

УДК 541.64:542.954

ПОЛИАМИДОСУЛЬФИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ ДИСАХАРИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ДИАМИНОВ

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

Институт полимерных материалов
Национальной академии наук Азербайджана
5004 Сумгайыт, ул. С. Вургун, 124

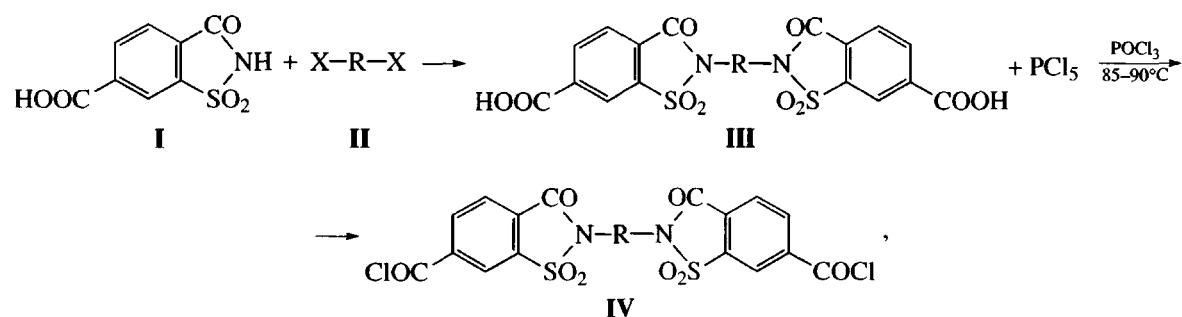
Поступила в редакцию 20.05.2004 г.
Принята в печать 28.10.2004 г.

Путем поликонденсации дихлорангидридов дисахаринкарбоновых кислот с алифатическими и ароматическими диаминами получены растворимые полиамидосульфимиды и методом ДТА показана их высокая термостабильность (420–440°C).

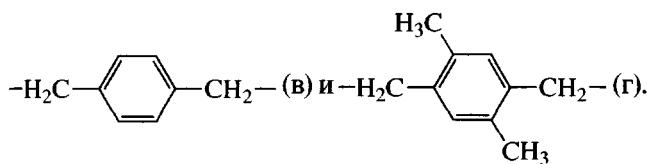
Известно [1], что полиамидоимиды на основе димидодикарбоновых кислот отличаются высокой термической стабильностью, но имеют относительно низкие ММ. Полиамидоимиды с более высокой ММ получаются из дихлорангидридов димидодикарбоновых кислот и диаминов в среде полярных растворителей [2]. О синтезе полиамидосульфимидов путем двустадийной поликонденсации диаминов с 4-хлорсульфонилфталевым ангидридом в среде различных растворителей впервые было сообщено японскими исследователями [3]. В литературе имеется сообщение о синтезе ароматических полиамидосульфимидов сополиконденсацией диаминов, дисульфохлоридов аро-

матического ряда и пиromеллитового диангидрида [4, 5].

В настоящей работе приведены результаты исследований по синтезу полиамидосульфимидов (V) путем поликонденсации дихлорангидридов бисахариндикарбоновых кислот (IV) с алифатическими и ароматическими диаминами. В свою очередь дихлорангидриды бисахариндикарбоновых кислот синтезированы взаимодействием имида сахарин-6-карбоновой кислоты (I) с алкил- и алкиларильными бисгалогенидами (II) с последующим действием PCl_5 на дисахариндикарбоновые кислоты (III) по схеме



где $R = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (а); $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ (б);



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

Состав и структура соединений III и IV подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах соединений IV присутствуют полосы поглощения в области 1740 и 1680 cm^{-1} , характерные для карбоксильной группы сахаринового цикла, а также в области 1365 и 1180 cm^{-1} , соответствующие SO_2 -сульфи-

