

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1960

### О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

#### XXIX. О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ С ГИДРОХИНОНОМ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

*Ю. В. Егорова, В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев*

Поликонденсация дихлорангидридов кислот с диолами, растворенными, соответственно, в органическом растворителе и водном растворе щелочи, является интересным примером низкотемпературного необратимого процесса образования полиэфиров. В кратком сообщении об этом методе [1] отсутствуют указания о более точных условиях и закономерностях процесса. В работе Коршака, Виноградовой и Лебедевой [2] на примере реакции хлорангидрида изофтальевой кислоты и 4,4'-диоксидифенилпропана выявлено влияние ряда факторов, в частности типа органических растворителей, порядка смешения реагентов, интенсивности перемешивания и др.

С целью выяснения основных закономерностей процесса нами изучена поликонденсация дихлорангидридов адициновой и терефталевой кислот с гидрохиноном при более высоких концентрациях реагентов в растворах, так как низкие концентрации, применявшиеся в цитированных работах, нежелательны при практическом осуществлении процесса. Для хлорангидридов в качестве растворителя применяли толуол, а для гидрохинона—водный раствор щелочи. Оба раствора брали в равном количестве по объему (25—50 мл) и реакцию проводили путем быстрого приливания (~1 мин.) раствора хлорангидрида к воднощелочному раствору гидрохинона и последующей выдержки в течение определенного времени при перемешивании мешалкой, делавшей около 300 об/мин. Полученную массу отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, полимер промывали водой до полного осветления фильтрата, затем небольшим количеством метилового спирта, после чего его оставляли стоять на ночь с 20—30 мл метанола. После новой фильтрации и промывки метанолом полимер сушили и определяли его выход. Полимеры, полученные из хлорангидрида адициновой кислоты, характеризовали точками плавления (в капилляре) и приведенными вязкостями (0,5%-ные растворы в крезоле).

Изучение влияния продолжительности реакции показало, что хлорангидрид адициновой кислоты реагирует чрезвычайно быстро, и уже через 2—3 мин. хлор в органическом слое не обнаруживается. Для менее реакционноспособного хлорангидрида терефталевой кислоты удалось заметить влияние на выход полимера времени реакции (рис. 1). Это отличие в поведении хлорангидридов показывает, что для последнего из них на скорость реакции оказывают влияние не только диффузионные, но и кинетические факторы. При продолжительности реакции, равной 10 мин., на примере хлорангидрида терефталевой кислоты изучено влияние температуры на выход полимера (рис. 2). При этом оказалось, что повышение температуры до 45° ведет к некоторому увеличению выхода, по всей вероятности, за счет большей полноты реакции. Однако в дальнейшем выход

падает, и повышенную температуру следует считать отрицательным фактором в этом типе поликонденсации, что согласуется и с выводами ранее цитированной работы [2]. На основании изложенного дальнейшие опыты проводили при  $20^\circ$  при продолжительности реакции 30 мин.

Влияние концентраций хлорангидрида и гидрохинона в растворах при их эквимолекулярном отношении на выход полимера оказалось незначительным. Так, при концентрациях реагентов по 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 моль/л выходы полимера из хлорангидрида адициновой кислоты

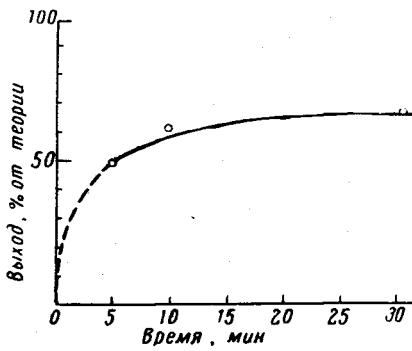


Рис. 1

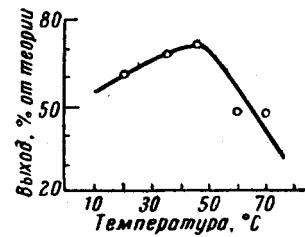


Рис. 2

Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на выход полимера из хлорангидрида терефталевой кислоты и гидрохинона (концентрация каждого реагента и избыточной щелочи 1,0 моль/л)

Рис. 2. Влияние температуры реакции на выход полимера из хлорангидрида терефталевой кислоты и гидрохинона (концентрация каждого реагента и избыточной щелочи 1,0 моль/л)

составили, соответственно, 33, 33, 35 и 36,5 % от теории. Несмотря на небольшое увеличение выхода полимера при повышении концентраций, для последних следует считать оптимальной величину 0,5–1,0 моль/л, так как при больших концентрациях получается слишком густая реакции-

