

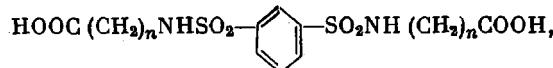
УДК 678.01:53+678.675

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ  
ПОЛИАМИДОВ С СУЛЬФАМИДНЫМИ ГРУППАМИ*М. Н. Богданов, Ф. М. Мандросова, Т. В. Кравченко*

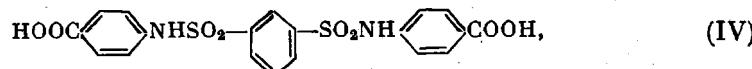
Введение сульфамидных групп в полиамиды представляет интерес в связи с химической модификацией полиамидов и в особенности полиамидных волокон с целью придания им новых полезных свойств. Возможность проведения модификаций по амидным группам ограничена ввиду невысокой реакционной способности этих групп и склонности их к гидролитическим расщеплениям. Химические превращения по сульфамидным группам протекают в более мягких условиях, и круг реакций, пригодных для модификации полимеров, в данном случае гораздо шире [1]. Сульфамидные группы в составе полиамидов могут не нарушать их волокнообразующих свойств и полиамид-полисульфамиды относятся к волокнообразующим полимерам [2, 3].

Полиамид-полисульфамиды обычно получают поликонденсацией солей диаминов с дикарбоновыми кислотами, содержащими сульфамидные группы  $\text{NH}_2\text{R}_1\text{NH}_2 \cdot \text{HOOCR}_2\text{NHSO}_2\text{R}_3\text{SO}_2\text{NHR}_2\text{COOH}$ . В нашей работе сульфамидсодержащие дикарбоновые кислоты были получены конденсацией дисульфохлоридов с  $\alpha,\omega$ -аминокарбоновыми кислотами или их производными. С точки зрения доступности, выходов дикарбоновых кислот и реакционной способности их сульфамидных групп для этой цели наиболее пригодным оказался *m*-бензолдисульфохлорид. Его конденсация с  $\alpha,\omega$ -аминокарбоновыми кислотами в щелочной среде протекает с почти количественным выходом, в то время как в случае алифатических дисульфохлоридов значительная часть их подвергается гидролизу и выход кислот не превышает 30—35 %.

Конденсацией *m*-бензолдисульфохлорида с аминовалериановой, аминокапроновой и аминозэнантовой кислотами (или щелочными гидролизатами их лактамов) получены *m*-бензолдисульфамид- $N,N'$ -ди-(алканкарбоновые кислоты)



где  $n = 4$  (I), 5 (II) и 6 (III). Конденсацией с метиловым эфиром *n*-амино-бензойной кислоты получена кислота



конденсацией 1,6-гександисульфохлорида с аминокапроновой кислотой синтезированы кислоты



Сложные эфиры полученных кислот, содержащих сульфамидные группы, связанные с ароматическим ядром, в отличие от эфиров «чисто алифатических» сульфамидсодержащих кислот, растворимы в 5–10%-ных водных растворах щелочей.

Поликонденсация солей кислот IV и VI с 1,6-гексаметилендиамином (Г), *n*-ксилилендиамином (К) и *транс*-1,4-диаминоциклогексаном (Т) протекает с осложнениями и получить высокомолекулярные нераазложившиеся полимеры весьма затруднительно. Гораздо более пригодны для получения волокнообразующих полимеров и сополимеров с  $\epsilon$ -капролактамом диаминовые соли кислот I, II и III. Можно было ожидать, что при поликонденсации солей I в результате циклизации остатков аминовалериановой кислоты, входящих в состав сульфамидсодержащей дикарбоновой кислоты, будет наблюдаться образование  $\alpha$ -пиперидона, так как равновесие поли- $\alpha$ -пиперидон  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -пиперидон нацело сдвинуто в сторону лактама [4]. Однако поликонденсация этих солей происходит без осложнений и выходы полимеров почти количественные, что показывает большую устойчивость сульфамидных групп к реакциям переацилирования.

Полиамиды-полисульфамиды из кислот I, II и III в значительной степени аморфны и имеют сравнительно низкие температуры размягчения и плавления, что связано с несимметричным расположением сульфамидных групп. Химическая устойчивость полиамидов с сульфамидными группами к нагреванию не высока: при 250–260° эти полимеры разлагаются и для получения высокомолекулярных полимеров поликонденсацию солей следует проводить при температурах не выше 230°.

В отличие от полимеров с алифатическими сульфамидными группами, полимеры на основе кислот I, II и III растворимы в 4–10%-ных водных растворах щелочей. Это свойство расширяет возможность проведения полимераналогичных превращений таких полимеров, так как сульфамидные группы переходят в активную солеобразную форму. В виде щелочных растворов полиамиды из солей I, II и III легко подвергаются реакциям ацилирования, алкилирования и конденсации с альдегидами, в результате чего изменяются растворимость и температура плавления. В случае ацилирования и алкилирования наблюдается резкое понижение температуры плавления вследствие уменьшения водородных связей сульфамидных групп. Ацилированные полиамид-полисульфамиды не устойчивы к гидролизу и при действии щелочей в мягких условиях превращаются в исходные полимеры.

