

УДК 541.64:547 (553+415)

СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИАМИНОВ, ДИХЛОРАНГИДРИДОВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ
АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Соколов Л. Б., *Наумов В. С., Логанова В. И.*

В растворе в ДМАА получены новые полностью ароматические полиамидосульфамиды из дисульфохлоридов. Изучены кинетика реакции дисульфохлоридов с анилином и закономерности синтеза полиамидосульфамидов двухстадийной сополиконденсацией. Исследованы основные свойства полученных полимеров.

Попытки применить дисульфохлориды для получения полностью ароматических полисульфамидов или для модификации ароматических полиамидов длительное время оставались безуспешными вследствие низкой реакционной способности дисульфохлоридов [1, 2].

В последнее время появились сообщения о синтезе достаточно высокомолекулярных полностью ароматических полисульфамидов исходя из соответствующих ароматических диаминов и дисульфохлоридов в эмульсионной системе ТГФ — вода — акцептор HCl [3, 4], а также в растворе в тетраметиленсульфоне [5, 6]. Однако амидные растворители, в частности ДМАА, весьма широко используемые для синтеза с применением дихлорангидридов карбоновых кислот, для получения полисульфамидов до сих пор не применялись. В работе [1], несмотря на широкое варьирование условий поликонденсации ароматических дисульфохлоридов и диаминов, в ДМАА были получены только низкомолекулярные полимеры.

В настоящей работе исследовали возможность синтеза высокомолекулярных полимеров в ДМАА сополиконденсацией ароматических диаминов, дисульфохлоридов и дихлорангидридов карбоновых кислот.

Изучение кинетики модельных реакций. Основываясь на полученных ранее данных [7] о возможности прогнозирования условий для синтеза высокомолекулярных полимеров, исходя из результатов определения реакционной способности мономеров в модельных реакциях, мы провели поиск оптимальных условий для поликонденсации с участием ароматических дисульфохлоридов на примере модельной реакции последних с анилином.

Изучение кинетики показало, что скорость реакции сульфамидирования в ДМАА довольно высока — в течение одной минуты в реакцию с анилином вступает 50% SO₂Cl-групп исходных дисульфохлоридов (рис. 1). Однако как только степень превращения достигает этой величины, реакция резко замедляется.

На примере реакции 1,5-нафталиндисульфохлорида с избытком диметиламина было показано, что скорость побочной реакции SO₂Cl-групп с ДМАА по сравнению с СОСl-группами [8] невелика и не может явиться причиной наблюдаемого резкого замедления реакции сульфамидирования. Так, например, степень превращения в реакции с диметиламином оставалась неизменной (99—100%) независимо от того, в каком виде загружали дисульфохлорид: в твердом или после выдержки в растворе в ДМАА в течение 15 мин перед началом реакции.

Можно было предположить, что наблюдаемое замедление реакции сульфамидирования связано с образованием солянокислого анилина, обладающего низкой реакционной способностью по отношению к сульфохлоридам. В самом деле, проведение реакции при двойном избытке NH₂-групп, несмотря на то что это было сделано за счет понижения концентрации дисульфохлорида, позволило увеличить суммарную скорость реакции. Сте-

пень превращения SO_2Cl -групп в реакции 2,4-толуолдисульфохлорида с анилином за 30 мин составила 80% (концентрация анилина 0,05 моль/л, дисульфохлорида — 0,0125 моль/л), тогда как при эквимольном соотношении NH_2 - и SO_2Cl -групп (концентрация анилина 0,05 моль/л, дисульфохлорида — 0,025 моль/л) — 64%.

Низкая реакционная способность солянокислых ароматических диаминов по отношению к дисульфохлоридам и является, по-видимому, основной причиной получения низкомолекулярных ароматических полисульфамидов в ДМАА.

Закономерности образования полиамидосульфамидов. Указанная особенность позволяет использовать при поликонденсации дисульфохлоридов и диаминов в ДМАА лишь первую стадию реакции, когда с SO_2Cl -группа-

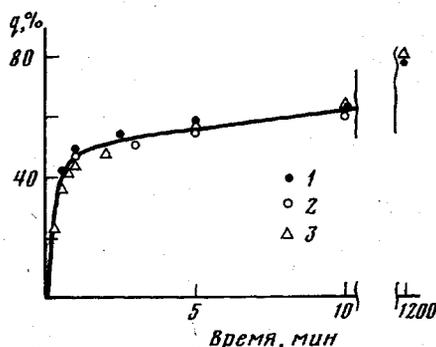


Рис. 1

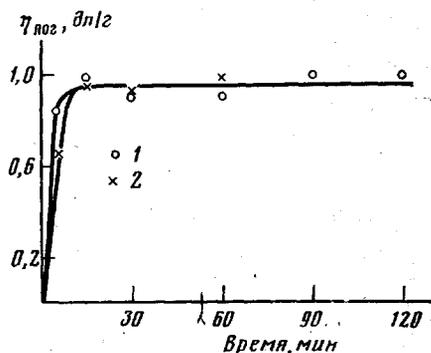
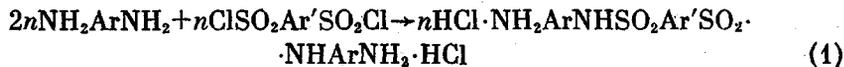


