Том IV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1962 № 7

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XXXVI. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРАНГИДРИДА ОКИСИ *бис*- (*п*-КАРБОКСИФЕНИЛ)МЕТИЛФОСФИНА С 4,4′-ДИОКСИДИФЕНИЛПРОПАНОМ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бан-юань

В литературе отсутствуют данные о закономерностях образования полиарилатов фосфорсодержащих дикарбоновых кислот (типа окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)алкилфосфина) методом межфазной поликонденсации. Метод межфазной поликонденсации, как известно [1], имеет ряд несомненных преимуществ перед равновесной поликонденсацией. Он позволяет проводить процесс поликонденсации на воздухе, при комнатной температуре в очень короткие сроки (минуты). Данные о некоторых закономерностях межфазной поликонденсации при взаимодействии хлорангидрида изофталевой кислоты с 4,4′-диоксидифенилпропаном (дианом) были приведены в предыдущих сообщениях этой серии [1—4].

С целью продолжения работы по изучению закономерностей межфазной поликонденсации мы поставили перед собой задачу исследовать влияние на выход и приведенную вязкость полиарилата окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина и диана таких факторов, как концентрации растворов исходных веществ, соотношения исходных веществ, природы растворителей. Данная работа представляла интерес и в том отношении, что ставила своей целью нахождение оптимальных условий синтеза вышеуказанного полиарилата, который, как можно ожидать из его структуры, должен обладать рядом ценных свойств.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Хлорангидрид окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина был получен взаимодействием окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина (т. пл. 290°) с хлористым тионилом. Полученный хлорангидрид очищали переосаждением из раствора в бензоле сухим петролейным эфиром и сушили в эксикаторе. Хлорангидрид представлял собой белое вещество с т. пл. 110—113°.

4,4′-Диоксидифенилпропан был очищен перекристаллизацией из разбавленной уксусной кислоты и имел т. пл. 153—154°, что соответствует литературным данным [5].

Синтез полиарилатов. В щелочной раствор диана при перемешивании в течение 5 мин. приливали раствор хлорангидрида окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина (в хлороформе или в бензоле), после чего реакционную смесь перемешивали еще 15 мин. Выпавший полимер отфильтровывали, промывали горячей водой (до отрицательной реакции на ион Cl^-), метанолом, серным эфиром и сушили в вакууме при 80°.

Таблица 1

Сравнение приведенной вязкости раствора полимера в трикрезоле с его молекулярным весом

Приведенная вязкость в трикрезоле при 20°	Молекулярный вес, определенный методом светорассеяния
0,37	21 050
0,30	20 000
0,25	10 640
0,20	10 000

Полиарилат окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина и диана представлял собой бесцветный твердый продукт с т. размягч. 225—235°. Полимер содержит 5,32% фосфора; он с трудом загорается и, будучи вынут из пламени, не поддерживает горения.

Приведенные вязкости полученных в данной работе полиарилатов в крезоле при 20° колебались от 0,20 до 0,44. Поскольку отсутствуют константы для вычисления молекулярного веса этих полимеров по вискозиметрическим данным, нами выборочно для четырех полимеров были определены молекулярные веса методом светорассеяния. Из табл. 1, где приведены результаты этих определений, видно, что при изменении приведенных вязкостей от 0,20 до 0,37 молекулярные веса полимеров изменяются от 10 000 до 21 000.

