

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛНОСТЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФАМИДОВ

Логунова В. И., Соколов Л. Б.

Исследованы основные закономерности поликонденсации ароматических дисульфохлоридов с ароматическими диаминами в эмульсионной системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 . Установлено, что необходимым условием для получения высокомолекулярных ароматических полисульфамидов является присутствие воды в зоне реакции. Изучены основные свойства ароматических полисульфамидов.

Несмотря на давно проявляемый интерес к полностью ароматическим полисульфамидам как ближайшим аналогам ароматических полиамидов, обладающим рядом интересных свойств, эти полимеры были исследованы очень мало как в области их синтеза, так и в области свойств. Это обусловлено, по-видимому, возникающими при получении ароматических полисульфамидов трудностями, связанными в основном с малой реакционной способностью мономеров, особенно дисульфохлоридов, и со склонностью последних к различным побочным реакциям.

Поэтому попытки получить полностью ароматические полисульфамиды длительное время не приводили к успеху [1, 2]. Известна лишь одна работа [3], в которой такие полисульфамиды с относительно высокой молекулярной массой были получены поликонденсацией в тетраметиленсульфоне.

При синтезе полностью ароматических полисульфамидов в системе двух несмешивающихся жидкостей (кстати, достаточно успешно применяемых для синтеза жирноароматических полисульфамидов [1, 4—7]) были получены лишь низкомолекулярные соединения [5].

Метод же эмульсионной поликонденсации в системах, содержащих большое количество воды в органической фазе, относительно ароматических полисульфамидов опробован не был, хотя и представляет несомненный интерес в связи с успешным применением его для получения ароматических полиамидов [1, 8].

В настоящей работе исследована возможность и приведены результаты по получению полностью ароматических полисульфамидов методом эмульсионной поликонденсации в системе ТГФ — вода — высаливатель — акцептор HCl .

Выбор реакционных систем для синтеза полностью ароматических полисульфамидов. Для определения возможности получения высокомолекулярных полимеров целесообразно применить метод моделирования [9], состоящий в том, что условия синтеза таких полимеров выбираются на основе изучения реакций между монофункциональными соединениями, строение которых аналогично строению исходных мономеров. При этом должны быть найдены условия, при которых выход продукта модельной реакции значителен (желательно $\sim 100\%$).

В связи с этим нами было исследовано взаимодействие 2,4-толуолдисульфохлорида с анилином в различных средах. Учитывая низкую реакционную способность дисульфохлоридов, большинство опытов проводили

Таблица 1

Реакция 2,4-толуолдисульфохлорида с анилином в смесях ТГФ — вода
в присутствии различных оснований

Акцептор *	pK_a в воде [10, 11]	Степень превращения ClSO_2 -групп (%) при содержании воды, об. %				
		0,03			10	75
		4 часа	24 часа	120 час.	24 часа	4 часа
Без акцептора	—	—	—	—	—	50
Анилин	4,6	43	75	90	91	97
Триэтиламин	10,87	53	70	70	—	—
α -Пиколин	5,97	82,1	82,3	82,3	82,7	—
4-N,N-диметиламинопиридин	9,58	89,4	89,4	89,4	—	—
N-окись пиридина	0,79	74,6	—	85	—	54,2
CaO	—	—	73	—	—	83
Ca(OH) ₂	—	45,2	—	—	64	—
CaCO ₃	—	—	—	—	—	93
Окись пропилена	—	—	—	—	—	65,5

* Концентрация органического акцептора 0,1 моль/л, неорганического — 0,05 моль/л.

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3 мольное соотношение анилин : сульфохлорид = 2:1; концентрация реагентов по ClSO_2 -группам 0,1 моль/л.

в присутствии соединений, выполняющих как акцепторную (в отношении выделяющегося HCl), так и катализитическую функции.

