

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1973

Том(A) XV

№ 3

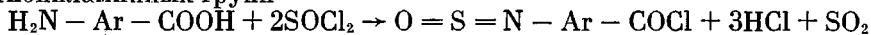
УДК 541.64:542.954

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИБЕНЗАМИДОВ

*М. И. Штильман, Т. А. Лукъянович, В. В. Коршак*

Изыскание новых экономичных способов получения ароматических полиамидов представляет большой интерес. В связи с этим обращают на себя внимание ароматические аминокислоты, являющиеся достаточно доступными веществами, однако практически не используемыми в качестве исходных веществ для получения полиамидов. Причиной этого являются трудности активации карбоксильных групп (например, переводением их в хлорангидридные) в присутствии высокореакционноспособных аминных групп. Известен практически единственный способ получения высокомолекулярных ароматических полиамидов из ароматических аминокислот низкотемпературной поликонденсацией хлоргидратов их хлорангидридов [1, 2]. Такие хлоргидраты были получены обработкой растворов N-тионил-аминохлорангидридов хлористым водородом в подходящем растворителе, например в эфире.

Представлялось интересным использовать для получения полимеров непосредственно тиониламинохлорангидриды. Этот интерес определялся легкостью синтеза этих веществ обработкой аминокислот тионилхлоридом. При этом происходило одновременное образование хлорангидридных и N-тиониламинных групп



Получение и исследование N-тиониламиnobензоилхлоридов описано в [3-9] \*.

N-Тиониламины являются высокореакционноспособными веществами. Их легкая гидролизуемость и была использована нами для получения полиамидов. Реакцию проводили путем добавления требуемого количества воды к раствору N-тиониламинохлорангидрида (в данном случае *n*- и *m*-(N-тиониламино)бензоилхлоридов) в протоноакцепторном растворителе (диметилацетамиде).

При этом в зависимости от строения исходных веществ и условий реакции происходило быстрое нарастание вязкости раствора или выпадение осадка полимера. В случае окрашенного в желтый цвет *n*-(N-тиониламино)бензоилхлорида происходило обесцвечивание реакционной массы.

По истечении требуемого времени в реакционную смесь для закрытия непрореагировавших хлорангидридных групп добавляли избыток дигидроамина. Полибензамиды выделяли, очищали и исследовали.

Добавление в реакционную смесь воды проводили через незначительное (40 сек.) время после растворения N-тиониламинохлорангидрида. В этих условиях химическое влияние растворителя было минимально. На это указывает отсутствие повышения вязкости полимера в случае, если исходный тиониламинохлорангидрид растворяли в растворителе, уже содержащем требуемое количество воды.

\* В ряде этих работ такие соединения ошибочно классифицируют как амино-бензоилхлориды.

Уже первые опыты по получению полиамидов гидролизом N-тиониламинохлорангидридов с последующей конденсацией в условиях низкотемпературной поликонденсации показали, что вязкость и выход полиамидов зависят от количества введенной в реакцию воды, концентрации реагентов, температуры реакции и ряда других факторов.

Существенное влияние оказывает на молекулярный вес полиамидов степень чистоты исходных N-тиониламинохлорангидридов. Так, полимеры, полученные из исходных веществ, очищенных только перегонкой под вакуумом, имели логарифмическую вязкость, не превышающую 0,06. Поэтому-

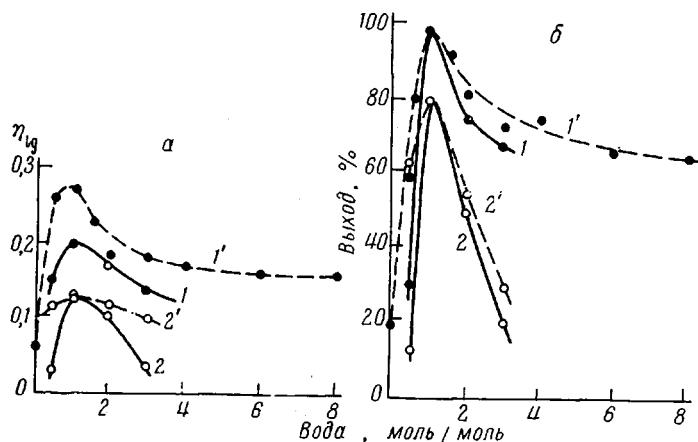


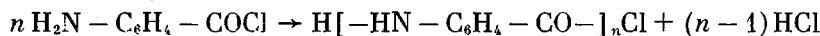
Рис. 1. Зависимость вязкости (а) и выхода (б) поли-*m*-бензамида (1, 1') и поли-*n*-бензамида (2, 2') от количества введенной в реакцию воды. Реакцию прекращали добавлением дигидрофениламина (1, 2) или водной щелочи (1', 2'). Концентрация 20%, время реакции 1 час, 20°

му вводимые в реакцию N-тиониламинохлорангидриды дополнительно очищали зонной плавкой. Все рассматриваемые ниже зависимости вязкости и выхода полиамидов от условий реакции были изучены для исходных веществ, прошедших восемь прогонов.

