

УДК 541.64 : 542.954 : 547.565

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛИАМИДОАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ  
БИСФЕНОЛОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ***В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Папава,  
Р. П. Цискаришвили, П. Д. Цискаришвили*

Известны полиамидоарилаты, полученные методом межфазной поликонденсации на основе бисфенолов обычного типа (диана, гидрохинона и т. и.), диаминов и хлорангидридов дикарбоновых кислот [1—5].

В последнее время получил распространение метод синтеза полимеров низкотемпературной поликонденсацией в растворе [6, 7]. Однако в литературе не имеется сведений о синтезе этим методом полиамидоэфиров.

Цель настоящей работы — изучение некоторых закономерностей низкотемпературной поликонденсации, приводящей к образованию полиамидоарилатов. На примере поликонденсации хлорангидрида себациновой кислоты, 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и гексаметилендиамина, а также 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола, хлорангидрида терефталевой кислоты и гексаметилендиамина нами было изучено влияние на процесс поликонденсации таких факторов как температура, природа растворителя и третичного амина, продолжительность реакции, а также влияние соотношения исходных веществ.

**Обсуждение результатов**

Поскольку для совместной поликонденсации с хлорангидридом дикарбоновой кислоты использовали вещества, имеющие разной природы концевые группы (бисфенол и диамин), вначале представлялось необходимым убедиться образуются ли в выбранных условиях смешанные полимеры (полиамидоарилаты) или механическая смесь гомополимеров.

С этой целью полимеры, полученные при поликонденсации хлорангидрида себациновой или соответственно терефталевой кислоты с 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенолом и гексаметилендиаминном, взятыми в реакцию в мольном соотношении 1 : 0,5 : 0,5 соответственно были подвергнуты обработке хлороформом. Предварительными опытами было установлено, что механическую смесь соответствующего полиамида и полиарилата можно количественно разделить путем обработки хлороформом, поскольку полиарилат 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)-дифенола и себациновой или терефталевой кислоты хорошо в нем растворим, в то время как соответствующие полиамиды гексаметилендиамина нерастворимы в хлороформе.

В табл. 1 приведены данные элементного анализа полученных полимеров до их обработки хлороформом и растворимой и нерастворимой в хлороформе частей.

Из данных табл. 1 можно заключить, что в результате реакции образуются полимеры, близкие по составу к тем, которые должны получаться,

исходя из взятого в реакцию соотношения исходных веществ. Вместе с тем, как видно из табл. 1, эти полимеры неоднородны по своему составу. Элементарный состав растворимых и нерастворимых в хлороформе частей полимеров отличается друг от друга.

То обстоятельство, что в растворимых в хлороформе фракциях содержится азот, а у нерастворимых фракций содержание азота меньше, чем должно быть у соответствующих гомополиамидов (содержание азота

Таблица 1

Содержание азота в полиамидоарилатах на основе 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола, гексаметилендиамина и хлорангидридов себациновой и терефталевой кислот (Мольное соотношение кислота : бисфенол : диамин = 1 : 0,5 : 0,5)

Полимер на основе кислоты	Количество полимера, %		Содержание азота, %			
	растворимого в хлороформе	нерастворимого	в исходном полимере		найдено	
			вычислено	найдено	в растворимой части	в нерастворимой части
Себациновой	46,6	53,4	3,64	4,02	2,39	5,01
Терефталевой	45,6	54,4	4,02	4,20	1,68	6,20

в полигексаметиленсебацинамиде составляет 9,92%, а в полигексаметилентерефталате 11,38%) позволяет заключить, что при совместной низкотемпературной поликонденсации указанных выше бисфенола, диамина и хлорангидрида дикарбоновой кислоты образуются полиамидоарилаты.

Таблица 2

Влияние природы растворителя на выход и приведенную вязкость полиамидоарилатов (Опыты 1—4 дихлорангидрид себациновой кислоты : бисфенол : диамин (1 : 0,5 : 0,5); опыты 5—8 — дихлорангидрид терефталевой кислоты : бисфенол : диамин (1 : 0,5 : 0,5))

Опыт, №	Растворитель	Выход полимера, %	$\eta_{пр}$ в трикрезоле при 20°, дл/г
1	Дихлорэтан	83	0,36
2	Ацетон	70	0,28
3	Бензол	93	0,80
4	Петролийный эфир	68	0,26
5	Дихлорэтан	80	0,40
6	Ацетон	90	0,62
7	Бензол	68	0,28
8	Петролийный эфир	80	0,36

Данные ИК-спектроскопии и термомеханического исследования также подтверждают это. Так, в ИК-спектрах поглощения растворимых в хлороформе фракций имеются полосы (3400 см<sup>-1</sup>), характерные для амидных групп [8, 9] (рис. 1).

Поскольку полиамиды гексаметилендиамина и терефталевой или соответственно себациновой кислот в хлороформе нерастворимы, наличие в ИК-спектре поглощения в растворимых в хлороформе частей полимеров полос, характерных для СО—NH-групп, свидетельствует

об образовании в процессе низкотемпературной поликонденсации полиамидоарилатов.