В табл. 1 представлены результаты изучения реакции анилина с 2,4-толуолдисульфохлоридом в присутствии различных оснований. Видно, что третичные амины и N-окись пиридина, являющиеся известными катализаторами сульфамидообразования [12], ускоряют реакцию: в безводном ТГФ степень превращения ClSO_2 -групп за 4 часа в присутствии триэтиламина, N-окиси пиридина, α -пиколина, 4-N,N-диметиламинопиридина равны соответственно 53; 74,6; 82,1; 89,4%, тогда как при применении в качестве акцептора анилина — только 43%. Однако степень завершенности реакции в присутствии указанных оснований-катализаторов не превышала 90%, что может быть связано (в случае третичных аминов) с их известной склонностью к взаимодействию с сульфохлоридами [1]. N-окись пиридина, которая, по-видимому, не может служить акцептором HCl в исследуемой реакции, так как основность ее по сравнению с анилином мала [11], катализирует реакцию 2,4-толуолдисульфохлорида как с анилином, так и с солянокислым анилином. Но скорость последней реакции, вероятно, небольшая, поэтому даже за 5 суток степень превращения ClSO_2 -групп в присутствии N-окиси пиридина достигает только 85%.

При применении в качестве акцепторов HCl неорганических оснований [Ca(OH)₂ и CaO], не растворимых в воде и безводном ТГФ, скорость реакции, так же как и в случае применения анилина, остается невысокой.

Ранее [13] нами было показано, что скорость сульфамидообразования в ТГФ значительно повышается с увеличением содержания в нем воды.

Для изучения степени завершенности реакции сульфамидообразования были проведены опыты по изучению реакции анилина с различными дисульфохлоридами в средах, содержащих значительное количество воды.

Анализируя приведенные данные по степени завершенности изучаемой реакции в таких средах (табл. 2 и 3), можно отметить, что для ряда ароматических дисульфохлоридов величина соотношения скоростей реакций ацилирования и гидролиза в смесях ТГФ — вода представляет значительную величину (выход продукта реакции значителен). Причем величина выхода продукта модельной реакции зависит как от содержания воды в

Таблица 2

Реакция анилина с 2,4-толуолдисульфохлоридом в смесях ТГФ - вода

Время реакции, часы	Степень превращения ClSO ₂ -групп (%) при содержании в ТГФ воды, об. %								
	0,02	2	10	25	50	75 *	80 *	85 *	90 *
4	43	84	88	92	94	97	—	—	—
24	75	92	91	92	94	97	96	96	93
120	90	95	91	92	94	97	—	—	—

* При содержании 75—90% воды добавление 2,4-толуолдисульфохлорида приводило к образованию эмульсии.

Таблица 3

Реакция анилина с различными дисульфохлоридами в смесях ТГФ - вода

Содержание воды, об. %	Время реакции, часы	Степень превращения ClSO ₂ -групп (%) при реакции анилина с дисульфохлоридом			
		1,3-бензол	2,4-толуол	3,3'-дифенилсульфон	4,4'-дифенилоксид
0,02	120	48,2	90	97,2	85,5
	2	90	97	98	97
	4	90	97	98,6	98,3

* Образование эмульсии при добавлении дисульфохлорида.

реакционной среде (табл. 2), так и от природы используемого дисульфохлорида (табл. 3). Увеличение выхода основного продукта реакции с увеличением содержания воды в реакционной системе обусловлено ускорением реакции сульфамидообразования в таких средах.

Отметим, что введение катализатора в водно-органическую систему уменьшает выход продукта модельной реакции.

Результаты вышеизложенных исследований показывают, что для проекции реакции сульфамидообразования оптимальной реакционной средой является вода (степень завершенности в присутствии больших ее количеств для ряда дисульфохлоридов * приближается к 100%). При этом для достижения высокой степени завершенности реакции ацилирования необходимым условием является отсутствие в зоне реакции сильных оснований.

В соответствии с изложенным наиболее пригодными для получения ароматических полисульфамидов можно считать, по-видимому, эмульсионные системы, характеризующиеся, с одной стороны, разделенными зонами нейтрализации HCl и полимерообразования, а с другой — наличием больших количеств воды в реакционной фазе.

Закономерности синтеза ароматических полисульфамидов в эмульсионных системах. Опыты по проведению поликонденсации ароматических дисульфохлоридов с ароматическими диаминами в различных гетерогенных водно-органических системах показали, что наиболее высокомолекулярные полимеры образуются в системах, содержащих воду в зоне реакции, что соответствует данным, полученным для модельной реакции. При применении же растворителей, практически не смешивающихся с водой (хлороформ, метиленхлорид, толуол), как это видно на примере полисульфамида на основе 4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-дифенилдисульфохлорида (табл. 4), образуются только низкомолекулярные полимеры.

