

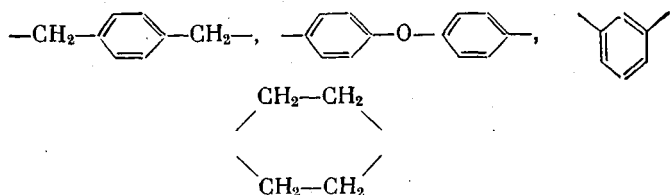
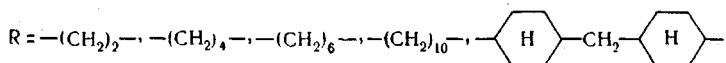
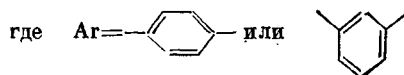
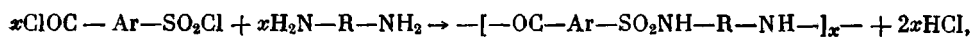
УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ
СУЛЬФОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ И РАЗЛИЧНЫХ ДИАМИНОВ

Е. П. Мельникова, Б. А. Тагиев, **А. А. Ваншейдт**

Ранее было сообщено о получении нового высокоплавкого волокнообразующего полиамида — продукта поликонденсации дихлорангидрида *n*-сульфобензойной кислоты (*n*-ДСБК) с гексаметилендиамином [1]. Мы считали целесообразным попытаться найти методы синтеза высокомолекулярных полиамидов из дихлорангидридов *n*- и *m*-сульфобензойных кислот и различных диаминов.

Синтез полиамидов протекает по следующей схеме:



Поскольку группы $-\text{SO}_2\text{Cl}$ и $-\text{COCl}$, связанные с одним ароматическим ядром, обладают неодинаковой ацилирующей способностью по отношению к различным аминам [2], для синтеза полиамидов нельзя было воспользоваться обычно применяемыми методами поликонденсации.

Данное исследование относилось к поискам оптимальных условий получения указанных полимеров методами межфазной и эмульсионной поликонденсации.

На примере реакции межфазной поликонденсации *n*-ДСБК с гексаметилендиамином было изучено влияние различных факторов на молекулярный вес (вязкость) полиамидов. Свойства полученных полимеров сильно зависели от температуры реакции, природы акцептора хлористого водорода, присутствия монофункционального соединения и растворителя дихлорангидрида.

Проведение поликонденсации при температуре, близкой к комнатной, привело к получению низкомолекулярных полимеров ($\eta_{\text{лог}} \approx 0,1-0,2$, в *m*-крезоле при 30°).

Повышение температуры реакции до 80° дало возможность значительно увеличить молекулярный вес, поэтому все дальнейшие опыты проводили при 80°, и выше.

Применение различных акцепторов хлористого водорода во время процесса поликонденсации показало, что полиамид с большим молекулярным весом образуется в присутствии гидрата окиси кальция (табл. 1).

Применение Ca(OH)₂ при получении полиамидов или полисульфамидов было предложено для низкотемпературной поликонденсации, однако

Таблица 1
Влияние акцепторов кислоты на вязкость полиамида (Температура реакции 80°)

Акцептор HCl	Мольное отношение акцептор/ <i>n</i> -ДСБК*	$\eta_{\text{лог}}$ в <i>m</i> -крезоле при 30°**
Ca(OH) ₂	2,5	0,7
KOH	2	0,48
NaOH	2	0,3
Na ₂ CO ₃	2	0,39
NaHCO ₃	4	0,3

* *n*-ДСБК растворяли в *n*-ксилоле.
** Дается максимальное значение $\eta_{\text{лог}}$

имеется сообщение о его преимуществах только при реакции в органических растворителях [3]. Нами установлено, что, как и следовало ожидать, вязкость полимера может быть значительно повышена добавлением в реакционную смесь эмульгатора и NaCl. Так, $\eta_{\text{лог}}$ полигексаметилен-1,4-бензол(сульфокарбоксо)-амида, полученного с добавлением в водную фазу 1% эмульгатора (сульфофиры высокомолекулярных алифатических кислот) и 12,5% NaCl, составляла 0,7, только с эмульгатором — 0,54 и без соли и эмульгатора — 0,36. В качестве инертных растворителей для дихлорангидрида применяли *n*-ксилол, хлорбензол и дихлорэтан. Ниже показано влияние растворителя на вязкость полимера.

