

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ В РЯДУ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

О. Я. Федотова, А. Б. Шапиро

Известно, что свойства высокомолекулярных соединений в основном зависят от их молекулярного веса и химического строения исходных веществ. В ряду арилаллифатических полиамидов эти зависимости изучались на многих примерах и, в частности, на реакциях диаминов рядов бензидина и диаминодиарилметанов [1—5]. Было показано, что введение $-\text{CH}_2-$ группы между ароматическими ядрами (при переходе от бензидина к диаминодиарилметанам) вызывает значительное снижение температуры плавления полиамидов, полученных из этих диаминов и дикарбоновых кислот. Замещение же водородных атомов в ядре на метильную группу вызывает изменение свойств полимеров в меньшей степени.

Вопрос о влиянии гетероатомов $-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, расположенных между двумя бензольными ядрами в ароматических диаминах на свойства полиамидов не изучен; нет также сведений о сравнительной реакционной способности этих диаминов в реакции с дикарбоновыми кислотами.

В данной работе была исследована сравнительная реакционная способность серусодержащих диаминов ($4,4'$ -диаминодифенилсульфида; $4,4'$ -диаминодифенилдисульфида; $4,4'$ -диаминодифенилсульфона) в реакции с адициновой и себациновой кислотами, кинетика этих реакций и свойства полиамидов. Кинетику реакций изучали по изменению вязкости полимера и по количеству непрореагировавшей кислоты (кислотное число спиртовых вытяжек проб полимеров) в зависимости от продолжительности и температуры реакции.

При определении зависимости удельной вязкости от времени реакции (рис. 1) показано, что в каждый отрезок времени реакция $4,4'$ -диаминодифенилсульфида и $4,4'$ -диаминодифенилдисульфида с адициновой и себациновой кислотами проходит глубже, чем $4,4'$ -диаминодифенилсульфона с теми же кислотами. Ввиду недостаточной термостабильности $4,4'$ -диаминодифенилдисульфида нельзя проводить реакцию выше 200° , однако малая активность $4,4'$ -диаминодифенилсульфона очевидна. Количества непрореагировавших исходных веществ в реакции, определенное по кислотному числу, меньше (рис. 2) в случае поликонденсации $4,4'$ -диаминодифенилдисульфида и $4,4'$ -диаминодифенилсульфида, чем $4,4'$ -диаминодифенилсульфона, что также свидетельствует о большей реакционной способности первых. Изложенные зависимости с еще большей очевидностью подтверждаются изучением удельной вязкости и кислотных чисел спиртовых вытяжек проб, полученных при различных температурах в идентичных условиях для каждого вида полимеров (рис. 3 и 4).

Таким образом, серусодержащие диамины можно расположить в следующий ряд по их активности в реакции с дикарбоновыми кислотами: $4,4'$ -диаминодифенилдисульфид $>$ $4,4'$ -диаминодифенилсульфид $>$ $4,4'$ -диаминодифенилсульфон. Реакционная способность диаминов, в свою очередь, зависит от степени основности диаминов, на которую вследствие эффекта сопряжения влияют мостики между бензольными ядрами. Последова-

тельность в этом ряду сохраняется в равной степени для адипиновой и себациновой кислот; однако различная реакционная способность кислот оказывает свое влияние, и скорость поликонденсации указанных диамидов с адипиновой кислотой выше, чем с себациновой.

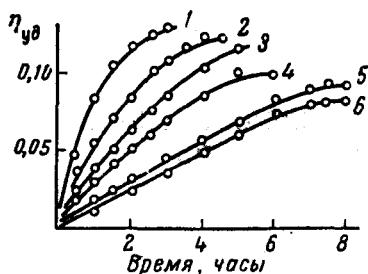


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ного раствора в трикрезоле от продолжительности реакции

1 — реакция 4,4'-диаминодифенилсульфида с адипиновой кислотой при 220°; 2 — то же с себациновой кислотой при 220°; 3 — реакция 4,4'-диаминодифенилдисульфида с адипиновой кислотой при 180°; 4 — то же с себациновой кислотой при 180°; 5 — реакция 4,4'-диаминодифенилсульфона с адипиновой кислотой при 220°; 6 — то же с себациновой кислотой при 220°

Полиамиды, полученные поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфида, а также 4,4'-диаминодифенилдисульфида с адипиновой и себациновой кислотами рогообразны, плавятся в очень узком интервале температур, в то время как полиамиды, полученные из 4,4'-диаминодифенилсульфона и тех же кислот стеклообразны и плавятся в значительном интервале температур (13—15°). Средний весовой и числовые молекулярные веса полидифенилсульфонадипинамида значительно расходятся (см. таблицу), что свидетельствует о значительной полидисперсности этого полимера. Полидисперсность полидифенилсульфонадипинамида объясняется слабой реакционной способностью 4,4'-диаминодифенилсульфона, вследствие чего аминолиз, ацидолиз и межцепной обмен, приводящие к выравниванию длины цепи, проходят с относительно малой скоростью.