### Экспериментальная часть

Сульфамидсодержащие дикарбоновые кислоты получали перемешиванием щелочных растворов аминокислот с твердыми дисульфохлоридами до полного их растворения при 5–10°. Конденсацию эфира аминобензойной кислоты с дисульфохлоридами осуществляли кипячением в бензольном растворе в присутствии избытка аминоэфира и полученные дизифиры сульфамидсодержащих кислот гидролизовали содовым раствором. Из синтезированных мономеров описана лишь кислота V, полученная конденсацией аминонитрила с дисульфохлоридом [3].

Типовой опыт получения сульфамидсодержащих дикарбоновых кислот с использованием свободной аминокислоты: к раствору 2,9 г  $\alpha,\omega$ -аминозантовой кислоты в 5 мл 16%-ного водного раствора едкого натра при перемешивании одновременно добавляли 2,8 г порошкообразного *m*-бензолдисульфохлорида и 5 мл раствора едкого натра той же концентрации. Перемешивание продолжали до почти полного растворения дисульфохлорида ( $\sim 2$  часа), раствор профильтровали и подкислили. Выделив-

Таблица 1

## Сульфамидсодержащие дикарбоновые кислоты

Кисло- та *	Выход, %	Т. пл., °C	Элементарный состав, %							
			найдено				вычислено			
			C	H	N	S	C	H	N	S
I	90	145,0—146,0	44,21 44,23	5,32 5,46	6,54 6,60	14,26 13,94	44,05 —	5,54 —	6,41 —	14,66 —
II	87	158,0—160,0	46,30 46,48	6,22 6,17	6,03 5,85	13,51 13,63	46,55 —	6,08 —	6,03 —	13,78 —
III	90	137,0—139,0	48,72 48,80	6,14 6,40	5,70 5,67	12,91 13,20	48,74 —	6,50 —	5,70 —	12,99 —
IV	85	288,0—290,0 (с разложением)	50,15 50,03	3,53 3,55	5,63 5,71	13,12 13,27	50,42 —	3,39 —	5,88 —	13,43 —
VI	85	290,0—293,0 (с разложением)	49,37 49,14	5,22 4,89	5,89 5,83	13,22 13,53	49,58 —	4,99 —	5,80 —	13,21 —

\* Получены сложные метиловые эфиры кислот кипячением их спиртовых растворов с добавками серной кислоты. Температуры плавления эфиров: I 68,0—69,0°; II 73,0—74,0°; III 62,0—63,5°; IV 232,0—233,0°; VI 225,0—226,0°. Выходы составляют 89—90% от теоретич.

Таблица 2

## Соли сульфамидсодержащих дикарбоновых кислот

Соль	Т. пл., °C	Содержание азота, %		Соль	Т. пл., °C	Содержание азота, %	
		найдено	вычис- лено			найдено	вычис- лено
I+Г	160,0—163,0	10,33; 10,52	10,14	III+Г	157,0—160,0	9,17; 9,23	9,20
I+К	171,0—173,0	10,04; 10,23	9,96	III+К	165,0—166,0	8,91; 8,90	8,91
I+Т	231,0—235,0	10,48; 10,40	10,10	III+Т	203,0—210,0	9,66; 9,48	9,23
II+Г	158,0—160,0	9,81; 9,76	9,65	IV+Г	229,0—230,0	8,93; 8,89	9,45
II+К	176,0—177,0	9,04; 8,77	9,12	IV+Г	220,0—221,0	9,28; 9,59	9,32
II+Т	215,0—217,0	9,58; 9,78	9,63				

шийся осадок отфильтровали, промыли водой, высушили и перекристаллизовали из 24 мл метанола с добавкой 8 мл воды. Получили 4,5 г (выход 90%) аналитически чистой кислоты III с т. пл. 137,0—139,0°.

Вместо аминокарбоновых кислот можно брать продукты щелочного гидролиза их лактамов. Раствор 5,6 г ε-капролактама в 18 мл 22%-ного едкого натра кипятили 1,5 часа и полученный продукт гидролиза смешивали с 5,6 г м-бензодисульфохлорида и 10 мл 16%-ного едкого натра, как указано выше. После соответствующих операций выделения и очистки получили, как и в случае использования аминокапроновой кислоты как таковой, кислоту II с выходами 70—90% от теоретич.

Выходы и свойства синтезированных неописанных сульфамидсодержащих дикарбоновых кислот сведены в табл. 2.

Соли сульфамидсодержащих дикарбоновых кислот с диаминами получали смешением метанольных растворов или суспензий кислот с метанольными растворами диаминов, взятых с избытком 1—5%, и высаживанием их эфиром в случае необходимости. Соли перекристаллизовывали из метанола с добавками воды или эфира в зависимости от растворимости вещества. Свойства полученных солей сведены в табл. 2.

