

СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ ПОЛИАМИДОСУЛЬФОИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ БИСАХАРИНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Э. Т. Асланова*, Ф. М. Мамедалиева, Т. А. Асланов, Б. А. Мамедов

Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана,
ул. С. Вургуня 124, Сумгайыт, Az5004 Азербайджан

*e-mail: ipota@science.az

Поступило в Редакцию 28 июня 2018 г.

После доработки 28 июня 2018 г.

Принято к печати 9 июля 2018 г.

Поликонденсацией дихлорангидридов бисахарин-5(6)-дикарбонновых кислот с алифатическими диаминами синтезированы и охарактеризованы растворимые алифатические полиамидосульфоимиды. Изучено влияние концентрации исходных реагентов и температуры реакции на выход и на значение характеристической вязкости полученных соединений, найдены оптимальные условия синтеза полиамидосульфоимидов. Методами ДТА и ТГА показано, что синтезированные соединения обладают высокой термостабильностью и могут быть использованы при повышенных температурных режимах.

Ключевые слова: бисахариндикарбонная кислота, дихлорангидрид, полиамидосульфоимид, полиамидосульфоимидные пленки

DOI: 10.1134/S0044460X19010177

Полиамидоимиды, полученные на основе диимидодикарбонновых кислот, отличаются не только высокой термической стабильностью, но и относительно низкой молекулярной массой. Полиамидоимиды с высокой молекулярной массой получают при поликонденсации дихлорангидрида диимидодикарбонной кислоты с диаминами в среде полярных растворителей [1, 2]. Имеются данные о разработке способа синтеза полиамидоимидов со свободными карбоксильными группами при взаимодействии дихлорангидридов имидодикарбонновых кислот с ароматическими диаминами [3].

Нами приведены результаты исследования по синтезу полиамидосульфоимидов поликонденсацией дихлорангидридов бисахарин-5(6)-дикарбонновых кислот с алифатическими диаминами. Для получения дихлорангидридов использовали бисахарин-5(6)-дикарбонновые кислоты – 2,2'-(этан-1,2-диил)бис[1,1-диоксидо-3-оксо-2,3-дигидро-1,2-бензотиазол-5(6)-карбоновые кислоты] **1a** и **1б** [4] (схема 1).

Поликонденсацией полученных дихлорангидридов **2a**, **б** с алифатическими диаминами (этилен-, тетраметил- или гексаметилендиамином) были

Схема 1.

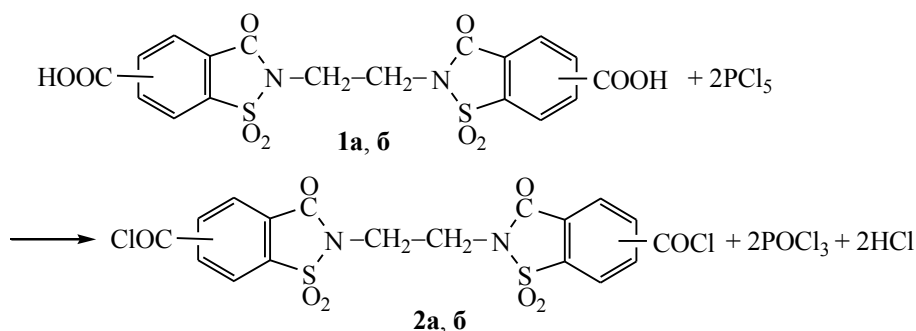
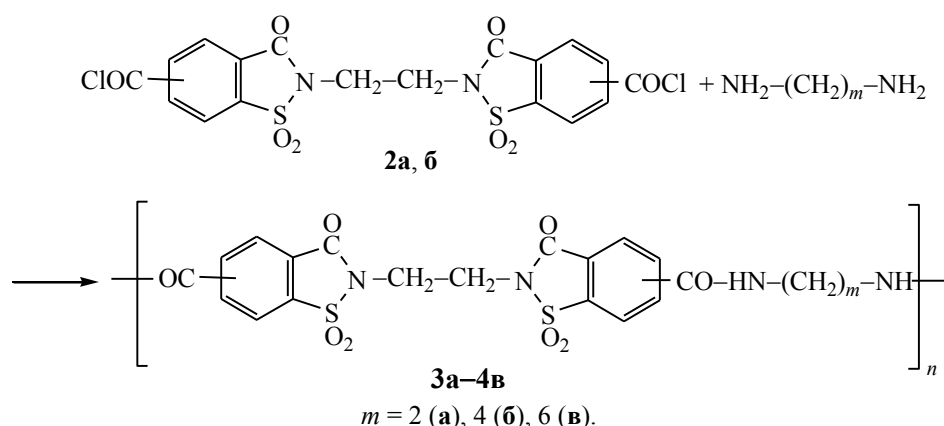


Схема 2.