Полидифенилсульфидадипинамид и полидифенилсульфидесебацинамид плавятся выше, чем полидифенилсульфонадипинамид и полидифенилсульфонесебацинамид. Растворимость полиамидов увеличивается с уменьшением их температур плавления. По сравнению с полиамида из бензидина, 4,4'-диаминодифенилметана и адипиновой и себациновой кислот

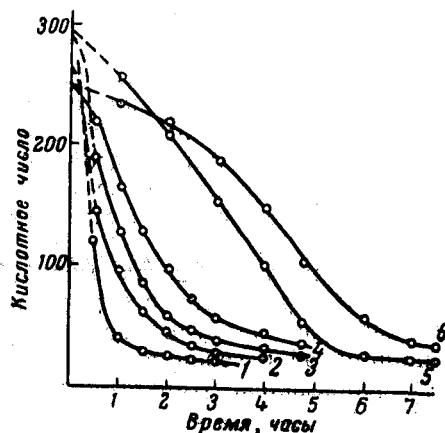


Рис. 2. Зависимость кислотных чисел от продолжительности реакции. Обозначения те же

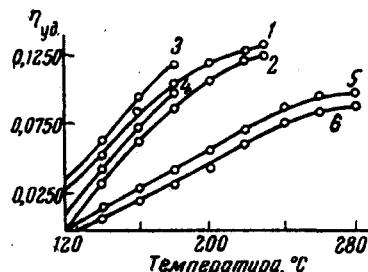


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ного раствора в трикрезоле от температуры реакции

1 — реакция 4,4'-диаминодифенилсульфида с адипиновой кислотой, 2 — то же с себациновой кислотой; 3 — реакция 4,4'-диаминодифенилдисульфида с адипиновой кислотой; 4 — то же с себациновой кислотой; 5 — реакция 4,4'-диаминодифенилсульфона с адипиновой кислотой, 6 — то же с себациновой кислотой

описанные в данной работе полимеры плавятся значительно ниже и растворяются в большем количестве органических растворителей. Молекулярные веса всех полиамидов лежат в пределах от 5000 до 7000.

Свойства полiamидов

Наименование полiamида	Т. пл., °C	Растворимость	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в ирезоле	Молекул. вес при K=13,32, ·10 ⁻⁴	Молек. вес, опред. по концевым группам	p	n
Полидифенилсульфидадипинамид	308—310 ¹	В трикрезоле, диметилформамиде, муравьиной и серной кислотах	0,127	6230	6050	0,95	18,5
Полидифенилдисульфидадипинамид	252—254 ¹	В феноле, трикрезоле, диметилформамиде и муравьиной кислоте	0,116	5950	5800	0,938	16,2
Полидифенилсульфонадипинамид	180—195	В тех же и, кроме того, в серной кислоте; набухает в ацетоне	0,112	5730	3000	0,88	8,33
Полидифенилсульфидсебацинамид	265—268 ¹	В тех же, кроме ацетона	0,125	7100	—	—	—
Полидифенилдисульфидсебацинамид	228—230 ¹	Аналогично адипинамиду	0,102	6380	—	—	—
Полидифенилсульфонсебацинамид	164—177	То же	0,100	6320	—	—	—

¹ С разложением.

Полученные данные позволяют сделать вывод о пластифицирующем влиянии групп —S— и —S—S—, расположенных между ароматическими радикалами в цепи полiamидов. Влияние группы —SO₂— не ясно, так как не установлено однозначно, является ли пониженная температура плавления полидифенилсульфонадипинамида следствием только полидисперсности или же еще и тех стericеских препятствий для образования водородных связей, которые обусловливаются особенностями связи группы —SO₂— с углеродными атомами фенильных радикалов [6].

Экспериментальная часть

4,4'-Диаминодифенилсульфид и 4,4'-диаминодифенилсульфон были получены с достаточной степенью чистоты по методу, разработанному Засосовым и др. [7, 8], а 4,4'-диаминодифенилдисульфид по методу Прайса и Стэси [9].

Поликонденсацию проводили в запаянных ампулах с изогнутым под углом 60—65° концом для удаления реакционной воды из сферы реакции. Перед запаиванием ампулы заполняли углекислым газом. Обогрев производили в бане со сплавом Вуда.

