

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

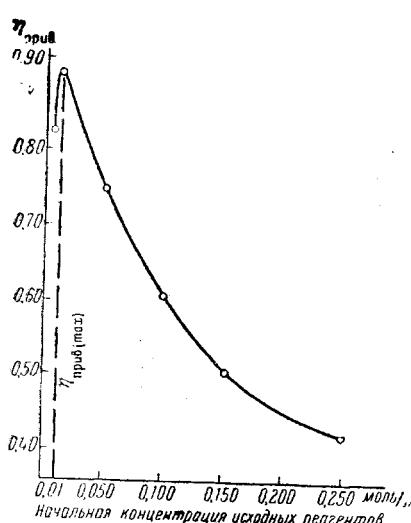
XXIII. О ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИХЛОРАНГИДРИДА ОКИСИ
бис-(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ)ФЕНИЛФОСФИНА С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНОМ
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

B. B. Коршак, T. M. Фрунзе, B. B. Куратев

Ранее нами были получены обычным методом поликонденсации (поликонденсацией в расплаве) фосфорсодержащие полиамиды на основе кислот типа окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина; окиси бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина и некоторых алифатических и ароматических диаминов [1—3]. В настоящей работе описано получение фосфорсодержащих полиамидов подобного строения новым способом — неравновесной поликонденсацией на границе раздела фаз.

Полиамиды получали из дихлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина и гексаметилендиамина. При сливании бензольного раствора хлорангидрида и водного раствора диамина на границе раздела вода — бензол образуется пленка полиамида, которую можно вытягивать из реакционной среды в виде непрерывного жгута. При перемешивании исходных растворов полимид выпадает в осадок в виде белого порошка. Выход фосфорсодержащих полиамидов составлял в этих случаях 72—92 % от теории; приведенная вязкость 0,5-%ных растворов в трикрезоле, определенная при 20°, изменялась от 0,42 до 0,88. Полиамид, полученный для сравнения из гексаметилендиамина и окиси бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина обычным методом поликонденсации, имел приведенную вязкость 0,42 [2].

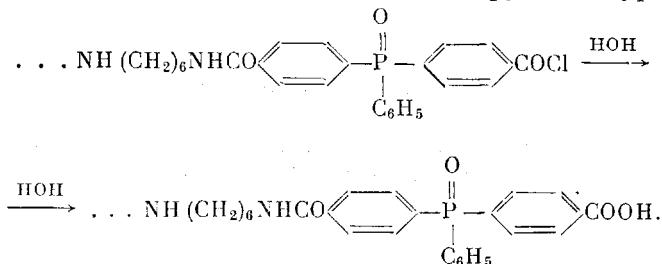
Нами было исследовано влияние концентрации растворов исходных реагентов на вязкость получаемого полимира. Полученные результаты показаны на рисунке. Как видно из этого рисунка, вязкость полимира изменяется с изменением концентрации, проходя через максимум. При этом с уменьшением концентрации растворов исходных реагентов наблюдается резкое возрастание приведенной вязкости образующегося полимера, которая достигает максимального значения (0,88) при концентрации 0,01 моль/л. При дальнейшем уменьшении концентрации реагентов вязкость полимера падает. Подобный же характер изменения вязкости получаемых полимидов (наличие на кривой максимума) в зависимости от исходной



Изменение вязкости фосфорсодержащего полимира в зависимости от концентрации исходных реагентов

концентрации реагентов мы наблюдали и ранее при получении методом неравновесной поликонденсации полигексаметиленадипинамида, однако в последнем случае максимальное значение вязкости наблюдалось при более высокой концентрации [4].

Понижение вязкости полиамидов с увеличением концентрации щелочи связано, очевидно, с увеличением скорости реакции обрыва цепи за счет гидролиза концевых хлорангидридных групп по уравнению:



Следует подчеркнуть, что межфазная поликонденсация позволяет получить фосфорсодержащие полиамиды с более высоким молекулярным весом, а следовательно, и с лучшими механическими свойствами. Как видно из табл. 1, полиамиды, полученные на границе раздела фаз, имеют значительно большую разрывную прочность.

