

УДК 541.64+678.746

**О СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА
С КУМОЛОМ И ДИБЕНЗИЛОМ**

Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев

Ранее двумя из нас [1] было сообщено о результатах изучения строения поликумиленэтила и продукта совместной поликонденсации 1,2-дихлорэтана с кумолом и дibenзилом методом ИК-спектроскопии.

Целью настоящей работы явилось изучение процесса совместной поликонденсации дихлорэтана (ДХЭ) с кумолом и дibenзолом в присутствии хлористого алюминия, выяснение влияния соотношения взятых в реакцию компонентов на молекулярный вес и выход получаемых полимеров.

В первой серии опытов изменялись количества взятых в реакцию поликонденсации кумола и дibenзила, а количества ДХЭ и хлористого алюминия оставались неизменными, причем молярное соотношение кумола и дibenзила во всех опытах также было постоянным (1 : 1); постоянными были температура и продолжительность реакции. Концентрация хлористого алюминия составляла 4,0 мол. % от взятого в реакцию ДХЭ. Методика проведения поликонденсации была такая же, как ранее [2]. Молекулярные веса полиариленэтилов определяли вискозиметрическим методом. Для нахождения констант K и α уравнения Штаудингера — Марка $[\eta] = KM^\alpha$ эбуллиоскопически были найдены молекулярные веса для двух образцов поликумиленэтила ($M_1 = 1130$ и $M_2 = 1060$). Характеристические вязкости для этих образцов в бензоле при 20° равнялись 0,035 и 0,34 соответственно. На основании этих данных были вычислены значения K и α , и уравнение Штаудингера приобрело следующий вид: $[\eta] = 17 \cdot 10^{-4} M^{0,429}$. Поскольку поликумиленэтил, полифениленэтил и продукт совместной поликонденсации кумола и дibenзила с ДХЭ имеют близкие структуры, мы использовали полученное уравнение для определения молекулярных весов полученных полиариленэтилов.

Значение молекулярного веса образца полифениленэтила, определенное на основании предложенной формулы (710), хорошо совпало со значением молекулярного веса того же образца, найденным эбуллиоскопическим методом (760).

Из табл. I видно, что изменение соотношения смеси ароматических углеводородов (кумола и дibenзила) и ДХЭ существенно влияет как на молекулярный вес, так и на выход получаемого сополимера, причем максимального значения молекулярный вес и выход сополимера достигают при соотношении, отличающемся от эквимолекулярного.

Увеличение молекулярного веса при избытке арильной части в реакции совместной поликонденсации, очевидно, не случайно. Подобное отклонение отмечалось и при поликонденсации ДХЭ с тетралином [3]. Полимер максимального молекулярного веса при этом был получен при молярном соотношении тетралина: ДХЭ, равном 1,1 : 1. При поликонденсации смеси кумола и дibenзила с ДХЭ отклонение положения максимального значе-

ния молекулярного веса от эквимолекулярного соотношения взятых в реакцию компонентов может быть объяснено следующим образом. Известно, что гомологи бензола, имеющие алкильные заместители, подвергаются реакции переалкилирования в присутствии хлористого алюминия [4]. При этом гомологи, содержащие алкильные заместители большого размера, подвергаются переалкилированию предпочтительнее, чем углеводороды с алкильными заместителями меньшего размера. Так, в результате нагревания кумола с хлористым алюминием [5] образуются некоторые количества бензола, дизопропилбензола и полиалкилбензолов.

Таблица 1

**Совместная поликонденсация кумола и дибензила
с дихлорэтаном**

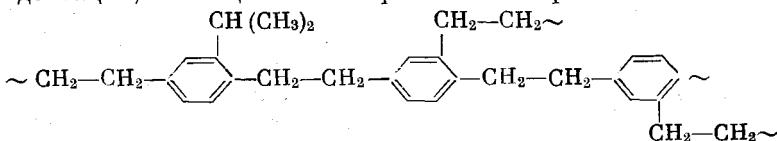
(Продолжительность реакции 4 часа, температура 100°)

Опыт, N	Молярное соотношение смесь ароматических углеводородов : ДХЭ	Получено полимера, % от теоретического, считая на ДХЭ	[η], д.л./г	Мол. вес
1	1,35	43,0	0,048	2460
2	1,10	22,6	0,031	870
3	1,00	23,4	0,039	1480
4	0,89	14,0	0,042	1740
5	0,75	9,1	0,042	1740

Толуол и ксиол в аналогичных условиях подвергаются переалкилированию в значительно меньшей степени [5, 6]. С другой стороны, наличие в ароматическом ядре бензола трех и более алкильных радикалов оказывает тормозящее действие на процесс поликонденсации в силу возникающих пространственных затруднений. Эти затруднения тем больше, чем больше размер заместителей. При этом выход высокомолекулярных продуктов реакции понижается.

Так, Щёголев [7] показал, что при получении полимера из ксиола и ДХЭ реакция поликонденсации при принятых условиях идет гладко, с хорошим выходом полимера, а при поликонденсации ДХЭ с дизопропилбензолом из-за большого размера алкильных заместителей процесс останавливается в основном на стадии димера.

