

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПННЫХ ПОЛИАМИДОВ

**XI. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ В ЦЕПИ СУЛЬФИДНУЮ И СУЛЬФОНОВУЮ СЕРУ**

В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова

О синтезе полиамидов, содержащих в цепи серу и кислородные мостики, имеется довольно многочисленная патентная литература и упоминание о синтезах и свойствах таких полиамидов в нескольких статьях. Первоначально проблему синтеза кислородсодержащих и серусодержащих полиамидов обычно связывали с синтезом гидрофильных полиамидов. Позднее указания о том, что содержащие кислород и серу полиамиды обладают гидрофильностью, перестали попадаться в литературе и указывалось только, что изделия из такого рода полиамидов обладают способностью значительно лучше и значительно равномернее окрашиваться, чем полиамиды, не содержащие в своей цепи кислорода и серы. Синтез таких полиамидов осуществляют путем поликонденсации содержащих серу или простые эфирные связи дикарбоновых кислот и диаминов. Среди дикарбоновых кислот такого рода, содержащих в цепи сульфидную и сульфоновую серу, упоминаются дитиодигликолевая [1], тиодимасляная [2], тиодипроционовая и ее сульфон [2, 3], бис-(4-карбоксибензол)-сульфид [2] и некоторые другие [4].

В данной работе излагаются результаты синтеза и исследования полиамидов из тиодивалериановой, сульфонилдивалериановой и тиодизантоновой кислот и гексаметилендиамина и этилендиамина. Тиодивалериановая, сульфонилдивалериановая и тиодизантоновая кислоты были любезно предоставлены нам Фрейдлиной, под руководством которой были разработаны методы их синтеза из продуктов реакции теломеризации [5] и синтез которых ныне осуществлен в опытном масштабе. Для синтеза полиамидов мы использовали средние соли кислот с диаминами. Следует отметить, что для получения солей хорошего качества необходимо употреблять очень чистые исходные кислоту и диамин; в противном случае полученную соль иногда не удается очистить даже многократной перекристаллизацией.

Синтез полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина. Из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина были получены полиамиды с удельной вязкостью 0,20—1,48 (0,5%-ный раствор в *m*-крезоле). Полиамиды эти представляют собой твердые, несколько окрашенные смолы, плавящиеся при ~180°, растворимые в фенолах, минеральных кислотах, муравьиной кислоте и горячей уксусной кислоте. При достижении достаточно большого молекулярного веса они приобретают способность вытягиваться из расплава в нити. Нити очень эластичны и способны к холодной вытяжке. Полиамиды из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина обладают меньшей термостабильностью, чем, например, полигексаметиленадипамид. Так, при проведении реакции при 260°, уменьшение молекулярного веса начинается уже через 4—5 часов.

Синтез полиамида из сульфонилдивалериановой кислоты и гексаметилендиамина. Полиамид строения ...—CO(CH₂)₄SO₂(CH₂)₄CONH(CH₂)₆NH—... был получен двумя путями:

1) поликонденсацией соли сульфонилдивалериановой кислоты с гексаметилендиамином;

2) окислением перекисью водорода полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина. В первом случае был получен полиамид с максимальной удельной вязкостью 0,730. Этот полиамид, представляющий собой твердую, слегка окрашенную смолу, плавится приблизительно при 215° и обладает волокнообразующими свойствами. Термостабильность его несколько ниже, чем термостабильность полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина.

При окислении полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина перекисью водорода в муравьиной кислоте был получен содержащий сульфоновую серу полиамид с максимальной удельной вязкостью 1,15. Анализ окисленного полиамида на углерод, водород, азот и серу показал, что вся сульфидная сера в полиамиде окислилась до сульфоновой. Окисленный полиамид плавится при той же температуре, что и полиамид из сульфонилдивалериановой кислоты и гексаметилендиамина.

Нами была сделана попытка получить полиамид из сульфоксида тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина, окончившаяся неудачей, так как разложение соли этого сульфоксида с гексаметилендиамином происходит при более низкой температуре, чем температура ее плавления.