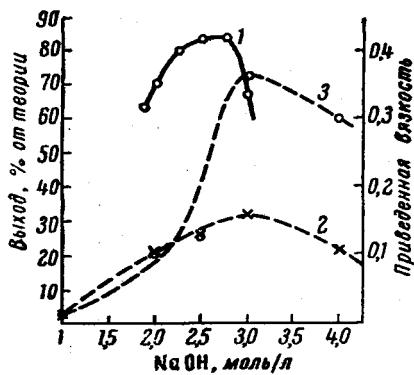


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации щелочи на выход и свойства полимеров:

1 — выход полимера из хлорангидрида терефталевой кислоты и гидрохинона (концентрация 1,0 моль/л); 2 — выход полимера из хлорангидрида адициновой кислоты и гидрохинона (концентрация 1,0 моль/л); 3 — приведенные вязкости

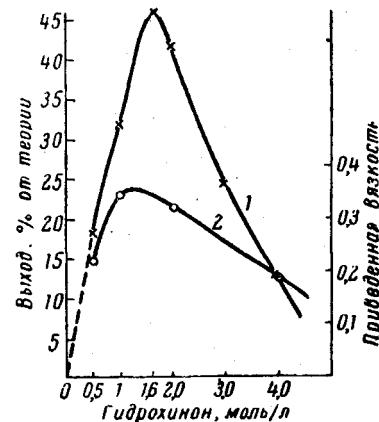


Рис. 4

Рис. 4. Влияние концентрации гидрохинона на: 1 — выход и 2 — приведенную вязкость полимера из хлорангидрида адициновой кислоты (концентрация хлорангидрида и избыточной щелочи по 1,0 моль/л)

онная масса, а при понижении концентраций приходится оперировать со слишком большими количествами растворителей.

При эквимолекулярных концентрациях гидрохинона и хлорангидрида (по 1,0 моль/л) было изучено влияние концентрации щелочи в водном растворе. При этом его минимальное количество составляло также 1 моль/л, что необходимо для перевода гидрохинона хотя бы в моногидрохинолят натрия, уже растворимый в воде. Полученные результаты (рис. 3) показали сильную зависимость выхода полимера от количества щелочи, причем для обоих хлорангидридов наблюдается максимум выхода с значительным его понижением как при недостатке, так и при чрезмерном избытке щелочи. Интересно, что положение максимума не соответствует эквивалентному соотношению гидрохинона и щелочи (1: 2), а достигается при некотором ее избытке, а именно 1 моль/л для хлорангидрида адипиновой кислоты и 0,5 моль/л для хлорангидрида терефталевой кислоты.

От количества применяемой щелочи зависят и свойства полимера, полученного из хлорангидрида адипиновой кислоты и гидрохинона (рис. 3). Максимум приведенной вязкости полимера находится в той же точке, где наблюдался максимум выхода, причем особенно сильное понижение этой характеристики полимера имеет место при недостатке щелочи против ее оптимального количества.

С найденным оптимальным количеством щелочи нами изучено влияние соотношения реагентов на выход и свойства полимера, образующегося из хлорангидрида адипиновой кислоты и гидрохинона. При постоянной концентрации хлорангидрида и избыточной щелочи (по 1,0 моль/л) изменение концентрации гидрохинона привело к резкому максимуму выхода полимера при 60%-ном избытке гидрохинона по отношению к хлорангидриду (рис. 4). Приведенные вязкости полимеров также имеют максимум, но при 20—30%-ном избытке гидрохинона, т. е. несколько сдвинутый влево по сравнению с предыдущим.

Изменение концентрации хлорангидрида при постоянной концентрации гидрохинона (1 моль/л) и концентрации избыточной щелочи, равной концентрации хлорангидрида (рис. 5), привело к аналогичным результатам. Максимум выхода и приведенной вязкости полимера находится в этом случае при концентрации хлорангидрида ~0,6 моль/л, т. е. также при избытке гидрохинона по отношению к хлорангидриду в 60%. Проверка влияния избытка гидрохинона на выход полимера, полученного из хлорангидрида терефталевой кислоты, не дала столь ясных результатов. Так, при концентрации хлорангидрида и избыточной щелочи по 1,0 моль/л при концентрациях гидрохинолята 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 моль/л получены выходы полимера, соответственно, 81,0; 81,5; 82,5; 84,5% от теории.

Попытка получения данным методом полимера из хлорангидрида метилфосфиновой кислоты и гидрохинона дала отрицательный результат.