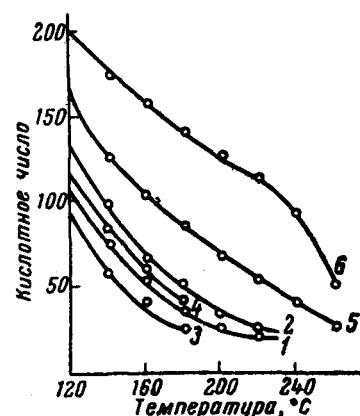


Рис. 4. Зависимость кислотных чисел от температуры реакции. Обозначения те же, что и на рис. 3

Поликонденсация 4,4'-диаминодифенилсульфида и 4,4'-диаминодифенилдисульфида с дикарбоновыми кислотами протекала в расплаве до образования полимера с температурой плавления выше температуры проведения реакции. Далее вести реакцию в расплаве не представлялось возможным вследствие того, что температура плавления полиамидов лежит выше температуры разложения.

Поликонденсация 4,4'-диаминодифенилсульфона с адипиновой и себациновой кислотами протекала в расплаве (в течение 5 час. в запаянной ампуле и 2,5 часа в вакууме при остаточном давлении 3—5 мм). Реакцию проводили при различных температурах. В случае 4,4'-диаминодифенилдисульфида температура не превышала 180°, так как предварительными опытами была установлена нестабильность диамина выше этой температуры. Данные, приведенные на рис. 1, 2, 3 и 4, получены при поликонденсации в запаянных ампулах.

Температуру плавления полиамидов определяли в запаянном с двух концов капилляре: удельную вязкость — в вискозиметре Оствальда — Пинкевича. Кислотные числа, характеризующие количество непрореагировавшей кислоты, определяли титрованием спиртовых вытяжек точных навесок полимера.

Для определения удельной вязкости и молекулярного веса по концепциям группам полиамиды тщательно очищали от исходных веществ переосаждением спиртом из раствора в крезоле. Определения кислотных и аминных чисел производили титрованием точных навесок полиамида в крезоле спиртовыми растворами щелочи и кислоты.

На основании полученных данных вычислена степень завершенности реакции p , степень поликонденсации n и молекулярный вес M . При расчетах были использованы следующие зависимости: $p = k\chi_2/k\chi_0$, где $k\chi_2 = k\chi_0 - k\chi_1$. $k\chi_0$ — кислотное число исходной смеси мономеров, $k\chi_1$ — кислотное число полимера. $n = 1/(1-p)$, $M = M_0 \cdot n$, где M_0 — молекулярный вес элементарной структурной единицы. Результаты опытов сведены в таблицу.

Выводы

1. Впервые синтезированы и описаны шесть серусодержащих арилалифатических полиамидов и изучена кинетика этих реакций.
2. Установлен ряд активности диаминов в реакции поликонденсации.
3. Установлена зависимость между строением и свойствами в ряду серусодержащих арилалифатических полиамидов, показано пластифицирующее влияние групп —S—и—S—S—, расположенных между ароматическими радикалами в цепи полиамидов.

Московский химико-технологический
институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафикова, Ж. общ. химии, 14, 974, 1944.
2. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 593.
3. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Е. М. Мордкович, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 18, 197, 1954.
4. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 20, 198, 1955.
5. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскarov, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 24, 74, 1956.
6. I. Toussaint, Bull. Soc. Chim. Belg., 54, 319, 1945.
7. В. А. Засосов, М. И. Гальченко, Ж. прикл. химии, 19, 580, 1946.
8. В. А. Засосов, Е. И. Метелькова, М. И. Гальченко, Медицинская пром-сть, 1959, № 2, 18.
9. Синтез органических препаратов, сб. 4, Изд. Ин. лит., 1953, стр. 150.

**SYNTHESIS OF SULFUR-CONTAINING ARYLALIPHATIC POLYAMIDES
AND STUDIES OF THE PROPERTIES OF MEMBERS OF THE SERIES**

O. Ya. Fedotova, A. B. Shapiro

S u m m a r y

The synthesis has been carried out for the first time of six sulfur-containing arylaliphatic polyamides and a description has been made of their properties. The kinetics of the synthetic reactions have also been determined. An activity series for the diamines in the polycondensation reaction as well as the dependence between structure and properties in the series of sulfur-containing aliphatic polyamides have been established. A plasticizing effect of the —S— and -S-S-groups located between the aromatic radicals in the polyamide chain has also been found to exist.