

УДК 678.86.185

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДА ФЕНИЛФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ С ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ **В. Д. Майборода, Л. А. Дацкевич*

Реакция поликонденсации дихлорангидрида фенилфосфорной кислоты (ДХФК) с диэтиленгликолем была проведена в расплаве в интервале температур 40—80° при эквимолекулярных соотношениях реагентов.

Было исследовано влияние температуры и продолжительности реакции на течение процесса поликонденсации. Изучалось изменение степени завершенности реакции, выхода, характеристической вязкости и показателя преломления полиэфира в ходе поликонденсации при различных температурах.

На рис. 1, а представлена зависимость степени завершенности реакции поликонденсации от продолжительности процесса при различных температурах. Легко заметить, что степень завершенности реакции при 60, 70 и 80° достигает по истечении 1 часа 96—98% и незначительно изменяется в дальнейшем. За этот же промежуток времени при 40 и 50° степень завершенности реакции достигает 88—92% и наблюдается дальнейшее увеличение степени завершенности в ходе процесса поликонденсации. Выход полиэфира, как видно из рис. 1, б, изменяется в зависимости от продолжительности реакции и температуры, достигая максимального (90—93%) при 40 и 50° и продолжительности реакции 5 час. При повышении температуры с 60 до 80° максимальный выход полиэфира уменьшается с 89 до 82%, однако этот максимум достигается за меньший промежуток времени (2,5; 1,5 и 1 час соответственно при 60, 70 и 80°). При дальнейшем проведении реакции поликонденсации выход полиэфира несколько понижается.

Симбатное изменение показателя преломления и характеристической вязкости полиэфиров в ходе процесса поликонденсации указывает на возрастание молекулярного веса полиэфиров с увеличением продолжительности реакции (рис. 1, в и г).

Несмотря на почти полное завершение реакции по истечении 0,5—2 час. в исследованном интервале температур, при дальнейшем нагревании реакционной смеси наблюдается увеличение молекулярного веса полиэфиров, что, очевидно, связано с реагированием макромолекул друг с другом (ср. рис. 1, а и г).

Кроме основных реакций, приводящих к образованию полиэфира, могут протекать различные побочные процессы, приводящие к понижению выхода и молекулярного веса полиэфира.

* IV сообщение из серии «Синтез и исследование фосфорсодержащих полиэфируретанов».

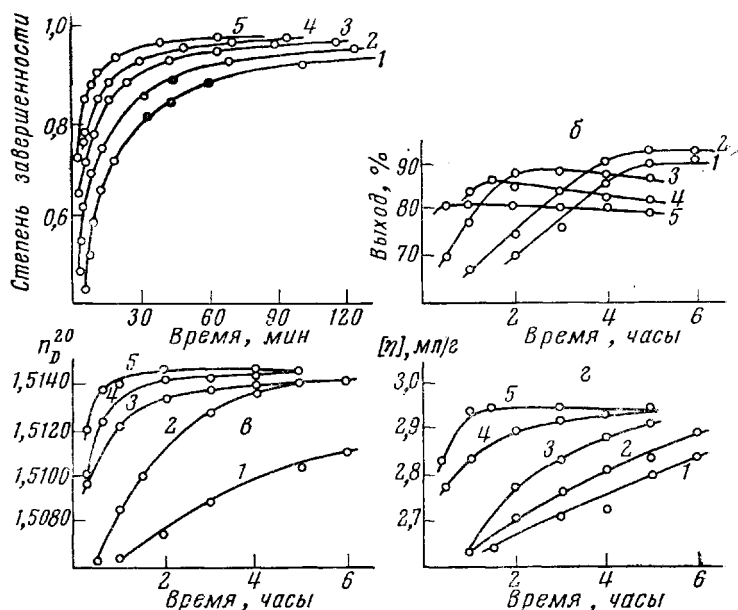
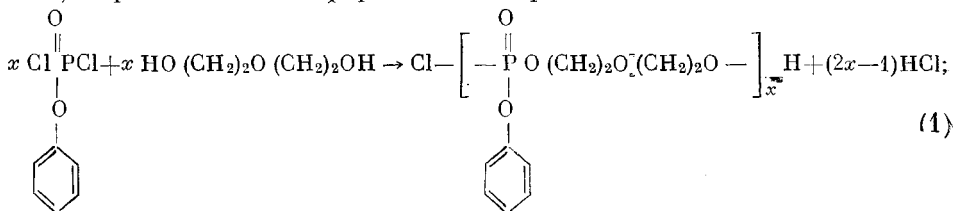


