

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОСУЛЬФАМИДОИМИДОВ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ, ДИХЛОРАНГИДРИДОВ СУЛЬФОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ И ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

© 1993 г. Б. А. Тагиев, М. Н. Джумаева

Институт полимерных материалов Академии наук Азербайджана
373204 Сумгайыт, ул. С. Вургун, 124

Поступила в редакцию 01.10.92 г.

Сополиконденсацией дихлорангидридов сульфобензойных кислот и пиromеллитового диангидрида с ароматическими диаминами получены новые полiamидосульфамидоимидокислоты, которые по-следующей термической циклодегидратацией превращены в соответствующие полiamидосульфамидоимиды. Найдены оптимальные условия синтеза растворимых полiamидосульфамидоимидокислот с $[\eta]_{\text{лог}} = 0.24 - 0.62 \text{ дL/g}$. По данным ДТА и ТГА, термическая деструкция полiamидосульфамидоимидов на воздухе начинается при 615 - 657 К.

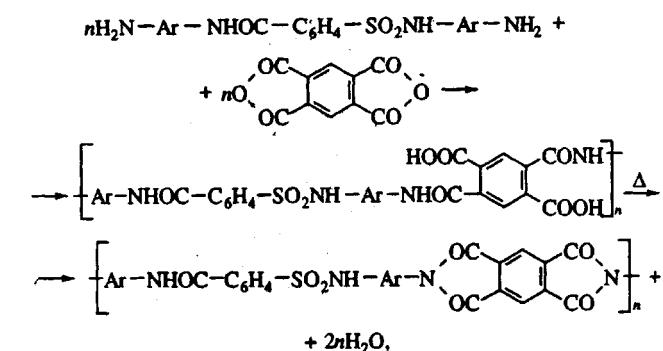
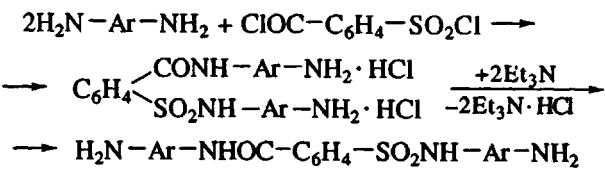
Известно, что полiamидоимиды, полиефироимиды и полисульфамидоимиды ароматического ряда обладают высокой термостойкостью и в отличие от обычных полиимидов эти полимеры поддаются переработке.

Недавно мы сообщили [1] о синтезе полисульфамидоимидов на основе диаминов и дисульфохлоридов ароматического ряда и пиromеллитового диангидрида. Показано, что синтезированные ароматические полисульфамидоимиды обладают улучшенной растворимостью по сравнению с традиционными полiamидоимидами и являются достаточно высокомолекулярными самозатухающими термостойкими соединениями.

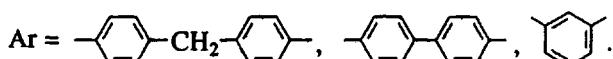
В литературе имеются сведения [2] о синтезе полiamидосульфамидоимидов. Они были синтезированы взаимодействием различных диаминов с 2-сульфокси-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислотой в присутствии тионилхлорида и в основном были низкомолекулярными полимерами ($\eta_{\text{лог}} \leq 0.2 \text{ дL/g}$).

Недавно нами предложен новый метод [3] синтеза ароматических полiamидосульфамидоимидов с более высокими ММ ($\eta_{\text{лог}} = 0.24 - 0.62 \text{ дL/g}$) трехстадийной сополиконденсацией дихлорангидридов сульфобензойных кислот и пиromеллитового диангидрида с ароматическими диаминами.

В настоящей работе приведены условия синтеза и результаты изучения свойств полимеров, полученных по схеме



где $-\text{C}_6\text{H}_4-$ = мета- или пара-изомеры;



Синтез ароматических полiamидосульфамидоимидов осуществляли аналогично методу [1]. На первой стадии проводили реакцию между диамином и дихлорангидридом при их молярном соотношении 2 : 1 в аprotонном полярном растворителе. После полного завершения указанной реакции вводили акцептор HCl и далее через определенное время осуществляли взаимодействие с диангидридом. В результате образуется преполимер (полiamидосульфамидоимидокислота) с более высокими ММ. На третьей стадии полученный преполимер подвергали термической циклодегидратации с образованием конечного полiamидосульфамидоимида.

