

1966

УДК 678.675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ ТИОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ *

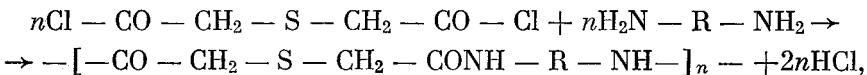
М. В. Мухина, И. Я. Постовский

Реакция поликонденсации на границе раздела фаз в последнее время привлекает внимание исследователей [1–6, 8, 9]. Полимеры, полученные поликонденсацией дихлорангидрида тиодиуксусной кислоты (ДХТДК) и соответствующих алифатического, ароматического и гетероциклического диаминов на границе раздела фаз, еще неизвестны. Они представляют интерес для формования нового вида полiamидных пленок и волокон, содержащих в своем составе атом серы, который может придать получаемым продуктам термоустойчивость [10].

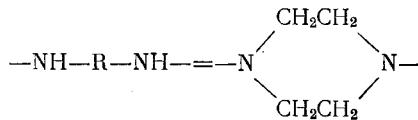
Синтезу и исследованию полиамидов, содержащих в цепи сульфидную и сульфоновую серу, посвящено две работы Коршака с сотрудниками [11, 12], а также других авторов [13]. Однако описанные в литературе серусодержащие полиамиды были получены путем высокотемпературной поликонденсации в расплаве, с использованием солей тиокислот и диаминов.

В настоящем сообщении приводится синтез серусодержащих полиамидов, основанный на взаимодействии хлорангидрида тиодиуксусной кислоты и некоторых алифатических, ароматических и гетероциклических диаминов (гексаметилендиамин, *m*-фенилендиамин, бензидин, пиперазин) на границе раздела фаз четыреххлористый углерод — вода при комнатной температуре. При этом образуются пленки полимеров, из которых в случае алифатического и гетероциклического диаминов можно вытягивать нити, отличающиеся эластичностью.

Реакцию можно изобразить следующей схемой:



где R = I —(CH₂)₆—; II —*m*-C₆H₄; III —C₆H₄—C₆H₄, а для соединения IV

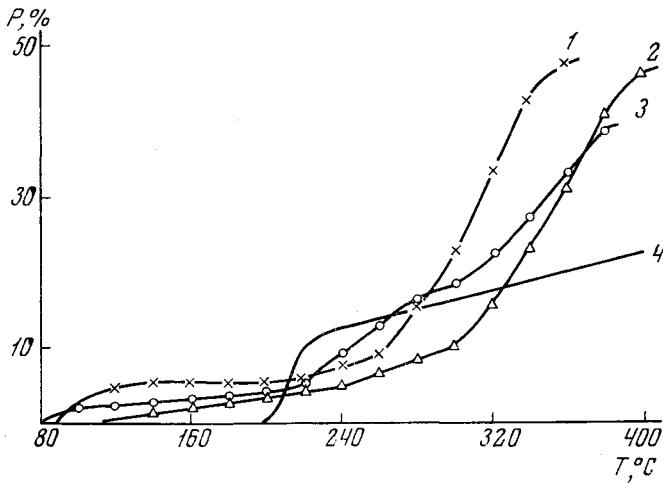


Исходный ХАТДК, согласно [7], может быть получен из тиодиуксусной кислоты при действии на нее пятихлористого фосфора. Реакция в этом случае сопровождается сильным осмолением, и выход не превышает 15 %. Можно повысить выход продукта до 55 %, если проводить реакцию в среде

* 1-е сообщение из серии «Синтез серусодержащих полимеров на основе тиодиуксусной кислоты».

бензола как растворителя. Удовлетворительный выход ДХТДК получается также при использовании тионилхлорида и безводного хлористого цинка как катализаторов процесса.

Полиамиды представляют собой бесцветные или желтоватые продукты с приведенной вязкостью 0,22—0,43, не плавящиеся при нагревании на воздухе до 320°. Из кривых относительной термостабильности полиамидов



Относительная термостабильность полиамидов:

1 — полипiperазинилтио-бис-ацетамид (IV), 2 — полигексаметилентио-бис-ацетамид (I),
3 — поли-m-фенилентио-бис-ацетамид (II),
4 — полидифенилтио-бис-ацетамид (III). Р — потеря веса

(см. рисунок) следует, что полимеры сравнительно устойчивы к нагреванию. При нагревании до 220° потери в весе не превышают 10%. Наиболее термостабилен полидифенилтио-бис-ацетамид (III) (рисунок, кривая 4). Он не изменяется при нагревании до 200°.

Полиамиды хорошо растворяются при слабом нагревании в концентрированной серной кислоте, хуже — в муравьиной; на холodu — в диметилформамиде, диметилсульфоксида; нерастворимы в ацетоне, дихлорэтане.