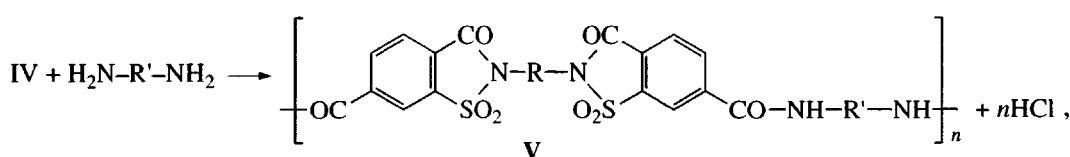
Таблица 1. Характеристика соединений IV

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Брутто-формула	M	Элементный анализ, % (вычислено/найдено)				
					C	H	N	S	Cl
IVa	80	164	$C_{18}H_{10}O_8N_2S_2Cl_2$	517	41.80 42.20	1.93 1.91	5.41 5.44	12.36 13.05	13.70 13.50
IVб	82	146	$C_{20}H_{14}O_9N_2S_2Cl_2$	561	42.80 43.00	2.49 2.51	4.99 5.05	11.42 10.88	12.63 12.37
IVв	84	205	$C_{24}H_{14}O_8N_2S_2Cl_2$	593	48.51 48.28	2.36 2.40	4.72 4.80	10.7 11.0	11.9 12.01
IVг	85	190	$C_{26}H_{18}O_8N_2S_2Cl_2$	621	50.2 50.03	2.89 2.93	4.50 4.60	10.30 10.6	11.40 10.80

мидной группе. В ИК-спектрах соединений III обнаружены валентные колебания в диапазоне 3600–3400 см⁻¹, относящиеся к гидроксильным группам карбоновых кислот. Частоты 1730, 1780 и 725 см⁻¹ характерны для имидных циклов, 740–720 см⁻¹ – для метиленовой группы в фрагменте диэтилового эфира, а 870–855 см⁻¹ – для 1,2,4,5-замещенного бензольного кольца [7]. Данные элементного анализа соединений IVa–IVg приведены в табл. 1.

Полученные дихлорангидриды IV были использованы для синтеза полиамидосульфимидов V с алифатическими и ароматическими фрагментами.

Синтез полиамидосульфимидов V осуществляли методом низкотемпературной поликонденсации дихлорангидридов IV с диаминами в растворе [8]. В результате этой реакции получены полимеры линейного строения с чередующимися сульфимидными и амидными группами в элементарных звеньях цепи по схеме



где R' = , , ,
, $-(CH_2)_6-$.

Для проведения низкотемпературной поликонденсации наиболее приемлемым оказалось

полярные растворители амидного типа, в которых полимеры хорошо растворимы. Изучение влияния природы растворителя на ММ образующихся полимеров показало, что полимеры с высоким выходом и наибольшими значениями характеристической вязкости образуются в растворе N-метилпирролидона и ДМАА. В ДМФА образуются побочные продукты.

Таблица 2. Основные характеристики полиамидосульфимидов V общей формулы

Соединение	R	Диамин*	Выход, %	$[\eta]^{**}$, дл/г	$T_{\text{н.р.}}^{***}$, °C
IVa	-(CH ₂) ₂ -	ГМДА	88.5	0.61	400
		м-ФДА	90.6	0.62	405
		n-ФДА	91.0	0.63	410
		Бензидин	90.7	0.65	420
		ДАДФА	90.3	0.63	412
IVб	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	ГМДА	89.8	0.60	395
		м-ФДА	91.2	0.62	400
		n-ФДА	92.2	0.61	410
		Бензидин	90.5	0.70	415
		ДАДФА	92.2	0.69	410
IVв		ГМДА	90.0	0.68	430
		м-ФДА	91.5	0.67	440
		n-ФДА	90.3	0.71	445
		Бензидин	91.8	0.75	450
		ДАДФА	92.0	0.72	440
IVг		ГМДА	92.5	0.70	430
		м-ФДА	89.3	0.66	435
		n-ФДА	90.1	0.68	440
		Бензидин	92.5	0.72	445
		ДАДФА	90.3	0.70	435

* ГМДА – гексаметилендиамин, ФДА – фенилендиамин, ДАДФА – 4,4'-диаминодифениловый эфир.

