

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 7

541.64 + 678.674 + 678.675

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

ХЛIII. ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОЭФИРОВ
МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

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

В настоящее время в литературе нет сведений о полиамидоэфирах на основе окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина*. Данная работа ставила своей целью выяснение возможности синтеза полиамидоэфиров из хлорангидрида окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина*, *n, n'*-диоксидифенил-2,2-пропана(диана) и гексаметилендиамина методом межфазной поликонденсации и изучение свойств полученных полиамидоэфиров.

Синтез полиамидоэфиров межфазной поликонденсацией был осуществлен по методике, описанной ранее [1], с той лишь разницей, что в реакцию брали 0,05 н. растворы и в качестве органического растворителя применяли хлороформ. Скорость вращения мешалки была около 6000 об/мин. Синтез полиамидоэфиров равновесной поликонденсацией был осуществлен нагреванием смеси исходных веществ, вначале в токе азота при 100—250° в течение 10 час., затем в вакууме (1—2 мм) при 190—250°—4 часа.

Свойства полученных полимеров приведены в табл. 1. Методика определения растворимой в смеси диоксана и тетрахлорэтана (90% диоксана и 10% тетрахлорэтана) части полимера была следующей. К 1,0 г полимера добавляют 200 мл смеси растворителей и кипятят 1 час. Нерастворимую часть полимера отфильтровывают и сушат, растворимый полимер осаждают эфиром, отделяют и сушат. Контрольными опытами было установлено, что при данных условиях обработки полимера растворителем полиарилат окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина* и диана полностью растворяется, а полиамид окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина* и гексаметилендиамина совершенно нерастворим.

Обсуждение результатов

Как видно из данных табл. 1, в результате межфазной поликонденсации хлорангидрида окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина* с дианом и гексаметилендиамином получаются полимеры, содержание азота в которых указывает, что они имеют состав, близкий к составу полимеров, которые должны были бы образоваться при взятом в реакцию соотношении исходных веществ. Из табл. 1 также видно, что растворимость полученных полимеров в смеси диоксана и тетрахлорэтана изменяется в зависимости от соотношения исходных веществ, уменьшаясь с увеличением содержания гексаметилендиамина в исходной смеси. Если бы в процессе межфазной поликонденсации происходило образование только гомополимеров, то содержание части полимера, растворимой в смеси диоксана и тетрахлорэтана, было бы иным, чем приведено в табл. 1. Так, например, в случае полимеров №№ 3 и 5 при образовании только гомополимеров содержание растворимой части полимера должно было составлять 65,9 и 46,2%, а не 53,2 и 12,7% соответственно и т. д.

Таблица 1

Полиамидоэфиры на основе хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина (Р), диана (Д) и гексаметилендиамина (Г)

№ п.п.	Исходное молярное соотношение Р : Д : Г	Межфазная поликонденсация						Равновесная поликонденсация					
		выход полимера, %	$\eta_{\text{пр в три-крезоле}}$	количество растворимой части полимера, %	содержание азота в полимере, %		внешний вид полимера	выход полимера, %	$\eta_{\text{пр в три-крезоле}}$	температура размягчения в капилляре, °C	количество растворимой части полимера, %	внешний вид полимера	
					найдено	вычислено							
1	1:1:0	70,5	0,34	100	—	0	Белый порошок	89,6	0,32	245—253	100	Коричневая прозрачная смола	
2	1:0,8:0,2	56,5	0,25	78,9	1,38	1,19	То же	77,2	0,13	218—229	37,8	То же	
3	1:0,6:0,4	68,4	0,38	53,2	2,76	2,49	» »	80,3	0,17	185—190	39,2	Желтая прозрачная смола	
4	1:0,5:0,5	60,7	0,43	47,2	3,63	3,18	Бесцветный полупрозрачный крупнозернистый порошок	79,6	0,15	169—177	47,6	То же	
5	1:0,4:0,6	62,3	0,45	12,7	4,45	3,91	То же	83,9	0,14	165—174	16,5	» »	
6	1:0,2:0,8	70,0	0,46	0,3	5,64	5,52	Бесцветная прозрачная смола	85,3	0,18	171—180	6,0	» »	
7	1:0:1	81,8	0,51	0	—	7,31	То же	93,4	0,18	175—181	0	Светло-желтая прозрачная смола	

Доказательством образования в процессе межфазной поликонденсации хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина с дианом и гексаметилендиамином полиамидоэфира могут служить также и данные о содержании азота в нерастворимой и растворимой в смеси диоксана и тетрахлорэтана частях полимера (см. табл. 2). Действительно, как видно из табл. 2, растворимые части полимеров содержат в своем составе азот. Содержание же азота в нерастворимых частях полимеров значительно ниже, чем в гомополиамидах.