Поликонденсация хлорангидрида себациновой кислоты полициклического бисфенола 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и гексаметилендиамина, а также хлорангидрида терефталевой кислоты, 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и гексаметилендиамина, исследована нами в интервале температур —30—50° в среде дихлорэтана — в первом случае и —70—50° в среде ацетона — во втором; мольное соотношение исходных веществ 1 : 0,5 : 0,5. В качестве третичного амина использовали триэтиламин.

Как видно из рис. 2, а, лучший выход и более высокие значения приведенной вязкости получены для полимеров, синтезируемых при 20—30°. Повышение или понижение температуры реакции, по сравнению с приве-

денными значениями, ухудшает выход и уменьшает молекулярный вес полимера.

Ранее, при изучении закономерностей низкотемпературной поликонденсации, было показано большое влияние на этот процесс природы органической среды, в которой его проводят [10].

Влияние органической среды на образование полиамидоарилатов было изучено нами при проведении реакции дихлорангидрида себациновой кис-

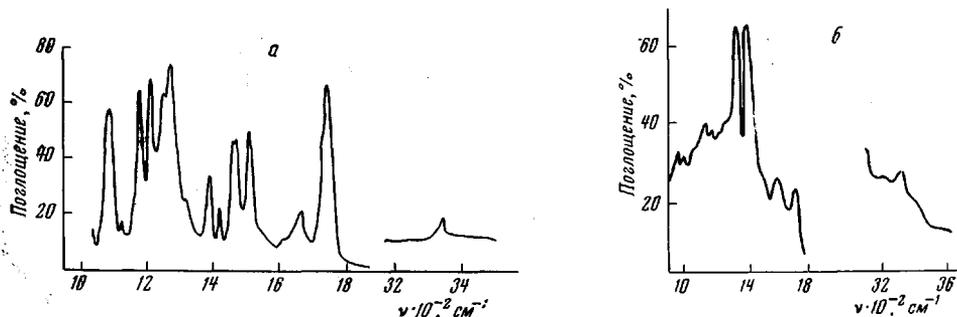


Рис. 1. ИК-спектры растворимых в хлороформе фракций полиамидоарилатов на основе себациновой (а) и терефталевой (б) кислот

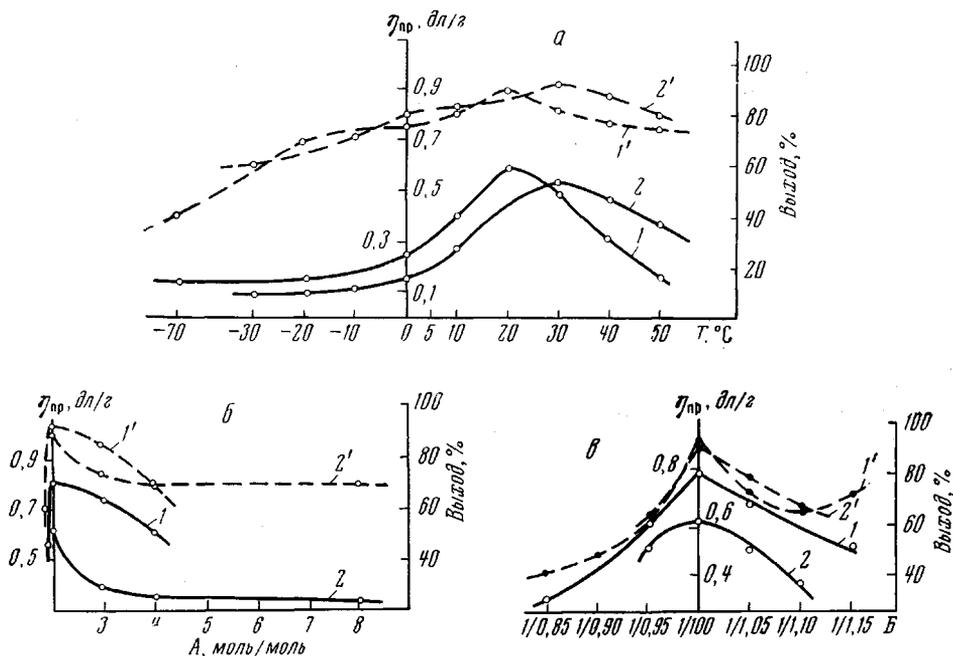


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости (1, 2) и выхода (1', 2') полиамидоарилата от температуры реакции (а), количества триэтиламина (б) и соотношения [бисфенол + диамин (0,5 : 0,5)] : дихлорангидрид (в):

1 — полиамидоарилат на основе дихлорангидрида себациновой кислоты, 2 — на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты. А — количество молей триэтиламина на моль дихлорангидрида; Б — мольное соотношение [бисфенол + диамин (0,5 : 0,5)] : дихлорангидрид

лоты, 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и гексаметилендиамина при 30°, а в случае дихлорангидрида терефталевой кислоты, того же бисфенола и гексаметилендиамина — при 20°. В обоих случаях реакции проводили в присутствии триэтиламина, при мольном соотношении исходных веществ 1 : 0,5 : 0,5 : 2.