синтезированы полиамидосульфоимиды **3а–в** и **4а–в** (схема 2). Низкотемпературную поликонденсацию проводили в апротонных растворителях и получили линейные полимеры **3а–в** и **4а–в** с чередующимися сульфоимидными и амидными группами в элементарных звеньях.

Синтезированные полимеры – серые порошкообразные вещества, растворимые в апротонных растворителях. Состав и структура этих соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК спектроскопии. В ИК спектрах синтезированных соединений присутствуют полосы поглощения в области 1630 и 1260 см^{-1} , характерные для амидной группы, деформационные ($673, 713, 755, 829 \text{ см}^{-1}$) колебания связи C–H замещенного бензольного кольца и деформационные ($1487, 1605 \text{ см}^{-1}$) колебания бензольного кольца. Полосы поглощения в области 1630 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями группы C=O, а в области 1260 см^{-1} – колебаниями группы NH. Поглощение в области 1720 см^{-1} характерно для связи C=O в карбоксильной группе. Наблюдаются также полосы поглощения в области $1360–1330$ и $1180–1140 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний группы SO_2 в сульфоимиде [5, 6].

Влияние природы растворителя, концентрации исходных реагентов и температуры реакции на величину молекулярной массы полимеров исследовано на примере реакции поликонденсации дихлорангидрида **2а** с гексаметилендиамином. Оптимальная удельная вязкость достигается при избытке дихлорангидрида ($0.04–0.05$ моль). Большой избыток реагентов приводит к понижению молекулярной массы. Существенное влияние на молекулярную массу образующегося полимера оказывает природа акцептора выделяющегося HCl.

Акцептор HCl	Пиридин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	Na_2CO_3
$[\eta]$, дл/г	0.24	0.31	0.60

Известно, что *N,N*-диметилацетамид и пиридин используют в качестве акцепторов, но в данном опыте они оказались недостаточно активны, о чем свидетельствуют относительно низкие значения вязкости $[\eta]$. Применение триэтиламина не приводит к получению полимера с высокой вязкостью, что может быть объяснено образованием устойчивого комплекса хлорангидридной группы с триэтиламином, который затрудняет амидирование. Наибольшая вязкость $[\eta]$ получена при использовании в качестве акцептора хлороводорода карбоната натрия.

Большая вязкость достигается при $20–25^\circ\text{C}$. Проведение амидирования при более низких ($5–10^\circ\text{C}$) или более высоких ($40–45^\circ\text{C}$) температурах приводит к значительному уменьшению удельной вязкости. По-видимому, это связано с устойчивостью комплекса, которую образует хлорангидридная группа с растворителем. При низких температурах этот комплекс настолько устойчив, что реакция с диамином затруднена, а при высоких температурах реакционноспособный комплекс вообще не образуется [7].

Для получения более вязких полимеров большое значение имеет концентрация исходных мономеров. Самое высокое значение $[\eta] = 0.60$ дл/г получено при концентрации исходных компонентов 14 мас% (для производных 5-карбоновой кислоты **3а–в**) и 12 мас% (для производных 6-карбоновой кислоты **4а–в**).

При выборе растворителей для проведения низкотемпературной поликонденсации наиболее

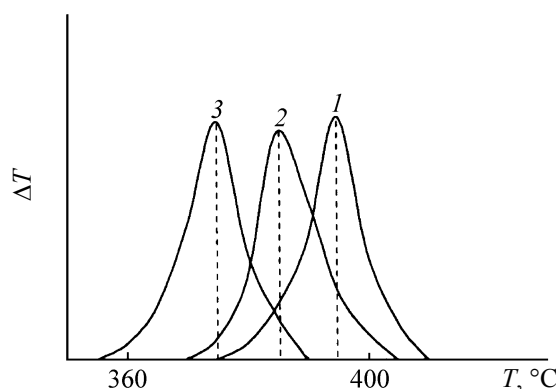


Рис. 1. Дифференциальные кривые полиамидо-сульфоимидов сахарин-5-карбоновой кислоты **3а–в** (1–3).

