

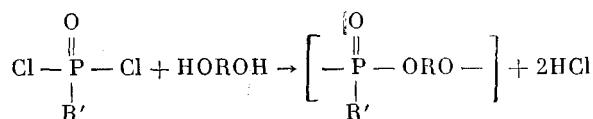
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ

IX. О РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ
ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ С ДИОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева

Взаимодействие дихлорангидридов фосфиновых кислот с диоксисоединениями представляет до сего времени наименее изученный случай реакции поликонденсации. В литературе имеются лишь немногочисленные указания на получение полиэфиров этим путем [1—7]. Раудсепп и Пийроя исследовали влияние различных факторов на течение этого процесса на примере взаимодействия феноксифосфорилдихлорида с резорцином [5]. При этом было показано, что эта реакция подчиняется общим закономерностям реакции поликонденсации.

Данная работа ставила своей целью изучение влияния различных факторов на процесс поликонденсации дихлорангидридов фосфиновых кислот с диоксисоединениями, а также кинетическое исследование этой реакции, протекающей по следующему уравнению:



Исследование этой реакции проводилось нами на примере взаимодействия эквимолекулярных количеств дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном в нитробензоле в интервале температур 140—170° и с диэтиленгликолем в дихлорэтане при 40—80°.

При изучении влияния продолжительности реакции на течение процесса взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диоксисоединениями было найдено, что увеличение степени завершенности реакции¹ происходит особенно быстро в первые часы протекания реакции, когда в основном имеет место реагирование исходных компонентов друг с другом. В последующие часы степень завершенности реакции изменяется значительно меньше. Определение в ходе реакции состава реакционной смеси и приведенной вязкости полиэфира показало, что с увеличением продолжительности реакции наблюдается рост приведенной вязкости полиэфира, т. е. его молекулярного веса. Результаты опытов приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, исходные продукты исчерпываются довольно быстро — через 4 часа прореагировало уже 95% исходных веществ. Выход полиэфира после 4-час. проведения реакции практически меняется мало, а количество низкомолекулярной части к этому времени уже

¹ Степень завершенности реакции (1) рассчитывали по формуле $P = x/a$, где x — количество хлористого водорода, выделившегося к определенному моменту; a — количество хлористого водорода, которое должно выделиться при 100%-ном протекании реакции.

весьма невелико. В то же время молекулярный вес продолжает расти. Это указывает на то, что рост цепи полимера после 4–5-час. протекания реакции осуществляется в основном за счет реакции полимерных молекул друг с другом.

Существенное влияние на скорость реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диоксисоединениями оказывает температура реакции, как это можно видеть на рис. 2, а и 3. На рис. 2, а представлено изменение степени завершенности реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном в нитробензоле при различных температурах. Степень завершенности реакции через 10 час. при 140° составила

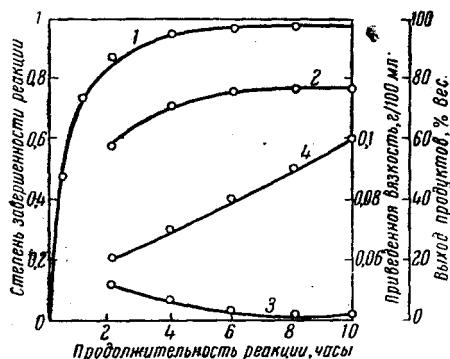


Рис. 1. Кинетика реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном в нитробензоле. Концентрация 0,5 моль/л; температура 170°
1 — изменение степени завершенности реакции;
2 — изменение выхода общего количества полимера;
3 — изменение количества низкомолекулярной части;
4 — изменение приведенной вязкости полимера

0,75, а при 170° за то же время она достигла величины 0,94. На рис. 2, б показано изменение степени завершенности реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диэтиленгликолем в дихлорэтане. Реакция при 40° протекает очень медленно, при этом степень завершенности реакции достигает величины 0,72 через 10 час., в то время как при 80° то же

