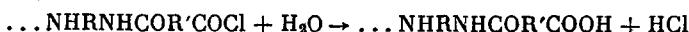


ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

XXIX. О ЗНАЧЕНИИ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ХЛОРАНГИДРИДОВ  
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ МЕЖФАЗНОЙ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*B. B. Коршак, T. M. Фрунзе, C. B. Виноградова,  
B. B. Курашев, A. С. Лебедева*

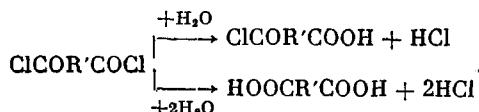
В предыдущих сообщениях [1–3] нами были показаны некоторые отличия процесса получения полиамидов реакцией межфазной поликонденсации от обычного способа получения полиамидов поликонденсацией при высокой температуре, а также описано влияние различных факторов на процесс протекания межфазной поликонденсации. В результате этого возникло предположение, что при получении полиамидов методом межфазной поликонденсации одной из конкурирующих реакций, приводящих к обрыву растущей цепи макромолекул, является реакция гидролиза хлорангидридных групп, могущих находиться как на концах образующейся в ходе поликонденсации макромолекулы, так и в исходном хлорангидриде. Обрыв растущей цепи макромолекулы происходит в результате реакции гидролиза хлорангидридных групп полиамида, протекающей по уравнению



или при взаимодействии аминных концевых групп полиамида сmonoхлорангидридом дикарбоновой кислоты



Обе указанные реакции приводят к образованию в полиамиде карбоксильных концевых групп, не реакционноспособных в условиях данной реакции. Monoхлорангидрид дикарбоновой кислоты может, очевидно, получаться при неполном гидролизе дихлорангидрида:



Монохлорангидрид при проведении межфазной поликонденсации играет такую же роль, как и монофункциональные добавки, значение которых в межфазной поликонденсации было показано нами ранее [1]. Однако прямых данных о скорости гидролиза хлорангидридов дикарбоновых кислот и о влиянии на этот процесс различных факторов в литературе нет, что не позволяет сделать точных заключений о значении этой реакции в процессе образования полимера межфазной поликонденсацией. Поэтому мы провели исследование гидролиза хлорангидридов некоторых дикарбоновых кислот, наиболее часто применяемых в этом процессе.

На примере хлорангидрида адипиновой кислоты было изучено влияние различных факторов на склонность его к гидролизу. Исследовалось влияние продолжительности гидролиза, температуры, количества присутствующей щелочи (едкого кали), а также концентрации хлорангидрида,

т. е. тех факторов, которые могут оказывать влияние на гидролиз в условиях межфазной поликонденсации. Все опыты проводили в условиях, близких к условиям получения полимеров межфазной поликонденсацией.

Определение скорости гидролиза хлорангидрида проводили следующим образом: бензольный раствор хлорангидрида при комнатной температуре перемешивали в течение определенного времени с равным по объему количеством воды механической мешалкой, делающей ~1000 об/мин. Затем водный слой отделяли и при помощи потенциометрического титрования определяли количество хлористого водорода, находящегося в водной фазе. Исходя из полученных данных, вычисляли количество омыленного хлорангидрида и скорость гидролиза хлорангидрида.

Таблица 1  
Изменения скорости гидролиза хлорангидрида адипиновой кислоты в зависимости от продолжительности реакции  
(концентрация хлорангидрида в бензоле 0,15 моль/л; 25°)

Продолжительность реакции, мин.	1	5	10	15	30
Количество омыленного хлорангидрида, %	9,1	37,6	59,9	85,1	93,8
Скорость гидролиза, %/мин.	9,1	7,52	5,99	5,60	3,1

Таблица 2  
Изменение скорости гидролиза хлорангидрида адипиновой кислоты в зависимости от температуры  
(концентрация хлорангидрида в бензоле 0,15 моль/л;  
продолжительность реакции 1 мин.)