* Модельные опыты с дисульфохлоридами показали их чрезвычайно малую активность даже в водосодержащих средах.

Таблица 4

Синтез поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида в гетерогенных системах,
органический растворитель — вода — Na_2CO_3
(Соотношение мономеров эквимольное; время синтеза 30 мин.)

Растворитель	Объемное соотношение водной и органической фаз	Концентрация сульфохлорида в органической фазе, моль/л	Растворимость воды в органическом растворителе при 20° [14], %	Наличие воды в органической фазе *	η _{уд} полимера в ДМАА
ТГФ	1,5 : 1	0,30	∞	++	1,00
Метилэтилкетон	1 : 2	0,075	12,0	+	0,27
Циклогексанон	1 : 1	0,15	8,7	+	0,13
Хлороформ	1 : 3	0,10	0,072	-	0,03
Метиленхлорид	1 : 1,5	0,10	0,198	-	0,09
Толуол	1 : 2	0,075	0,050	-	0,06

* Содержание воды не менее 10 (++) , 5 (+) и менее 1% (-).

Таблица 5

Некоторые свойства полностью ароматических полисульфамидов на основе 4,4'-дифенилдисульфохлорида и ароматических диаминов
(Синтез в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3)

Диамин	η _{уд} в ДМАА	Т. размягч., °C *
<i>n</i> -Фенилендиамин	0,1	270
<i>m</i> -Фенилендиамин	0,19	210
4,4'-Диаминодифенилоксид	0,73	185
4,4'-Диаминодифенилметан	1,0	185
1,1-Бис-(4-аминофенил)этан	0,24	175

* Определяли термомеханическим методом.

Полученные данные свидетельствуют о том, что определенное количество воды в зоне реакции необходимо для успешного проведения процесса полисульфамидообразования. Благоприятное влияние воды, присутствующей в реакционной зоне, связано, во-первых, с ускорением водой основной реакции полимерообразования и, во-вторых, с увеличением растворяющей способности реакционной среды по отношению к полисульфамидам.

Получение ряда ароматических полисульфамидов со значительной молекулярной массой (вязкостью) указывает на достаточно высокое соотношение скоростей роста и обрыва при поликонденсации в эмульсионной системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 и на возможность применения этой системы для синтеза ароматических полисульфамидов.

С целью выбора оптимальных условий синтеза в указанной системе на примере поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида было исследовано влияние на молекулярную массу (вязкость) соотношения органической и водной фаз, соотношения и концентрации мономеров, температуры реакции.

Полимер с максимальной удельной вязкостью получается при эквимольном соотношении мономеров (рис. 1). При избытке дисульфохлорида от 0,1 до 3 мол.% наблюдается частичная потеря растворимости полимеров в N,N-диметилацетамиде (ДМАА) и других органических растворителях. Это явление характерно для полимеров на основе и других диаминов (например 1,1-бис-(4-аминофенил)этана 4,4'-диаминодифенилоксида) и может быть связано с образованием поперечных связей между макромолекулами. По литературным данным [15] сульфамиды представляют собой

слабые кислоты. Связь SO_2NH в щелочной среде может образовывать анион SO_2N^- , реагирующий как сульфонирующий агент, который, очевидно, и образует в значительном количестве разветвленные и даже спиртовые полимерные цепи, на возможность чего в случае получения жирноароматических полисульфамидов указано ранее [1].

Из рис. 2 видно, что удельная вязкость поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-ди-фенилсульфамида зависит от исходного соотношения объемов воды и ТГФ

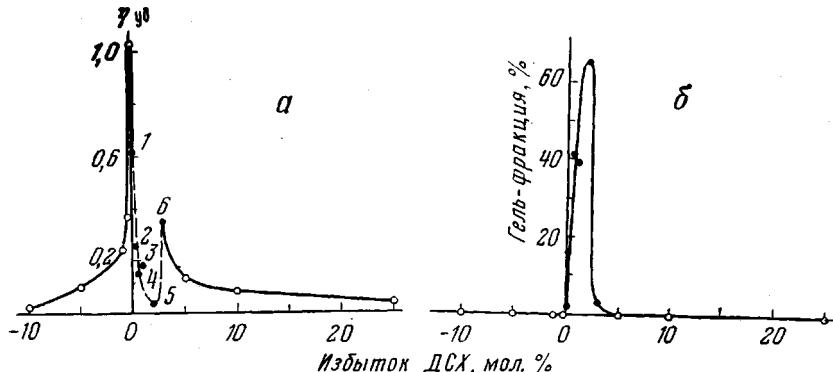


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости (а) и количества гель-фракции при измерении вязкости (б) от избытка 4,4'-дифенилдисульфохлорида (DCX) при синтезе поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-ди-фенилсульфамида в системе ТГФ – вода – Na_2CO_3