Рис. 1. Изменение степени завершенности реакции (а), выхода (б), показателя преломления (в) и характеристической вязкости (г) в ходе процессов поликонденсации ДХФК с диэтиленгликолем при различных температурах:

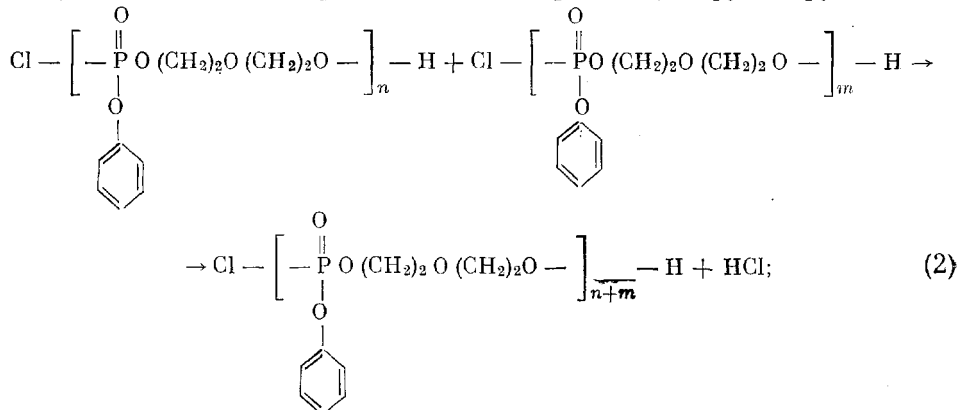
1 — 40°; 2 — 50°; 3 — 60°; 4 — 70°; 5 — 80°

При поликонденсации диэтиленгликоля с ДХФК могут иметь место следующие реакции:

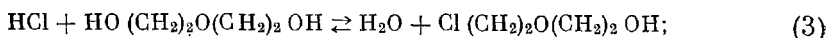
1) образование полиэфира из мономеров:



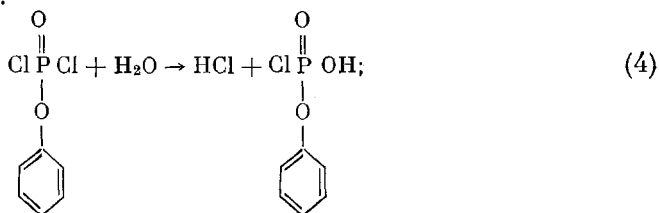
2) взаимодействие образовавшихся макромолекул друг с другом:



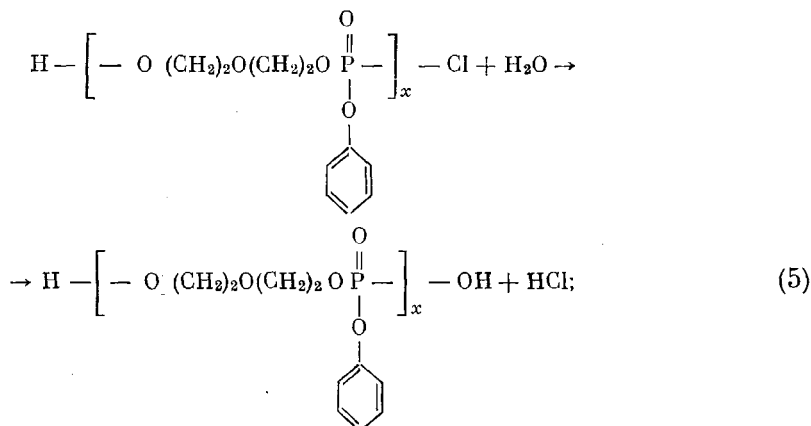
3) дезактивация концевых гидроксильных групп диола замещением их атомом хлора:



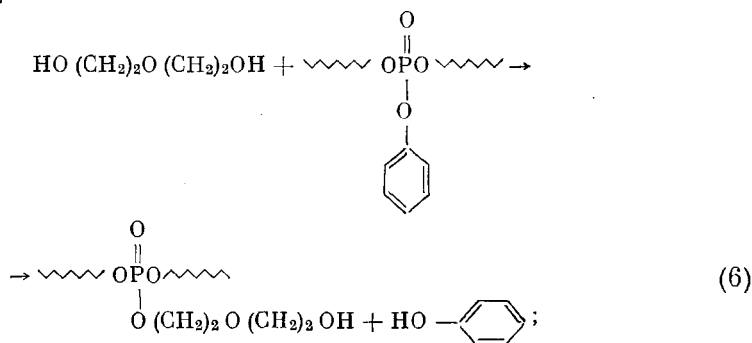
4) гидролиз ДХФК:



