

УДК 541.64+678.674+678.678

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

XLVI. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДОАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ
ХЛОРАНГИДРИДА ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ,
n,n-ДИОКСИДИФЕНИЛ-2,2-ПРОПАНА И ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА
МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

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

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами были приведены данные о получении полиамидоарилатов на основе хлорангидридов себациновой и фосфорсодержащей дикарбоновой кислот, *n,n*'-диоксидифенил-2,2-пропана (диана) и гексаметилендиаминна методом межфазной поликонденсации.

Данная работа ставит своей задачей выяснение возможности синтеза методом межфазной поликонденсации полиамидоарилатов на основе хлорангидрида изофталевой кислоты (ХИК), диана и гексаметилендиаминна (ГМД).

Синтез полиамидоарилатов был осуществлен нами аналогично тому, как описано в предыдущем сообщении [2], с той разницей, что в качестве органической фазы был использован *n*-ксилол, а концентрация растворов реагирующих веществ составляла 0,1 М. Полученные полимеры были обработаны тетрахлорэтаном при комнатной температуре. Было установлено, что гомополиамид из изофталевой кислоты и гексаметилендиаминна при комнатной температуре в тетрахлорэтано не растворим, в то время как гомополиэфир из изофталевой кислоты и диана в нем полностью растворяется.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены данные о полимерах, полученных межфазной поликонденсацией из ХИК, диана и ГМД. Все они представляют собой бесцветные порошкообразные вещества. Температуры размягчения этих полимеров зависят от соотношения исходных реагентов. По мере увеличения в исходной смеси содержания диана температуры размягчения полимеров возрастают от 198 до 278°. Одновременно с повышением температуры размягчения полимера увеличивается и растворимость полимеров в тетрахлорэтано (ТХЭ).

Для выяснения вопроса, образуются ли в процессе межфазной поликонденсации ХИК, диана и ГМД сополимеры или смесь двух гомополимеров, нами были исследованы ИК-спектры поглощения полученных полимеров, определен их элементарный состав, растворимость, сняты термомеханические кривые.

Так, из табл. 1 видно, что растворимые в ТХЭ части полимеров №№ 4 и 5 содержат в своем составе азот, что не имело бы места, если бы не происходило образования полиамидоарилата. Исследование ИК-спектров поглощения растворимых и нерастворимых в ТХЭ частей полимера № 4 показало, что на спектре растворимой части полимера появляются полосы, характерные для амидной связи (1600, 1650 см⁻¹) и метиленовой группы

(725 см^{-1}). Спектр нерастворимой части полимера имеет частоты поглощения, характерные для *пара*-замещенной фенильной группы (815 см^{-1}) и связи —С—О— (1150—1300 см^{-1}).

Таблица 1

Свойства полимеров на основе хлорангидрида изофталевой кислоты (ХИК), диана (Д) и гексаметилендиамина (ГМД), полученных межфазной поликонденсацией

Полимер. №	Молярное соотношение ХИК : Д : ГМД	Выход полимера, %	тип в трикрезоле	Т. размягчения полимера, °С (определена в капилляре)	Количество полимера, растворимого в ТХЭ, %	Содержание в полимере азота, %			
						вычислено	найденно		
							до обработки полимера ТХЭ	нерастворимая в ТХЭ часть полимера	растворимая в ТХЭ часть полимера
1	1 : 1 : 0	88,2	0,71	278—289	100,0	0	0	0	0
2	1 : 0,8 : 0,2	91,8	0,36	264—275	80,0	1,67	2,18	10,42	—
3	1 : 0,6 : 0,4	86,2	0,38	239—250	53,1	3,57	4,52	11,32	—
4	1 : 0,5 : 0,5	81,4	0,56	220—227	32,1	4,63	7,00	10,43	1,25
5	1 : 0,4 : 0,6	77,2	0,77	207—218	13,3	5,77	10,58	10,49	1,26
6	1 : 0,2 : 0,8	77,7	0,92	208—220	0	8,34	11,35	11,27	—
7	1 : 0 : 1	48,4	1,16	198—210	0	11,37	—	—	—

* ТХЭ — тетрахлорэтан.

