

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 12

УДК 541.64+542.938

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ ХЛОРАНГИДРИДОВ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Д. Исраилов, Л. А. Родицилова

Известно, что при синтезе полимеров на основе хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот (терефталевой, изофтальевой) и двухатомных фенолов, а также на основе хлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот (адипиновой, себациновой) и диаминов межфазной поликонденсацией наряду с синтетическим процессом одной из основных побочных реакций является реакция гидролиза хлорангидридных групп [1, 2].

Значение реакции гидролиза некоторых хлорангидридов дикарбоновых кислот в условиях межфазной поликонденсации было изучено в работах Коршака, Фрунзе, Виноградовой и др. [3—5]. Для выяснения метода синтеза смешанных фосфорсодержащих полиарилатов и реакционной способности фосфорсодержащих дихлорангидридов по отношению к диану нами изучены реакция гидролиза некоторых хлорангидридов фосфорсодержащих кислот в условиях, близких к условиям межфазной поликонденсации. Хлорангидриды фосфорсодержащих кислот в условиях межфазной поликонденсации подвержены гидролизу, что приводит к уменьшению выхода и молекулярного веса фосфорсодержащего полиарилата.

Для сравнения гидролизуемости различных хлорангидридов фосфорсодержащих кислот нами было проведено изучение реакции гидролиза хлорангидридов метилфосфиновой (ХМФК), винилфосфиновой (ХВФК), β -хлорэтилфосфиновой (ХХЭФК) и фенилфосфорной (ХФФК) кислот. С этой целью определяли изменение количества гидролизованного хлорангидрида (степень гидролиза) в зависимости от продолжительности и температуры реакции, количества присутствующей в реакционной среде щелочи, а также от концентрации исходного раствора хлорангидрида кислоты. Определение степени гидролиза и констант скорости гидролиза хлорангидридов фосфорсодержащих кислот было проведено в условиях, близких к условиям получения полимеров методом межфазной поликонденсации. Методика проведения опытов была такова: 0,10 M раствор хлорангидрида фосфорсодержащей кислоты в абсолютированном бензole перемешивали механической мешалкой (1000 об/мин) с равным объемом дистиллированной воды. По истечении необходимого времени прекращали перемешивание, быстро переносили содержимое колбы в делительную воронку, при помощи которой отделяли водный слой и определяли в нем количество хлористого водорода потенциометрическим титрованием. Все опыты проводили при термостатировании.

Исходя из данных потенциометрического титрования, находили количество омыленного хлорангидрида кислоты и затем рассчитывали степень

и скорость гидролиза хлорангидридов. Как было установлено, характер кривых, полученных при изучении гидролиза фосфорсодержащих хлорангидридов, соответствует характеру кривых гидролиза хлорангидридов алифатических и ароматических дикарбоновых кислот [3].

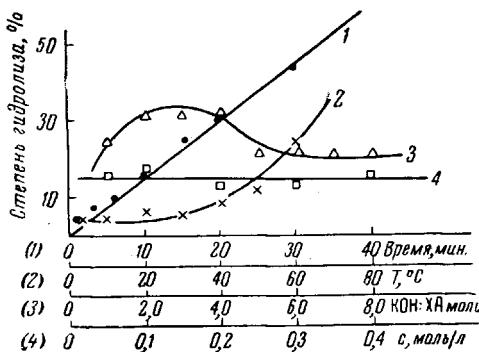


Рис. 1. Изменение степени гидролиза XФФК в зависимости: 1 — от продолжительности гидролиза при 20° ; 2 — от температуры реакции в течение 5 мин.; 3 — от количества KOH при 20° в течение 10 мин.; 4 — от концентрации раствора хлорангидрида при 20° в течение 10 мин.

независимо от природы фосфорсодержащих кислот в первые 5—10 мин. интенсивно, после чего скорость гидролиза меняется незначительно.

Поскольку гидролиз хлорангидридов фосфорсодержащих кислот в условиях межфазной поликонденсации протекает при наличии большого

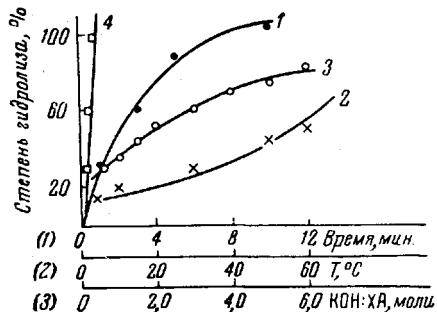


Рис. 2

Рис. 2. Изменение степени гидролиза XXЭФК в зависимости: 1 — от продолжительности гидролиза при 20° ; 2 — от температуры реакции в течение 1,0 мин.; 3 — от количества KOH при 20° в течение 1,0 мин.; 4 — изменение степени гидролиза ХМФК в зависимости от времени