### Обсуждение результатов

Найденное нами сильное влияние щелочи на выход и свойства полимеров показывает, что при поликонденсации хлорангидридов кислот с дифенолами на границе раздела фаз имеет место конкуренция между реакциями хлорангидрида с фенолятыми и гидроксильными ионами:

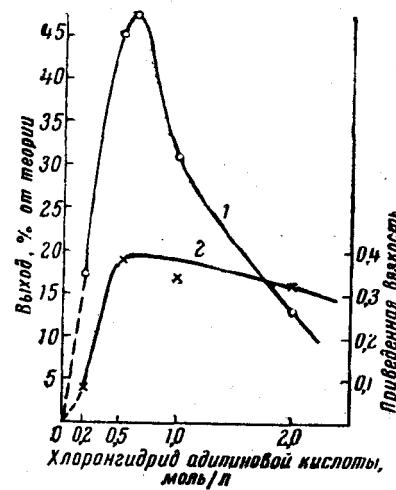
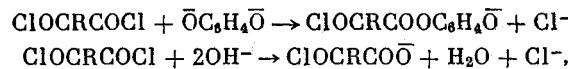


Рис. 5. Влияние концентрации хлорангидрида на: 1 — выход и 2 — приведенную вязкость полимера из хлорангидрида адипиновой кислоты (концентрация гидрохинона 1,0 моль/л, концентрация избыточной щелочи равна концентрации хлорангидрида)

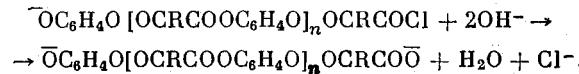


причем только первая реакция приводит в конце концов к образованию полимера, а последняя — к уменьшению его выхода.

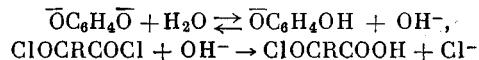
Отмеченное выше небольшое уменьшение выхода полимера при понижении концентраций реагентов, взятых в равных количествах, свидетельствует о незначительной роли реакций гидролиза хлорангидрида водой.

Отрицательное влияние повышенных температур на рассматриваемый тип поликонденсации обусловлено, по-видимому, увеличением удельного веса процессов гидролиза вследствие большого температурного коэффициента этой реакции.

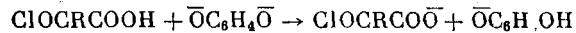
С точки зрения конкуренции между реакциями гидролиза и этерификации становится понятным уменьшение выходов полимера при чрезмерном избытке щелочи, а также уменьшении при этом его молекулярного веса. Действительно, растущая цепь макромолекулы также может реагировать с фенолятными или гидроксильными ионами. В последнем случае происходит обрыв цепи вследствие образования неспособных к дальнейшей реакции карбоксильных групп:



Сильное отрицательное влияние недостатка щелочи против ее оптимального количества следует объяснить тем, что даже в отсутствие избыточной щелочи происходит гидролиз хлорангидрида гидроксильными ионами, образующимися при гидролизе гидрохинолята водой:



причем образующаяся кислота, реагируя с гидрохинолятом, дает свободные фенольные группы:



которые вследствие своей меньшей реакционной способности по сравнению с фенолятным ионом приводят к прекращению роста цепи и уменьшению выхода полимера. Для предотвращения образования этих фенольных групп, а возможно и смещения равновесия в реакции гидролиза гидрохинолята и требуется некоторый избыток щелочи, при котором получается максимум выхода полимера и его молекулярного веса.

Конкуренция реакций хлорангидрида с гидроксильными и фенолятными ионами обусловливает также появление максимума на кривой выхода полимера в зависимости от соотношения хлорангидрида и гидрохинона. Поскольку количество избыточной щелочи составляло при этом постоянную величину, равную концентрации хлорангидрида, то относительное увеличение концентрации гидрохинолята, естественно, привело к меньшему развитию процессов гидролиза и увеличению выхода полимера. Последовавшее затем (при большом избытке гидрохинона) снижение выхода полимера обусловлено уже образованием низкомолекулярных продуктов конденсации.

Значительный интерес представляет обнаруженная нами зависимость молекулярного веса полимера, полученного из хлорангидрида адипиновой кислоты и гидрохинона, от соотношения этих реагентов, приводящая к появлению максимума. В данном типе поликонденсации наблюдается, таким образом, та же закономерность в изменении молекулярного веса полимера от соотношения реагентов, которая подробно изучена Коршаком и сотрудниками [3] в основном для процессов обратимой поликонденсации в растворах и расплавах, где значительную роль могли играть де-

структурные реакции. Наличие последних в нашем случае полностью исключается, и причину этого явления надо искать в других факторах.

Снижение молекулярного веса при избытке хлорангидрида, несомненно, обязано обрыву цепей полимера за счет реакций гидролиза, так как количество щелочи было в этом случае равным концентрации хлорангидрида и относительно все более возрастало по сравнению с концентрацией гидрохинона. Однако аналогичное влияние большого избытка гидрохинона обусловлено уже другими факторами. Очевидно, хлорангидрид, попадая в водный слой, может реагировать как с растущей цепью макромолекулы, так и с фенолятными ионами, причем вероятность этих конкурирующих реакций будет зависеть от соотношения концентраций реагентов. Следовательно, при большом избытке гидрохинона образуется много центров реакции, дающих полимер с более низким молекулярным весом.