Поскольку методика разделения полимера тетрачлорэтаном такова, что гомополиэфир в нем полностью растворяется, а гомополиамид не растворим, наличие в ИК-спектре поглощения растворимой части полимера полос, характерных для амидной связи и метиленовой групп, а в ИК-

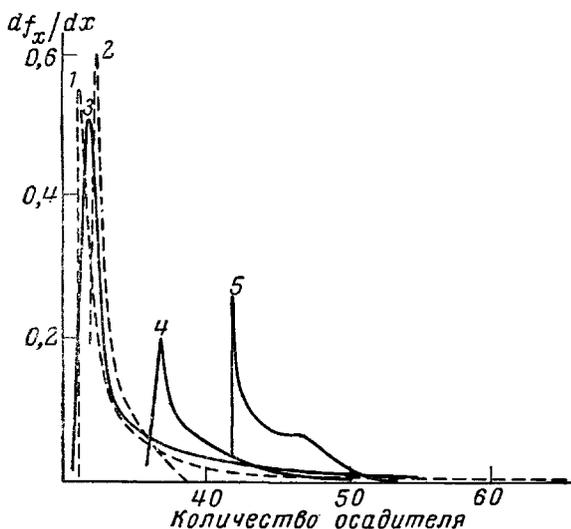


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения по результатам турбодиметрического титрования:

1 — гомополиамид; 2 — гомополиарилат; 3 — механическая смесь гомополиамида и гомополиарилата; 4 — полимер № 4, табл. 1; 5 — растворимая в тетрачлорэтано часть полимера № 4

спектрах поглощения нерастворимой части полимера полос, характерных для *пара*-замещенной фенильной группы, которая имеется только в диане, и связи —С—О— говорит о том, что в процессе межфазной поликонденсации образуется полиамидоарилат на основе ХИК, диана и ГМД.

Результаты турбодиметрического титрования полимеров, приведенные на рис. 1, также указывают на то, что образующиеся полимеры представляют собой сополимеры, а не механическую смесь гомополимеров.

Сопоставление термомеханических кривых (см. рис. 2) гомополимеров, их механической смеси и полимера № 4, полученного межфазной поликонденсацией, показывает, что термомеханическая кривая полимера № 4 не совпадает с термомеханическими кривыми ни гомополимеров, ни их механической смеси. Это подтверждает то, что полученный полимер пред-

ставляет собой не механическую смесь полиамида и полиарилата, а является полиамидоарилатом.

Об образовании в процессе межфазной поликонденсации полиамидоарилата говорят и данные о содержании в полученных полимерах растворимой в ТХЭ части полимеров, которая в ряде случаев больше, чем должно было бы быть в случае образования не полиамидоарилата, а смеси гомополимеров. Так, например, у полимера № 5 в случае образования только гомополимеров содержание растворимой части полимера должно было бы составлять 4,9 а не 13,3 %.

Из данных табл. 1 (см. полимеры № 4 и 5) видно, что полученные полиамидоарилаты неоднородны по своему составу и содержат части, обогащенные гексаметилендиаминном и дианом. Так, содержание азота во фракциях полимеров № 4 и 5, нерастворимых в ТХЭ, составляет 10,43 и 10,49%; фракции же, растворимые в ТХЭ, содержат всего лишь 1,25 и 1,26% азота. Это, по-видимому, может быть объяснено, как и ранее [1,2] тем, что часть полиамидоарилата, образующаяся в органической фазе, вследствие лучшей растворимости в органической фазе ГМД, чем фенолята диана, будет обогащена ГМД, а полиамидоарилат, возникающий в водной фазе, будет обогащен дианом. Из табл. 1 можно также видеть, что полученные полимеры содержат в своем составе значительно больше азота, чем можно было бы ожидать, исходя из соотношения исходных веществ, взятых в реакцию.