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые реакции анилина с дисульфохлоридами в ДМАА: 1 — 1,3-бензолдисульфохлорид, 2 — 2,4-толуолдисульфохлорид, 3 — 1,5-нафталиндисульфохлорид. Концентрация анилина 0,05 моль/л, дисульфохлорида — 0,025 моль/л. q — степень превращения SO_2Cl -групп

Рис. 2. Зависимость логарифмической вязкости полиамидосульфамида на основе 4,4'-диаминодифенилоксида, 4,4'-дифенилдисульфохлорида и изофталилхлорида от продолжительности первой (1) и второй (2) стадий синтеза (при продолжительности 1—30 мин)

ми реагируют свободные аминогруппы. Это можно сделать путем получения сополимеров, применяя в качестве исходного мономера наряду с дисульфохлоридом дихлорангидрид карбоновой кислоты. На основании сказанного был разработан метод синтеза полиамидосульфамидов [9] со ступенчатой загрузкой хлорангидридов, при котором дихлорангидрид карбоновой кислоты добавляли в реакционную зону после завершения реакции свободного диамина с дисульфохлоридом. Для полного и быстрого завершения первой стадии содержание последнего в общем количестве хлорангидридов не должно превышать 50 мол.%. При этом на первой стадии все SO_2Cl -группы реагируют преимущественно со свободными аминогруппами, а на второй — проходит реакция образования амидных связей



Данные по синтезу описанным способом полиамидосульфамидов на основе 4,4'-диаминодифенилоксида, 4,4'-дифенилдисульфохлорида и изофталилхлорида, приведенные в табл. 1, показывают, что увеличение содержания дисульфохлорида по отношению к сумме хлорангидридов выше 50 мол.% приводит к резкому понижению логарифмической вязкости сополимера, что можно сравнить с уменьшением ММ при отклонении от эквимольности мономеров при синтезе полиамидов в ДМАА [8].

На примере получения сополимера из указанных выше мономеров при равномольном соотношении хлорангидридов были изучены основные зако-

Таблица 1

Свойства сополимеров на основе 4,4'-диаминодифенилоксида,
4,4'-дифенилдисульфохлорида и изофталилхлорида

Полимер, №	Содержание, мол. % по отношению к сумме хлорангидрида		$\eta_{\text{лог}}$, дл/г	T° размягч	Растворимость в смеси ТГФ — вода (90:10 по объему)
	4,4'-дифенилди- сульфохлорида	изофталил- хлорида			
1	100	0	0,1	185 *	Да
2	75	25	0,23	250	«
3	50	50	0,98	265	«
4	25	75	1,05	273	«
5	10	90	1,34	287	Нет
6	5	95	1,45	290	«
7	0	100	1,38	300	«

* Температура размягчения для полимера с логарифмической вязкостью 1,09, полученного в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 .

Таблица 2

Свойства ароматических полиамидосульфамидов на основе изофталилхлорида
и различных дисульфохлоридов

Поли- мер, №	Дисульфохлорид	$T^{\circ}_{\text{пл}}$	$\eta_{\text{лог}}$, дл/г	T° размягч	Раствори- мость в смеси ТГФ — вода (90:10 по объему)
--------------------	----------------	-------------------------	-------------------------------	---------------------	--

Диамин — 4,4'-диаминодифенилоксид

1	4,4'-дифенилдисульфохлорид	207,5–208,0	1,27	265	Да
2	4,4'-дифенилоксиддисульфохлорид	126,8–128,0	0,35	185	«
3	4,4'-дифенилсульфондисульфохлорид	267,0	0,64	250	«
4	3,3'-дифенилсульфондисульфохлорид	181,7	0,60	215	«
5	1,5-нафталиндисульфохлорид	181,0–183,0	0,56	240	«
6	1,5-нитронафталиндисульфохлорид	176,0–178,0	0,19	210	«
7	4,6-м-ксилолдисульфохлорид	127,3–128,4	0,62	250	«
8	2,4-толуолдисульфохлорид	52,5–53,0	0,93	230	«
9	1,3-бензолдисульфохлорид	62,0–62,5	0,81	240	«
10	1,4-бензолдисульфохлорид	141,0–142,0	0,63	240	Нет