Увеличение молекулярного веса при избытке ДХЭ, по нашему мнению, может быть объяснено появлением частично разветвленного сополимера за счет функциональности, оставшейся неиспользованной при линейной поликонденсации, имеющей место при избытке арильной части:



Вместе с тем, выход полимерного продукта уменьшается с увеличением избытка ДХЭ, что может быть объяснено понижением концентрации катализатора и реакционного комплекса в результате разбавления дихлорэтаном и вследствие этого понижением скорости поликонденсации и задержкой ее на ранних стадиях реакции.

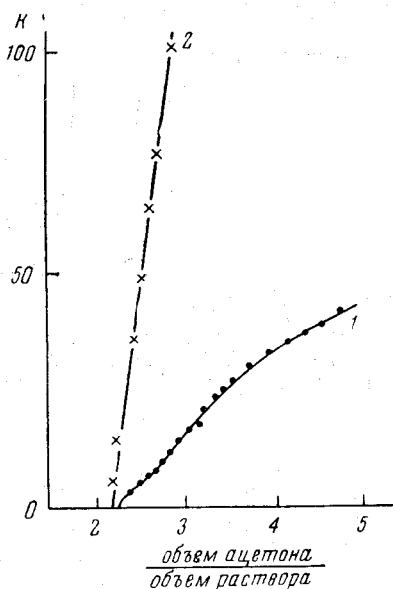
Во второй серии проведенных опытов изменялось только молярное соотношение кумола и дибензила, причем молярная доля смеси ароматических углеводородов во всех опытах была в 1,3 раза больше, чем молярная доля ДХЭ. Хлористого алюминия брали в количестве 5 мол. % от взятого в реакцию ДХЭ. Продолжительность и температура реакции были постоянными. Зависимости молекулярного веса полученных полимеров и выхода высокомолекулярной фракции от соотношения взятых в реакцию дибензила и кумола приведены в табл. 2.

Отмытые и высушенные продукты реакции выливали в трехкратный объем метанола и затем выпавший полимер при комнатной температуре отмывали от низкомолекулярных продуктов реакции небольшими порциями метанола до тех пор, пока не прекратилось экстрагирование (проба испарением на часовом стекле).

Как следует из табл. 2, с увеличением содержания дибензила в исходной смеси молекулярный вес полимерного продукта увеличивается, достигая максимального значения при полной замене кумола дибензилом, т. е. при получении полифениленэтила. Поликумиленэтил имел минимальный молекулярный вес, поскольку объем изопропильной группы в изопропилбензоле, очевидно, достаточно велик для того, чтобы тормозить реакцию поликонденсации. Дибензил, потенциальная функциональность которого равна 10, реагирует наиболее легко и в течение 75 мин. при выбранных условиях реакции образует полностью спиртый, нерастворимый в бензole продукт.

Для того чтобы показать, что продукт совместной поликонденсации кумола и дибензила с ДХЭ действительно является сополимером, а не механической смесью поликумиленэтила, нами было проведено турбидиметрическое титрование ацетоном 0,1 %-ных бензольных растворов полифениленэтила из опыта 12, поликумиленэтила из опыта 6, их механической смеси в молярном соотношении 1,5 : 1 и продукта совместной поликонденсации кумола и дибензила с ДХЭ из опыта 10 (рисунок).

Поликумиленэтил и продукт совместной поликонденсации кумола и дибензила с ДХЭ при титровании не дали помутнения раствора даже при пятикратном избытке осадителя, в то время как при титровании механической смеси при 2,4-кратном избытке ацетона начинал выпадать полифениленэтил.



Кривые турбидиметрического титрования механической смеси полифениленэтила и поликумиленэтила (1) и полифениленэтила (2). По оси ординат — коэффициент светопропускания

Совместная поликонденсация дибензила и кумола с дихлорэтаном

(Продолжительность реакции 4 часа, температура 100°)

Опыт, №	Содержание дибензила в смеси ароматических углеводородов, мол. %	Выход высокомолекулярной фракции, считая на взятый в реакцию ДХЭ, %	[η], д.л./г	Мол. вес
6	0	6,35	0,030	760
7	33	53,0	0,043	1860
8	40	13,1	0,033	1000
9	50	43,2	0,048	2450
10	60	25,0	0,049	2510
11	66	82,0	0,072	6230
12	100*	70,5	0,108	15000

* Продолжительность реакции 50 мин.

Выводы

1. Получены продукты совместной поликонденсации кумола и дибензила с дихлорэтаном.
2. Изучены закономерности процесса совместной поликонденсации кумола и дибензила с дихлорэтаном.
3. Предложена формула для определения молекулярных весов полученных полиариленэтилов по характеристической вязкости.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
5 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 2096, 1965.
2. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Высокомолек. соед., 7, 1753, 1965.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, М. А. Андреева, А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, 114.
4. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Изд. иностр. лит., 1949, стр. 690.
5. R. Heise, Ber., 24, 768, 1891.
6. G. Bodde, Z. Kepner, J. Chem. Soc., 1935, 303.
7. Н. В. Щёголов, Диссертация, 1954.

ABOUT COPOLYCONDENSATION OF 1,2-DICHLOROETHANE WITH CUMENE AND DIBENZYLE

H. S. Kolesnikov, A. E. Chuchin, B. I. Boev

Summary

The products of copolycondensation of cumene and dibenzyle with dichloroethane were prepared and reaction main features were studied. The formula for polyarylene ethyles molecular weight calculation from viscosimetric data was proposed.