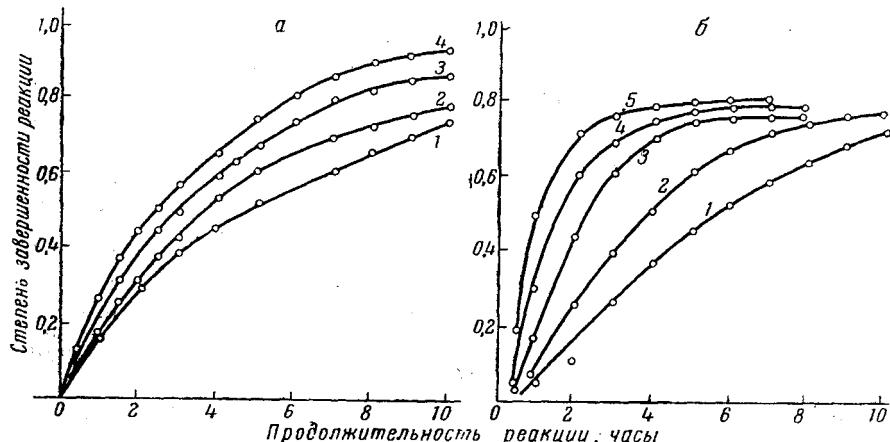


Рис. 2. Степени завершенности реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты
а — с гидрохиноном в нитробензоле при различных температурах. Начальная концентрация 0,1 моль/л: 1 — 140°; 2 — 150°; 3 — 160°; 4 — 170°; б — с диэтиленгликолем в дихлорэтане при различных температурах. Начальная концентрация 0,075 моль/л: 1 — 40°; 2 — 50°; 3 — 60°; 4 — 70°; 5 — 80°

значение степени завершенности было достигнуто через 2 часа. Следует отметить, что реакция дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диэтиленгликолем без растворителя протекает очень бурно уже при сравнительно низких температурах. Применение растворителя значительно замедляет реакцию и дает возможность более легко и точно проследить за течением процесса.

При взаимодействии дихлорангидридов фосфиновых кислот с гликолями необходимо учитывать и тот факт, что наряду с возможностью протекания реакции поликонденсации с образованием полиэфира [6, 7] может происходить также и образование циклических эфиров [8]. Так, в случае поликонденсации дихлорангидридов фосфиновых кислот с гликолями, содержащими менее пяти метиленовых групп между гидроксильными группами, как, например, этиленгликоль и бутиленгликоль, реакция образования циклов будет преобладающей, а выход полиэфиров — не значительным. При поликонденсации дихлорангидридов фосфиновых кислот с такими гликолями, как гексаметиленгликоль, диэтilenгликоль и триэтilenгликоль, выход полиэфиров увеличивается, что видно из табл. 1.

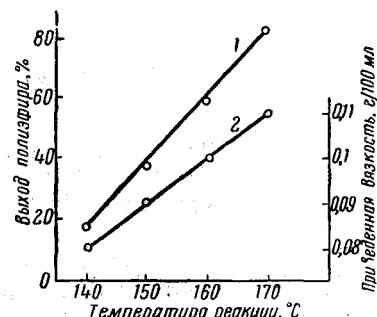
Таблица 1
Полиэфиры метилфосфиновой кислоты и гликолей

Гликоль	Выход полиэфира, % от теории	Приведенная вязкость	Температура размягчения, °С
Этиленгликоль	12,0	0,04	-52
Бутиленгликоль-1,3	23,2	0,04	-57
Бутиленгликоль-1,4	23,7	0,04	-53
Диэтilenгликоль	61,2	0,06	-39
Гексаметиленгликоль	40,7	0,07	-59
Триэтilenгликоль	41,0	0,06	-33

На рис. 3 показано влияние температуры реакции на выход и приведенную вязкость полиэфира метилфосфиновой кислоты гидрохинона. Как видно из рис. 3, выход полиэфиров с повышением температуры реакции значительно увеличивается. Одновременно наблюдается и рост приведенной вязкости полиэфира.

Рис. 3. Влияние температуры реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном на выход и приведенную вязкость полиэфира

1 — изменение количества полиэфира; 2 — изменение приведенной вязкости полиэфира



При изучении влияния концентрации исходных реагентов на течение процесса взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диоксиоединениями было найдено, что с повышением ее степень завершенности реакции увеличивается, как это можно видеть из рис. 4, а и б.