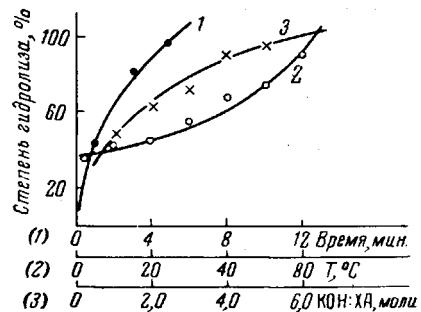


Рис. 3

Рис. 3. Изменение степени гидролиза ХВФК в зависимости: 1 — от продолжительности гидролиза при 20° ; 2 — от температуры реакции в течение 1,0 мин.; 3 — от количества KOH при 20° в течение 1,0 мин.

количества воды, можно предположить, что реакция гидролиза фосфорсодержащих хлорангидридов будет протекать как мономолекулярная реакция [6]. Константа скорости гидролиза будет описываться в этом случае уравнением:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

где t — продолжительность гидролиза (в минутах), a — количество исходного хлорангидрида кислоты, $(a - x)$ — количество хлорангидрида кислоты, оставшееся к моменту времени t .

Как видно из рис. 5, a и b , экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии. Это подтверждает наше предположение о том, что гидролиз фосфорсодержащих хлорангидридов в условиях межфазной поликонденсации подчиняется закономерностям реакции первого порядка. Константы скорости гидролиза при 20° для исследованных хлорангидридов оказались равными: для ХМФК — $20,7 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$; для ХВФК — $6,9 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$; для ХХЭФК — $3,61 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$; для ХФФК — $1,75 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$.

На рис. 1—3 (кривые 2) приведены данные об изменении степени гидролиза хлорангидридов кислот в зависимости от температуры реакции. Из них видно, что повышение температуры реакции от 0 до 60° приводит к возрастанию, как и в случае хлорангидридов дикарбоновых кислот [3], степени гидролиза.

Из рис. 6 видно, что изменение констант скорости гидролиза исследованных хлорангидридов от температуры протекает в согласии с уравнением Аррениуса. Из кривых 1—4 рис. 6 подсчитана кажущаяся энергия активации гидролиза хлорангидридов, которая составляет для ХМФК — $6,2$ ккал/моль, для ХВФК — $5,2$ ккал/моль, для ХХЭФК — $4,5$ ккал/моль и для ХФФК — $4,3$ ккал/моль.

На рис. 1—3 (кривые 3) приведены результаты исследования гидролиза ХВФК, ХХЭФК и ХФФК в присутствии различного количества ед-

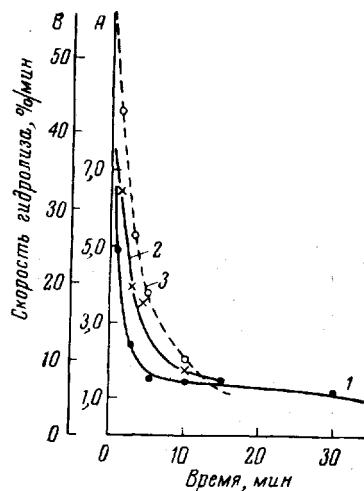


Рис. 4. Зависимость скорости гидролиза от времени: 1 — ХФФК (A); 2 — ХХЭФК (A); 3 — ХВФК (B)

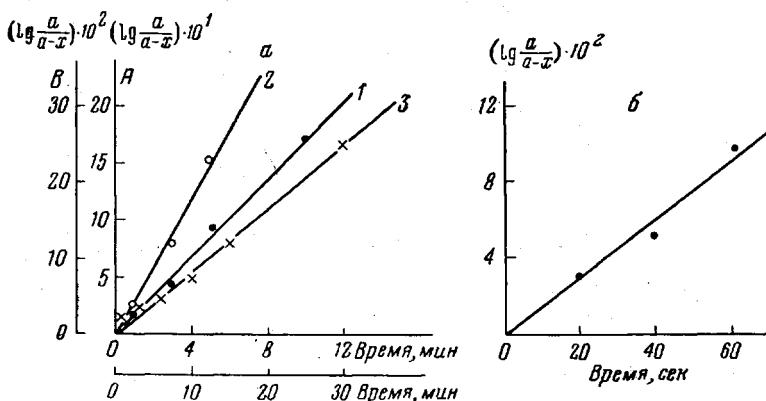


Рис. 5. Зависимость $\lg a / (a - x)$ от продолжительности гидролиза при 20° : а — ХХЭФК (A, 1); ХВФК (A, 2) и ХФФК (B, 3); б — ХМФК

кого кали; определение гидролизуемости хлорангидридов в присутствии щелочи проводили при перемешивании бензольного раствора хлорангидрида с водным раствором щелочи соответствующей концентрации. Из полученных кривых видно, что присутствие в реакционной среде щелочи приводит к сильному увеличению степени гидролиза исследованных фос-

форсодержащих хлорангидридов кислот, кроме ХФФК, где увеличение концентрации щелочи незначительно влияет на степень гидролиза.