ИК-спектр поглощения растворимой части полимера (см. рис. 1), также как и ИК-спектр поглощения нерастворимой части полимера, содержит частоты поглощения, характерные для группы $C = O$ (1650 cm^{-1}) и для группы NH (1550 cm^{-1}) в амидной группе, которые совершенно отсутствуют в спектре полиэфира.

Поскольку в выбранных нами условиях полиамид из хлорангидрида фосфорсодержащей кислоты и гексаметилендиамина в смеси диоксана и тетрахлорэтана нерастворим, то как данные о содержании азота в растворимых и нерастворимых частях полимера, так и данные ИК-спектроскопии, указывающие на появление амидной группы в растворимой части полимера, говорят об образовании полиамидоэфира.

Образование в процессе межфазной поликонденсации полиамидоэфира, а не смеси гомополимеров подтверждается и термомеханическим исследованием полимеров. На рис. 2 в качестве примера приведены термомеханические кривые полиамидоэфира, полученного при молярном соотношении диан : гексаметилендиамин = $0,5 : 0,5$, гомополиамида, гомополиарилата и механической смеси двух последних полимеров, взятых в молярном соотношении $1 : 1$. Из рисунка видно, что термомеханическая кривая полиамидоэфира отличается от термомеханической кривой, полученной для механической смеси двух соответствующих гомополимеров, что не имело бы места, если бы продукт реакции представлял собой смесь гомополимеров.

Рис. 1. ИК-спектры поглощения полимеров:

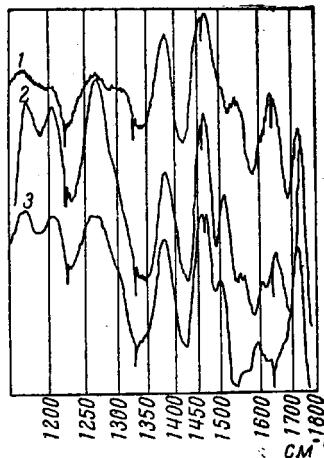
1 — нерастворимая часть полимера в смеси растворителей (молярное соотношение $P : D : G = 1 : 0,5 : 0,5$); 2 — растворимая часть того же полимера; 3 — полиарилат из окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина и диана

Как видно из данных табл. 2, полиамидоэфиры, полученные межфазной поликонденсацией, неоднородны по своему составу и содержат части, обогащенные как гексаметилендиамином, так и дианом. Так, например, из полиамидоэфира, полученного при молярном соотношении диан : гексаметилендиамин = $0,5 : 0,5$, после обработки смесью диоксана и тетрахлорэтана были выделены две фракции. Содержание азота во фракции, растворимой в смеси диоксана и тетрахлорэтана, составляло всего 1,19 %, т. е. было заметно ниже, чем в нерастворимой.

Неоднородность по составу полиамидоэфира на основе хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина, диана и гексаметилендиамина, по-видимому, может быть объяснена, как и в случае полиамидоэфиров на основе хлорангидрида себациновой кислоты, диана и гексаметилендиамина [1], местом образования полиамидоэфира в условиях межфазной поли-

Таблица 2
Содержание азота в полиамидоэфирах, полученных межфазной поликонденсацией, %

Исходное соотношение Р:Д:Г	Нерастворимая часть полимера	Растворимая часть полимера
1 : 0,8 : 0,2	3,67; 3,73	1,24; 1,04
1 : 0,5 : 0,5	4,44; 4,72	1,18; 1,20
1 : 0,2 : 0,8	5,41; 5,16	2,41 —



конденсации. В процессе межфазной поликонденсации образование полимерной цепи в зависимости от природы исходных веществ, полимера и органической фазы, а также от условий проведения межфазной поликонденсации может происходить или одновременно в трех местах: в водной фазе, в органической фазе, на границе раздела фаз, или преимущественно в одном или двух из них. Лучшая растворимость гексаметилендиамина по сравнению с фенолятом диана в органической фазе создает возможность образования в органической фазе полиамидаэфира, обогащенного гексаметилендиамином. И, наоборот, переход части гексаметилендиамина из водной фазы в органическую приводит к тому, что часть полиамидаэфира, образующаяся в водной фазе, будет обогащена дианом.