Экспериментальная часть

Дихлорангидрид тиодиуксусной кислоты. К суспензии 30 г тиодиуксусной кислоты в 50 мл сухого бензола добавляют 83,2 г пятихлористого фосфора в 60 мл бензола и нагревают до прекращения выделения хлористого водорода, затем отгоняют бензол и хлорокись фосфора, а остаток фракционируют в вакууме. Собирают фракцию, кипящую при 115—117° / 5 мм. Это маслянистая, светло-желтая жидкость; выход 24 г (55% от теоретич.).

Синтез полиамидов осуществляют по следующей методике. Для получения органической фазы 10 мл ДХТДК растворяют при комнатной температуре в 800 мл сухого CCl_4 . Водной фазой является раствор 5,4 г соответствующего амина и 4 г твердого едкого натра в 500 мл воды.

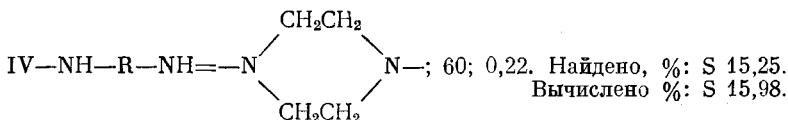
К органической фазе осторожно добавляют водную фазу, так чтобы последняя медленно стекала по стенкам сосуда. Скорость реакции практически мгновенная. Тотчас же на границе раздела фаз образуется белая пленка полимера, которую можно вытягивать в нити. Для освобождения границы раздела фаз пленку полимера непрерывно извлекают, либо ведут поликонденсацию при перемешивании. Продукт реакции многократно промывают горячей водой и сушат в вакууме при 140°.

Ниже приводятся соответственно: R , выход (%), приведенная вязкость, результаты анализа:

I — $(\text{CH}_2)_6$; 52; 0,36. Найдено, %: S 13,26; N 11,33.
Вычислено, %: S 13,91; N 12,17.

II — $m\text{-C}_6\text{H}_4$; 72; 0,24. Найдено, %: S 13,40; N 13,15.
Вычислено, %: S 14,41; N 12,60.

III — $C_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$; 52; 0,43. Найдено, %: S 9,79; N 9,04.
Вычислено, %: S 10,72; N 9,39.



Вязкость определяли в вискозиметре Оствальда в концентрированной серной кислоте (уд. вес 1,84) при $25 \pm 0,05^\circ$. Исследование термостойкости полимеров проводили термогравиметрически следующим образом: образец полиамида, спрессованный из порошков в виде таблетки под давлением 100 кг/см^2 , помещали в платиновую чашечку, соединенную с торзионными весами ВТ, и нагревали со скоростью $1-2 \text{ град/мин}$. Потерю веса контролировали периодическим взвешиванием.

Выходы

Методом межфазной конденсации при комнатной температуре на основе дихлорангидрида тиодиуксусной кислоты и диаминов (гексаметилендиамин, *m*-фенилендиамин, бензидин, пиперазин) получены новые серусодержащие полиамиды и изучены их некоторые свойства.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, К. Л. Серова, Высокомолек. соед., 3, 205, 1961.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. А. Павлова, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 5, 1130, 1963.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Альбина, Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.
4. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, П. А. Алиевский, Высокомолек. соед., 1, 1795, 1959.
5. М. С. Акутин, Л. А. Родивилова, К. П. Байбаков, Пласт. массы, 1959, № 1, 6.
6. М. С. Акутин, Л. А. Родивилова, Пласт. массы, 1960, № 2, 14.
7. R. Anschütz, F. Beergnaux, Liebigs Ann. Chem., 273, 69, 1893.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, Высокомолек. соед., 2, 838, 1960.
9. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Козлов, Успехи химии, 30, 609, 1961.
10. Разводовский, Гусев, Химия и технол. полимеров, 1965, № 8, 43.
11. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова, Высокомолек. соед., 1, 207, 1959.
12. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 1, 293, 1959.
13. T. Lieser, H. Gehlen, M. Gehlen-Keller, Liebigs Ann. Chem., 556, 114, 1944; Chem. Abstrs, 40, 4729, 1946; G. Champetier, J. Khaladriji, Bull. Soc. chim. France, 1623, 1955.

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF POLYAMIDES

M. V. Mukhina, I. Ya. Postovskii

Summary

It have been synthesized sulphurcontaining polyamides based on thiodiacetic acid and diamines (hexamethylenediamine, *m*-phenylenediamine, benzidine, piperazine) by means of interphase polycondensation at room temperature and their viscosity, solubility and thermostability have been determined.