а — концентрация гель-фракции (при измерении вязкости), %: 1, 6 — 0,49, 2 — 0,42, 3, 4 — 0,3; 5 — 0,17

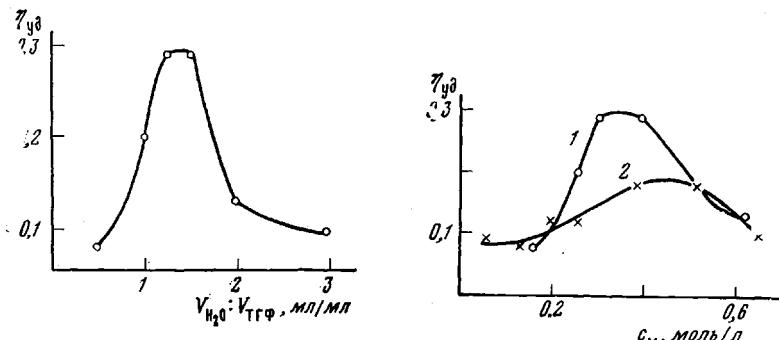


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-ди-фенилсульфамида от исходного соотношения объемов воды и ТГФ при синтезе в системе ТГФ – вода – Na_2CO_3

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости от концентрации мономеров в органической фазе при синтезе поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-ди-фенилсульфамида в системе ТГФ – вода – Na_2CO_3 . Концентрацию мономеров меняли изменением исходного соотношения воды и ТГФ (1) и навесок мономеров (2)

и имеет максимальное значение при соотношении 1,25–1,5. При изменении этого соотношения органическая фаза значительно меняется по объему, оставаясь приблизительно одинаковой по составу. Соответственно этому меняется концентрация мономеров в органической фазе: от 0,16 до 1,5 при изменении исходного соотношения объемов воды и ТГФ от 0,5 до 3. С изменением концентрации мономеров можно связать отчасти наблюдаемый характер зависимости удельной вязкости от исходного соотношения фаз. Из рис. 3 видно, что зависимости вязкости от концентрации мономе-

ров в органической фазе одной и той же (при изменении навесок мономеров) и в различных по исходному составу системах (при неизменных на-весках мономеров) имеют приблизительно одинаковый вид.

Нужно отметить, что лучшие результаты получаются когда концентрация мономеров в органической фазе составляет 0,3—0,5 моль/л. Понижение удельной вязкости поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида при более низких концентрациях происходит, вероятно, за счет увеличе-

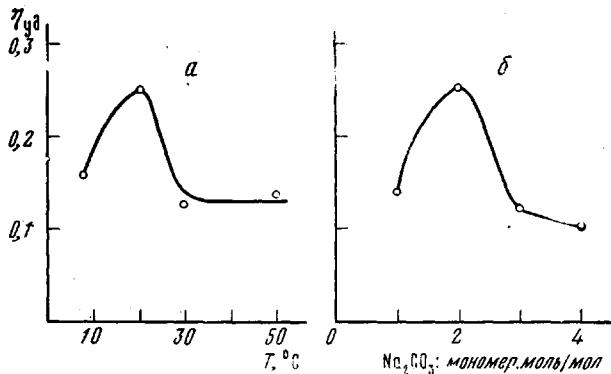


Рис. 4. Зависимость удельной вязкости поли-4,4'-ди-
фенилметан-4,4'-дифенилсульфамида от температуры
(а) и соотношения количеств Na_2CO_3 и мономеров (б)
при синтезе в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3

ния относительного вклада в реакцию гидролиза $ClSO_2$ -групп. При более высоких концентрациях мономеров получение высокомолекулярных полимеров ограничивается растворимостью дисульфохлорида в ТГФ и вязкостью образующегося раствора полимера. В случае синтеза, например, при соотношении вода : ТГФ = 3 концентрация полимера в органической фазе составляет 40 %. Так как растворяющая способность органической фазы

по отношению к полимеру ограничена, то при синтезе происходит его быстрое самопроизвольное выделение из раствора («выпадение»), чему способствует также и увеличение содержания воды в окружающей водной фазе. Выпавший полимер имеет невысокую вязкость, а его способность к дальнейшему росту понижается.