Полученные результаты и их обсуждение

Ранее на примере некоторых полиамидов и полиэфиров было показано, что в случае межфазной поликонденсации полимеры наибольшего молекулярного веса получаются только при вполне определенной концентрации исходных веществ [1, 6—8]. С целью нахождения оптимальной концентрации исходных веществ в случае синтеза полиарилатов из окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина и диана мы провели две серии опытов, данные о которых представлены в табл. 2 и 3. В табл. 2 приведены данные о зависимости выхода и приведенной вязкости полиарилата от концентра-

Таблица 2

Влияние концентрации растворов исходных веществ на приведенную вязкость (в трикрезоле) и выход полиарилата

Концентрация растворов исходных веществ, *моль/л* *	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата	Концентрация растворов исходных веществ, *моль/л**	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата
0,015	63,5	0,33	0,150	—	0,28
0,025	82,0	0,34	0,200	73,1	0,26
0,050	70,5	0,34	0,300	75,4	0,25
0,075	69,0	0,30	0,500	70,3	0,21
0,100	78,2	0,29			

* Молярное соотношение хлорангидрид : диан: щелочь = 1 : 1 : 2; хлорангидрид растворен в хлороформе.

Таблица 3

Влияние соотношения концентраций растворов исходных веществ на приведенную вязкость (в трикрезоле) и выход полиарилатов *

Отношение концентрации растворов хлорангидрид : диан, *моль/л*	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата	Отношение концентрации растворов хлорангидрид : диан, *моль/л*	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата
0,025 : 0,010	60,7	0,21	0,025 : 0,100	73,2	0,19
0,025 : 0,025	82,0	0,34	0,025 : 0,200	—	0,16
0,025 : 0,050	69,7	0,24	0,025 : 0,300	70,5	0,15
0,025 : 0,075	76,2	0,21	0,025 : 0,500	65,5	0,13

* Молярное соотношение хлорангидрид : диан : щелочь = 1 : 1 : 2; хлорангидрид растворен в хлороформе.

ции растворов исходных веществ при равных концентрациях обоих исходных компонентов. Из них видно, что с наилучшим выходом и наибольшей приведенной вязкостью полиарилат получается, когда концентрация растворов исходных веществ составляет 0,025 *моль/л*. С увеличением концентрации раствора исходных веществ приведенная вязкость полиарилатов понижается.

Большое влияние на приведенную вязкость и выход полиарилата оказывает и соотношение концентраций растворов исходных веществ (см. табл. 3). Как видно из табл. 3, полиарилат с наибольшей приведенной вязкостью получается, когда концентрация раствора диана составляет 0,025 *моль/л*, т. е. когда концентрации растворов хлорангидрида и диана

одинаковы. Как с увеличением концентрации раствора диана, так и с ее уменьшением приведенная вязкость полиарилатов понижается. Так, например, при увеличении концентрации раствора диана в 10 раз приведенная вязкость полимера уменьшается приблизительно в 2 раза.

Нами было исследовано также влияние на выход и приведенную вязкость полиарилата количества взятого в реакцию едкого натра. В табл. 4 приведены полученные результаты. Из них видно, что полиарилат с максимальной приведенной вязкостью (0,44) получается при соотношении хлорангидрид : диан: едкий натр = 1 : 1 : 2,8, т. е. когда в реакционной среде имеется некоторый избыток щелочи. Дальнейшее увеличение количества едкого натра (2,8 моля) вызывает уже уменьшение приведенной вязкости полиарилата. Максимальный выход полиарилата получается, когда в реакционной среде соотношение исходных веществ хлорангидрид : : диан : едкий натр = 1 : 1 : 3, т.е. когда в реакцию берется едкого натра на 1 моль больше, чем требуется для образования фенолята диана.

Ранее [2] на примере изучения взаимодействия хлорангидрида изофталевой кислоты и диана было показано, что в случае межфазной полиэтерификации (в противоположность межфазному полиамидированию) на величину молекулярного веса полиэфира оказывает влияние соотно-

Таблица 4

Изменение приведенной вязкости (в трикрезоле) и выхода полиарилата в зависимости от количества едкого натра *

Молярное соотношение хлорангидрид : : диан : едкий натр	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата	Молярное соотношение хлорангидрид : : диан : едкий натр	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата
1,0 : 1,0 : 2,0	60,7	0,28	1,0 : 1,0 : 3,0	88,5	0,37
1,0 : 1,0 : 2,2	59,0	0,29	1,0 : 1,0 : 4,0	55,8	—
1,0 : 1,0 : 2,4	69,0	0,31	1,0 : 1,0 : 5,0	55,8	0,26
1,0 : 1,0 : 2,6	70,5	0,38	1,0 : 1,0 : 6,0	26,2	0,22
1,0 : 1,0 : 2,8	75,5	0,44			

* Концентрация растворов исходных веществ 0,025 *моль/л*; хлорангидрид растворен в бензоле.