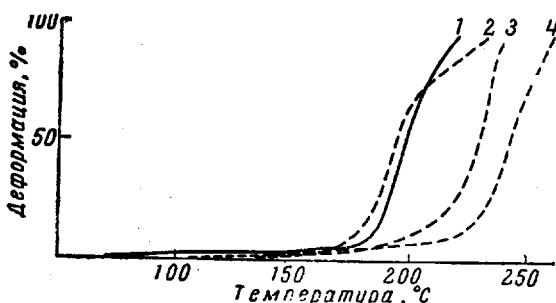


Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров:

1 — поламидаэфир, полученный при молярном соотношении Р : Д : Г = 1 : 0,5 : 0,5; 2 — гомополиамид; 3 — механическая смесь гомополиамида и гомополиарилата; 4 — гомополиарилат

зависит величина поверхности раздела фаз, а следовательно, и возможность протекания реакции на границе раздела. Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что с увеличением интенсивности перемешивания

Таблица 3

Свойства полимеров, полученных межфазной поликонденсацией хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина (Р), диана (Д) и гексаметилендиамина (Г) при различных соотношениях и при разных скоростях перемешивания

Исходное молярное соотношение Р:Д:Г	$\eta_{\text{пп}}$ в три-крезоле	Т. размягчения, °C	Содержание азота в полимере, %	Количество растворимой части полимера, %
-------------------------------------	----------------------------------	--------------------	--------------------------------	--

Скорость перемешивания \sim 6000 об/мин.

1 : 1 : 2	0,49	207—220	6,84; 6,63	0
1 : 2 : 1	0,40	205—216	4,91; 4,67	4,6
1 : 1 : 1	0,25	171—185	4,40; 4,44	10,7
2 : 1 : 1	0,43	178—190	3,53; 3,72	47,2

Скорость перемешивания \sim 1000 об/мин.

1 : 1 : 1	0,47	174—189	5,83; 5,66	2,0
2 : 1 : 1	0,36	184—200	4,28; 4,23	25,0

реакционной массы выход поламидаэфира возрастает, а содержание в полимере азота уменьшается. Так, например, если увеличить скорость вращения мешалки с 1000 до 6000 об/мин., то в случае поламидаэфира, полученного при соотношении хлорангидрид кислоты : диан : гексаметилендиамин = 2 : 1 : 1, выход полимера возрастает с 53 до 61%, содержание в полимере азота уменьшается с ~4,26 до 3,67%, а количество растворимой в смеси диоксан и тетрахлорэтана части полимера возрастает с 25 до 47%. При уменьшении интенсивности перемешивания реакционной массы меньшая часть хлорангидрида дикарбоновой кислоты будет реагировать на границе раздела фаз, поскольку сама граница раздела фаз будет меньшей. Соответственно этому большее количество хлорангидрида ди-

карбоновой кислоты будет вступать в реакцию в органической и водной фазах. В связи с довольно легкой гидролизуемостью хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина [2] и частичным выводом его вследствие этого из сферы реакции будет уменьшаться выход полимера и нарушаться соотношение веществ, взятых в реакцию, т. е. соотношение между амино- и фенолятными группами, с одной стороны, и хлорангидридными группами, с другой, не будет эквивалентным, поскольку часть хлорангидридных групп будет гидролизована. В этих условиях, при наличии различия в реакционной способности амино- и фенолятных групп в отношении хлорангидридных групп должны получаться полиамидоэфиры, обогащенные остатками более реакционноспособного компонента (гексаметилендиамина или диана).

То обстоятельство, что полиамидоэфиры, полученные межфазной поликонденсацией при меньшей интенсивности перемешивания реакционной массы, содержали в своем составе азота несколько больше, чем это следовало бы из исходного соотношения веществ, взятых в реакцию, указывает на несколько большую реакционную способность гексаметилендиамина по сравнению с дианом в отношении хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина.

С целью более отчетливого выявления реакционной способности гексаметилендиамина и диана в отношении хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина нами были проведены опыты при молярных соотношениях хлорангидрид : кислоты : диан : гексаметилендиамин = = 2 : 1 : 1, 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1 и 1 : 1 : 2. В случае значительного различия в реакционной способности диана и гексаметилендиамина в трех последних случаях мы получали бы полимеры, отличающиеся от полимеров, полученных при соотношении исходных веществ 2 : 1 : 1, и заметно обогащенные остатками более реакционноспособного компонента.

Как видно из табл. 3, полимеры, полученные при соотношении исходных веществ 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1, 1 : 1 : 2, содержат в своем составе больше азота и отличаются значительно меньшей растворимостью в смеси диоксана и тетрахлорэтана, чем полимеры, полученные при соотношении исходных веществ 2 : 1 : 1. Однако даже в случае весьма большого избытка в реакционной смеси гексаметилендиамина (соотношение исходных веществ 1 : 1 : 2) полученный полимер не является полностью гомополиамидом (содержание азота в гомополиамиде — 7,31%). Приведенные в табл. 3 данные безусловно указывают на большую реакционную способность гексаметилендиамина по сравнению с дианом в отношении хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина.