Уменьшение интенсивности перемешивания реакционной массы приводит к образованию полимера (см., табл. 2), еще более обогащенного азо-

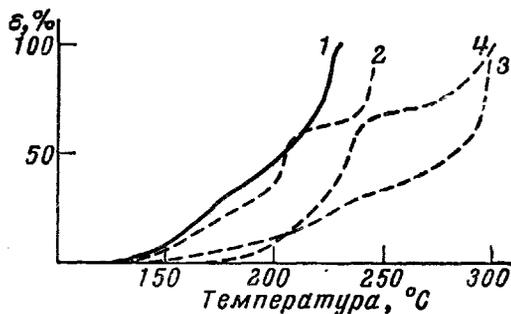


Рис. 2. Термомеханические кривые: 1 — полимер № 4 (см. табл. 1); 2 — гомополиамид; 3 — гомополиарилат ИД; 4 — механическая смесь гомополиамида и гомополиарилата ИД

Таблица 2

Свойства полимеров, полученных межфазной поликонденсацией из хлорангидрида изофталевой кислоты (ХИК), диана (Д) и гексаметилендиамина (ГМД) при разных скоростях перемешивания и при разных соотношениях исходных веществ

Молярное соотношение ХИК:Д:ГМД	Выход полимера, %	%пр в трикрезоле	Т. размягчения полимера (определена в капилляре), °С	Содержание азота в полимере, %	Количество полимера, растворимого в ТХЭ, %
--------------------------------	-------------------	------------------	--	--------------------------------	--

Скорость перемешивания 1000 об/мин.

2 : 1 : 1	—	—	217—227	9,95	2,7
-----------	---	---	---------	------	-----

Скорость перемешивания 6000 об/мин.

1 : 2 : 1	78,2	0,72	200—218	11,40	0
2 : 1 : 1	81,4	0,56	220—227	7,00	32,1

том. Так, при уменьшении интенсивности перемешивания реакционной массы в 6 раз (скорость вращения мешалки уменьшается с 6000 до 1000 об/мин.) при молярном соотношении ХИК : диан : ГМД = 2 : 1 : 1 получается полимер, содержащий в своем составе 9,95% азота, т. е. почти на 3% больше, чем в полимере, полученном при более интенсивном перемешивании.

Это можно объяснить тем, что с уменьшением интенсивности перемешивания реакционной массы уменьшается поверхность раздела фаз, а тем самым и возможность взаимодействия ХИК с дианом.

В табл. 2 приведены также данные и о влиянии соотношения исходных

Таблица 3

Влияние времени введения в межфазную поликонденсацию гексаметилендиамина и природы органической фазы на свойства полимера на основе хлорангидрида изофталевой кислоты (ХИК), диана (Д) и гексаметилендиамина (ГМД) *

Полимер, № 2	Органическая фаза	Продолжительность реакции до введения диана, мин.	Выход полимера, %	η_{sp} в трикрезоле	Количество полимера, растворимого в ТХЭ, %	Содержание в полимере азота, %		
						до обработки полимера ТХЭ	нерастворимая в ТХЭ часть полимера	растворимая в ТХЭ часть полимера
1	<i>n</i> -Ксилол	1	89,4	0,52	41,8	4,92	8,34	Следы
2	То же	3	87,6	0,74	60,3	5,00	8,28	Следы
3	»	5	86,1	0,55	56,6	4,01	9,80	Следы
4	ТХЭ	1	61,8	0,37	30,4	5,63	8,69	3,19
5	То же	3	72,3	0,31	46,5	5,14	6,18	2,95
6	»	5	66,6	0,32	41,1	5,76	7,61	2,95
7	<i>n</i> -Ксилол + ТХЭ (1 : 1)	3	87,6	0,54	37,0	5,19	7,64	1,95
8	Хлороформ	1	65,4	0,94	57,1	4,71	7,95	3,41
9	То же	3	76,5	1,13	64,1	5,24	7,83	2,53
10	»	5	68,6	1,09	61,4	5,14	7,73	2,83

* Молярное соотношение ХИК : Д : ГМД = 1 : 0,5 : 0,5, концентрация растворов исходных веществ 0,1 моль/л. Продолжительность перемешивания реакционной массы после прибавления раствора гексаметилендиамина составляла 30 мин.

