

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1964

УДК 541.64+678.674+678.675.

**СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ
НИТРОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

***E. B. Кузнецов, A. П. Гиль, И. М. Шермергорн,
С. Ф. Кузнецова***

Продолжая ранее начатые работы по синтезу полимеров на основе замещенных фталевых кислот [1], мы получили ряд полиэфиров и полиамидов нитрофталевых кислот методом межфазной поликонденсации.

Как известно, строение хлорангидридов карбоновых кислот оказывает сильное влияние как на выход, так и на молекулярный вес получаемых полимеров. Особенно заметно это проявляется при проведении реакции на границе раздела фаз [2—7]. Это обстоятельство объясняется тем, что соотношение скоростей реакций поликонденсации и гидролиза в значительной мере определяется подвижностью хлора в хлорангидриде, причем, чем более реакционноспособен хлорангидрид кислоты, тем больший удельный вес приобретает реакция гидролиза. Кроме того, на соотношение скоростей этих двух реакций должны оказывать влияние стерические препятствия. Так как величина гидроксильного иона значительно меньше фенолятного (в случае получения полиэфиров), то наличие больших заместителей рядом с хлорангидридной группой должно увеличивать относительную скорость реакции гидролиза. В случае получения полиамидов на основе алифатических диаминов этот фактор должен сказываться в меньшей степени.

Обсуждение результатов

Концентрация растворов дихлорангидридов нитротерефталевой, 4-нитрофталевой и 3-нитрофталевой кислот в *n*-ксилоле составляла 0,2 моль/л, концентрация 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) или гексаметилендиамина в воде также была равна 0,2 моль/л. В воде же растворяли и NaOH (0,45 моль/л). Поликонденсацию проводили при интенсивном перемешивании равных количеств этих двух растворов. Для сравнения проводили поликонденсацию хлорангидрида терефталевой кислоты с дианом и гексаметилендиамином в тех же условиях. Результаты опытов сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Свойства полиэфиров, полученных из дихлорангидридов терефталевой и нитрофталевых кислот и диана

Дихлорангидрид кислоты	Выход, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле, при 20°	Т.пл., °С
Терефталевой	96,0	0,352	345—360
Нитротерефталевой	86,8	0,072	300—320
4-Нитрофталевой	36,0	0,019	135—140

Как видно из табл. 1, выходы и вязкости получаемых полизифиров уменьшаются в ряду: хлорангидрид терефталевой кислоты > хлорангидрид нитротерефталевой кислоты > хлорангидрид 4-нитрофталевой кислоты > хлорангидрид 3-нитрофталевой кислоты.

Из хлорангидрида 3-нитрофталевой кислоты полизифира получить не удалось.

Так как введение нитрогруппы в ароматическое ядро фталевых кислот увеличивает реакционную способность хлорангидридов этих кислот, то следует ожидать, что полизифиры будут получаться с меньшим выходом и молекулярным весом. Кроме того, снижение выхода и молекулярного веса получаемых полимеров можно, по-видимому, объяснить пространственными затруднениями, создаваемыми нитрогруппой. Особенно заметно эти затруднения проявляются в случае хлорангидрида 3-нитрофталевой кислоты, в котором нитрогруппа и хлорангидридные группы находятся у трех соседних атомов углерода бензольного ядра.

Таблица 2
Свойства полiamидов, полученных из дихлорангидридов терефталевой и нитрофталевых кислот и гексаметилендиамина

Дихлорангидрид кислоты	Выход, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора в серной кислоте уд. веса 1,84	Т.пл., °C
Терефталевой	99,0	0,435	360—380
Нитротерефталевой	88,0	0,352	320—340
4-Нитрофталевой	84,2	0,280	168—175
3-Нитрофталевой	76,6	0,223	173—182

Выход и вязкость полизифира, полученного на основе хлорангидрида нитротерефталевой кислоты, выше, чем на основе хлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты, в котором нитрогруппа расположена в *мета*-положении по отношению к хлорангидридной группе, а две хлорангидридные группы расположены рядом.

Это вероятно, можно объяснить тем, что пространственные затруднения в случае хлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты больше, чем в случае хлорангидрида нитротерефталевой кислоты; эти пространственные затруднения возрастают при превращении одной из хлорангидридных групп хлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты в эфирную.

Аналогичная, но значительно менее выраженная зависимость наблюдается и при поликонденсации хлорангидридов нитрофталевых кислот с гексаметилендиамином.

Экспериментальная часть

Хлорангидриды нитрофталевых кислот синтезировали взаимодействием соответствующих кислот с PCl_5 в присутствии небольшого количества POCl_3 .

Хлорангидриды нитротерефталевой и 4-нитрофталевой кислот применяли перегнанными, а хлорангидриды 3-нитрофталевой и терефталевой кислот — перекристаллизованными. Константы указанных продуктов хорошо совпадали с литературными данными [8, 9].

2,2-Ди-(4-оксифенил)пропан перекристаллизовывали из хлорбензола, а гексаметилендиамин перегоняли. Константы их также хорошо совпадали с литературными данными.

Синтез полизифиров. В круглодонную колбу с механической мешалкой помещали раствор 4,96 г хлорангидрида нитрофталевой кислоты в 100 мл *n*-ксилона. К нему при интенсивном перемешивании приливали раствор 4,56 г диана и 1,8 г NaOH в 100 мл воды. После 10-минутного перемешивания полученный полизифир отфильтровывали, промывали водой до отрицательной реакции на хлор и сушили до постоянного веса. Выходы полизифиров даны в табл. 1.

Синтез полiamидов. Реакцию проводили аналогично вышеописанной. Органическая фаза оставалась неизменной. Водная состояла из 100 мл воды, 2,34 г гексаметилендиамина и 1,8 г NaOH .

Полiamиды обрабатывали так же, как и полизифиры. Результаты приведены в табл. 2.

Выводы

1. Синтезирован ряд полиэфиров и полиамидов нитрофталевых кислот методом поликонденсации на границе раздела фаз.
2. Показано, что наличие заместителя в *ортого*-положении по отношению к хлорангидридной группе снижает выход и молекулярный вес полимеров. Это влияние сильнее проявляется в случае получения полиэфиров.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
7 VII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кузнецов, А. П. Богданов, А. П. Гиль, Высокомолек. соед., 2, 759, 1960.
2. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, А. Д. Неклюдов, Высокомолек. соед., 2, 1659, 1960.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, Высокомолек. соед., 2 838, 845, 1960.
4. Ю. В. Егорова, В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, Высокомолек. соед. 2, 1475, 1960.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
6. М. А. Искендеров, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 4, 637, 1962.
7. W. M. Eagleton, J. Polymer Sci., 40, 399, 1959.
8. O. Soderman, O. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 47, 1339, 1925.
9. Словарь органических соединений, т. 3, Изд. ин. лит., 1949.

SYNTHESIS OF POLYESTERS AND POLYAMIDES ON THE BASIS OF NITROPHthalIC ACIDS BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION

E. V. Kuznetsov, A. P. Gihl, I. M. Shermergorn, S. F. Kuznetsova

Summary

Polyesters and polyamides have been synthesized by interfacial polycondensation of the dichlorides of nitrotetraphthalic, 4-nitrophthalic and 3-nitrophthalic acids with 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)propane and hexamethylenediamine. It has been found that the substituent affects the reactivity of the nitrophthalyl dichlorides in this reaction. The yield of polyesters and polyamides and the viscosity of their solutions increases in the order: 3-nitrophthalyl dichloride < 4-nitrophthalyl dichloride < nitrotetraphthalyl dichloride > terephthalyl dichloride.