

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2005, том 47, № 3, с. 531–533

УДК 541.64:542.954:547.583

ПОЛИЭФИРСУЛЬФИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ САХАРИН-6-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ

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

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

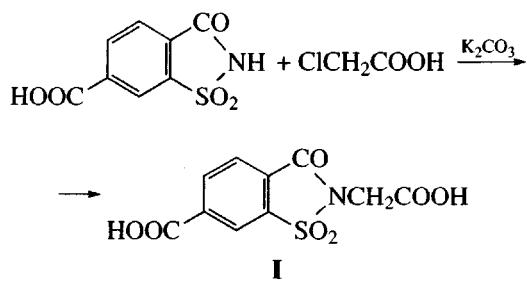
Поступила в редакцию 07.04.2004 г.

Принята в печать 28.10.2004 г.

Диметиловый эфир сахариндикарбоновой кислоты синтезирован этерификацией сахарин-6-дикарбоновой кислоты метиловым спиртом и конденсацией метилового эфира сахарин-6-карбоновой кислоты с метилмнохлорацетатом. Поликонденсацией дизифиров алифатическими диолами получены растворимые полиэфирсульфимиды, устойчивые, по данным ТГА, до 280–300°C.

Для синтеза полиэфиримидов широко применяют имидодикарбоновые кислоты, получаемые на основе ангидрида тримеллитовой кислоты [1]. Использование этих мономеров позволяет значительно изменять свойства полимеров за счет введения в молекулу алифатических, ароматических и циклических группировок [2]. Сообщается о синтезе растворимых полиэфирсульфимидов, которые являются термостойкими полимерами [3].

В настоящей работе синтезирована не известная ранее сахарин-6-дикарбоновая кислота (I), ее диметиловый эфир (II) и ряд полиэфирсульфимидов, полученных поликонденсацией эфира II с алифатическими диолами. Сахарин-6-дикарбоновая кислота синтезирована на основе сахарин-6-карбоновой [4] и хлоруксусной кислот:

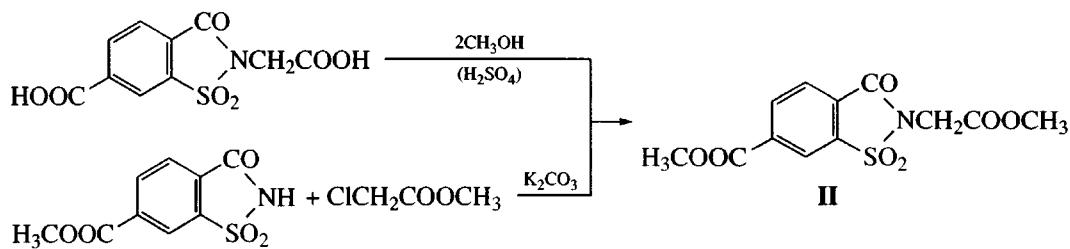


E-mail: ipoma@dcacs.ab.az (Асланов Тельман Агакерим оглы).

Взаимодействие сахарин-6-монокарбоновой кислоты ($T_{\text{пл}} = 312^\circ\text{C}$) с хлоруксусной кислотой было проведено в ДМФА. Реакцию проводили в течение 8–10 ч при температуре кипения реакционной смеси. Полученная кислота I была очищена перекристаллизацией из горячей дистиллированной воды или высаждением из водного раствора соляной кислоты.

Кислота I представляет собой белый порошкообразный продукт с $T_{\text{пл}} = 330^\circ\text{C}$. Ее состав и структура подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопией. В ИК-спектре присутствует полоса поглощения в области 1730 – 1690 cm^{-1} для C=O сахаринового цикла, C=O карбоксильных групп и 1350 – 1170 cm^{-1} для группы SO_2 в сахариновом цикле. В ИК-спектре соединения I имеются полосы поглощения в области 3600 – 3480 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний группы OH карбоновых кислот [5].

Диметиловый эфир II был получен двумя методами: этерификацией кислоты I метиловым спиртом и конденсацией метилового эфира кислоты I ($T_{\text{пл}} = 165^\circ\text{C}$) с метиловым эфиром моноклоруксусной кислоты:

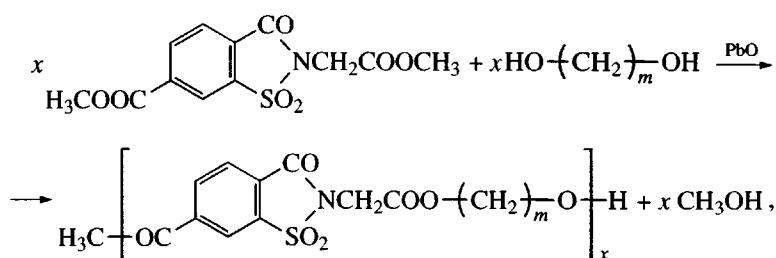


Синтезированный диметиловый эфир II представляет собой кристаллическое вещество с $T_{\text{пл}} = 154^{\circ}\text{C}$, растворимое в аprotонных растворителях.

В ИК-спектре соединения II присутствуют полосы поглощения в области 1740–1730 cm^{-1} , характерные для группы C=O . Также имеются полосы в области 1380–1370 и 1460 cm^{-1} , которые со-

ответствуют CH_3 -группе, а полосы поглощения в области 740–720 cm^{-1} CH_2 -группе. Полосы в области 1350–1320 и 1180–1140 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи SO_2-N .