Температура, °C	7	15	25	40	60
Скорость гидролиза, %/мин.	7,2	11,4	9,1	19,1	43,8

Таблица 3  
Изменение скорости гидролиза хлорангидрида адипиновой кислоты в зависимости от количества щелочного кали  
(концентрация хлорангидрида в бензоле 0,15 моль/л; время реакции 1 мин.; 25°)

Молярное отношение KOH : хлорангидрид	0,1	0,5	1	2	4	8
Скорость гидролиза, %/мин.	5,4	7,3	7,0	9,1	14,6	32,0

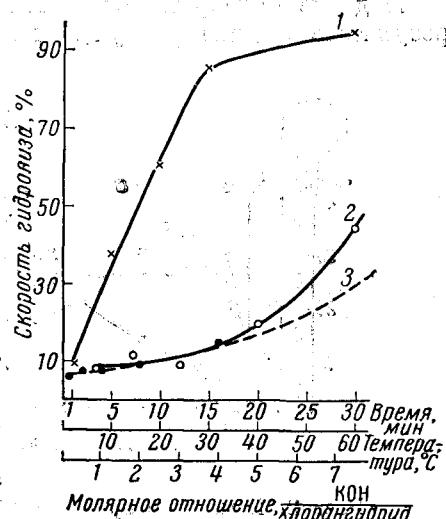
Определение скорости гидролиза в присутствии щелочи проводили, перемешивая бензольный раствор хлорангидрида с водным раствором щелочи соответствующей концентрации. Перемешивание как в этом случае, так и в последующих двух производили в течение одной минуты. Всю работу проводили при термостатировании. Полученные результаты приведены в табл. 1—3 и на рис. 1. Как можно видеть из этих данных, с увеличением продолжительности перемешивания степень гидролиза хлорангидрида адипиновой кислоты резко возрастает (кривая 1 рис. 1 и табл. 1). За 10 мин. гидролиз протекает примерно на 60%, а за 15 — уже на 85%. Дальнейшее увеличение продолжительности перемешивания оказывается менее заметно. Скорость гидролиза со временем постепенно уменьшается. Из данных табл. 2 видно, что изменение температуры от

5° до комнатной практически не влияет на скорость гидролиза хлорангидрида. Повышение температуры выше комнатной вызывает быстрое возрастание скорости гидролиза (кривая 2, рис. 1). Повышение концентрации едкого кали также сильно увеличивает скорость гидролиза (табл. 3 и кривая 3, рис. 1).

Полученные данные показывают, что скорость гидролиза хлорангидрида адииновой кислоты достаточно велика, чтобы оказывать сильное влияние на ход реакции поликонденсации. Однако, очевидно, скорость самой межфазной поликонденсации значительно превышает скорость гидролиза, благодаря чему и становится возможным осуществление этой реакции. Кроме того, данные, полученные при изучении гидролиза хлорангидрида адииновой кислоты в условиях межфазной поли-

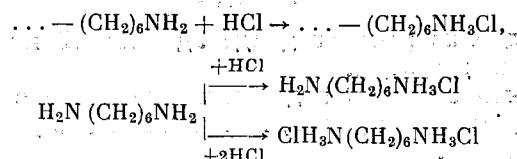
Рис. 1. Изменение скорости гидролиза хлорангидрида адииновой кислоты в зависимости: 1 — от времени гидролиза при 25°; 2 — от температуры реакции (в течение 1 мин.); 3 — от количества едкого кали при 25° (в течение 1 мин.)

Концентрация дихлорангидрида в бензоле 0,15 моль/л



конденсации, являются подтверждением того, что все факторы, способствующие увеличению скорости гидролиза хлорангидридных групп в ходе межфазной поликонденсации, должны приводить к уменьшению молекулярного веса и выхода полiamida.

На рис. 2, а приведен график, показывающий изменение молекулярного веса и выхода полiamida, а также изменение скорости гидролиза хлорангидрида адииновой кислоты в зависимости от концентрации едкого кали в водной фазе. Кривые, выражающие изменение молекулярного веса и выхода полiamida в зависимости от различного количества едкого кали, проходят через максимум, соответствующий количеству щелочки, необходимому для полного поглощения хлористого водорода, выделяющегося в ходе поликонденсации. При недостатке щелочи ( $A < 2$ ) наблюдается уменьшение выхода и молекулярного веса полiamida (начальный этап реакции), что происходит, очевидно, вследствие того, что хлористый водород превращает в нереакционноспособные аммонийные соли концевые аминогруппы, а также исходный гексаметилендиамин:



По мере увеличения количества щелочи, взятой в реакцию, наблюдается возрастание выхода и молекулярного веса полiamida и при  $A = 2$  обе эти величины достигают максимума. Однако с дальнейшим увеличением содержания едкого кали в межфазной поликонденсации молекулярный вес и выход полiamida опять начинают уменьшаться. Как видно из рис. 2, а (кривая 3), скорость гидролиза хлорангидрида адииновой кислоты с увеличением концентрации щелочи повышается. Это говорит

о том, что уменьшение молекулярного веса и выхода полиамида при увеличении количества едкого кали происходит вследствие ускорения реакции гидролиза. Следует отметить, что молекулярный вес в этом случае изменяется более сильно, чем выход полиамида. Уменьшение выхода полиамида, очевидно, происходит в результате гидролиза хлорангидрида адициновой кислоты, приводящего к образованию дикарбоновой кислоты.