Диамин — м-фенилендиамин

11	4,4'-дифенилдисульфохлорид	207,5–208,0	0,35	245	Да
12	4,4'-дифенилоксиддисульфохлорид	126,8–128,0	0,36	210	«
13	1,5-нитронафталиндисульфохлорид	176,0–178,0	0,40	210	«
14	2,4-толуолдисульфохлорид	52,5–53,0	0,63	—	«

номерности синтеза полиамидосульфамидов в среде ДМАА. Из рис. 2 видно, что скорость поликонденсации ароматических диаминов с дисульфохлоридами описанным способом довольно высока и сравнима со скоростью второй стадии реакции этих же диаминов с дихлорангидридами карбоновых кислот. Для завершения каждой из стадий синтеза требуется не более 15 мин.

При изучении влияния соотношения исходных мономеров на ММ была получена обычная зависимость, характерная для поликонденсации в растворе [8]: избыток хлорангидрида как на первой, так и на второй стадиях приводит к понижению логарифмической вязкости полимера.

Зависимость ММ от концентрации исходных мономеров описывается (рис. 3, а) кривой с максимумом. Смещение этого максимума в ту или иную сторону обусловлено строением мономера. Понижение логарифмической вязкости полимера при высоких концентрациях происходит вследствие возрастания вязкости реакционной массы, что затрудняет прохождение реакции на необходимую глубину.

Изменение температуры первой стадии поликонденсации от -10 до $+60^{\circ}$ мало влияет на ММ образующихся полиамидосульфамидов (рис. 3, б).

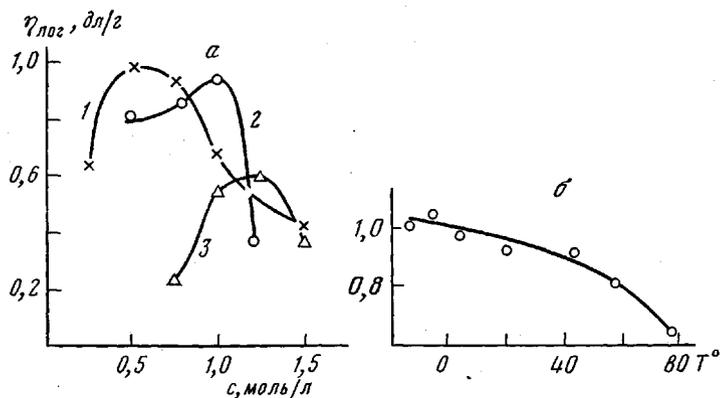


Рис. 3. Зависимость логарифмической вязкости полиамидосульфамидов на основе 4,4'-дифенилдисульфохлорида (1), 2,4-толуолдисульфохлорида (2) и 3,3'-дифенилсульфондисульфохлорида (3) от концентрации мономеров (а), а также от температуры первой стадии синтеза 4,4'-дифенилдисульфохлорида (б)

Очевидно, соотношение скоростей основной и побочных реакций при этом сохраняется постоянным. Заметное уменьшение логарифмической вязкости полимеров наблюдается только при 80–100°.

Таким образом, особенностью поведения дисульфохлоридов при поликонденсации в ДМАА является их более низкая реакционная способность по отношению к солянокислым ароматическим диаминам и меньшая склонность к побочным реакциям.

Основные свойства полиамидосульфамидов. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что в ряду полиамиды — полиамидосульфамиды — полисульфамиды температура размягчения полимеров уменьшается, а растворимость улучшается: при содержании сульфамидных групп ниже 25% полимер теряет растворимость в смеси ТГФ — вода.

С целью изучения влияния строения дисульфохлорида на свойства были синтезированы различные полиамидосульфамиды при равномольном соотношении дисульфохлорида и дихлорангидрида карбоновой кислоты на основе изо- и терефталилхлоридов, различных дисульфохлоридов и диаминов, указанных в табл. 2. По данным рентгеноструктурного анализа, все полученные полимеры аморфны. Температура размягчения полиамидосульфамидов на основе изофталилхлорида, свойства которых приведены в табл. 2, лежит в пределах 185–265°; большинство же полимеров на основе терефталилхлорида не размягчаются при нагревании до 500°. Полиамидосульфамиды, так же как и ароматические полиамиды и полисульфамиды, нерастворимы в углеводородах и хлорированных углеводородах, в алифатических спиртах, ацетонитриле, уксусной кислоте и в 80%-ном водном этаноле. Для получения концентрированных растворов большинства полиамидосульфамидов на основе изофталилхлорида наиболее пригодными являются растворители амидного типа, ДМСО, циклогексанон, 0,5 — 10%-ный водный ТГФ, 5 — 10%-ный водный диоксан. Полиамидосульфамиды на основе терефталилхлорида растворяются только в растворителях амидного типа и некоторые из них — в ДМСО.