Синтез полиамида из тиодизантовой кислоты и гексаметилендиамина. При синтезе этого полиамида, осуществленном нагреванием соли тиодизантовой кислоты с гексаметилендиамином в тех же примерно условиях, что и при синтезе полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина, был получен полимер с максимальной удельной вязкостью 1,10 и т. пл. ~170°. Так же, как и в первых двух случаях, полимер представлял твердую, слегка окрашенную смолу, обладающую волокнообразующими свойствами.

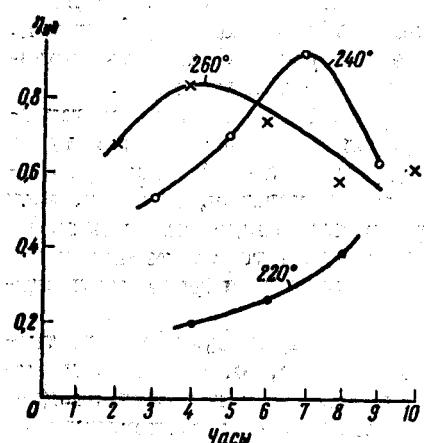
Синтез полiamидов из этилендиамина и тиодикарабоновых кислот. Синтез полiamидов на основе этилендиамина мог бы представить значительный интерес, так как, с одной стороны, полiamиды на его основе должны обладать более высокими температурами плавления, по сравнению с полiamидами на основе гексаметилендиамина и, с другой стороны, их производство могло бы быть обеспечено дешевым и недифицитным этилендиамином. Как известно, в литературе описаны попытки получения полiamидов из этилендиамина и дикарбоновых кислот. Так, Коршак и Рафиков [6] приводят данные по синтезу полiamидов из этилендиамина и адипиновой и себациновой кислот. Из этилендиамина и адипиновой кислоты им так же, как и другим исследователям до них [7], не удалось получить высокомолекулярного полiamида, что авторы объясняют тенденцией к образованию циклических продуктов поликонденсации. Из этилендиамина и себациновой кислоты они получили полiamид с удельной вязкостью 0,230.

Мы синтезировали полiamиды из этилендиамина и тиодивалериановой и тиодизантовой кислот. Как и в предыдущих случаях, конденсации подвергали соли кислот с этилендиамином. Из этилендиамина и тиодивалериановой кислоты был получен полiamид с максимальной удельной вязкостью 0,37 и т. пл. ~ 220°. Из этилендиамина и тиодизантовой кислоты был получен полiamид с максимальной удельной вязкостью 0,38 и т. пл. ~ 210°. Более высокомолекулярные полiamиды не удалось получить даже при проведении второй стадии реакции в глубоком вакууме. По своему внешнему виду эти полiamиды

похожи на полиамид из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина, однако они довольно хрупки и не образуют волокна, что очевидно связано с их низким молекулярным весом.

Экспериментальная часть

Получение соли тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина. 1 г-моль тиодивалериановой кислоты (т. пл. 94—94,5°) растворяют при нагревании в 700 мл этилового спирта (до полного растворения до водить не обязательно) и в горячий раствор (или смесь) добавляют при перемешивании раствор 1,05—1,1 г-моль свежеперегнанного гексаметилендиамина в 60—100 мл этилового спирта. Образовавшийся прозрачный раствор фильтруют. Из раствора при охлаждении выпадают белые кристаллы соли. Выход — 80%, т. пл. 167—169°. Приготовленная таким образом соль обычно еще не обладает достаточной степенью чистоты. После 1—2 перекристаллизаций из водного спирта соль имеет т. пл. 170—171°.



Найдено %: S 8,83; 8,75; N 8,12; 8,29
 $C_{12}H_{24}O_4N_2S$. Вычислено %: S 9,14; N 8,00.