Таблица 5

Влияние соотношения хлорангидрида и диана на приведенную вязкость (в трикрезоле) и выход полиарилата *

Молярное соотношение хлорангидрид : : диан	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата	Молярное соотношение хлорангидрид : : диан	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата
1,0 : 0,2	54,2	0,26	1,0 : 1,0	67,0	0,28
1,0 : 0,4	58,4	0,28	1,0 : 1,4	—	0,23
1,0 : 0,6	65,0	0,31	1,0 : 1,6	51,6	0,22
1,0 : 0,8	79,6	0,31	1,0 : 2,0	27,9	0,22

* Концентрация растворов исходных веществ 0,025 *моль/л*; хлорангидрид растворен в бензоле; едкого натра взято два моля на моль диана.

шение исходных веществ. Представляло интерес выяснить влияние соотношения исходных веществ на приведенную вязкость полиарилата и в том случае, когда в качестве исходного берется хлорангидрид фосфорсодержащей кислоты. В табл. 5 приведены данные о влиянии соотношения исходных веществ на выход и приведенную вязкость этих полиарилатов.

Из таблицы видно, что полиарилаты с наибольшими приведенными вязкостями получаются или при эквимолекулярном соотношении исходных веществ, или же когда реакцию проводят с некоторым избытком хлорангидрида окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина.

При образовании полиарилатов окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина и диана, так же как и в случае других полиарилатов [1] наряду с основной синтетической реакцией:

$$ClOCC_6H_4PO(CH_3)C_6H_4COCl + NaOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4ONa \rightarrow$$
$$\rightarrow [-OCC_6H_4PO(CH_3)C_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O-] + NaCl,$$

приводящий к образованию полимера, безусловно, имеют место реакции, препятствующие росту полимерной цепи. К таким реакциям в первую очередь следует отнести как гидролиз исходного хлорангидрида кислоты, так и гидролиз хлорангидридных групп растущей полимерной цепи.

То обстоятельство, что полиарилаты с наибольшей приведенной вязкостью получаются, когда в реакцию берется некоторый избыток хлорангидрида кислоты, по-видимому, может быть объяснено тем, что часть взятого в реакцию хлорангидрида становится нереакционноспособной в результате гидролиза. Сопоставление полученных нами данных о влиянии соотношения исходных веществ в случае полиарилатов окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина с аналогичными данными для полиарилатов изофталевой кислоты [2] позволяет предположить, что хлорангидрид окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина в условиях межфазной поликонденсации в большей степени подвержен гидролизу, чем хлорангидрид изофталевой кислоты. На это указывает также и то, что полиарилаты окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина получаются с меньшими выходами, чем полиарилаты изофталевой кислоты.

Ранее [2] было отмечено, что помимо реакций гидролиза, приводящих к обрыву полимерной цепи, росту молекулярного веса полиарилата будет препятствовать также превращение фенолятной группы в гидроксильную за счет взаимодействия фенолятной группы или с хлористым водородом, или с карбоксильной группой кислоты, получающимися при гидролизе хлорангидридных групп. То обстоятельство, что полиарилат окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина и диана с бóльшим выходом и с бóльшей приведенной вязкостью получается при наличии в реакционной среде избытка едкого натра (0,8—1 моль, по сравнению с количеством, необходимым для образования фенолята) (см. табл. 4) подтверждает возможность протекания такого типа побочных реакций:

$$NaOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4ONa + HCl\,(HOOC-\ldots) \rightarrow$$
$$\rightarrow NaOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH \text{ или } (HOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH) +$$
$$+ NaCl\,(NaOOC-\ldots)$$
$$Cl(OCC_6H_4PO(CH_3)C_6H_4OOCC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O)_xNa + HCl\,(HOOC-\ldots) \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl(OCC_6H_4PO(CH_3)C_6H_4COOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4O)_xH + NaCl\,(NaOOC-\ldots)$$