Падение молекулярного веса полиамида, по-видимому, происходит в результате обрыва растущей цепи макромолекулы вследствие гидролиза

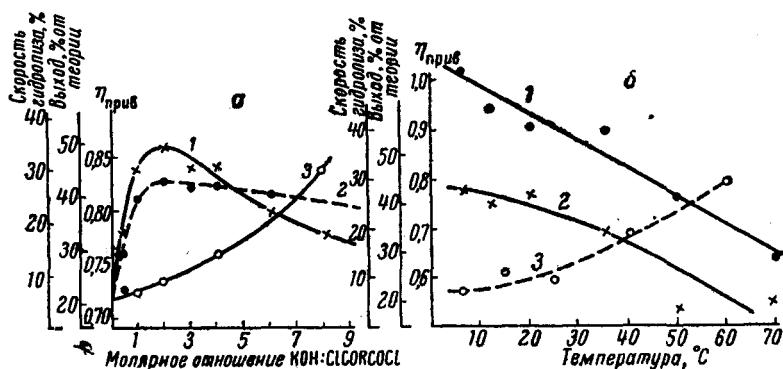


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости (1), выхода (2) полигексаметиленадипинамида и скорости гидролиза хлорангидрида адициновой кислоты (3) в зависимости: а — от молярного отношения едкого кали и хлорангидрида адициновой кислоты; б — от температуры реакции

концевых хлорангидридных групп полимера, а также при взаимодействии концевой аминогруппы полииамида сmonoхлорангидридом адициновой кислоты. Последний может образовываться при неполном гидролизе дихлорангидрида.

На рис. 2, б приведены данные о зависимости молекулярного веса и выхода полигексаметиленадипинамида, а также скорости гидролиза хлорангидрида адициновой кислоты от температуры. Как видно из этих данных, молекулярный вес и выход полииамида с увеличением температуры поликонденсации понижаются, в то время как скорость гидролиза хлорангидрида возрастает. Очевидно, понижение молекулярного веса и выхода полииамида происходит в результате увеличения скорости гидролиза хлорангидрида.

### Выводы

- Изучен гидролиз хлорангидрида адициновой кислоты в условиях межфазной поликонденсации.
- Найдено, что скорость гидролиза возрастает с повышением температуры и концентрации щелочи, но понижается с увеличением продолжительности реакции.
- Предложено объяснение наличия максимума на кривой зависимости молекулярного веса и выхода полииамида от концентрации щелочи.
- Показано, что гидролиз хлорангидридных групп является основной реакцией обрыва цепи в межфазной поликонденсации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Алыбина,  
Докл. АН СССР, 126, 1270, 1959.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, П. А. Алиевский,  
Высокомолек. соед., 1, 1795, 1959.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Высокомолек. соед.,  
2, 633, 1960.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, К. Л. Серова,  
Высокомолек. соед., 3, 211, 1960.

**HETEROCHAIN POLYAMIDES. XXIX. SIGNIFICANCE OF THE HYDROLYSIS  
OF THE DICHLORIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS IN INTERFACIAL  
POLYCONDENSATION REACTIONS**

**V. V. Korshak, T. M. Frunze, S. V. Vinogradova, V. V. Kurashov,  
A. S. Lebedeva**

Summary

The hydrolysis of adipyl chloride under conditions of interfacial polycondensation has been investigated. The rate of hydrolysis has been determined with respect to the duration of the reaction, the temperature, and the potassium hydroxide and adipyl chloride concentrations. The hydrolysis rate has been found to increase with temperature and alkali concentration. Based on the results obtained it has been suggested that saponification of the chloride end groups of the polymer and of the initial acyl chloride to the monochloride are the main directions of chain termination in the reaction. They lead to decrease in molecular weight and yield of the polyamide. On insufficiency of alkali the decrease in yield and molecular weight of the polyamide is caused by blocking of the amino end groups by hydrogen chloride.