Особенно интересно, что максимум молекулярного веса полимера находится не при эквивалентном соотношении реагентов, а при некотором избытке гидрохинона, что опять-таки становится понятным с точки зрения конкуренции реакций хлорангидрида с избыточными гидрохинолятными ионами и растущей цепью макромолекулы с гидроксильными и гидрохинолятными ионами. Первая пара реакций ведет к снижению молекулярного веса полимера при избытке гидрохинона, а вторая (при постоянном количестве щелочи) — к его увеличению. Эти противодействующие друг другу процессы приводят к появлению максимума молекулярного веса при некотором избытке гидрохинона, так как последняя пара конкурирующих реакций оказывается преобладающей, поскольку одна из них имеет своим результатом прямой обрыв полимерной цепи.

Таким образом, закономерности необразимой поликонденсации хлорангидридов с дифенолами на границе раздела фаз обусловлены конкуренцией реакций хлорангидрида с гидроксильными, фенолятными ионами и молекулами полимера, реакций макромолекулы с гидроксильными и фенолятными ионами. Эта конкуренция, зависящая от кинетических факторов, соотношения концентраций и реакционной способности, определяет выходы полимера и его молекулярный вес.

Исходя из этого получает объяснение отличие в поведении различных хлорангидридов при поликонденсации на границе раздела фаз. Действительно, выход полимера для хлорангидрида терефталевой кислоты составил 85%, адипиновой кислоты 45%, а из хлорангидрида метилфосфиновой кислоты вообще не удается получить полимера. Вместе с тем максимум выхода полимера в первом случае наблюдается при 50%-ном избытке щелочи, а во втором — при 100%-ном. Это можно объяснить только тем, что для них соотношение скоростей конкурирующих реакций с гидроксильными и фенолятными ионами является различным. В то время как для хлорангидрида терефталевой кислоты (и, вероятно, вообще ароматических кислот) преобладает процесс этерификации, для хлорангидрида метилфосфиновой кислоты идет только гидролиз, а хлорангидрид адипиновой кислоты (и, вероятно, вообще алифатических кислот) занимает промежуточное положение. По-видимому, имеет место и более тонкое влияние строения кислот внутри каждой из отмеченных групп, а также влияние строения взятого для реакции двухатомного фенола.

### Выводы

1. Изучено влияние на процесс поликонденсации хлорангидридов адипиновой и терефталевой кислоты с гидрохиноном на границе раздела фаз температуры и продолжительности реакции, концентрации щелочи и соотношения реагентов.

2. Найдено, что максимум выхода полимеров и молекулярного веса получается при избытке щелочи (сверх необходимого для связывания гидрохинона), зависящем от типа применяемого хлорангидрида.

3. Выход и молекулярный вес полимера зависят от соотношения хлорангидрида и гидрохинона, имея максимум при некотором избытке гидрохинона.

4. Найденные закономерности объясняны конкуренцией реакций хлорангидрида и молекулы полимера друг с другом и с гидроксильными и фенолятными ионами, соотношение которых зависит от кинетических факторов (концентраций и реакционных способностей) и, в частности, типа хлорангидрида.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 IV 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Eng. News, 36, 52, 1958.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 977, 1960.
3. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1953.

#### HETEROCHAIN POLYESTERS. XXIX. CERTAIN CORRELATIONS IN THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION OF ACID DICHLORIDES AND HYDROQUINONE

*Yu. V. Egorova, V. V. Korshak, N. N. Lebedev*

#### S u m m a r y

The interfacial condensation of adipyl and terephthalyl chlorides with hydroquinone has been investigated for concentrations of the reagents 0.5 — 2.0 mole/l.

In the reaction of terephthalyl chloride a rise in temperature has been shown to have an adverse effect on the yield of the polymer. It has been found that at 20° the yield depends upon the duration of the reaction, optimum time being 30 min.

The polycondensation is greatly affected by the amount of alkali added. The yield and molecular weight curves pass through a maximum at an alkali content 100% in excess of the amount required to bind the hydroquinone in the case of adipyl chloride and 50% excess in the case of terephthalyl chloride.

A considerable effect on the yield of the polymer from adipyl chloride is exerted by the reagent ratio. Maximum yield of polymer is obtained at 60% hydroquinone excess with respect to the chloride, and maximum molecular weight, at 20—30% excess.

The results are explained by competition of the reactions of the chloride and the polymer molecules with each other and with the hydroxyl and phenolate ions, the relation between which depends upon kinetic factors, concentration ratios and reactivities, and determines the chain growth and termination processes of the macromolecules and the polymer yield.

These factors are also responsible for the difference in yields of the polymers, depending upon the type of acid chloride (85% for terephthalyl, 45% for adipyl and 0% for methylphosphinyl dichloride) which possess different relative rates of reaction with the hydroxyl and phenolate ions.