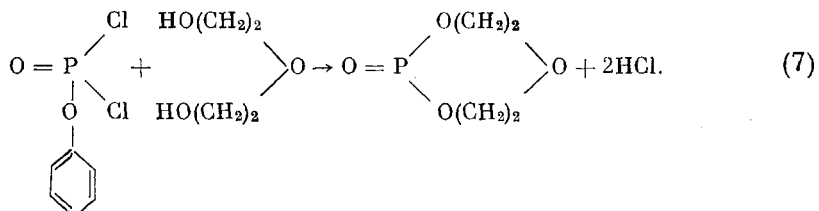
5) гидролиз хлорангидридной группы макромолекулы полиэфира:



6) реакция переэтерификации, приводящая к образованию разветвленного полиэфира:



7) образование эфиров циклического строения:



Реакции (1) и (2) обуславливают рост макромолекулы; реакции (3), (4), (5) и (7) приводят к прекращению роста цепи полиэфира; в результате реакции (6) происходит образование разветвленного полиэфира.

Как было установлено ранее [1], реакция поликонденсации ДХФК с диэтиленгликолем подчиняется закономерностям реакций второго порядка примерно до 70%-ного превращения. На более глубоких стадиях превращения имеет место реагирование макромолекул полиэфира друг с другом, о чем говорилось выше.

Взаимодействие хлористого водорода с диэтиленгликолем (реакция (3)) приводит к прекращению роста цепи полиэфира в результате образования хлоралкильных концевых групп. Нами установлено, что продукты реакции содержат 0,5—0,9% хлора, связанного с атомом углерода.

Гидролиз ДХФК и хлорангидридной группы макромолекулы полиэфира (реакции (4) и (5)) приводит к образованию концевых групп кислотного

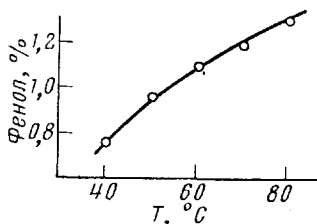


Рис. 2. Выход фенола в реакции поликонденсации при различных температурах (% от теории)

характера, что способствует прекращению роста цепи полиэфира и обуславливает кислотность конечных продуктов реакции.

Реакция перэтерификации (6) приводит к образованию разветвленных полиэфиров. В результате этой реакции образуется фенол, количество которого увеличивается с повышением температуры реакции поликонденсации, как это видно из рис. 2. Малый выход фенола свидетельствует о том, что число разветвлений в образующемся полиэфире невелико.

Коршак с сотрудниками [2] нашли, что при взаимодействии дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты и гликолей имеет место образование циклических эфиров, содержащих пяти-, шести-, семи- и восьмизвенные кольца. Выход циклических эфиров значительно уменьшается с увеличением числа звеньев в цикле и основным направлением реакции в таком случае является образование полимерного продукта.

В случае реакции поликонденсации ДХФК с диэтиленгликолем, циклического эфира нами выделено не было.

Таким образом, в результате реакции поликонденсации дихлорангидрида фенилфосфорной кислоты с диэтиленгликолем был получен полиэфир линейного строения с небольшим числом разветвлений. Было установлено, что этот полиэфир взаимодействует с 1,6-гексаметилендиизоцианатом с образованием полиэфируретана.

Выводы

1. Изучено изменение степени завершенности реакции поликонденсации дихлорангидрида фенилфосфорной кислоты с диэтиленгликолем, выхода, характеристической вязкости и показателя преломления образующегося полиэфира при различных температурах.

2. Показана возможность синтеза полиэфируретанов на основе полученного полиэфира и диизоцианатов.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
27 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Дацкевич, В. Д. Майборода, И. П. Лосев, сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд. «Наука», 1964, стр. 243.
2. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 631.

POLYCONDENSATION OF PHENYLPHOSPHORYL DICHLORIDE WITH DIETHYLENE GLYCOL

V. D. Maiboroda, L. A. Datskevich

Summary

The polycondensation of phenylphosphoryl dichloride with diethylene glycol has been investigated at temperatures ranging from 40 to 80° and equimolar reactant ratio. The extent of the reaction has been found to increase as the temperature is raised. The polyester yield achieves maximum value at 40—50°, falling somewhat with further rise in temperature. The polyester reacts with diisocyanates to form polycarbamates.