При изучении гидролитической стойкости было установлено, что в концентрированной серной кислоте происходит не только растворение полимера, но и разрушение SO_2NH -связей, что приводит, так же как и в случае ароматических полисульфамидов [3], к понижению ММ. В 10%-ном растворе КОН полиамидосульфамиды гидролизуются: медленно при 22° (гетерогенно) и быстро при 100° (при растворении).

Водо- и влагопоглощение синтезированных полиамидосульфамидов, так же как и полисульфамидов [3], ниже, чем ароматических полиамидов [8]. Так, при кипячении в воде до насыщения монолитные таблетки из полимеров 1, 5¹ и 8² поглощают соответственно 5, 2,5 и 2,5% воды, а при

¹ На основе терефталилхлорида. ² Состав полимеров приведен в табл. 2.

выдержке на воздухе при 28° пленки из полимеров 5' и 8 поглощают 1% воды.

Лучшая растворимость и способность размягчаться при более низких температурах по сравнению с полиамидами облегчает переработку полиамидосульфамидов. Из раствора полимеров на основе 4,4'-дифенилдисульфохлорида и 2,4-толуолдисульфохлорида (полимеры 1 и 8) в ДМАА были получены прозрачные пленки, свойства которых приведены ниже.

Полимер на основе	4,4'-дифенил- дисульфохлорид	2,4-толуол- дисульфохлорид
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	83	58
Относительное удлинение при разрыве, %	9	5
Диэлектрическая проницаемость	4,8	4,0
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \cdot 10^2$	2,5	1,7
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$1,5 \cdot 10^{15}$	$2,5 \cdot 10^{15}$
Электрическая прочность, кВ/мм	130	110

Полученные методом прямого прессования образцы из полимера 1 имели ударную вязкость 190 Н·см/см².

Исходные вещества. Для синтеза применяли дисульфохлориды с температурами плавления, указанными в табл. 2, *n*-толуолсульфохлорид с т. пл. 67,5–68°, *m*-фенилендиамин марки ч.д.а., 4,4'-диаминодифенилоксид (МРТУ Б-09-2665-65), анилин марки ч., дважды перегнанный при 1,33 кПа.

Кинетические измерения. Скорость ацилирования анилина сульфохлоридами в ДМАА при 25° изучали путем определения текущей концентрации анилина бромометрически с иодометрической индикацией конца титрования при 2–3°. Сульфохлорид в виде тонкоизмельченного порошка быстро вводили в раствор анилина в ДМАА; реакцию останавливали разбавленной соляной кислотой.

Синтез полиамидосульфамидов. К растворенному в ДМАА диамину при 22° добавляли при перемешивании твердый дисульфохлорид. Через определенное время (1 ч) раствор охлаждали до 0––5° и добавляли твердый дихлорангидрид карбоновой кислоты. Синтез проводили в течение 1 ч при 22°, концентрации мономеров 0,5 моль/л. Полимер высаждали водой, промывали, сушили и определяли логарифмическую вязкость в ДМАА при 25° (концентрация полимера 0,5 г/100 мл).

ЛИТЕРАТУРА

1. Arnold F. E., Cantor S., Marvel C. S. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 3, p. 553.
2. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М.: Химия, 1970.
3. Логунова В. И., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 321.
4. Логунова В. И., Соколов Л. Б., Савинов В. М., Веселова Л. М. А. с. 522205 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1976, № 27, с. 78.
5. Kwolek S. L. Пат. 3591559 (США).— Оpubл. в РЖХим., 1972, № 5С434П.
6. Imai Y., Ueda M., Izawa T. Polymer Letters, 1979, v. 17, № 5, с. 1483.
7. Соколов Л. Б., Логунова В. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1075.
8. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975.
9. Наумов В. С., Соколов Л. Б., Спрысков А. А. А. с. 451339 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1978, № 41, с. 238.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
22.XII.1981

COPOLYCONDENSATION OF DIAMINES, DICHLORIDES OF CARBOXYLIC ACIDS AND DISULFOCHLORIDES OF THE AROMATIC RANGE IN AMIDE SOLVENTS

Sokolov L. B., Naumov V. S., Logunova V. I.

Summary

The new aromatic polyamidosulfamides have been synthesized from disulfochlorides in DMAA solution. The kinetics of the reaction of disulfochlorides with aniline and regularities of the synthesis of polyamidosulfamides by two-stage copolycondensation were studied as well as the main properties of polymer products.