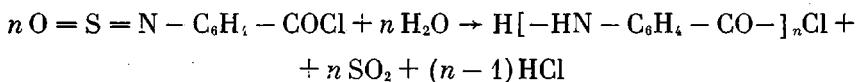
При изучении влияния количества введенной в реакцию воды было обнаружено, что максимальная вязкость и выход получаются при добавлении одного моля воды на моль исходных *n*- и *m*-N-тиониламинохлорангидридов (рис. 1). Это указывает на то, что проходящий на первой стадии гидролиз тиониламинных групп идет согласно следующему уравнению:



На второй стадии происходит образование полиамида



Очевидно, эти реакции протекают последовательно параллельно, а весь процесс суммарно может быть выражен схемой



Выделяющийся при этом хлористый водород связывается растворителем, а в реакционной колбе различим запах сернистого газа.

Увеличение количества введенной в реакционную смесь воды приводит к снижению вязкости и выхода за счет побочного гидролиза хлорангидридных групп. Естественно, выделяющийся при реакции  $SO_2$  переходит в сернистую кислоту, которая также связывается растворителем. Недостат-

ток воды приводит к сохранению непрореагировавших тиониламинных групп, что нарушает эквивалентность аминных и хлорангидридных групп.

Следует заметить, что при количествах воды, близких к 1 моль/моль, поли-*m*-бензамид остается в растворе, а поли-*n*-бензамид выпадает в осадок и, в частности, может быть отделен центрифугированием. Увеличение количества воды свыше 2 моль/моль переводит поли-*m*-бензамид в осадок, очевидно, за счет ухудшения растворяющей способности системы.

Меньшее влияние оказывает на вязкость и выход полимера концентрация реагентов (рис. 2, а). Однако тут можно выделить область оптималь-

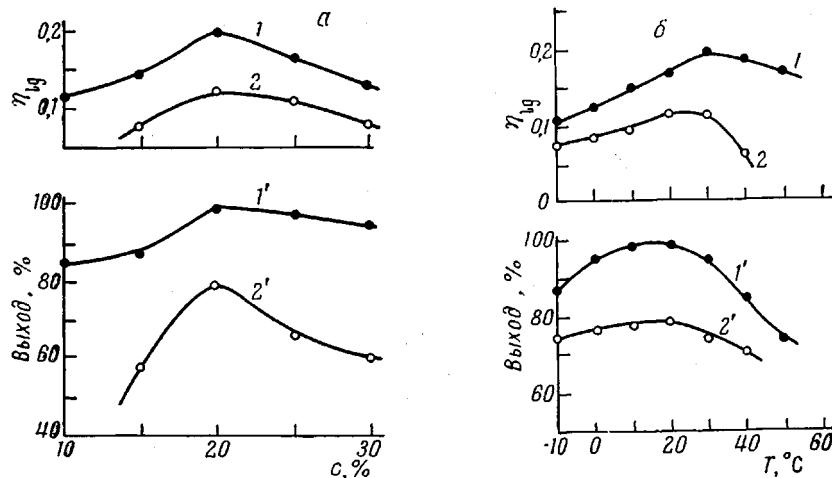


Рис. 2. Зависимость вязкости (1, 2) и выхода (1', 2') поли-*m*-бензамида (1, 1') и поли-*n*-бензамида (2, 2') от концентрации реагентов при 20° (а) и температуры реакции при концентрации 20% (б). Количество воды — 1 моль/моль, время реакции 1 час

ных концентраций — 20—25% (2—2,5 осново-моль/л) по полимеру. Переход в область более низких концентраций понижает вязкость и выход, что, вероятно, определяется меньшей возможностью соударения реагирующих групп и возрастанием роли побочных процессов, например, взаимодействия с растворителем.

Повышение концентрации по сравнению с оптимальной также понижает вязкость и выход полимера. Это можно объяснить значительным возрастанием вязкости системы, что влечет за собой неравномерное распределение реагентов, а также чрезмерным подъемом температуры реакции.

При изучении влияния температуры смешения реагентов на выход и вязкость полiamидов было обнаружено, что область оптимальных температур  $\sim 20$ — $30^\circ$  (рис. 2, б). Такие оптимальные области рабочих температур в условиях низкотемпературной поликонденсации для ряда диаминов и дихлорангидридов известны. Понижение значений вязкости и выхода при более низких температурах можно отнести за счет повышения вязкости среды, препятствующей равномерному распределению реагирующих веществ. При более высоких температурах возрастает роль побочных процессов, в частности, гидролиза хлорангидридных групп и взаимодействия последних с растворителем.

