

УДК 541.64:547(583+565)

# **ПОЛИЭФИРСУЛЬФИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРАНГИРИДА САХАРИН-6-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДиОЛОВ**

© 2005 Г. Т. Асланов, М. С. Салахов, А. А. Эфендиев

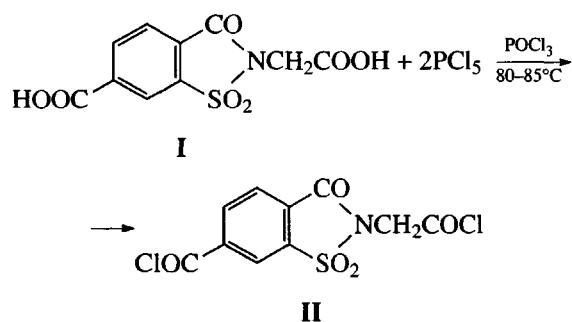
*Институт полимерных материалов  
Национальной академии наук Азербайджана  
5004 Сумгаит, ул. С. Вургана, 124*

Поступила в редакцию 17.01.2005 г.  
Принята в печать 30.06.2005 г.

Акцепторно-катализической поликонденсацией дихлорангидрида сахарин-6-дикарбоновой кислоты с дифенолами получены растворимые полиэфирсульфимиды, устойчивые, по данным ТГА, до 320–350°C.

Ранее было сообщено о синтезе растворимых термостойких полиэфирсульфимидов на основе диметиловых эфиров дисахариндикарбоновых кислот и алифатических диолов [1]. Далее было установлено, что более термостойкие полизифириимида образуются на основе дихлорангидридов дикарбоновых кислот и ароматических диолов [2].

В настоящей работе приведены результаты синтеза полиэфирсульфимидов (**ПЭСИ**) поликонденсацией дихлорангидрида сахарин-6-дикарбоновой кислоты (**II**) с ароматическими диолами. В свою очередь соединение **II** синтезировано из сахарин-6-дикарбоновой кислоты по разработанной методике [3] взаимодействием с  $\text{PCl}_5$  по схеме

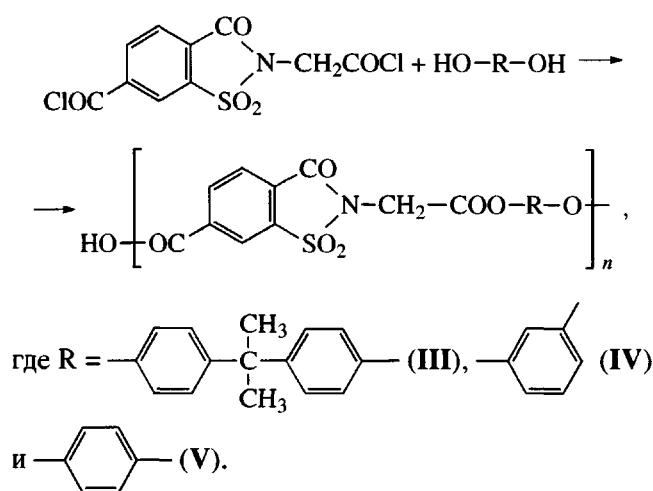


Дихлорангидрид сахарин-6-дикарбоновой кислоты II представляет собой серый порошкообразный продукт с  $T_{\text{пл}} = 166^\circ\text{C}$ , растворимый в ДМФА, DMAA и DMSO. Его состав и структура подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектре соединения II присутствуют полосы поглощения в области 1720–

E-mail: ipoma@dcacs.ab.az; aiaz@dcacs.ab.az (Асланов Тельман Агакерим оглы).

1690 см<sup>-1</sup> для C—O и 1380–1210 см<sup>-1</sup> для группы SO<sub>2</sub> в сахариновом цикле [4].

Соединение II было использовано в качестве активного мономера для синтеза ПЭСИ поликонденсацией с дифенолами в растворе при низких и высоких температурах в присутствии акцептора триэтиламина:



Низкотемпературную поликонденсацию проводили в ДМФА, DMAA и DMSO при комнатной температуре в течение 2.0–2.5 ч. Высажденный дистиллированной водой образовавшийся полимер имел относительно низкую характеристическую вязкость  $[\eta] = 0.1\text{--}0.2 \text{ дL/g}$  [5].