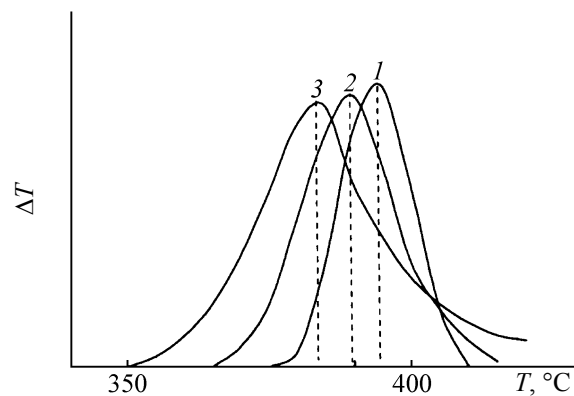


Рис. 2. Дифференциальные кривые полиамидо-сульфоимидов сахарин-6-карбоновой кислоты **4а–в** (1–3).

приемлемыми оказались апротонные растворители (*N*-метилпирролидон, *N,N*-диметилацетамид и ДМФА). Изучение влияния природы растворителя на молекулярную массу образующегося полимера показало, что полимеры с высокими выходами и высокими значениями вязкости $[\eta]$ образуются в *N*-метилпирролидоне и *N,N*-диметилацетамиде. В ДМФА происходит образование побочных продуктов и снижается выход полиамидосульфоимида.

Таким образом, оптимальными условиями синтеза полиамидосульфоимида поликонденсацией дихлорангидридов **2а** и **2б** с гексаметилендиаминном являются: растворитель – *N,N*-диметилацетамид, акцептор HCl – карбонат натрия, температура синтеза 20–25°C, концентрация реагентов 14 (**2а**) и 12 мас% (**2б**), соотношение компонентов **2а**:гексаметилендиамин = 1.05:1 и **2б**:гексаметилендиамин = 1:1. Физические константы полученных полиамидосульфоимидов приведены в табл. 1.

Методами ДТА и ТГА была изучена термостабильность синтезированных полиамидосульфон-

имидов (рис. 1, 2). Быстрая потеря массы полимеров **3а–в**, полученных на основе сахарин-5-карбоновой кислоты, происходит при 365–380°C, а в случае полимеров **4а–в** на основе сахарин-6-карбоновой кислоты – при 374–387°C. По-видимому, это связано с активным распадом связи SO₂–N. Как показали исследования, 10%-ная потеря массы полимеров связана с удалением остатка растворителя из сульфированного полиамидоимида [8]. Термостойкость сульфированных полиамидоимидов на основе этилендиамина, тетраметиленадиамина и гексаметилендиамина в этих полимерах сопоставимы.

На основе синтезированных соединений получены пленки, деформационно-прочностные характеристики которых приведены в табл. 2. Как видно, полученные полимеры по физико-механическим показателям не уступают промышленным полиамидоимидам [9], а по термостабильности превосходят их. Этим полимерам присущи высокие вязкостные характеристики растворов, а также пленкообразующие свойства; синтезированные

Таблица 1. Основные характеристики полиамидосульфоимидов **3а–в** и **4а–в**

Полимер	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	Т. пл., °C	$T_{\text{нач.разл.}}$, °C
3а	90.5	0.65	365	380
3б	92.0	0.67	358	372
3в	94.0	0.64	353	365
4а	93.0	0.67	369	387
4б	94.5	0.69	362	380
4в	96.0	0.66	355	374

Таблица 2. Деформационно-прочностные свойства пленок на основе полимеров **3а–в** и **4а–в**

Полимер	σ_p , МПа	Δ_t , %
3а	55	7
3б	53	8
3в	50	10
4а	57	11
4б	55	11
4в	53	12

полиамидоимиды отличаются как высокой термической стабильностью, так и относительно высокой растворимостью в апротонных и полярных растворителях. При сравнении растворимости синтезированных полиамидосульфониимидов в различных полярных растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО, *N*-метилпирролидон) было выяснено, что увеличение метиленовых фрагментов в диаминах приводит к возрастанию растворимости полимеров.