Таблица 1

Некоторые механические свойства неориентированных пленок фосфорсодержащих полиамидов, полученных поликонденсацией в расплаве и на границе раздела фаз

Метод получения	Приведенная вязкость $[\eta_{\text{уд/c}}]_c = 0,5\%$	Относительное удлинение ϵ , %	Прочность на разрыв σ , $\kappa\text{Г/см}^2$
Поликонденсация в расплаве	0,42	15	530
То же на границе раздела фаз	0,88	12	700

Получение фосфорсодержащих полиамидов с относительно небольшим молекулярным весом (вязкостью) при поликонденсации расплава соли дикарбоновой кислоты и диамина связано, очевидно, с недостаточной чистотой исходной соли. Незначительные примеси в реакции поликонденсации могут значительно снижать молекулярный вес получаемых полимеров. При получении полиамидов реакцией поликонденсации на границе раздела фаз необязательно строгое соблюдение чистоты исходных мономеров и их стехиометрического соотношения для получения полимеров высокого молекулярного веса [5, 6].

Экспериментальная часть

Дихлорангидрид окиси бис-(*n*-карбоксифенил) фенилфосфина. В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 11 г окиси бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина и 10 мл хлористого тионила. Реакционную смесь нагревали при 60° в течение 4 час. (до полного растворения кислоты), затем отгоняли избыток хлористого тионила и образовавшееся светло-желтое масло растворяли в 100 мл абсолютного бензола. Дихлорангидрид окиси бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина высаживали из бензольного раствора абсолютным петролейным эфиром. Выход дихлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)фенилфосфина с т. пл. 127—128° 76% от теоретического (9,22 г).

Найдено %: С 59,98; Н 3,36; Р 7,56; Cl 17,58
 $C_{15}H_{13}PO_3Cl_2$. Вычислено %: С 59,57; Н 3,26; Р 7,68; Cl 17,58
 Кислотное число. Найдено (по KOH): 531; 536
 Вычислено: 556.

Получение полiamидов. К водному раствору гексаметилендиамина, содержащему рассчитанное количество KOH, при перемешивании приливали бензольный раствор дихлорангидрида окиси *bis-(p-карбоксифенил)-фенилфосфина* в течение 0,5—1 мин.; применяли растворы исходных реагентов одинаковой концентрации; затем перемешивание продолжали еще 10 мин. Полимер переносили на фильтр, промывали бензолом, водой и сушили в вакуумном шкафу при 100°.

В табл. 2 приведены некоторые экспериментальные данные по получению фосфорсодержащих полiamидов.

Таблица 2
Условия получения фосфорсодержащих полiamидов

Концентрация исходных реагентов, моль/л	Объем каждого исходного раствора, мл	Вес полимера, г	Выход, % от теории	Приведенная вязкость $[\eta]_{уд}/C_c = 0,5\%$
0,005	866	1,73	88,7	0,82
0,010	433	1,48	75,8	0,88
0,050	86,6	1,40	71,7	0,78
0,010	47,1	1,94	92,3	0,60
0,150	31,4	1,79	85,2	0,50
0,250	18,9	1,65	78,5	0,42

Выводы

1. Получен фосфорсодержащий полiamид методом неравновесной поликонденсации, исходя из дихлорангидрида окиси *bis-(p-карбоксифенил)-фенилфосфина* и гексаметилендиамина.

2. Исследовано влияние концентраций исходных реагентов на приведенную вязкость получаемого фосфорсодержащего полiamида. Показано, что полiamид с наибольшей вязкостью получается при концентрации исходных реагентов, равной 0,01 моль/л.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 783.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 1, 670, 1959.
3. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Коэлов, В. В. Курашев, Высокомолекул. соед., 1, 677, 1959.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Альбина, Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.
5. R. U. Morgan, SPE Journal, 15, 485, 1959.
6. Англ. пат. 737184 (1955); РЖХим, 1957, № 18, 354; Chem. Eng. News, 36, 52, 1958.

ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XXIII. INTERFACE POLYCONDENSATION OF OXY-*bis(p-CARBOXYPHENYL)* PHENYLPHOSPHINYL DICHLORIDE WITH HEXAMETHYLENEDIAMINE

V. V. Korshak, T. M. Frunze, V. V. Kurashov

Summary

Phosphorus-containing polyamides have been obtained by the interface polycondensation of oxy-*bis(p-carboxyphenyl)phenylphosphinyl dichloride* and hexamethylenediamine. The viscosity of the polyamides has been investigated as function of the reactant concentration. The method used permits polymers of higher molecular weight to be obtained than in the case of polycondensation in the melt.