Растворитель	<i>n</i> -ксилол	хлорбензол	дихлорэтан
$\eta_{\text{лог}}$ в <i>m</i> -крезоле при 30°	0,7	0,66	0,87

Как известно, присутствие в реакционной среде монофункциональных соединений значительно снижает молекулярный вес полимеров, получаемых межфазной поликонденсацией [4].

Так, при получении полигексаметиленсебацинамида в случае применения чистых веществ $\eta_{\text{уд}} = 1, 2$; при введении в реакционную смесь монофункционального соединения в количестве 1 и 3% $\eta_{\text{уд}}$ падает до 0,8 и 0,2 соответственно [5]. При поликонденсации 1,3-бензолдисульфохлорида с гексаметилендиамином $\eta_{\text{лог}} = 1,34$ и снижается до 0,82, если добавить 1% монохлорангидрида [6]. Различие в реакционной способности —SO₂Cl и —СОСl-групп, находящихся в одном ароматическом ядре [7], позволяет предположить, что образующимся при реакции монофункциональным соединением будет *n*-сульфохлорид бензойной кислоты. Результаты, полученные при поликонденсации с добавлением указанного соединения, приведены ниже. (Растворитель для *n*-ДСБК — дихлорэтан. В водную фазу добавляли 1% эмульгатора и 12,5% NaCl.)

<i>n</i> -Сульфохлорид бензойной кислоты, мол. %	—	1	5	10
$\eta_{\text{лог}}$ в <i>m</i> -крезоле при 30°	0,87	0,64	0,49	0,44

Из приведенных данных видно, что добавки монофункционального соединения в количестве 1,5 и 10 мол.% к *n*-ДСБК значительно снижают $\eta_{\text{лог}}$, однако не так резко, как это наблюдалось в примерах, приведенных в литературе [5, 6]. В нашем случае одной из причин меньшего влияния монофункционального соединения, возможно, является плохая растворимость в реакционной смеси *n*-сульфохлорида бензойной кислоты, что препятствует его реакции с образующимися продуктами поликонденсации.

Известно, что для синтеза некоторых полиамидов успешно применяли эмульсионную поликонденсацию [8]. В экспериментальном отношении

этот метод обладает преимуществом по сравнению с методом поликонденсации на границе раздела фаз, так как дает возможность уменьшить объем реакционной смеси на $1/3$. Способ эмульсионной поликонденсации был проверен нами при получении полимера из *n*-ДСБК и гексаметилендиамина. Полиамиды синтезировали при различных температурах с использованием в качестве акцептора хлористого водорода Na_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в системах тетрагидрофуран — вода или диоксан — вода. По имеющимся у нас сведениям диоксан и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ранее в эмульсионных системах не применяли. Результаты изменения вязкости полученного полимера в зависимости от условий реакции приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что при эмульсионной поликонденсации молекулярный вес полиамидов ($\eta_{\text{лог}}$) значительно ниже, чем в случае поликонденсации на границе раздела фаз. Как и следовало ожидать, в растворителях, смешивающихся с водой, гидролиз хлорангидридных групп протекает с большей скоростью, чем при проведении реакции по Шоттен — Бауману.

Из сравнения свойств полимеров, полученных межфазным и эмульсионным методами (табл. 3), видно, что у полимеров из алифатических диаминов и дихлорангидридов сульфобензойных кислот молекулярный вес (вязкость) больше, чем у полимеров, синтезированных из ароматических диаминов и указанных дихлорангидридов. Это, очевидно, объясняется большей основностью алифатических диаминов, способствующей увеличению скорости реакции ацилирования.

ИК-спектры поглощения полиамидов содержат полосы поглощения, характерные для группы $\text{C}=\text{O}$ (1650 см^{-1}) в амидной группе, а также характерные для группы SO_2 (1150 и $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$) в сульфамидной группе. В случае пиперазина группы $\text{C}=\text{O}$ (1633 см^{-1}) характерны для третичных амидов, группы SO_2 (1180 — 1160 и 1345 см^{-1}) — для дизамещенных сульфамидов.