Изучение реакции гидролиза ХФФК в бензольном растворе показало, что изменение концентрации раствора хлорангидрида практически не оказывает влияния на степень гидролиза хлорангидрида (рис. 1, кривая 4). Таким образом, склонность изученных хлорангидридов фосфорсодержащих

кислот к гидролизу в условиях межфазной поликонденсации различна, и их можно расположить в следующий ряд: ХМФК > ХВФК > ХХЭФК > ХФФК.

Сравнивая вычисленные нами константы скорости гидролиза для ХМФК, ХВФК, ХХЭФК и ХФФК с ранее определенными константами скорости гидролиза для дихлорангидридов терефталевой ($2,65 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$) и изофталевой ($2,13 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$) кислот, необходимо отметить, что скорость гидролиза хлорангидридов исследованных фосфорсодержащих кислот значительно выше, чем скорости гидролиза хлорангидридов указанных ароматических дикарбоновых кислот.

Последнее в ряде случаев затрудняет осуществление синтеза смешанных фосфорсодержащих полиарилатов на основе фосфорсодержащих дихлорангидридов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот межфазной поликонденсацией. При синтезе смешанных фосфорсодержащих полиарилатов из хлорангидридов терефталевой (изофталевой) кислоты и некоторых фосфорсодержащих хлорангидридов (особенно метилфосфиновой) с двухатомными фенолами методом межфазной поликонденсации реакция роста цепи будет осложняться реакцией гидролиза ХМФК.

Рис. 6. Зависимость констант скорости от температуры при гидролизе ХХЭФК (A, 1), ХВФК (A, 2), ХФФК (B, 3) и ХМФК (A, 4)

гидридов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот межфазной поликонденсацией. При синтезе смешанных фосфорсодержащих полиарилатов из хлорангидридов терефталевой (изофталевой) кислоты и некоторых фосфорсодержащих хлорангидридов (особенно метилфосфиновой) с двухатомными фенолами методом межфазной поликонденсации реакция роста цепи будет осложнена реакцией гидролиза ХМФК.

Изучение реакции гидролиза ряда фосфорсодержащих дихлорангидридов дает возможность правильной оценки и выбора метода синтеза смешанных фосфорсодержащих полиарилатов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность М. С. Акутину за ценные указания в работе и В. Д. Моисееву за помощь при обработке некоторых экспериментальных данных.

Выводы

1. Изучен гидролиз хлорангидридов метилфосфиновой, винилфосфиновой, β -хлорэтилфосфиновой и фенилфосфорной кислот в условиях, близких к условиям межфазной поликонденсации, и вычислены константы скорости гидролиза и кажущаяся энергия активации для каждого хлорангидрида.

2. Степень гидролиза возрастает с увеличением продолжительности реакции.

3. Скорость гидролиза хлорангидридов исследуемых фосфорсодержащих кислот возрастает с повышением температуры реакции и концентрации щелочи за исключением хлорангидрида фенилфосфорной кислоты.

4. Показано, что выбор метода межфазной поликонденсации для синтеза смешанных полиарилатов на основе фосфорсодержащих дихлорангидридов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот определяется как реакционной способностью дихлорангидридов, так и скоростью их гидролиза.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
12 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, J. SPE, 15, 485, 1959.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Козлов, Успехи химии, 30, 593, 1961.
3. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., 3, 371, 1961.
4. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., 3, 984, 1961.
5. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бань-юань, Высокомолек. соед., 4, 982, 1962.
6. К. Б. Яцмировский, Кинетические методы анализа, Госхимиздат, 1963.

STUDY OF THE HYDROLYSIS OF SOME CHLORIDES OF ALIPHATIC AND AROMATIC PHOSPHORUS CONTAINING ACIDS AT THE CONDITIONS OF INTERPHASE POLYCONDENSATION

D. Israilov, L. A. Rodivilova

Summary

The hydrolysis of chlorides of methylphosphinic, vinylphosphinic, β -chloroethylphosphinic acids was studied under the conditions close to ones at interphase polycondensation and the hydrolysis rate constants and the apparent activation energies for every chloride were calculated. The degree of hydrolysis increases with the time of the reaction. The rate of hydrolysis of studied phosphorus containing acidchlorides increases with the reaction temperature and alkali concentration with an exemption of phenyl-phosphoric acid chloride. It was shown that the choice of interphasial polycondensation for the synthesis of mixed polyarlates based on dichlorides of phosphorus containing acids and dichlorides of aromatic dicarboxylic acids is determined by the reactivity of dichlorides as well as their hydrolysis rates.