То обстоятельство, что содержание азота в полученных полиамидоэфирах (см. табл. 1) близко тому, которое должно быть у полимеров, отвечающих взятым в реакцию соотношению исходных веществ, позволяет заключить, что в выбранных нами конкретных условиях межфазной поликонденсации гексаметилендиамин и диан в отношении хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина близки по своей реакционной способности.

С целью получения полиамидоэфиров большого молекулярного веса

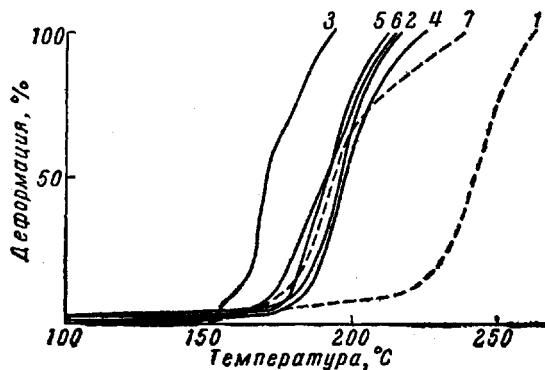


Рис. 3. Термомеханические кривые полиамидоэфиров, полученных межфазной поликонденсацией. Номер у кривой соответствует номеру полимера в табл. 1

некоторые опыты по межфазной поликонденсации были проведены нами в присутствии эмульгатора или катализатора.

В табл. 4 приведены полученные данные. Из них видно, что при проведении межфазной поликонденсации в присутствии 1% (от объема водной фазы) эмульгатора (мерзолят) приведенная вязкость раствора полимера в трикрезоле увеличивается до 0,65. Проведение же реакции в присутствии хлористого триэтилбензиламмония (2% от веса хлорангидрида кислоты), а также при одновременном присутствии эмульгатора и катализатора положительного результата не дало.

Таблица 4

Получение полиамидоэфиров в присутствии эмульгатора или катализатора*

Название добавки	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}} \text{ в трикрезоле}$
Без добавки	60,7	0,43
Мерзолят	60	0,65
Хлористый триэтилбензиламмоний	60,2	0,33
Мерзолят и хлористый триэтилбензиламмоний	45,5	0,44

* Молярное соотношение Р:Д:Г=1:0,5:0,5.

прозрачные или бесцветные прозрачные крупнозернистые порошки. Соответствующие полимеры, полученные равновесной поликонденсацией, представляют собой прозрачные твердые, несколько окрашенные смолы. Как видно из рис. 3, где приведены термомеханические свойства полиамидоэфиров, синтезированных межфазной поликонденсацией, наименьшей температурой размягчения ($\sim 160^\circ$) обладает полимер, полученный при соотношении диан : гексаметилендиамин = 0,6 : 0,4. Температуры размягчения полимеров, полученных при других соотношениях исходных веществ, довольно близки между собой и лежат в пределах ~ 178 — 187° . Рентгеноструктурное исследование полимеров, полученных межфазной поликонденсацией, показало, что все они аморфны.

Полиамидоэфиры на основе окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина, диана и гексаметилендиамина обладают весьма незначительной растворимостью в таких растворителях, как бензол, хлороформ, диоксан, тетрагидрофуран; несколько лучше они растворимы в тетрахлорэтане.

Выводы

1. Показана возможность получения полиамидоэфиров на основе хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина, диана и гексаметилендиамина методом межфазной поликонденсации.

2. Методом межфазной и равновесной поликонденсации осуществлен синтез полиамидоэфиров на основе хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина, диана и гексаметилендиамина. Исследованы свойства полученных полимеров.

3. Установлено, что полиамидоэфиры, полученные методом межфазной поликонденсации, неоднородны по своему составу.

4. Найдено, что гексаметилендиамин по сравнению с дианом обладает большей реакционной способностью в реакции с хлорангидридом окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина.

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., 4, 982, 1962.
-

HETEROCHAIN POLYESTERS. XLIII. SYNTHESIS OF PHOSPHORUS-CONTAINING POLYAMIDE ESTERS BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION

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

Summary

It has been shown that polyamide esters can be prepared from the acid chloride of *bis-(p-carboxyphenyl)methylphosphine oxide* (I) and hexamethylenediamine or diane by interfacial polycondensation, and the properties of the polymers have been investigated. They have been found to be of heterogeneous composition. Hexamethylene diamine is more reactive than diane towards I.