Оптимальными при синтезе поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 являются температура 20°, соотношение Na_2CO_3 и мономеров ~2 (рис. 4). При одинаковой концентрации большую роль играет природа акцептора: замена Na_2CO_3 на K_2CO_3 , $NaOH$, CaO и $CaCO_3$ приводит к снижению удельной вязкости полимера.

Из рис. 5 видно, что рост удельной вязкости поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида при синтезе в системе

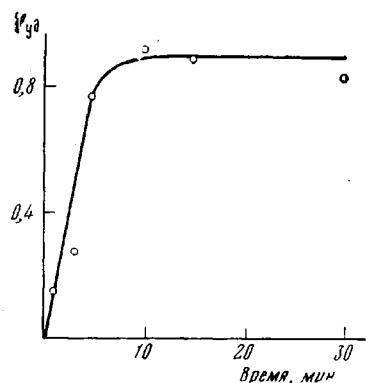


Рис. 5. Зависимость удельной вязкости поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида от продолжительности синтеза в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3

ТГФ — вода Na_2CO_3 заканчивается через 10 мин. Выпадение ряда полимеров из раствора может приводить к ограничению величины их молекуларной массы (табл. 5).

Из сравнения полученных результатов с литературными данными [16] следует, что основные закономерности поликонденсации диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых и дисульфокислот в эмуль-

сионной системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 , имеют аналогичный характер: в обоих случаях зависимости молекулярной массы от концентрации мономеров, соотношения водной и органической фаз, концентрации Na_2CO_3 , носят экстремальный характер; оптимальным является эквимольное соотношение мономеров и соотношение концентраций Na_2CO_3 и мономеров, равное двум.

В то же время нужно отметить некоторые особенности поликонденсации, связанные со спецификой дисульфохлоридов и свойствами полисульфамидов, по сравнению с синтезом полиамидов на основе дихлорангидридов дикарбоновых кислот, а именно сдвиг в сторону увеличения продолжительности и температуры синтеза.

Основные свойства ароматических полисульфамидов. Ароматические полисульфамиды на основе 4,4'-дифенилдисульфохлорида (табл. 5) растворяются в растворителях амидного типа и диметилсульфоксиде, обладают повышенной растворимостью по сравнению с ароматическими полиамидами в смесях кетонов и циклоалифатических эфиров с водой; не растворяются в углеводородах и хлорированных углеводородах, уксусной и трифтормукусной кислотах, алифатических спиртах, а также в отличие от своих жирноароматических аналогов [1, 17] в фенолах и холодных водных и спиртовых щелочах.

Нерастворимый в 10%-ном водном растворе едкого кали при 20° поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамид не изменился по свойствам (удельной вязкости) после выдержки в указанном растворе в течение 1 месяца. Однако горячие щелочи одновременно растворяют и гидролизуют ароматические полисульфамиды: удельная вязкость поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида при нагревании (100°) в течение 20 и 90 мин. в 10%-ном водном растворе KOH уменьшилась с 0,90 до 0,20 и 0,16 соответственно.

Растворение ароматических полисульфамидов в 98%-ной серной кислоте сопровождается гидролитическим разрушением SO_2NH -связей, и удельные вязкости растворов полисульфамидов в этой среде имеют низкие значения — 0,01—0,10.

Полученные результаты показывают, что ароматические полисульфамиды по устойчивости к действию концентрированных щелочей аналогичны своим полиамидным аналогам, но уступают последним в стойкости к концентрированной H_2SO_4 .

Все полисульфамиды на основе 4,4'-дифенилдисульфохлорида и ароматических диаминов имели аморфную структуру. Температура их размягчения лежала в пределах 180—270° (табл. 5), т. е. имела более низкие значения, чем у ароматических полиамидов.