На примере синтеза полiamидосульфамидоимидокислоты на основе 4,4'-диаминодифенилметана, дихлорангидрида *n*-сульфобензойной кислоты и пиromеллитового диангидрида при эквимолярном соотношении дихлорангидрида и диангидрида были изучены основные закономер-

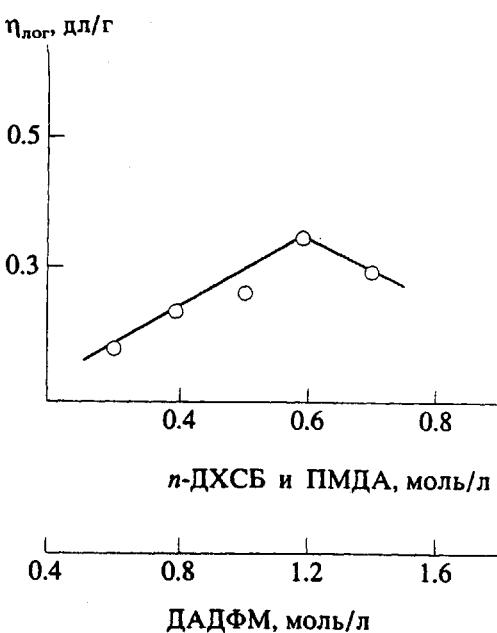


Рис. 1. Зависимость η_{log} преполимера на основе *n*-ДСХБ, ПМДА и 4,4'-ДАДФМ от концентрации исходных мономеров. 298 К, ДМАА, время второй стадии реакции 2 ч, акцептор – триэтиламин.

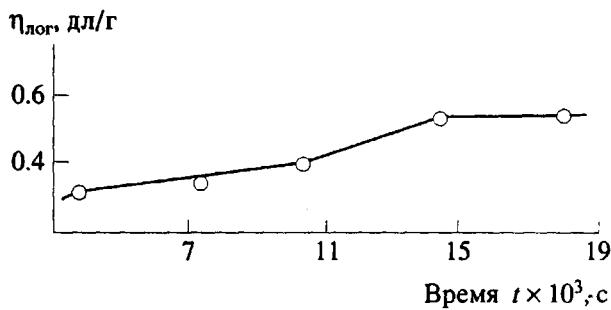


Рис. 2. Зависимость η_{log} преполимера на основе *n*-ДСХБ, ПМДА и 4,4'-ДАДФМ от продолжительности второй стадии сополиконденсации. 298 К, ДМАА, концентрация *n*-ДСХБ и ПМДА в ДМАА 0.6 моль/л, 4,4'-ДАДФМ – 1.2 моль/л, акцептор – триэтиламин.

ности синтеза форполимеров в среде полярных аprotонных растворителей.

Из приведенных ниже данных для исходных веществ видно, что в различных полярных аprotонных растворителях образуются преполимерные амидоимиды с близкими значениями $[\eta]_{\text{log}}$. Поэтому все последующие опыты проводили в среде более доступного ДМАА.

Растворитель	ДМАА	ДМСО	МП	ГМФА
$[\eta]_{\text{log}}$, дл/г	0.27	0.26	0.27	0.24

(МП – N-метилпирролидон, ГМФА – гексаметилфосфортиамид).

Установлено, что с ростом исходных концентраций дихлорангидрида и диангидрида от 0.3 до 0.6 моль/л, а диамина соответственно от 0.6 до 1.2 моль/л $[\eta]_{\text{log}}$ форполимера повышается от 0.19 до 0.35 дл/г. Дальнейшее увеличение концентрации мономеров приводит к уменьшению ММ форполимера, так как возрастающая вязкость реакционной массы при больших концентрациях, по-видимому, затрудняет прохождение реакции на необходимую глубину (рис. 1).

Увеличение продолжительности второй стадии реакции от 1 до 24 ч приводит к возрастанию η_{log} преполимера от 0.32 до 0.53 дл/г. Дальнейшее увеличение продолжительности до 30 ч не повышает η_{log} преполимера (рис. 2).

Таким образом, ММ полиамиdosульфамидоамиокислот, полученных на основе дихлорангидридов сульфонензойных кислот значительно ниже, чем ММ полисульфамидоамиокислот, полученных в аналогичных условиях на основе ароматических дисульфоклеридов [1].

Вероятно, в случае дихлорангидридов сульфонензойных кислот благодаря влиянию сильной электроноакцепторной группы SO_2Cl у группы COCl повышается склонность к побочным реакциям (например, к гидролизу), вследствие чего образуется $\text{ClO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, нарушаяется эквимолекулярность функциональных групп, и это препятствует росту цепи макромолекулы форполимера. О повышенной реакционной способности группы COCl у дихлорангидридов сульфонензойных кислот ранее было сообщено также и другими авторами [4, 5].