Высокотемпературную поликонденсацию проводили в растворе ДМСО, в интервале 50–150°C; при этом наилучшие результаты были достигнуты при поликонденсации соединения II с дифенилолпропаном.

## Некоторые характеристики ПЭСИ

Дифенол	Выход, %	$[\eta]^*$ , дл/г	Температура начала разложения**, °C
III	95	0.55	350
IV	93	0.30	320
V	94	0.32	330

\* 0.5 г полимера в 100 мл ДМФА при 30°C.

\*\* По данным ТГА при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин.

В случае поликонденсации соединения II с резорцином и гидрохиноном характеристическая вязкость не превышала 0.32 дл/г. Поэтому на примере поликонденсации II с дифенилолпропаном было изучено влияние концентрации исходных реагентов, продолжительности и температуры реакции на значение характеристической вязкости образующегося ПЭСИ. Найдено, что с увеличением концентрации реагентов до 8–12 мас. % наблюдается повышение  $[\eta]$  до 0.53 дл/г (таблица).

Дальнейший рост концентрации вызывает некоторое падение характеристической вязкости полимера вследствие увеличения вязкости реакционной смеси. Обнаружено, что значительное влияние на значения  $[\eta]$  полимеров оказывает температура реакции. Найдено, что оптимальной температурой реакции является 110–130°C, а дальнейшее повышение температуры приводит к существенному снижению характеристической вязкости.

Полимер с наибольшим значением характеристической вязкости образуется за 4 ч, и дальнейшее увеличение продолжительности поликонденсации не влияет на значения  $[\eta]$  образующихся ПЭСИ.

По результатам ДТА и ТГА, полученные полимеры термостабильны в интервале 300–350°C и они хорошо растворяются в полярных аprotонных растворителях. Строение полимеров подтверждено ИК-спектроскопией. Полосы поглощения в области 1240  $\text{cm}^{-1}$  (сложноэфирная связь) и 1720, 1780, 1380  $\text{cm}^{-1}$  характерны для сахаринового цикла.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез дихлорангидрида сахарин-6-дикарбоновой кислоты*

Дихлорангидрид сахариндикарбоновой кислоты синтезировали по методике [5] в 2.5 мольном избытке  $\text{PCl}_5$  с добавлением  $\text{POCl}_3$  при 85–90°C в течение 4–5 ч. По окончании реакции  $\text{POCl}_3$  отгоняли, выпавший осадок отфильтровывали, промывали сухим бензолом и хлороформом и далее перекристаллизовывали из толуола, ацетона и сушили в вакууме при 95–100°C до постоянной массы.  $T_{\text{пл}} = 166^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: C 38.20; H 1.48; N 4.03; S 10.11; Cl 23.24.

Для  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_5\text{NSCl}_2$

вычислено, %: C 37.20; H 1.55; N 4.34; S 9.93; Cl 22.05.

*Синтез полиэфирсульфимидов на основе соединений II и III*

К раствору 2.28 г (0.01 моля) дифенилолпропана и 2.5 г (0.025 моля) триэтиламина 20 мл ДМСО в колбе по порциям прибавляли 6.42 г (0.02 моля) соединения II при 120°C в течение 2–2.5 ч. По окончании реакции осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывали, промывали дистиллированной водой. Полимер осаждали спиртом, затем ацетоном и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 95%.

Аналогично синтезировали полиэфирсульфимиды на основе резорцина и гидрохинона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асланов Т.А., Салахов М.С., Эфендиеев А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 379.
2. Суворов Б.В., Жубанов Б.А., Машкевич С.А. Тримеллитовая кислота и полимеры на ее основе. Алма-Ата: Наука, 1975.
3. Асланов Т.А. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 2. С. 340.
4. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979.
5. Савинов В.М., Соколов Л.Б. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 772.

## Poly(ester sulfimide)s Based on Saccharin-6-dicarboxylic Acid Dichloride and Aromatic Diols

T. A. Aslanov, M. S. Salakhov, and A. A. Efendiev

Institute of Polymeric Materials, National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 5004 Azerbaijan

**Abstract**—Soluble poly(ester sulfimide)s were prepared through acceptor-catalytic polycondensation of saccharin-6-dicarboxylic acid dichloride and diphenols. According to the TGA data, the polymers were stable to 320–350°C.