Из раствора образца поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида были отлиты пленки со следующими показателями: разрушающее напряжение при разрыве 226 $\text{kг}/\text{см}^2$, относительное удлинение при растяжении 1%, удельное объемное сопротивление $2 \cdot 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, тангенс угла диэлектрических потерь $2,3 \cdot 10^{-2}$ ($f=10^3 \text{ Гц}$), диэлектрическая проницаемость 2,87 ($f=10^3 \text{ Гц}$).

Методом прямого прессования (при температуре 260° и давлении 500 $\text{kГ}/\text{см}^2$) из поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида были изготовлены изделия со следующими свойствами: ударная вязкость 8 $\text{кг} \cdot \text{см}/\text{см}^2$, разрушающее напряжение при растяжении 450 $\text{kГ}/\text{см}^2$, водопоглощение (по прибавлению веса образцов после кипячения в воде до насыщения) 5%.

Исходные вещества. 4,4'-Дифенилдисульфохлорид имел т. пл. 206,5—207,5°; 1,3-Фенилендисульфохлорид — 62—62,5°; 3,3-дифенилсульфондисульфохлорид — 181,7°; 2,4-толуолдисульфохлорид — 51—52°. Исходная влажность ТГФ была 0,03%.

Синтез полимеров. Реакцию проводили в стеклянном реакторе-смесителе при интенсивном перемешивании (3000 об/мин) и температуре 20°, исходном соотношении водной и органической фаз 1,5 : 1, концентрации мономеров в исходной органической фазе 0,38 моль/л, эквимольном соотношении мономеров. Изучение зависимостей, изображенных на рис. 2—4, проводили при недостатке дисульфохлорида 0,4%.

К перемешиваемому раствору диамина и Na_2CO_3 (в эквимольном количестве по отношению к выделяющемуся HCl) в смеси ТГФ и воды добавляли раствор дисульфохлорида в ТГФ. После этого реакционную массу перемешивали, добавляли воду для полного высыпания, полимер отфильтровывали, промывали горячей водой и сушили при температуре 120°. Выход полимеров составлял 96–100%. Удельную вязкость полимеров определяли в DMAA при 25° (концентрация полимера 0,5 г/100 мл).

Кинетические опыты проводили, как описано в работе [13], путем определения текущей концентрации анилина бромометрически с иодометрической индикацией конца титрования. Для исключения побочной реакции сульфохлоридов с КІ анилин анализировали при температуре 1–3°. Вследствие того, что амины образуют с HCl нереакционноспособные в рассматриваемых условиях соли, кинетические опыты проводили в присутствии акцепторов HCl .

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
1 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
2. F. E. Arnold, S. Cantor, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A5, 553, 1967.
3. Пат. США 3594559, 1971; РЖХим, 1972, 5C434.
4. S. A. Sundet, W. A. Murphes, S. B. Speck. J. Polymer Sci., 40, 389, 1959.
5. R. C. Evers, F. L. Ehlers. J. Polymer Sci., 5, A-2, 1767, 1967.
6. Е. П. Мельникова, Б. А. Тагиев, А. А. Ваншнеййт, Высокомолек. соед., A11, 1209, 1969.
7. Англ. пат. 875067, 1961; РЖХим, 1962, 12П358.
8. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
9. Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, Высокомолек. соед., A21, 1075, 1979.
10. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964.
11. J. Essery, K. Schofield. J. Chem. Soc., 1961, 3939.
12. В. А. Савелова, Кандидатская диссертация, Донецкий гос. ун-т, 1969.
13. Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, Д. Ф. Соколова, Докл. АН СССР, 189, 347, 1969.
14. Краткая химическая энциклопедия, «Советская энциклопедия», 1961.
15. Г. Губен-У, Вейль, Методы органической химии, т. 2, Госхимиздат, 1965.
16. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1899, 1965; Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964; Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, А. И. Лебедев, Высокомолек. соед., B9, 843, 1967; Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 601, 1965.
17. Т. Т. Яковенко, Кандидатская диссертация, Львовский политехнический ин-т, 1973.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TOTALLY AROMATIC POLYSULFONAMIDES

Logunova V. I., Sokolov L. B.

S u m m a r y

The main regularities of the polycondensation of aromatic disulfochloride with aromatic diamines in the emulsion system THF/water/ Na_2CO_3 have been studied. It was found that the necessary condition for the formation of the high-molecular aromatic polysulfonamides was a presence of water in the reaction system. The main properties of aromatic polysulfonamides were studied.