Поликонденсацию солей проводили сначала в запаянных ампулах, наполненных азотом, при 200° в течение 3 час., затем в токе азота. Условия некоторых опытов поликонденсации и свойства полиамидов и сополиамидов сведены в табл. 3.

Реакции по сульфамидным группам полимеров проводили при действии реагентов на 4%-ные растворы полиамид-полисульфамидов в 4%-ном водном растворе NaOH при перемешивании с добавками или без добавок водного раствора NaOH той же концентрации. Условия проведения некоторых реакций и характерные изменения свойств полимеров из соли II + Г сведены в табл. 4.

Таблица 3

## Условия получения и свойства некоторых полiamид-полисульфамидов

Соль	Условия второй стадии поликонденсации		Свойства полимера				
	Побойка $\epsilon$ -капролакти-ма, % от веса соли	температура, °C	* вязкость	т. пл., °C	внешний вид	растворимость в 10%-ном NaOH	волокнообразую-щие свойства (из расплава)
I+Г	—	200	3,0	0,56	175—180	Растворим	Прочные нити
II+Г	—	200	4,0	0,72	180—185	То же	То же
II+Г	100	225	4,5	0,66	180—190	Не растворим	» »
II+Г	200	225	4,5	0,60	210—215	То же	» »
II+Г	500	225	4,5	0,60	210—215	» »	» »
III+Г	—	200	4,5	0,54	180—185	Растворим	Слабые нити
I+К	—	200	3,5	0,30	190—210	То же	То же
II+К	—	200	3,5	0,15	235—245	» »	» »
III+К	—	200	4,5	0,54	205—210	» »	» »
I+Т	—	240	3,0	0,20	225—235	Коричневый, хрупкий	Неволокнообразующий
III+Т	—	240	6,0	0,10	230—240	То же	То же
II+Т	—	220	3,5	0,42	245—250	Желтоватый, хрупкий	Слабые нити
IV+Г	—	240	1,5	0,20	148—150	То же	То же
V+Г	—	225	4,5	0,3	180—185	Желтоватый, роговидный, прочный	» »
VI+Г	—	240	2,0	<0,1	85—90	Коричневый, хрупкий	Неволокнообразующий

\* Удельная вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл трикрезола.

Таблица 4

## Условия проведения реакций по сульфамидным группам полимера из соли II+Г и характерные изменения его свойств

наименование	Реагент		температура, °C	длительность, часы	Характерные изменения свойств
	растворитель, концентрация, %	весовое соотношение полимер : реагент : NaOH			
Диметилсульфат	Бензол; 5,3	1 : 2 : 0	20—22	3—3,5	Нерастворимость в щелочи; понижение т. пл. на 80—85°
Формальдегид	Вода; 40	1 : 7,5 : 0	20—22	1,5—2	Понижение т. пл. на 70—75°
Терефталоилхлорид	Бензол; 16,6	1 : 2,5 : 0	5—10	1,5—2	Нерастворимость в крезоле; повышение т. пл. на 70—75°
Бензоилхлорид	Бензол; 30,3	1 : 6,1 : 0	5—10	6—7	Понижение т. пл. на 75—80°
Ацетилхлорид	Бензол; 27,6	1 : 2,8 : 1,5	5—10	2—3	Понижение т. пл. на 90—95°
<i>m</i> -Бензодисульфоклорид	Бензол; 20	1 : 2,5 : 0,5	5—10	3,5—4	Нерастворимость в крезоле и щелочи

## Выводы

1. Синтезирован ряд новых дикарбоновых кислот с сульфамидными группами.
2. Получен ряд полиамид-полисульфамидов и изучены некоторые их свойства.
3. Полиамиды из гексаметилендиаминовых солей *m*-бензолдисульфамид-N,N'-ди-(алканкарбоновых кислот) пригодны для получения волокон с реакционноспособными сульфамидными группами.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
20 VII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, ч. III, Изд. ин. лит., 1951.
2. А. А. Стрепихеев, М. Н. Богданов, Сб. статей по общ. химии, 2, 1464, 1953.
3. E. L. Martin, Пат. США 2223916, 1940; Chem. Abstrs., 35, 1904, 1941.
4. Р. Хилл, Волокна из синтетических полимеров, Изд. ин. лит., 1957, стр. 93.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME FIBROUS POLYAMIDES WITH SULFAMIDE GROUPS

*M. N. Bogdanov, F. M. Mandrosova, T. V. Kravchenko*

### Summary

A number of new dicarboxylic acids containing sulfamide groups, the diamine salts of these acids and polyamides with sulfamide groups in the methylene chains have been synthesized. Polyamides from the hexamethylenediamine salts of *m*-benzene-sulfamide-N,N'-di-(alkanecarboxylic) acids are suitable for preparing fibers capable of chemical modification.