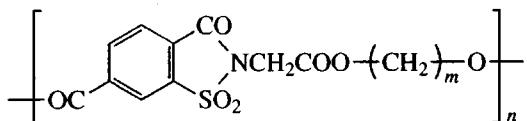
Эфир II был использован в качестве мономера для синтеза полиэфирсульфимидов поликонденсацией с различными алифатическими диолами в расплаве:



где $m = 2, 3, 4, 6$.

Реакцию проводили в среде азота при 175–185°C в течение 2 ч, затем в вакууме 400–500 Па при 220°C в течение 1 ч. Выделение метилового

Некоторые характеристики полиэфирсульфимидов общей формулы



Значение m	Выход, %	$\eta_{\text{дл}}^*$, дл/г	Температура, °C	
			начала размягчения, °C	начала разложения**, °C
2	96	0.54	240	300
3	95	0.55	230	290
4	95	0.56	220	280
6	93	0.60	200	250

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

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

спирта начинается при 145–150°C и завершается при 175–180°C.

В результате реакции эфира II с различными двухатомными спиртами, как правило, образуются несимметричные полиэфирсульфимиды с достаточно высокими вязкостными характеристиками.

Учитывая различную реакционноспособность сложноэфирных групп соединения II [6], можно полагать, что на первой стадии преимущественно будут подвергаться переэтерификации эфирные группы, присоединенные к бензольному кольцу, с формированием звеньев типа “голова к голове”. На последующих стадиях поликонденсации с повышением доли реакции переэтерификации N-карбоксиэфирных групп будут образовываться связи типа “хвост к хвосту”.

По данным ДТА и ТГА, полученные полимеры термостабильны в интервале 250–300°C и хорошо растворяются в полярных аprotонных и фенольных растворителях. В ИК-спектре поли-

эфирсульфимидов наблюдаются полосы поглощения в области 1730, 1780, 1380 см⁻¹, характерные для сахаринового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение диметилового эфира N-карбоксиметилсахарин-6-карбоновой кислоты

Реакция с метанолом. К раствору 10 мл концентрированной H₂SO₄ в 250 мл метанола добавляли 14.25 г (0.05 моля) кислоты I и кипятили в колбе с обратным холодильником до получения гомогенного раствора. Затем реакционную массу смешали с 500 мл холодной дистиллированной воды и образовавшийся желтоватый осадок отфильтровывали на фильтре Шотта. Полученный продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, сушили в воздухе и вакууме до постоянной массы. Выход 70%, $T_{пл} = 184^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: C 44.84; H 3.20; N 3.16; S 10.14.

Для C₁₂H₁₁O₇NS

вычислено, %: C 45.14; H 3.44; N 3.39; S 10.31.

Реакция с метилмонохлорацетатом. К раствору 12.1 г (~0.05 моля) монометилового эфира кислоты I в 50 мл ДМФА добавляли 3.5 г K₂CO₃, 5.45 г (~0.05 моля) метилмонохлорацетата и 0.5 г йодид калия, смесь нагревали в колбе с обратным холодильником при 125–130°C в течение 2 ч. Образовавшуюся реакционную массу выливали к 200 мл дистиллированной воды, отфильтровывали на фильтре Шотта. Выпавший осадок высушивали на воздухе, затем в вакууме при 60–70°C до

постоянной массы и перекристаллизовывали метанолом. Выход 80%, $T_{пл} = 184^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: C 44.84; H 3.20; N 3.16; S 10.14.

Для C₁₂H₁₁O₇NS

вычислено, %: C 45.14; H 3.44; N 3.39; S 10.31.

Синтез полиэфирсульфимидов на основе эфира II и алкандиолов

Раствор 6.38 г (0.02 моля) соединения II и 0.1 г PbO в 20.36 г (0.02 моля) 1,6-гександиола помещали в колбу и в атмосфере азота нагревали до 175–180°C, где при этой температуре начали выделять метиловый спирт. Затем под вакуумом 3–4 мм рт. ст. температуру поднимали до 220°C. После выделения оставшегося метанола получили белое вещество, которое высушивали под вакуумом до постоянной массы. Выход 96%. Аналогично синтезировали полиэфирсульфимиды на основе 1,2-этандиола, 1,3-пропандиола и 1,4-бутандиола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Суворов Б.В., Жубанов Б.А., Машкевич С.А. Тримеллитовая кислота и полимеры на ее основе. Алма-Ата: Наука, 1975.
- Жубанов Б.А., Ашимбетов Ж.У. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1973. № 2. С. 60.
- Асланов Т.А., Салахов М.С., Эфендиев А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 379.
- Тагиев Б.А., Асланов Т.А. // Азерб. хим. журн. 1997. № 1. С. 62.
- Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979.
- Galia M., Manteson A., Cadi V., Serra A. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 5. S. 1111.

Poly(ester sulfimides) Based on Dimethyl Esters of Saccharin-6-dicarboxylic Acids and Aliphatic Diols

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

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

Abstract—Dimethyl ester of saccharin-6-dicarboxylic acid was synthesized by esterification of saccharin-6-dicarboxylic acid with methanol and condensation of methyl ester of saccharin-6-carboxylic acid with methyl monochloroacetate. Soluble poly(ester sulfimides) were prepared by polycondensation of the diesters with aliphatic diols. The polymers obtained appeared to be stable to 280–300°C, as determined by TGA.