Синтез полiamида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина. Полиамид получали, как и ранее [8], нагреванием соли тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина в конденсационных пробирках в атмосфере азота. Перед началом нагревания воздух из пробирок с солью тщательно вытесняли азотом. В течение первого часа реакции температуру бани поддерживали равной 170—180°, в течение второго часа 190°, затем температуру быстро повышали до заданной и поддерживали ее в течение необходимого времени. В табл. 1 и на рисунке приводятся условия реакции и удельная вязкость 0,5%-ных растворов в *m*-крезоле, полученных полiamидов. С целью получения более высокомолекулярных полiamидов реакцию проводили следующим образом: на первой стадии соль нагревали в запаянных ампулах (ампулы предварительно несколько раз попаременно эвакуировали и заполняли азотом) при 180—190° в течение 3—6 час. Затем

Таблица 1

Синтез полiamида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина

Реакция №	2-я стадия реакции		Удельная* вязкость, $\eta_{уд}$	Реакция №	2-я стадия реакции		Удельная* вязкость, $\eta_{уд}$
	температура, °C	продолжительность, часы			температура, °C	продолжительность, часы	
1	200	4	0,205	7	240	9	0,630
2	200	6	0,256	8	260	2	0,688
3	200	8	0,389	9	260	4	0,840
4	240	3	0,535	10	260	6	0,743
5	240	5	0,690	11	260	8	0,583
6	240	7	0,920	12	260	10	0,635

* Среднее значение из двух определений.

нагревание продолжали 3—5 час. при 220° в токе азота и, наконец, 2—3 часа в вакууме при 220—240°. В табл. 2 приводятся данные по проведению этих реакций.

Таблица 2

Синтез полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина

Реакция №	Время нагревания, часы				Удельная вязкость, $\eta_{уд}$
	в ампулах при 180—190°	в токе азота при 220°	в вакууме 1—2 мм при 220°	в глубоком вакууме	
13	3	3	3	—	1,19
14	6	3	3	—	1,14
15	6	3	2	3	1,478
16	4	5	3	—	1,146

* Среднее значение из двух определений.

Получение соли сульфонилдивалериановой кислоты и гексаметилендиамина. Соль получали так же, как и предыдущую, но применяли 70%-ный водный спирт; выход 75%; т. пл. 182—183°.

Найдено %: S 8,46; 8,44; N 7,26; 7,16
 $C_{18}H_{34}O_6N_2S$. Вычислено %: S 8,37; N 7,33.

Синтез полиамида из сульфонилдивалериановой кислоты и гексаметилендиамина. Синтез этого полиамида проводили так же, как и синтез полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина. В течение первого часа реакции нагревание соли проводили при 180—200° и затем 2—8 час. при заданной температуре. Условия реакции и удельные вязкости 0,5%-ных растворов в *m*-крезоле полученных полимеров приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Синтез полиамида из сульфонилдивалериановой кислоты и гексаметилендиамина

Реакция №	2-я стадия реакции		Удельная вязкость, $\eta_{уд}$	Реакция №	2-я стадия реакции		Удельная вязкость, $\eta_{уд}$
	температура, °C	продолжительность, часы			температура, °C	продолжительность, часы	
17	230	3	0,358	23	240	6,5	0,410
18	230	4	0,557	24	240	7,5	0,50
19	230	5	0,353	25	260	2	0,50
20	240	2	0,735	26	260	5,5	0,467
21	240	4	0,720	27	260	7	0,350
22	240	5,5	0,490	28	260	8,5	0,320

Окисление полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина [9]. 2 г мелкоизмельченного полимера из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина растворяли в 20 мл муравьиной кислоты (85%-ной) при перемешивании и легком нагревании (до 30—40°) в течение нескольких часов. Полученный раствор охлаждали во льду и в холодный раствор медленно, чтобы не происходило разогревания, добавляли 3,6 г 30%-ной перекиси водорода. Оставляли раствор стоять при комнатной температуре 3—4 часа и затем медленно выливали его в большое количество дистиллированной воды, непрерывно перемешивая. Выпавший волокнообразный осадок полимера отфильтровывали, очень тщательно промывали на фильтре водой, а затем ацетоном и высушивали на воздухе. Выход — 2,1 г; т. пл. ~215°. Данные по окислению приведены в табл. 4.