Как известно, получение полимеров низкотемпературной поликонденсацией в амидосолевых системах в ряде случаев повышает молекулярный вес синтезируемых продуктов. Мы изучили получение полибензамидов в системе диметилацетамид — LiCl. При этом было обнаружено, что введение в реакционную среду хлористого лития влияет на величину вязкости поли-*n*-бензамида, повышая ее с увеличением содержания в системе LiCl. Однако это повышение не так значительно, как наблюдалось в случае полiamидов.

да из *n*-фенилендиамина и терефталевой кислоты [10]. Это, возможно, объясняется тем, что концентрацию LiCl не удалось довести до концентрации, эквивалентной применяемой концентрации полимера (по амидным группам цепи). А как было показано в [10], именно в этих условиях эффект влияния добавок солей наибольший. Получить раствор LiCl в диметилацетамиде с концентрацией, большей 6 %, при 20° нам не удалось (рис. 3, а).

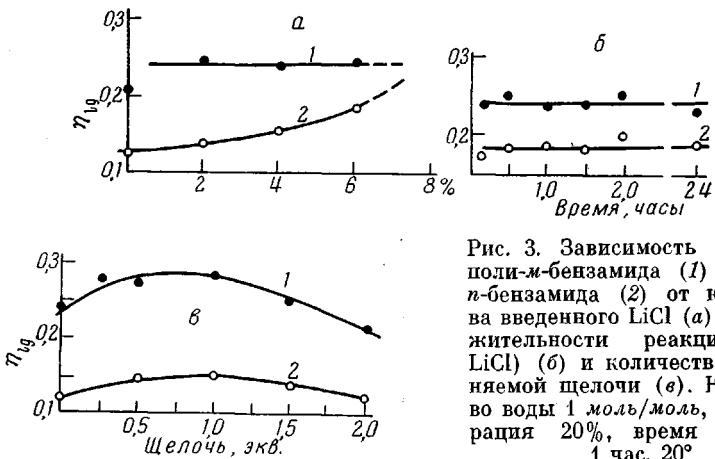


Рис. 3. Зависимость вязкости поли-*m*-бензамида (1) и поли-*p*-бензамида (2) от количества введенного LiCl (а), продолжительности реакции (6 % LiCl) (б) и количества применяемой щелочи (в). Количество воды 1 моль/моль, концентрация 20 %, время реакции 1 час, 20°

Что касается поли-*m*-бензамида, то повышения вязкости при увеличении количества введенного LiCl не наблюдалось. Это подтверждает известный вывод, что введение в амидные растворители солей главным образом влияет на величину молекулярного веса плохо растворимых жесткоцепных полиамидов [10].

Рассматриваемая реакция получения полиамидов сопровождается выделением тепла и заканчивается через непродолжительное время. Так, повышения вязкости не наблюдается уже через 0,5 часа (рис. 3, б).

Во всех рассмотренных случаях для исключения побочных процессов при выделении полимера реакцию превращали добавлением избытка дигидрофuranового амина. В то же время, прекращение реакции путем добавления к реакционной смеси избытка водной щелочи дает полимер с несколько большими вязкостью и выходом. Это наблюдалось для всех количеств воды (рис. 1). Для выяснения оптимального количества добавляемой щелочи мы провели серию опытов, в которых реакционную смесь по достижении требуемого времени (1 час во всех опытах) обрабатывали водным раствором соответствующего количества щелочи. При этом количество воды было 10-кратным. Как оказалось, максимальная вязкость полимера получена при количестве щелочи, эквивалентном количеству выделяющихся при реакции кислот (рис. 3, в). Это повышение вязкости возможно связано с более полным отводом кислых продуктов реакции.

Как указано выше, очень большое влияние на значение вязкости полиамидов оказывает степень очистки исходных N-тиониламинохлорангидридов. В данной работе этот вопрос подробно исследован не был, однако установлено, что увеличение числа прогонов зонной плавки значительно увеличивает вязкость полиамидов. В частности при увеличении числа прогонов с 8 до 16 были получены образцы поли-*m*-бензамида и поли-*p*-бензамида с логарифмическими вязкостями соответственно 0,58 и 0,62.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** N-Тиониламинохлорангидриды были получены нагреванием 134,0 г (1 моль) аминобензойной кислоты и 430,0 г (4 моля) тионилхлорида при температуре кипения смеси до полного растворения твердой фазы (3—4 часа). По окончании реакции избыток тионилхлорида (~200 г) отгоняли. Остаток перегоняли в вакууме.