веществ на содержание азота в образовавшемся полимере. Полимер, полученный при молярном соотношении ХИК : диан : ГМД = 1 : 2 : 1, содержит в своем составе на 4,4% азота больше, чем полимер, полученный при соотношении исходных веществ 2 : 1 : 1. Эти данные безусловно указывают на большую реакционную способность ГМД по сравнению с дианом в отношении ХИК.

Основываясь на этих данных, ставя перед собой задачу получения полиамидоарилатов желаемого состава, мы решили провести межфазную поликонденсацию в несколько других условиях, способствующих более полному введению в реакцию менее активного компонента — диана. С этой целью вначале была приведена межфазная поликонденсация ХИК с дианом, взятых в молярном соотношении 1 : 0,5. Через определенное время в полученную реакционную массу при непрерывном перемешивании был добавлен водный щелочной раствор ГМД. Концентрация всех растворов исходных веществ составляла 0,1 моль/л. Молярное соотношение исходных веществ, взятых в реакцию, всегда было ХИК : диан : ГМД = 1 : 0,5 : 0,5. Полученные данные приведены в табл. 3.

Из этих данных видно, что последовательное введение в межфазную поликонденсацию диана и ГМД оказывает влияние на состав получающегося полимера. Так, при проведении межфазной поликонденсации, когда в качестве органической фазы был взят *n*-ксилол, а ГМД и диан были одновременно введены в реакцию, был получен полиамидоарилат, содержание азота в котором было завышено и составляло 7,0% (см. полимер № 4, табл. 1). Полиамидоарилаты, полученные при последовательном введении в межфазную поликонденсацию ГМД (через 1, 3 и 5 мин. после начала взаимодействия ХИК с дианом), содержат в своем составе 4,12, 5,00 и 4,01% азота, т.е. близки к полиамидоарилату того состава, который должен был бы получиться, если исходить из взятого в реакцию соотношения исходных веществ (полиамидоарилат состава ХИК : диан : ГМД =

= 1:0,5:0,5, содержит 4,63% азота). Части этих полиамидоарилатов, нерастворимые в ТХЭ, также содержат в своем составе меньше азота, чем нерастворимая часть полимера, полученного в обычных условиях межфазной поликонденсации.

Из данных табл. 3 можно также видеть, что на состав полученных полиамидоарилатов большое влияние оказывает природа органической фазы. Так, когда в качестве органической фазы берется растворитель (*n*-ксилол), в котором полиарилат ИД практически нерастворим*, получают полимеры (см. полимеры №№ 1—3, табл. 3), содержащие в своем составе части с весьма незначительным количеством азота. При использовании же в качестве органических фаз ТХЭ и хлороформа, в которых полиарилат ИД растворим значительно лучше, получают полиамидоарилаты, растворимые в ТХЭ, части которых содержат азота значительно больше, чем те, которые получались при использовании в качестве органической фазы *n*-ксилола. Таким образом, при использовании в качестве органических фаз ТХЭ и хлороформа получают полиамидоарилаты, более однородные по составу, общее содержание азота в которых (особенно у полимера № 8, табл. 3) близко к тому, которое должно было бы быть, если исходить из взятото в реакцию соотношения исходных веществ.

По-видимому, такое влияние природы органической фазы на состав образующегося полимера будет обусловлено тем, что при использовании в качестве органической фазы растворителя, в котором полиарилат нерастворим, последний сразу же по мере своего образования выпадает в осадок и дальнейшая его реакция к гексаметилендиаминю будет весьма затруднена, поскольку она будет протекать в гетерогенной фазе. В случае же хорошей растворимости полиарилата в органической фазе он будет находиться в ней или в растворенном, или в набухшем состоянии, благодаря чему создадутся лучшие условия взаимодействия концевых групп полимера с ГМД и на границе раздела фаз и в органической фазе, в которой в процессе реакции частично находится ГМД.