Синтезированные полимеры представляют собой белые или слегка окрашенные порошки. Почти все они обладают волокнообразующими свойствами. Из полученного полиамида на основе гексаметилендиамина и *n*-ДСБК с $\eta_{\text{лог}} = 0,56$ было получено волокно (из расплава) с разрывной длиной 30 км .

Рентгеноструктурное исследование неориентированных полимеров показало, что они имеют аморфную структуру.

Все полиамиды (кроме образцов 1, 9—11, табл. 3) растворяются в *m*-крезоле, диметилформамиде, диметилацетамиде и конц. H_2SO_4 , а образцы полимеров 1, 9—11 растворяются только в конц. H_2SO_4 .

Экспериментальная часть

Исходные мономеры. Дихлорангидрид *n*-сульфобензойной кислоты (*n*-ДСБК) получали окислением *n*-толуолсульфохлорида [9] и обработкой К-соли *n*-сульфобензойной кислоты пятихлористым фосфором. Для поликонденсации применяли чистый (перекристаллизованный из серного эфира) *n*-ДСБК с т. пл. 57 — 58° [10].

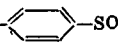
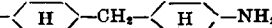

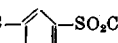
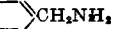

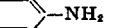

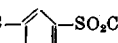

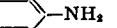

Дихлорангидрид *m*-сульфобензойной кислоты (*m*-ДСБК) получали сульфохлорированием бензойной кислоты хлорсульфоновой кислотой [7] и взаимодействием полученного *m*-сульфохлорида бензойной кислоты (т. пл. $133,5$ — 134°) со свежеперегнанным хлористым тиоилом [11].

Таблица 2
Влияние растворителя, температуры и акцептора хлористого водорода на вязкость полимера

Растворитель	Акцептор HCl	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{лог}}$ в <i>m</i> -крезоле при 30°
Тetraгидрофуран	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	60	0,55
Диоксан	То же	20	0,1
То же	» »	20	0,34
» »	» »	60	0,55
» »	» »	80	0,35
» »	Na_2CO_3	20	0,46
» »	То же	60	0,36
» »	» »	80	0,35

Примечание. В водную фазу добавляли 1% сульфозированных алифатических высокомолекулярных кислот и 12,5% NaCl .

Свойства полимеров, полученных из *n*-ДСБК и *m*-ДСБК и различных диаминов

Полимер. №	Исходные мономеры		Метод *	Растворитель	Акцептор кислоты	Температура реакции, °С	η _{лог} при 30°		Т. пл. **, °С
	диамин	дихлорангидрид					м-кре-зол	H ₂ SO ₄	
1	H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	ClOC-  -SO ₂ Cl	Межфазный	<i>n</i> -Ксилол	Ca(OH) ₂	90	—	—	>360
2	H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂		То же	То же	То же	90	0,88	—	290
3	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂		» »	Дихлорэтан	» »	80	0,87	—	275
4	То же		Эмульсионный	Диоксан	» »	60	0,55	—	—
5	H ₂ N(CH ₂) ₁₀ NH ₂		Межфазный	<i>n</i> -Ксилол	» »	100	0,4	—	235
6	H ₂ N(CH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂		То же	То же	» »	100	0,7	—	>360
7	То же		Эмульсионный	Диоксан	» »	80	0,57	—	—
8	H ₂ N-  -CH ₂ -  -NH ₂	ClOC-  -SO ₂ Cl	Межфазный	<i>n</i> -Ксилол	» »	80	0,24	—	—
9	H ₂ NCH ₂ -  -CH ₂ NH ₂		То же	То же	» »	100	—	—	>360
10	H ₂ N-  -O-  -NH ₂		» »	Дихлорэтан	Na ₂ CO ₃	80	—	0,1	280 разл.
11	H ₂ N-  -NH ₂		» »	То же	То же	75	—	0,06	290 разл.
12	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂		ClOC-  -SO ₂ Cl	» »	» »	Ca(OH) ₂	80	0,4	—
13	H ₂ N(CH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂	» »		» »	То же	80	0,27	—	240
14	H ₂ N-  -O-  -NH ₂	» »		» »	Na ₂ CO ₃	75	0,25	—	250 разл.
15	H ₂ N-  -NH ₂	» »		» »	То же	75	0,11	—	245

* рН среды 8—10.