Полученные N-тиониламинохлорангидриды представляют собой светло-желтые масла, быстро кристаллизующиеся при стоянии. *n*-(N-тиониламино)бензоилхлорид дает при этом кристаллы желтого цвета с т. пл. 40—50° и т. кип. 155—160°/15 мм (лит. данные — 120°/12 мм [5] и 158—162°/18 мм [6, 7]). Выход 193,0 г (89,7%). Кислотное число: найдено 1102, вычислено 1112.

*m*-(N-тиониламино)бензоилхлорид — т. кип. 125°/13 мм (лит. данные — 120°/12 мм [5]). Выход 195,0 г (90,6%), кислотное число: найдено 1199, вычислено 4112.

Для дальнейшей очистки N-тиониламинохлорангидриды помещали в запаянные ампулы, заполненные инертным газом, и при помощи мотора Уоррена пропускали через кольцевой электрический обогреватель. Охлаждение проводили воздухом или холодной водой.

Диметилацетамид дважды кипятили с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и перегоняли в вакууме.

Получение полиамидов. От ампулы с N-тиониламинохлорангидридом, прошедшим очистку зонной плавкой, отрезали часть, соответствующую  $\frac{3}{4}$  длины столбика вещества с очищенной стороны, и ее содержимое расплавляли в токе инертного газа на воздушной бане. Расплавленный N-тиониламинохлорангидрид (0,5—0,7 г) в атмосфере инертного газа переносили в предварительно взвешенную колбочку. Колбу заполняли инертным газом, закрывали притертой пробкой и взвешивали. В зависимости от количества взятого вещества рассчитывали требуемые количества растворителя и воды.

В предварительно оттермостатированную колбу с N-тиониламинохлорангидридом пипеткой добавляли требуемое количество растворителя, также предварительно оттермостатированного при этой же температуре, и содержимое колбы (магнитная мешалка) выдерживали 40 сек. при температуре смешения реагентов в токе инертного газа.

По истечении этого времени при продолжающемся перемешивании в раствор микробюреткой добавляли расчетное количество воды. Перемешивание продолжали в течение времени реакции в токе инертного газа, поддерживая в окружающей среде температуру смешения.

По окончании реакции в реакционную колбу добавляли пятикратное (по объему) количество дигидроамина или 10-кратное количество водной щелочи до прекращения реакции.

Полученную смесь обрабатывали водой и переносили на стеклянный фильтр, где промывали ацетоном, горячим диметилформамидом и снова ацетоном. Фильтр с осадком высушивали при 100° в вакууме и определяли выход. Логарифмическую вязкость (концентрация 0,5 д.г./с) определяли в концентрированной серной кислоте.

## Выводы

Изучены закономерности получения полибензамидов низкотемпературной поликонденсацией аминобензоилхлоридов, получаемых в сфере реакции гидролизом N-тиониламинохлорангидридов.

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

Поступила в редакцию  
12 V 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. H. Huffmann, R. W. Smith, W. T. Dye, Бельг. пат. 620511, 1962; Chem. Abstrs, 58, Р9254a, 1964.
2. I. Koutu, K. Herrero, Japan Chem. Fibers Monthly, 19, 42, 1966.
3. Beilstein, 14, 240, 258.
4. L. M. Master, F. F. Ahmann, J. Amer. Chem. Soc., 50, 145, 1928.
5. Ф. Н. Степанов, Н. С. Вульфсон, Сб. Органические полупродукты и крашители, НИОПИК, 1959, стр. 222.
6. Н. С. Вульфсон, там же, 1961, стр. 128.
7. F. L. J. Sixma, Rec. trav. chim., 72, 673, 1953; Chem. Abstrs, 47, 11935, 1953.
8. S. Jochida, Chem. pharm. bull., 10, 450, 1962; Chem. Abstrs, 57, 14597, 1963.
9. E. Riesz, Rev. de la Facultad de humanidad y cienc (Montevideo Universidad), 2, 67, 1948; Chem. Abstrs, 43, 1742, 1949.
10. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., Б10, 111, 1968.

## PREPARATION OF POLYBENZAMIDES

M. I. Shtil'man, T. A. Luk'yanovich, V. V. Korshak

### Summary

Polybenzamides can be prepared by low-temperature polycondensation of amino-benzoyl chlorides in a proton-accepting solvent, such as dimethylacetamide. Aminobenzoyl chlorides are formed in the reaction medium during hydrolysis of corresponding N-thionylaminobenzoyl chlorides. The viscosity and the yield of the polyamides formed depend on the amount of water introduced into reaction, reaction temperature, reagents concentration, reaction time and the purity of starting N-thionylaminobenzoyl chlorides.