Таблица 4
Окисление полиамида из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина

Реакция №	Удельная вязкость, $\eta_{уд}$	Найдено, %				Вычислено, %			
		C	H	S	N	C	H	S	N
29 исходн.	1,350	—	—	—	—	—	—	—	—
29 окисл.	1,166	—	—	—	—	—	—	—	—
30 исходн.	0,879	60,70	9,69	10,03	8,49	61,2	9,56	10,2	8,91
30 окисл.*	0,653	60,61	9,70	10,03	8,74	—	—	—	—
30 окисл.	0,770	54,9	8,91	8,75	7,39	55,5	8,68	9,25	8,10
		54,9	9,08	8,82	7,55	—	—	—	—

* При окислении температура раствора поднялась до комнатной.

Получение соли тиодизинантовой кислоты и гексаметилендиамина. Соль получали так же, как и в предыдущих случаях, но из безводного этанола. Соль получается в двух модификациях: безводной, т. пл. 115—116°, и содержащей кристаллизационный спирт, т. пл. 151—152°.

Найдено %: C 58,86; 58,91; H 10,42; 10,51; S 7,92; 7,75
 $C_{20}H_{42}O_4N_2S$. Вычислено %: C 59,11; H 10,34; S 7,88

Синтез полиамида из тиодизинантовой кислоты и гексаметилендиамина. Конденсацию соли проводили обычным образом, первую стадию реакции проводили как в ампулах, так и в токе азота. Последнюю стадию реакции проводили в вакуме. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Таблица 5
Синтез полиамида из тиодизинантовой кислоты
и гексаметилендиамина

Реакция №	2-я стадия реакции		Другие условия реакции	Удельная вязкость, $\eta_{уд}$
	продолжительность, часы	температура, °C		
31	1	180	Ток азота Вакуум	0,770
	4	180		
32	1	185	То же	0,950
	6	185		
33	1	188	»	0,70
	8	188		
34	1	190	»	0,75
	7	190		
35	1	200	»	0,80
	6	200		
36	1	200	»	0,222
	6	210		
37	1	220	»	0,840
	4	220		

Примечание. Первую стадию реакции проводили в ампуле при 180° в течение 5 час.

Получение соли тиодивалериановой кислоты и этилендиамина. Для получения соли применяли водный 75—78%-ный этилендиамин. 20 г кислоты растворяли при нагревании в 150 мл этанола и в горячий раствор добавляли 7,4 г водного этилендиамина (10% избытка). При стоянии и охлаждении выпала соль. Выход 23 г (94% от теорет.) После перекристаллизации из этанола т. пл. 134—134,5°.

Найдено %: C 49,08; 49,31; H 8,91; 8,91; S 11,08; 11,05;
 $C_{12}H_{26}O_4N_2S$. Вычислено %: C 48,98; H 8,85; S 10,90.

Синтез полиамида из тиодивалериановой кислоты и этилендиамина. Конденсацию соли проводили обычным образом. Первую стадию реакции проводили в ампулах или в токе азота, последнюю стадию в вакууме (в том числе в глубоком вакууме). Результаты некоторых реакций приведены в табл. 6.

Таблица 6

Синтез полиамида из тиодивалериановой кислоты и этилендиамина

Реакция №	2-я стадия реакции		Другие условия реакции	Удельная вязкость, $\eta_{уд}$
	продолжительность, часы	температура, $^{\circ}\text{C}$		
38	1	218	Ток азота	0,34
	4	218	Вакуум	
39	1	230	То же	0,30
	4	230		
40	2	230	»	0,33
	6	230		
41	2	230	»	0,31
	8	230		
42	2	230	»	0,37
	10	230		
43	1	240	»	0,37
	4	240		

П р и м е ч а н и е. Первую стадию реакции проводили в ампулах.