** За температуру плавления принимали температуру, при которой полимеры при нажиме шпателем оставляют следы на нагретой металлической поверхности [6].

m-ДСБК был перекристаллизован из смеси серного и петролейного эфиров (1:1) при охлаждении, т. пл. 19,8° (по литературным данным т. пл. 20,4° [10]). Дيامины очищали перегонкой или перекристаллизацией.

Получение полимеров. Межфазная поликонденсация. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, вводили 80 мл воды, 0,8 г эмульгатора (сульфозфира высокомолекулярных алифатических кислот), 1,85 г (0,025 моля) Ca(OH)₂, 10 г NaCl (12,5% по отношению к водной фазе), 20 мл дихлорэтана и 1,16 г (0,01 моля) гексаметилендиамина. Компоненты перемешивали 2—3 мин. при 80°, после чего к ним добавляли 2,39 г (0,01 моля) *n*-ДСБК в 80 мл дихлорэтана в течение 2—3 мин. Сразу же начинал выпадать полимер; перемешивание продолжали 15 мин. при 80°. Полученный продукт отфильтровывали, промывали последовательно спиртом, 5%-ной уксусной кислотой, водой и ацетоном, сушили в вакууме при 60°. Выход полимера 2,2 г (77,5%), т. пл. 270—275°, $\eta_{\text{лог}} = 0,87$. Таким же путем получали полимеры из *n*-ДСБК и других диаминов, а также из *m*-ДСБК.

Эмульсионная поликонденсация. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, вводили 50 мл воды, 10 г NaCl, 1,85 г (0,025 моля) Ca(OH)₂ и 1,16 г (0,01 моля) гексаметилендиамина, реакционную массу перемешивали 2—5 мин. при 60°, затем к полученной суспензии постепенно добавляли раствор 2,39 г (0,01 моля) *n*-ДСБК в 50 мл сухого диоксана. Перемешивание продолжали 15 мин. при 60°. Полученный полимер отфильтровывали и промывали ацетоном, 5%-ной уксусной кислотой и водой, сушили в вакууме при 60°. Выход полимера — 2 г (70,5%), $\eta_{\text{лог}} = 0,55$.

В указанных условиях из *m*-ДСБК полимера получить не удалось.

Выводы

1. Методом межфазной поликонденсации получены полимеры из дихлорангидридов *n*- и *m*-сульфобензойных кислот и различных диаминов.

2. Исследовано влияние на молекулярный вес (вязкость) полиамидов ряда растворителей для дихлорангидридов, различных акцепторов хлористого водорода, монофункциональных добавок, температуры реакции и основности диаминов.

3. Установлена возможность применения метода эмульсионной поликонденсации для синтеза полиамидов из дихлорангидрида *n*-сульфобензойной кислоты (*n*-ДСБК) и гексаметилендиамина.

4. Показано, что из *n*-ДСБК и гексаметилендиамина методами межфазной и эмульсионной поликонденсаций получают полимеры, дающие прочные волокна.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Мельникова, А. А. Ваншейдт, В. Г. Матвеев, Авт. свид. № 190567, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 2.
2. C. R. Barr, I. F. Salminen, A. Weisberger, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4134, 1951.
3. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 2693, 1964.
4. R. G. Veaton, P. W. Morgan, C. R. Koller, E. L. Wittbecker, J. Polymer Sci., 40, 289, 1959.
5. Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, С. С. Николаева, Высокомолек. соед., 2, 989, 1960.
6. S. A. Sundet, W. A. Murphey, S. B. Speck, J. Polymer Sci., 40, 389, 1959.
7. S. Smiles, J. Stewart, J. Chem. Soc., 119, 1792, 1921.
8. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964; Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 601, 1965.
9. S. Smiles, D. C. Harrison, J. Chem. Soc., 121, 2022, 1922.
10. M. J. Maarse, Rec. Trav. Chim., 33, 210, 1914.
11. H. H. Basshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 42, 1653, 1959.

SYNTHESIS OF NOVEL POLYMERS FROM DICHLORIDES OF SULPHOBENZOIC ACIDS AND DIFFERENT AMINES

E. P. Mel'nikova, B. A. Tagiev, A. A. Vansheidt

Summary

High molecular polysulphamides with —CONH and —SO₂NH₂-groups in the main chain have been prepared from dichlorides of *p*- and *m*-sulphobenzoic acids and different diamines by means of interphase and emulsion polycondensation.