Природа органической фазы оказывает влияние и на температуру размягчения полиамидоэфира. Как видно из рис. 3, где представлены термомеханические кривые полиамидоарилатов, полученных, когда ГМД был введен в межфазную поликонденсацию, спустя 3 мин. после взаимодействия ХИК с дианом, температуры размягчения полиамидоарилатов понижаются в зависимости от примененной органической фазы следующим образом: хлороформ < ТХЭ < смесь ТХЭ с *n*-ксилолом (1:1 мол.) < *n*-ксилол. Это различие в температурах размягчения полученных полимеров при их практически одинаковом элементарном составе (содержание азота в этих полимерах колеблется в пределах 5,00—5,27%, см. табл. 3) несомненно указывает на различное химическое строение их полимерных цепей. По-видимому, полимерные цепи полиамидоарилатов, полученных в *n*-ксилоле и в смеси *n*-ксилола с ТХЭ, будут содержать в своем составе довольно большие полиарилатные участки (блоки), которые и будут обуславливать более высокую температуру размягчения полиамидоарилата.

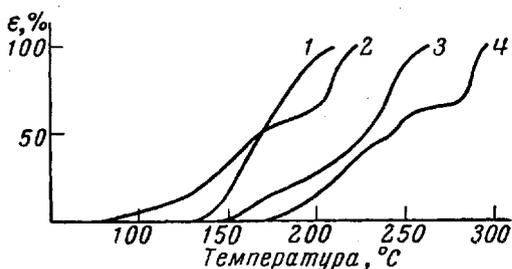


Рис. 3. Термомеханические кривые полиамидоарилатов:

Органическая фаза: 1 — хлороформ (полимер № 9, табл. 3); 2 — тетрачлорэтан (полимер № 5, табл. 3); 3 — смесь тетрачлорэтана и *n*-ксилола (1:1) (полимер № 7, табл. 7); 4 — *n*-ксилол (полимер № 2, табл. 3)

* Растворимости полиарилата ИД с $\eta_{\text{ДР}}$ (в трикрезоле), равной 0,54 в *n*-ксилоле, хлороформе и ТХЭ, составляют соответственно: 2,1; 32 и 190 г/л [3].

Из табл. 3 также можно заключить, что лучшие результаты в смысле получения полиамидоарилата изофталевой кислоты, диана и ГМД большего молекулярного веса получаются при использовании в качестве органической фазы хлороформа.

В заключение авторы выражают признательность С. А. Павловой, в группе которой было осуществлено турбодиметрическое титрование полимеров.

Выводы

1. Показана возможность получения полиамидоарилатов на основе хлорангидрида изофталевой кислоты, *n, n'*-диоксидифенил-2,2-пропана и гексаметилендиамина методом межфазной поликонденсации.

2. Полиамидоарилаты, полученные межфазной поликонденсацией при использовании в качестве органической фазы *n*-ксилола, неоднородны по своему составу. В выбранных условиях межфазной поликонденсации при использовании в качестве органической фазы *n*-ксилола в отношении хлорангидрида изофталевой кислоты гексаметилендиамин обладает большей реакционной способностью, чем диан.

3. Показано, что на состав полиамидоарилата большое влияние оказывают природа органической фазы и время введения в реакцию гексаметилендиамина. При использовании в качестве органической фазы хлороформа или тетрахлорэтана получаются полиамидоарилаты, более однородные по составу, общее содержание азота в которых близко к тому, которое должно было быть, если исходить из взятого в реакцию соотношения исходных веществ.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, У Бан-юань, Высокомолек. соед., 4, 1457, 1962.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бан-юань, Высокомолек. соед., 5, 969, 1963.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 3, 72, 1961.

HETEROCHAIN POLYESTERS. XLVI. SYNTHESIS OF POLYAMIDOARYLATE FROM ISOPHTHALYL CHLORIDE, *p, p'*-DIHYDROXYPHENYL-2,2'-PROPANE AND HEXAMETHYLENEDIAMINE BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION

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

S u m m a r y

It has been shown that polyamidoarylates can be prepared from isophthalyl chloride, *p, p'*-dihydroxyphenylpropane (diane) and hexamethylenediamine by interfacial polycondensation. The nature of the organic phase and the time of hexamethylenediamine addition have been shown to exert a considerable effect on the composition of the polyamidoarylates. With *p*-xylene as organic phase, hexamethylenediamine is more reactive than diane towards isophthalic acid.