Получение соли тиодиэнантовой кислоты и этилендиамина. Соль получали так же, как и в предыдущем случае, выход 60%, т. пл. 142—143°.

Найдено %: C 54,81; 54,75; H 9,56; 9,68; S 9,16; 9,18;
 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Вычислено %: C 54,90; H 9,53; S 9,15.

Синтез полиамида из тиодиэнантовой кислоты и этилендиамина. Конденсацию соли проводили так же, как в предыдущем случае. Результаты некоторых реакций приведены в табл. 7.

Таблица 7

Синтез полиамида из тиодиэнантовой кислоты и этилендиамина

Реакция №	2-стадия реакции		Другие условия реакции	Удельная вязкость, $\eta_{уд}$
	продолжительность, часы	температура, $^{\circ}\text{C}$		
44	4	245	Ток азота	0,33
	8	245	То же	0,275
46	2	265	»	0,235
	4	265	»	0,270
48	2	250	»	
	2	250	Вакуум 2 мм	0,335
49	2	250	Ток азота	
	4	250	Вакуум 2 мм	0,370
50	2	250	Ток азота	
	6	250	Вакуум 2 мм	
51	3	250	Вакуум $1 \cdot 10^{-5}$ мм	0,370
	2	250	Ток азота	
	6	250	Вакуум $1 \cdot 10^{-2}$ мм	
	4	250	Вакуум $1 \cdot 10^{-5}$ мм	0,30

П р и м е ч а н и е: Первую стадию реакции проводили в ампулах.

Выводы

Синтезированы полiamиды из гексаметилендиамина и следующих ди-карбоновых кислот: тиодивалериановой (т. пл. полиамида $\sim 180^\circ$), сульфонилдивалериановой (т. пл. $\sim 215^\circ$), тиодизантановой (т. пл. $\sim 170^\circ$). Все синтезированные полiamиды обладают волокнообразующими свойствами.

Институт элементоорганических
соединений Академии наук СССР

Поступила в редакцию
10 VII 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, Amer. pat. 2158064; Chem. Abstr., 33, 6482, 1939.
J. A. Sommers, British Rayon a. Silk Journal, 27, No 313, 52, 1950.
2. R. Hill, E. E. Walker, J. Polymer Sci., 3, 609, 1948; R. E. Dögg, H. Bock, G. Trautmann, Pat. ФРГ 897483; Chem. Zbl., 125, 2284, 1954.
3. М. Н. Богданов, Сб. Искусственное волокно, 2, 1952, 65.
4. J. W. Fischer, E. W. Wheately, Amer. pat. 2534347; Chem. Abstr., 45, 7378, 1951; G. Champetier, J. Khaladzji, Bull. Soc. chim. France, 1955, 1623.
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и др., Химическая переработка нефтяных углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 303.
6. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 253.
7. В. В. Коршак, С. Р. Рафикова, ЖХХ, 14, 974, 1944.
8. W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 54, 761, 1932.
9. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163.
10. Amer. pat. 2534347; Chem. Abstr., 45, 7378, 1951.

ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XI. SYNTHESIS AND STUDY OF POLYAMIDES CONTAINING SULFIDE AND SULFONIC SULFUR IN THEIR CHAINS*

V. V. Korshak, G. N. Chelnokova, P. N. Gribkova

S u m m a r y

Sulfur-containing polyamides have been synthesized from hexamethylenediamine and the dicarboxylic acids: thiodivaleric, sulfonyldivaleric and thioenanthic. The polyamides possess fiber-forming properties and melt at about 180° , 215° and 170° , respectively. A polyamide containing sulfonic sulfur has also been obtained by oxidizing the polyamide from hexamethylenediamine and thiodivaleric acid with hydrogen peroxide. From ethylenediamine and thiodivaleric and thiodienanthic acids polyamides have been obtained melting at about 220° and 210° , respectively. These were of low molecular weight and evidently for this reason possessed no fiber forming properties.

The attempt to obtain a polyamide from hexamethylenediamine and thiodivaleric sulfoxide was unsuccessful.