свойства эластомеров, в частности триазины используют в качестве добавок к фторированным полиэфирам и сополимерам полиэфиров с тетрафторэтиленом [3], введение таких добавок при полимеризации повышает устойчивость полимеров к окислению при высоких температурах, особенно в присутствии металлов.

Известны две основные стратегии сшивки полимеров триазиновыми фрагментами. Можно использовать бифункциональные нитрилы - либо динитрилы, либо непредельные нитрилы, из них получают диамидины и затем вводят в процесс полимеризации, получая прошитые триазиновыми фрагментами полимеры. Другая стратегия заключается в использовании триазинов, содержащих способные к полимеризации заместители, что позволяет также вводить их в качестве добавок при полимеризации других коммерчески более доступных мономеров, получая таким образом полимеры с улучшенными свойствами [4].

Нам удалось найти в литературе лишь один пример подобных мономеров. Фторированные алкенилтриазины формул (I) и (II) и их применение в качестве вулканизирующих добавок для сшивания фторированных эластомеров описаны в заявке [5].



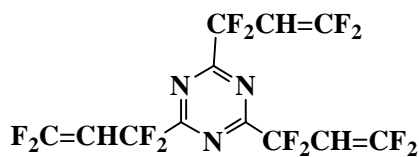
I



II

Перфтораллилтриазин известен, но нет данных о том, что он полимеризуется [6].

Таким образом, поставленная задача заключалась в получении триазинового мономера с высоким содержанием атомов фтора в боковых цепях, обладающего способностью к полимеризации с тем, чтобы в дальнейшем проверить возможность применения его в качестве мономера для гомополимеров и вулканизирующей добавки к эластомерам. Для этой цели был выбран 2,4,6-трис(1,1,3,3-тетрафтораллил)-1,3,5-триазин (III).



III

Выбор этого соединения в качестве мономера был обусловлен тем, что с одной стороны содержание фтора в молекуле соединения (III) велико, а с другой стороны двойная связь не полностью фторирована, что на основании изучения закономерностей полимеризации фторированных мономеров [7] позволило предположить, что такое соединение окажется способным к полимеризации, что и подтвердили предварительные эксперименты.

2,4,6-Трис(1,1,3,3-тетрафтораллил)-1,3,5-триазин (III) был получен из 2,4,6-трис(иоддиформетил)-1,3,5-триазина, получение которого взаимодействием нитрила иоддифторуксусной кислоты с аммиаком описано в [8].

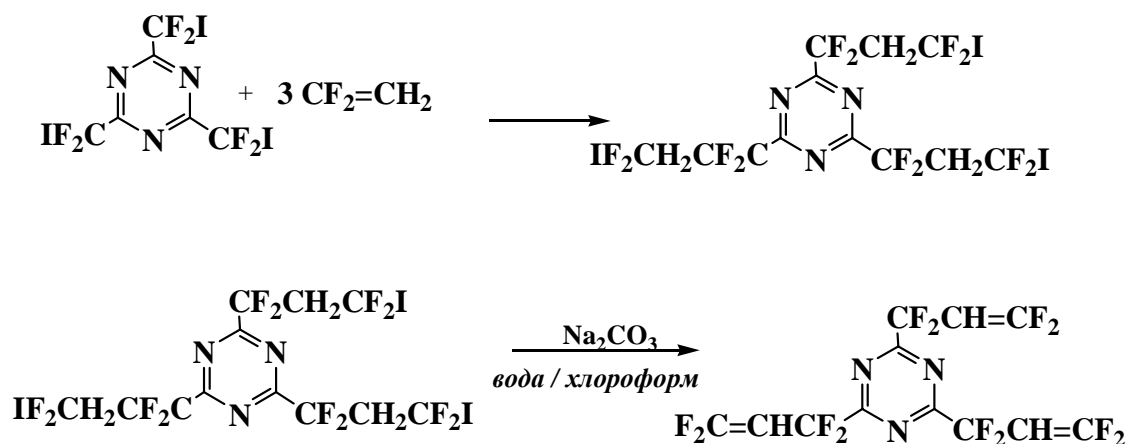


Схема 1. Получение 2,4,6-трис(1,1,3,3-тетрафтораллил)-1,3,5-триазина

Сначала взаимодействием 2,4,6-трис(иоддиформетил)-1,3,5-триазина с фтористым винилиденом при нагревании в автоклаве получают 2,4,6-трис(3-иод-1,1,3,3-тетрафторпропил)-1,3,5-триазин. Его без предварительной очистки подвергают действию раствора соды в двухфазной системе хлороформ-вода в присутствии триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) в качестве межфазного переносчика, полученный 2,4,6-трис(1,1,3,3-тетрафтораллил)-1,3,5-триазин очищают перегонкой.

Предварительные эксперименты показали, что полученный триазин легко полимеризуется, в частности с использованием перекисных инициаторов.

Экспериментальная часть

1. 2,4,6-трис(3-иод-1,1,3,3-тетрафторпропил)-1,3,5-триазин

В стальной автоклав объемом 0,2 л с игольчатым вентилем загружают 120 г (0,197 моль) 2,4,6-трис(иоддиформетил)-1,3,5-триазина. Автоклав герметично закрывают, вакуумируют, охлаждают жидким азотом и через игольчатый вентиль из камеры загружают 60 г (0,937 моль) фтористого винилидена. Затем автоклав помещают в качающуюся печь и выдерживают при 200°C в течение 20 часов.