Синтезированные полиамидосульфониимиды могут быть использованы в электротехнике, электронной и ядерной промышленности при повышенных температурных режимах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре LUMOS Bruker в диапазоне волновых чисел 600–4000 см⁻¹. Термостабильность синтезированных полиамидосульфониимидов изучали на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдей. Навеска образца – 200 мг, скорость подъема температуры – 5 град/мин в токе воздуха [8, 9].

Дихлорангидриды бисахарин-5(6)-дикарбоновых кислот (2а, б). Дихлорангидриды **2а, б** получены добавлением 2.5 мольного избытка POCl₃ к соответствующим кислотам **1а, б**. Реакция протекала при 80–85°C в течение 1.5–2 ч. По окончании реакции отгоняли избыток POCl₃, Осадок отфильтровывали, промывали сначала безводным бензолом, затем хлороформом, перекристаллизовывали из толуола или ацетона и сушили в вакууме при 95–100°C до постоянной массы.

Общая методика синтеза полиамидосульфониимидов 3а–в и 4а–в. К смеси 2.16 г (0.02 моль) соответствующего диамина и 4.24 г (0.04 моль) карбоната натрия в 50 мл диметилацетамида порциями прибавляли 6.32 г (0.02 моль) дихлорангидрида **2а, б**. Реакционную смесь выдерживали 3 ч при комнатной температуре. По окончании реакции смесь промывали дистиллированной водой. Полимер осаждали этиловым

спиртом, затем ацетоном и сушили в вакууме до постоянной массы.

Приготовление пленок. Полиамидосульфониимидные пленки, получаемые из растворов полимеров в *N*-метилпирролидоне, ДМФА, ДМАА, отливали на стеклянную поверхность и сушили при комнатной температуре 10 ч. Из оставшегося раствора полимер осаждали ацетоном, промывали и сушили в вакууме при 25°C.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асланов Т.А., Мамедалиева Ф.М., Гулиев А.М., Эфендиев А.А. // Азерб. хим. ж. 2007. № 3. С. 40.
2. Асланов Т.А., Салахов М.С., Эфендиев А.А. // Высокомогл. соедин. (Б). 2005. Т. 47. № 3. С. 534; Aslanov T.A., Salakhov M.S., Efendiev A.A. // Polymer Sci. (B). 2005. Vol. 47. N 3–4. P. 68.
3. Гойхман М.Я., Подешво И.В., Михайлов Г.М. / ЖПХ. 1997. Т. 70. № 2. С. 312.
4. Aslanov T.A., Salakhov M.S., Efendiev A.A. // J. Am. Polymer Sci. 2006. Vol. 101. P. 1687. doi 10.1002/app.23217
5. Казизина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979, 236 с.
6. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012, 55с.
7. Осовская И.И., Антонова В.С. Вязкость растворов полимеров. СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2016, 61 с.
8. Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Ефремова С.А. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии. Волгоград: ВолгГТУ, 2010, 16 с.
9. Воронков А.Г., Ярцев В.П. Исследование физико-механических свойств полимеров и полимерных композитов. Тамбов: Тамб. гос. техн. ун-в., 2004. 28 с.
10. Уэндлант У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, 527 с.
11. Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1990, 299 с.

Synthesis of Symmetrical Polyamidosulfonimides Based on Bisaccharin-5(6)-dicarboxylic Acids Dichlorides

E. T. Aslanova*, F. M. Mamedaliyeva, T. A. Aslanov, and B. A. Mamedov

*Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
ul. S. Vurguna 124, Sumgayit, Az5004 Azerbaijan*

**e-mail: ipoma@science.az*

Received June 28, 2018

Revised June 28, 2018

Accepted July 9, 2018

Polycondensation of bisaccharin-5(6)-dicarboxylic acids dichlorides with aliphatic diamines afforded soluble aliphatic polyamidosulfonimides. The effect of the concentration of the starting reagents and the reaction temperature on the yield and characteristic viscosity of the compounds obtained was studied, the optimal conditions for the synthesis of polyamidosulfimides were found. The DTA and TGA methods showed that the synthesized compounds have high thermal stability and can be used at elevated temperatures.

Keywords: bisaccharin dicarboxylic acid, acid dichloride, polyamidosulfonimide, polyamidosulfonimide films