Таким образом, изучение влияния различных факторов на течение процесса поликонденсации дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диоксиоединениями показало, что на скорость реакции существенное влияние оказывает температура реакции, а также концентрация исходных реагентов.

Определение порядка реакции по времени израсходования половины взятого вещества (полураспада) при различных начальных концентрациях

в случае взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном показало, что реакция протекает по бимолекулярному механизму. Так, значения времени полураспада при начальных концентрациях исходных веществ в 0,1; 0,3 и 0,5 моль/л составили 150,50 и 35 мин.

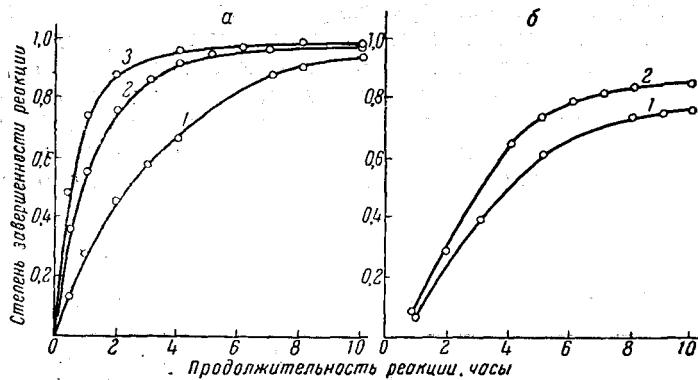


Рис. 4. Степень завершенности реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты:

a — с гидрохиноном при различных начальных концентрациях исходных реагентов при 170°: 1 — 0,1 моль/л; 2 — 0,3 моль/л; 3 — 0,5 моль/л;
b — с диэтиленгликолем в дихлорэтане при 50°: 1 — 0,05 моль/л; 2 — 0,1 моль/л

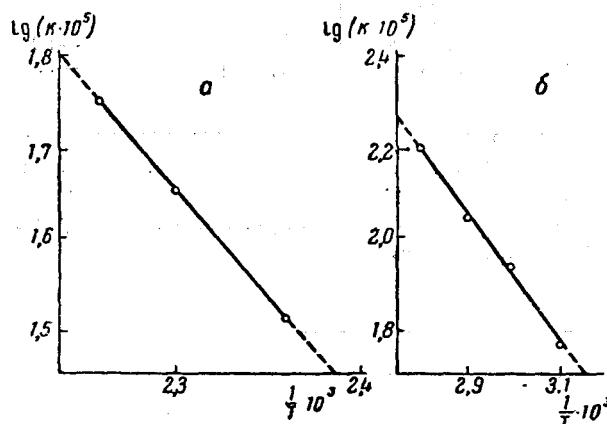


Рис. 5. Зависимость констант скоростей реакции от температуры для реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты: *a* — с гидрохиноном; *b* — с диэтиленгликолем

соответственно. Из этих данных видно, что с увеличением концентрации исходных веществ в 3 и 5 раз время полураспада сокращается соответственно в 3 и 5 раз, что характерно для реакций второго порядка [9].

Таблица 2
Константы скорости реакции

Диоксисоединение	Температура реакции, °С	Константа скорости, л/моль·сек	Диоксисоединение	Температура реакции, °С	Константа скорости, л/моль·сек
Гидрохинон	150	0,000330	Диэтиленгликоль	40	0,000377
	160	0,000444		50	0,000657
	170	0,000557		60	0,000994
				70	0,00125
				80	0,00176

В табл. 2 приведены данные о константах скоростей для реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диоксиоединениями. Изменение констант скоростей реакции в обоих случаях протекает в согласии с уравнением Аррениуса, как это можно видеть из рис. 5, а и б.

Энергию активации рассчитывали по формуле

$$A = 4,57 \frac{\lg k_1 / k_2}{(1/T_2) - (1/T_1)}.$$

Для реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном энергия активации равна 10470 ± 700 кал/моль, с диэтиленгликолем 7500 ± 1000 кал/моль.