Автоклав охлаждают до комнатной температуры и сбрасывают избыточное давление через вентиль. Выгружают 147 г жидкости, представляющей собой согласно ЯМР 85% сырец 2,4,6-трис(3-иод-1,1,3,3-тетрафтораллил)-1,3,5-триазина, содержащий примесь 2,4-бис(3-иод-1,1,3,3-тетрафторпропил)-6-иоддиформетил-1,3,5-триазина. Сырец используют в следующей стадии без очистки.

Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) 3,87 м.д. (м, 1H).

Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) 171,94 м.д. (м, $\text{C}=\text{N}$, 3C), 114,43 м.д. (т, $J_{\text{CF}}=240$ Гц, $\text{N}=\text{C}-\text{CF}_2$, 3C), 89,57 м.д. ($J_{\text{CF}}=311$ Гц, $\text{N}=\text{C}-\text{CF}_2-\text{CH}_2$, 3C), 52,66 (м, CH_2 , 3C).

Спектр ^{19}F ЯМР (282 МГц, CFCl_3 , CDCl_3) -37,52 м.д. (м, 2F, CF_2), -99,90 м.д. (м, 1F, $\text{CF}_2-\text{C}=\text{N}$).

2. 2,4,6-Трис(1,1,3,3-тетрафтораллил)-1,3,5-триазин

В четырехгорлую колбу объемом 1 л, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным на выходе со склянкой Тищенко с водой, загружают 147 г сырца, полученного на предыдущей стадии, 200 мл хлороформа, 2 г ТЭБАХ и при перемешивании по каплям в течение 30 минут добавляют раствор 58 г (0,55 моль) Na_2CO_3 в 150 мл воды. При его добавлении реакционная масса немного пенится и нагревается до 35°C , происходит выделение углекислого газа. Реакционную массу кипятят до прекращения выделения газа около 6 часов, затем охлаждают, фильтруют, фильтрат переносят в делительную воронку, нижний слой отделяют, помещают в перегонную колбу и отгоняют хлороформ на водяной бане, нагревая ее до кипения. Затем заменяют приемную колбу и отгоняют остаток хлороформа с водой в вакууме водоструйного насоса. Оставшийся сырец перегоняют в вакууме масляного насоса 0,7-1 Торр, нагревая куб до 120°C . Получают 40 г сырца 2,4,6-трис(1,1,3,3-тетрафтораллил)-1,3,5-триазина чистотой около 80%, содержащего примесь 2,4-бис(1,1,3,3-тетрафтораллил)-6-иодифторметил-1,3,5-триазина, полученную из соответствующей примеси, содержащейся в сырце, полученном на первой стадии. Сырец вторично перегоняют в вакууме 1 Торр, отбирая предгон, кипящий до 71°C ($65-71^\circ\text{C}$) и основную фракцию, кипящую $71-72^\circ\text{C}$, таким образом получают 31 г 2,4,6-трис(1,1,3,3-тетрафтораллил)-1,3,5-триазина. Выход 38% на исходный 2,4,6-трис(иодифторметил)-1,3,5-триазин.

Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) 5,23 м.д. (м, 1H).

Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) 172,97 м.д. (м, $\text{C}=\text{N}$, 3C), 159,00 м.д. ($J_{\text{CF}}=301$ Гц, $\text{CF}_2=\text{CH}$, 3C), 113,72 м.д. (т, $J_{\text{CF}}=257$ Гц, $\text{N}=\text{C}-\text{CF}_2$, 3C), 77,18 м.д. (м, CH , 3C).

Спектр ^{19}F ЯМР (282 МГц, CFCl_3 , ст. CDCl_3) -73,93 м.д. (м, 1F, $\text{CF}_2=\text{CH}$), -77,01 м.д. (м, 1F, $\text{CF}_2=\text{CH}$), -96,73 м.д. (д, $J_{\text{FH}}=11$ Гц, 2F, CF_2-CH).

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Литература

1. Polyaddition of Fluorinated Vinyl Monomers, p.72, T. Narita in Fluorinated polymers v.2, **2017**, RSC, edited by B. Ameduri and H. Sawada, The Royal Society of Chemistry, **2017**.
2. US 4434106 A (**1984**).
3. US 5942598 A (**1999**).
4. Shuaihua Zhang, Qian Yang, Chun Wang, Xiliang Luo, Jeonghun Kim, Zhi Wang, Yusuke Yamauchi, Adv. Sci., **2018**, 5, 1801116.
5. WO 9705122 (**1997**).
6. Brown, Henry C.; Cheng, Ming T., Journal of Chemical and Engineering Data, **1968**, 13(4), 560.
7. L.A. Wall, (Ed.), Fluoropolymers, Wiley, NewYork, **1972**; Narita, Tadashi, Macromolecular Rapid Communications, **2000**, 21(10), 613-627.
8. Ming-H. Hung, Lu Long, and Zhen-Yu Yang, J. Org. Chem., **2004**, 69, 198-201.