При установленных оптимальных условиях синтезирован ряд полиамиdosульфамидоамиокислот (табл. 1). Они представляют собой белые волокнистые продукты, обладающие самозатухающими свойствами и хорошо растворяющиеся при комнатной температуре в ДМАА, ДМФА, ДМСО, МП, пиридине, ТГФ, серной кислоте; при нагревании они частично растворимы в *m*-крезоле, ГМФА, циклогексаноне, МЭК, ацетонитриле, муравьиной и уксусной кислотах. Они не растворяются в хлорированных углеводородах, спиртах и углеводородах. Следует отметить, что в полярных аprotонных растворителях полиамиdosульфамидоамиокислоты образуют стабильные растворы, как и ранее синтезированные полисульфамидоамиокислоты [1].

Полученные преполимеры, по данным ДТА и ТГА, не имеют четких температур размягчения и их заметная термическая циклодегидратация протекает в области 413–473 К. Протекание реакции внутримолекулярной имидизации при нагревании в вакууме также подтверждено появлением в ИК-спектре полос поглощения, характерных для

пятичленного ароматического цикла (1730, 1780, 1380 и 725 см⁻¹).

Полиамидосульфамидоимиды, полученные термической имидизацией преполимеров в вакууме, являются желтыми твердыми продуктами. По сравнению с исходными преполимерами у циклизованных продуктов значительно уменьшается растворимость, а самозатухаемость увеличивается. Они при нагревании растворяются в DMAA, DMSO и серной кислоте, а в DMFA, GMFA и пиридине растворяются частично.

Из растворов преполимеры образуют прозрачные пленки, которые также при термической имидизации превращаются в соответствующие полиамидосульфамидоимидные пленки.

Согласно данным ТГА, деструкция полиамидосульфамидоимидов на воздухе начинается при 615 - 657 К в зависимости от структуры исходных диаминов и дихлорангидридов (табл. 2). Они теряют 5% исходной массы при 665 - 706 К. При нагревании на воздухе до 723 - 740 К полимеры теряют 10% исходной массы, при 790 - 873 К потеря массы достигает уже 50%. Полимеры на основе бензидина обладают большей термостойкостью по сравнению с другими образцами. Например, термическая деструкция полиамидосульфамидоимидов на основе бензидина и дихлорангидридов *m*- и *n*-сульфобензойных кислот на воздухе начинается соответственно при 640 и 657 К, а при 740 К оба полимера теряют 10% массы.

Таким образом, следует отметить, что эти полимеры более термостабильны, чем синтезированные полиамидосульфамидоимиды [2], полисульфамидоимиды [1, 6] и менее термостабильнее, чем полиамилоимиды [7], но их растворимость заметно ниже по сравнению с полисульфамилоимидами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Растворители и акцепторы HCl очищали согласно методам [1]. Диамины очищали перекристаллизацией или перегонкой, диангидрид пиromеллитовой кислоты — перекристаллизацией из уксусного ангидрида или вакуумной сублимацией. Дихлорангидриды *n*- и *m*-сульфобензойных кислот синтезировали методами, использованными в работе [8], и очищали перекристаллизацией или вакуумной перегонкой. Все исходные мономеры после очистки по температурам плавления соответствовали чистым продуктам.

Синтез полимеров

К раствору 2.38 г (12 ммоль) 4,4'-диаминодифенилметана в 10 мл DMAA при 298 К и при интенсивном перемешивании добавляли 1.44 г (6 ммоль) твердого дихлорангидрида *n*-сульфобензойной кислоты. Через 1 ч прибавляли 1.2 г (12 ммоль) триэтиламина и после 5 мин переме-

шивания вводили 1.31 г (6 ммоль) твердого пиromеллитового диангидрида, продолжали перемешивание еще 24 ч при 298 К. Раствор разбавляли 10 мл DMAA и выливали в 1 л воды; выпавший волокнистый осадок отфильтровывали, промывали 5%-ной уксусной кислотой и водой до нейтральной реакции, затем высушивали в вакууме

Таблица 1. Синтез полиамидосульфамидоимидокислот из дихлорангидридов сульфобензойных кислот (*DХСБ*), пиromеллитового диангидрида (ПМДА) и ароматических диаминов

Полимер, №	Диамин (ДА)	Дихлорангидрид (<i>DХ</i>)	$\eta_{\text{вог}}^*$, дL/g
1	4,4'-Диаминодифенилметан	<i>n</i> -ДХСБ	0.53 0.62**
2	»	<i>m</i> -ДХСБ	0.25
3	Бензидин	<i>n</i> -ДХСБ	0.40 0.45**
4	»	<i>m</i> -ДХСБ	0.31
5	<i>m</i> -Фенилендиамин	<i>n</i> -ДХСБ	0.43 0.52**
6	»	<i>m</i> -ДХСБ	0.24

* 0.5 г полимера в 100 мл DMAA при 303 К.