По-видимому, едкий натр в межфазной поликонденсации, помимо связывания HCl, выделяющейся в процессе синтеза полиарилата, играет двоякую роль: с одной стороны, он облегчает гидролиз исходного хлорангидрида и концевых хлорангидридных групп полимерной цепи, с другой

Таблица 6

Влияние природы растворителя на приведенную вязкость (в трикрезоле) и выход полиарилата *

Растворитель	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата	Растворитель	Выход полиарилата, %	Приведенная вязкость полиарилата
Хлороформ	82,0	0,34	Толуол	70,5	0,28
Метиленхлорид	72,0	0,19	*м*-Ксилол	83,5	0,30
Дихлорэтан	64,0	0,24	*п*-Ксилол	55,6	0,28
Хлорбензол	80,0	0,27	*о*-Ксилол	50,8	0,24
Бензол	60,7	0,28			

* Молярное соотношение хлорангидрид : диан : щелочь = 1:1:2; концентрация хлорангидрида и диана 0,025 *моль/л*.

стороны, он препятствует выводу из реакции фенолята и превращению фенолятных групп растущей цепи в нереакционноспособные. Оптимальное количество едкого натра в межфазной полиэтерификации, по-видимому, будет определяться химической природой исходных компонентов, обусловливающих скорости основного синтетического процесса и побочных реакций.

На выход и молекулярный вес полимеров, полученных межфазной поликонденсацией, оказывает влияние природа растворителя хлорангидрида кислоты [1—5]. Нами было изучено влияние природы растворителей на выход и приведенную вязкость полиарилатов окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина. Полученные при этом результаты приведены в табл. 6. Из данных табл. 6 видно, что наилучшие результаты получаются при применении в качестве растворителя хлорангидрида кислоты хлороформа и *м*-ксилола.

Выводы

1. Синтезирован фосфорсодержащий полиарилат на основе хлорангидрида окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина и диана методом межфазной поликонденсации.

2. Исследованы некоторые закономерности межфазной полиэтерификации, а именно, изучено влияние на приведенную вязкость и выход полиарилатов окиси *бис*-(*п*-карбоксифенил)метилфосфина и диана таких факторов, как концентрации растворов исходных веществ, количества щелочи, соотношения исходных веществ и природы растворителя.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 1 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 62, 1960.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 977, 1960.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева. Высокомолек. соед., 2, 1162, 1960.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашов, Высокомолек. соед., 3, 984, 1961.
5. А. Дианин, ЖРФХО, 23, 492, 1891.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. А. Искендеров, Высокомолек. соед., 4, 345, 1962.
7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашов, А. Ю. Алыбина, Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.
8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашов, Высокомолек. соед., 2, 633, 1960.

HETEROCHAIN POLYESTERS. XXXVI. INTERFACIAL POLYCONDENSATION OF *bis*-(*p*-CHLOROCARBOXYPHENYL)METHYLPHOSPHINE OXIDE WITH 4,4′-DIHYDROXYPHENYLPROPANE

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, U Ban-yuan

Summary

The synthesis of the polyarylate of *bis*-(*p*-carboxyphenyl) methylphosphine and dian by interfacial condensation has been described. Several correlations of the reaction have been investigated, namely, effect of the ratio and concentration of the initial solutions, as well as of the amount of alkali and nature of the solvent on the yield of polyarylate and on its reduced viscosity.