Экспериментальная часть

Методика проведения опытов. В колбу, снабженную барботером для пропускания азота, обратным холодильником и воронкой с краном и хлоркальциевой трубкой, помещают растворитель и диоксиоединение. Колбу погружают в баню, температуру в которой поддерживают постоянной. В капельную воронку помещают раствор дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты. При достижении в бане нужной температуры кран воронки полностью открывают и содержимое ее быстро переливают в колбу. Одновременно из баллона в колбу подают азот. Скорость пропускания азота во всех опытах постоянная, что контролируют при помощи реометра.

Выделяющийся хлористый водород поглощается в двух последовательно соединенных сосудах, заполненных водой. Через определенный промежуток времени при помощи кранов поступление хлористого водорода в эти поглотители прекращают и одновременно открывают два следующих поглотителя и т. д. Поглотительный сосуд состоит из двух пришлифованных частей. Шлиф дает возможность в ходе процесса снять нижнюю часть поглотителя, перенести водный раствор в колбу и оттитровать его раствором щелочи. После этого нижнюю часть поглотителя снова заполняют водой и пружинками присоединяют к верхней части.

Продукты реакции очищают переосаждением из растворов в хлороформе в случае полиэфиров гидрохинона и из растворов в этаноле в случае полиэфиров алифатических гликолов серным эфиром. Условия реакции и полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Реакция дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты (ДХА) с гидрохиноном

Темпера- тура реа- кции, °C	Продол- житель- ность реа- кции, часы	Количества исход- ных компонентов на 100 г нитробензола, г		Началь- ная кон- центра- ция, моль/л	Степень завершен- ности реакции	Выход полиэфи- ра, %	η при- вед.	Количест- во низко- молеку- лярной части, %
		ДХА	гидрохи- нона					
140	10	1,33	1,10	0,1	0,75	17,0	0,082	56,5
150	10	1,33	1,10	0,1	0,79	37,7	0,088	51,0
160	10	1,33	1,10	0,1	0,87	58,2	0,104	34,5
170	10	1,33	1,10	0,1	0,94	83,5	0,110	11,3
170	2	6,65	5,50	0,5	0,85	57,7	0,062	12,0
170	4	6,65	5,50	0,5	0,94	69,9	0,068	6,2
170	6	6,65	5,50	0,5	0,95	76,2	0,082	4,3
170	8	6,65	5,50	0,5	0,97	76,6	0,088	3,2
170	10	6,65	5,50	0,5	0,98	75,5	0,100	2,3

Выводы

1. Исследована реакция дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном и диэтиленгликолем.
2. Показано, что на скорость реакции существенное влияние оказывают температура реакции и концентрация исходных реагентов.
3. Проведено кинетическое исследование взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном и диэтиленгликолем.
4. Найдено, что эта реакция протекает как реакция второго порядка.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Zentfman, H. R. Wright, Brit. Plastics, 1952, 374.
2. H. R. Wright, H. Zentfman, Chem. and Industr., 1952, 244; Angew. Chem., 64, 285, 1952.
3. Tunteler, Plastica, 6, 156, 1953.
4. Х. Т. Радсепп, Э. К. Пийроя, Труды Таллинского политехнического института. Серия А, № 97, Сборник статей по химии и технологии горючего сланца, IV, 1957, стр. 226.
5. Э. К. Пийроя, там же, стр. 207.
6. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 880.
7. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., 1, 826, 1959.
8. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 631.
9. А. И. Бродский, Физическая химия, т. 2, Госхимиздат, М.—Л., 1948, стр. 851.

INVESTIGATION IN ORGANOPHOSPHORUS POLYMERS. IX. THE POLYCONDENSATION OF PHOSPHINYL DICHLORIDES WITH DIOXY COMPOUNDS

V. V. Korshak, I. A. Gribova, M. A. Andreeva

S u m m a r y

The polycondensation of phosphinyl dichlorides with hydroquinone in nitrobenzene solution and with diethylene glycol in dichloroethane was investigated. The duration and the temperature of the reaction were found to affect the yield and intrinsic viscosity of the polyester. The degree of the reaction considerably increases with rise in temperature and in concentration of the reactants.

The kinetics of the polycondensation were obtained by following the evolution of hydrogen chloride in the process of the reaction.