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

*** ДТА и ТГА проводили на приборе Q-1500q при скорости нагревания 5 град/мин. $T_{\text{н.р.}}$ – температура начала разложения.

Существенное влияние на ММ полимеров оказывает начальная концентрация реагирующих веществ. Кривая зависимости характеристической вязкости полимеров от концентрации исходных компонентов в растворе проходит через максимум, соответствующий 12 мас. % реагирующих веществ. При повышении и уменьшении концентрации исходных реагентов понижается характеристическая вязкость.

Полиамидосульфимиды с наибольшей вязкостью образуются при температуре 20°C. Понижение температуры реакции до 10°C вызывает уменьшение вязкости, величина которой зависит от продолжительности реакции. Показано, что полимеры с высокой вязкостью получаются в растворе N-метилпирролидона в течение 1.5–2 ч после начала реакции. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не приводит к росту вязкости. В оптимальных условиях характеристическая вязкость полимеров достигает 0.6–0.75 дL/g. В ИК-спектрах синтезированных полиамидосульфимидов V наблюдаются интенсивные полосы поглощения сульфимидного цикла в области 1780–1790 см⁻¹. Условия синтеза и некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 2.

При изучении термических характеристик полиамидосульфимидов найдено, что полимер на основе IV и ГМДА обладает относительно низкой температурой плавления (180–185°C) по сравнению с другими соединениями. Процесс разложения для этих полимеров начинается при 410–420°C.

Термогравиметрический анализ этих полимеров показал, что 10%-ная потеря массы происходит при 430–450°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дихлорангидридов бисахариндикарбоновых кислот IV

Дихлорангидриды бисахариндикарбоновых кислот синтезированы по методике [6] с добавлением в 2.5 мольного избытка POCl_3 .

Реакция протекала при 85–90°C в течение 1.5–2 ч. По окончании реакции отгоняли избыток

POCl_3 , а выпавший осадок отфильтровывали, промывали сначала сухим бензолом, а затем хлороформом; далее перекристаллизовывали из толуола или ацетона и сушили в вакуумном шкафу при 95–100°C до постоянной массы.

Синтез полиамидосульфимидов на основе дихлорангидрида N,N'-1,2-этан-бисимидсахарин-б-карбоновой кислоты

Синтез проводили в колбе, снабженной мешалкой, хлоркальциевой трубкой и термометром. К 2.32 г (0.02 моля) ГМДА и 4.24 г (0.04 моля) карбоната натрия в растворе свежеперегнанного толуола по порциям прибавляли 10.34 г (0.02 моля) дихлорангидрида N,N'-1,2-этан-бисимидсахарин-б-карбоновой кислоты. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 3 ч. По окончании реакции массу промывали сначала дистilledированной водой, затем этиловым спиртом. Полученное твердое вещество после перекристаллизации из ацетона сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 88.5%.

Аналогично синтезировали полиамидосульфимиды на основе *m*- и *n*-фенилендиаминов, бензидина и ДАДФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суворов Б.В., Жубанов Б.А., Машкевич С.А. Тринмеллитовая кислота и полимеры на ее основе. Алма-Ата: Наука, 1975.
2. Жубанов Б.А., Рухина Л.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 8. С. 618.
3. Imai J., Okuno Yama H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 2. P. 611.
4. Тагиев Б.А., Мустафаев Р.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 30. № 1. С. 42.
5. Тагиев Б.А., Асланов Т.А. // Азерб. хим. журн. 1997. № 1. С. 62.
6. Архипова И.А., Жубанов Б.А., Ким Л.В., Иващенко Н.И. // Журн. прикл. химии. 1976. № 6. С. 1399.
7. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979.
8. Жубанов Б.А., Машкевич С.А., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2201.

Poly(amide sulfimides) Based on Disaccharincarboxylic Acid Dichlorides and Diamines

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—The polycondensation of disaccharincarboxylic acid dichlorides with aliphatic and aromatic diamines produced soluble poly(amide sulfimides) which, according to DTA, showed high thermal stability (420–440°C).