** Был добавлен 0.8 мол. % избытка ПМДА от стехиометрического количества.

Примечание. Все опыты были проведены при 298 К в среде DMAA, полярное соотношение ДА : ДХ : ПМДА = 2 : 1 : 1. [ДХ] = [ПМДА] = 0.6 моль/л. [ДА] = 1.2 моль/л (в случае бензидина полимеры были получены при концентрации ДХ и ПМДА 0.4 моль/л, бензидина — 0.8 моль/л), время реакции 30 ч, акцептор — триэтиламин.

Таблица 2. Термическая стабильность на воздухе полиамидосульфамидоимидов, синтезированных из *n*- и *m*-ДХСБ, ПМДА и ароматических диаминов

Полимер, №	Temperatura (K), соответствующая потере массы, %			
	начало деструкции	τ_5	τ_{10}	τ_{50}
1	633	683	723	848
2	615	665	698	833
3	657	690	740	815
4	640	706	740	873
5	635	673	698	790
6	639	673	698	815

Примечание. ТГА полиамидосульфамидоимидов проведены при нагревании образцов со скоростью 5 град/мин. Номера полимеров соответствуют номерам исходных полиамидосульфамидоимидокислот в табл. 1.

при 333 - 348 К. Выход 4.7 г (100% от теории), $\eta_{\text{нор}} = 0.53 \text{ дL/g}$ (0.5 г полимера в 100 мл ДМАА при 303 К). В ИК-спектрах присутствовали полосы поглощения 1725 - 1695 (C=O карбоксильной группы), 1630 - 1600 (C=O Амид I), 1540 - 1500 (Амид II), 1360 - 1310 и 1180 - 1140 cm^{-1} ($-\text{SO}_2-$ сульфамидной группы) и 1260 cm^{-1} (Амид III).

Циклизацию полиамиdosульфамидоамидокислоты (0.78 г) в виде тонких белых волокон проводили в вакууме при 423 - 433 К 1 ч и еще 1 ч при 473 - 503 К. Получали 0.75 г (~100% от теории) полиамиdosульфамидоимида с $\eta_{\text{нор}} = 0.52 \text{ дL/g}$ (0.5 г полимера в 100 мл ДМАА при 303 К). В ИК-спектре присутствовали полосы поглощения 1730, 1780, 1380 и 725 cm^{-1} (имидная группа), 1630 - 1600 (C=O Амид I), 1540 - 1500 (Амид II), 1260 cm^{-1} (Амид III), 1360 - 1320 и 1180 - 1140 cm^{-1} ($-\text{SO}_2-$ сульфамидной группы). Найдено, %: С 68.32, 68.17; Н 3.85, 3.78; Н 7.21, 7.32; S 4.18, 4.22. $\text{C}_{43}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 69.26; Н 3.76; Н 7.50; S 4.29.

Также синтезировали полиамиdosульфамидоамидокислоты и соответствующие полиамиdosульфамидоимиды из дихлорангидрида *m*-сульфа-

бензойной кислоты и других диаминов с количественными выходами. Результаты опытов приведены в табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tagiev B.A., Mустафаев Р.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 30. № 1. С. 42.
2. Ray A., Bhattacharya V.K., Rao Y.V., Maiti Sukumar // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. N. 12. P. 1195.
3. Tagiev B.A., Dzhumaeva M.N. // Abstr. of 1st Azerbaijan-Turkey Polymer Symp. Baku, 1991. P. 119.
4. Barr R., Salminen J.E., Weissberger A. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. N. 16. P. 4131.
5. Tagiev B.A., Мельникова Е.П., Ваншнейдт А.А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1969. № 8. С. 1669.
6. Imai Y., Okunoyama O. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. N. 3. P. 611.
7. Bower G.M., Frost L.W. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. N. 10. P. 3135.
8. Мельникова Е.П., Tagiev B.A., Vanshneydt A.A. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 6. С. 1209.

Synthesis of Polyamidosulfamidoimides by Condensation Copolymerization of Aromatic Diamines, Sulfobenzoic Acid Dichlorides, and Pyromellitic Dianhydride

B. A. Tagiev and M. N. Dzhumaeva

Institute of Polymeric Materials, Academy of Sciences of Azerbaijan, Ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 373204 Azerbaijan

Abstract – New polyamidosulfamidoamido acids were prepared by condensation copolymerization of sulfobenzoic acid dichlorides and pyromellitic dianhydride with aromatic diamines. By subsequent thermal cyclodehydration they were converted to the corresponding polyamidosulfamidoimides. Optimal conditions for the synthesis of soluble polyamidosulfamidoamido acids with $[\eta]_{\text{нор}} = 0.24 - 0.62 \text{ dl/g}$ were identified. According to DTA and TGA, thermal degradation of polyamidosulfamidoimides in air started at 615 - 657 K.