В качестве органической среды использовали дихлорэтан, ацетон, бензол и петролейный эфир.

Как видно из табл. 2, лучшие результаты в случае дихлорангидрида себациновой кислоты получены при проведении поликонденсации в среде бензола. Для хлорангидрида терефталевой кислоты полимер с наибольшей вязкостью и выходом получается при проведении поликонденсации в среде ацетона.

Влияние природы третичного амина на процесс поликонденсации было изучено на примере триэтиламина и пиридина. Исследование показало, что полимер с лучшим выходом и приведенной вязкостью получается с использованием триэтиламина, поэтому все последующие опыты проводили в присутствии триэтиламина.

Как и другие случаи низкотемпературной поликонденсации [11], испытуемый процесс оказался небезразличным к количеству взятого в реакцию третичного амина и соотношению исходных компонентов.

На рис. 2, б представлены полученные нами результаты по изменению приведенной вязкости полиамидоарилатов от количества взятого в реакцию триэтиламина; лучшие результаты получены при использовании 2 молей триэтиламина на моль дихлорангидрида.

Влияние взятого в реакцию соотношения дихлорангидрид — смесь полициклического бисфенола и гексаметилендиамина исследовали для дихлорангидрида себациновой кислоты в бензоле при 30°, а для дихлорангидрида терефталевой кислоты — в ацетоне при 20°. В качестве третичного амина в обоих случаях применяли триэтиламин.

Оказалось, что любое отклонение от эквивалентного соотношения кислотного компонента к смеси диамина и бисфенола заметно понижает молекулярный вес и выход полимера (рис. 2, в).

Процесс поликонденсации между бисфенолом, гексаметилендиамином и использованными дихлорангидридами кислот протекает очень быстро: выход и приведенная вязкость полимера уже мало изменяются через 5 мин. от начала реакции.

### Экспериментальная часть

4,4'-(Гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенол был синтезирован по [12], и после 3—4-кратной перекристаллизации из уксусной кислоты представлял собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 219—221° (по литературным данным 221—223°).

Остальные исходные соединения и растворители очищали по описанным в литературе методикам [7, 10, 13, 14].

Поликонденсацию проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, хлоркальциевой трубкой и термометром. К смеси бисфенола (0,001 моля), диамина (0,001 моля), растворителя (2,5 мл) и третичного амина (0,002 моля), после растворения бисфенола и диамина, при перемешивании добавляли хлорангидрид дикарбоновой кислоты (0,002 моля). Продолжительность реакции составляла 90 мин.

Образовавшийся полимер осаждали выпариванием реакционной смеси в петролейный эфир, выпавший полимер отфильтровывали, промывали ацетоном, водой, серным эфиром и сушили в вакууме 6—8 час. при 100—120°. Приведенную вязкость определяли для 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле при 20°.

### Выводы

1. Изучены некоторые закономерности низкотемпературной поликонденсации 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола и гексаметилендиамина с дихлорангидридами себациновой и терефталевой кислот, приводящей к образованию полиамидоарилатов.

2. Наибольший выход и молекулярный вес полимеров получены при эквивалентном соотношении кислотного компонента и триэтиламина к смеси диамина и бисфенола, при проведении реакции при 30° в среде бензола в случае дихлорангидрида себациновой кислоты и при 20° в среде ацетона в случае дихлорангидрида терефталевой кислоты.

Институт физической и органической  
химии им. П. Г. Меликишвили АН ГрузССР  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 XI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. Б. Козлов, У Бань-юань, Высокомолек. соед., 4, 1457, 1962.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бань-юань, Высокомолек. соед., 5, 969, 1963.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бань-юань, Высокомолек. соед., 5, 1765, 1963.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бань-юань, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1292.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, У Бань-юань, Авт. свид. 139823, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 14, 47.
6. P. W. Morgan, Condensation polymers. By interfacial and Solution methods, International Publication., New York — London — Sidney, 1965.
7. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 522, 1967.
8. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 1248.
9. W. T. Astbury, C. E. Dalgliesh, S. E. Darmon, G. V. V. M. Sutherland, Nature, 162, 596, 1950.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Высокомолек. соед., А10, 1329, 1968.
11. В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед. А10, 2182, 1968.
12. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, П. Д. Цискаришвили, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 434.
13. K. Auwers, M. Schmidt, Ber., 46, 457, 1913.
14. C. Liederman, M. Kardos, Ber., 46, 211, 1913.

---

### ON SOME PECULIARITIES OF FORMATION OF POLY(AMIDE-ARYLATES) BASED ON POLYCYCLIC BIS-PHENOLS IN THE COURSE OF LOW-TEMPERATURE POLYCONDENSATION

*V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, G. Sh. Papava,  
R. P. Tsiskarishvili, P. D. Tsiskarishvili*

#### Summary

Poly(amide-arylates) based on polycyclic bis-phenols have been synthesized by low-temperature polycondensation in solution. The optimum conditions of the reaction have been established.

---