

УДК 541.64+678.01:53+678.71

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИФЕНИЛА С ДИХЛОРЭТАНОМ
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ**

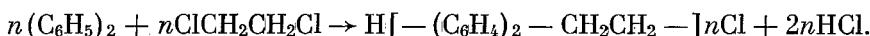
**И. И. Юнельсон, В. И. Гармонов, А. Б. Назарова,
О. Г. Колесникова**

В последнее время опубликован ряд работ [1—8], посвященных поликонденсации бензола и его гомологов с дигалоидалканами. Установлено, что в результате реакций этих соединений в присутствии хлористого алюминия образуются низкомолекулярные карбоцепные жирноароматические полимеры (олигомеры), обладающие рядом ценных свойств.

Значительный интерес представляют полимеры, полученные на основе многоядерных ароматических соединений с неконденсированными ядрами.

Целью настоящей работы явилось исследование реакции катализитической поликонденсации дихлорэтана с дифенилом, обладающим в данном процессе высокой реакционной способностью.

В результате взаимодействия дифенила с дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия образуется полидифениленэтил:



Реакция, проводимая в расплаве при 70°, протекает бурно, с высокой скоростью. Разложение катализитического комплекса проводили при комнатной температуре; продукт реакции предварительно растворяли в бензоле для уменьшения вязкости реакционной среды. После отгонки растворителя и низкомолекулярных соединений продукт подвергали очистке сублимацией низкомолекулярных продуктов в токе воздуха. Очищенный полимер не имеет захара и быстро застывает на воздухе.

Для выяснения оптимальных условий синтеза полидифениленэтила были поставлены две серии опытов, позволившие выяснить влияние соотношения мономеров и количества катализатора на молярный вес полимера.

Влияние соотношения мономеров. При изучении влияния соотношения исходных компонентов в опытах изменилось лишь соотношение мономеров, все другие условия (температура реакции, концентрация хлористого алюминия) оставались постоянными.

Результаты опытов показаны на рис. 1, а. Из рис. 1, а можно сделать вывод, что с уменьшением соотношения дифенил : дихлорэтан молекулярный вес полимеров растет вплоть до образования губчатого полимера пространственного строения.

Влияние количества катализатора. Результаты опытов показаны на рис. 1, б. При соотношении дифенил : дихлорэтан, равном 0,8 : 1; 1 : 1; 1,5 : 1 молекулярный вес полимеров возрастает с увеличением количества вводимого катализатора. При соотношении дифенил : дихлорэтан, равном

$1,5 : 1$, молекулярный вес проходит через максимум (4 000) при концентрации катализатора 23%.

Дальнейшее увеличение количества катализатора приводит к снижению молекулярного веса, что, по-видимому, объясняется деструкцией полимеров. При соотношении $0,8 : 1$, рост молекулярного веса завершается образованием губчатого полимера при концентрации катализатора 18%.

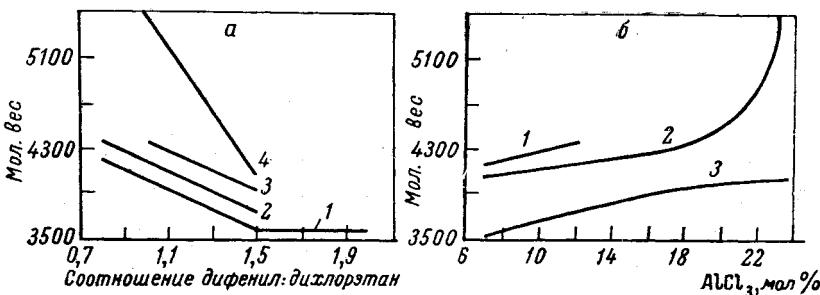


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полидифениленэтила: а — от соотношения дифенил : дихлорэтан при содержании AlCl₃ (%): 1 — 7, 2 — 12, 3 — 18, 4 — 23; б — от количества катализатора для соотношений дифенил : дихлорэтан, равных 0,8 : 1 (1), 1 : 1 (2), 1,5 : 1 (3)

Исследование результатов опытов показало, что не любой избыток дихлорэтана приводит к образованию губчатого полимера. Процесс «спивки» находится в непосредственной зависимости от количества введенного катализатора, что показано на рис. 2.

Исследование кинетики процесса. Наблюдение за ходом реакции осуществляли путем непрерывного замера pH водного раствора выделяющегося HCl. Последний в процессе реакции выдувался током азота и поглощался водой. Азот, подаваемый из баллона, осушался, последовательно проходя поглотители, заполненные серной кислотой, твердой щелочью, хлористым

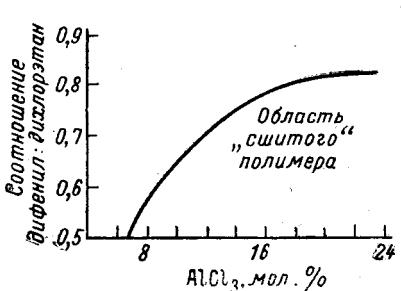


Рис. 2

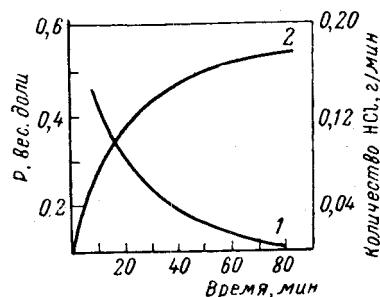


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость образования «спитого» полимера от соотношения мономеров и количества катализатора

Рис. 3. Зависимость скорости реакции (1) и степени завершенности реакции (2) от времени

кальцием и фосфорным ангидридом. Скорость азота замеряли реометром. Величину pH водного раствора HCl замеряли pH-метром непрерывного действия; его показания регистрировались прибором ЭПП-09 М2.

Воду, подаваемую для поглощения HCl, предварительно очищали на ионитной установке. В качестве катионита применяли смолу КУ-1, в качестве анионита — ЭДЭ-10 П. Количество подаваемой воды во всех опытах было постоянным и поддерживалось регулятором давления жидкости.

Зависимости скорости реакции от времени и конверсии от времени показаны на рис. 3.

Полученные результаты были использованы для составления эмпирического уравнения, отвечающего данному процессу [9]:

$$P = \frac{t}{19 + 1,665t},$$

где P — конверсия, t — время от начала реакции, выраженное в минутах.

Экспериментальные данные и значения конверсии, рассчитанные по этому уравнению, показаны в таблице.

Изменение конверсии во времени

Время, мин	Конверсия (P), весовые доли		Время, мин	Конверсия (P), весовые доли	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
5	0,190	0,185	50	0,490	0,488
10	0,270	0,280	60	0,510	0,505
20	0,370	0,380	70	0,520	0,516
30	0,430	0,434	80	0,520	0,526
40	0,470	0,467			

Из приведенных в таблице данных видно, что значения конверсии, вычисленные по уравнению, достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Исследование структуры полидифениленэтила. Исследование структуры полидифениленэтила проведено методом ИК-спектроскопии.

Присутствие и относительное расположение заместителей можно установить по поглощению в интервалах 2000—1600, 1250—1000 и 1000—650 см^{-1} . Наиболее важно исследовать первый из этих интервалов.

Изучение спектров поглощения замещенных ароматических соединений в интервале 2000—1650 см^{-1} показало, что каждый из различных типов замещения дает весьма характерную картину спектра поглощения в данной области, не зависящую от природы заместителя.

Ароматические соединения в этой области имеют сложный спектр поглощения, включающий серию обертонов и составных частот. Обертоны и составные частоты относительно слабы по сравнению с основными частотами, поэтому для изучения этой области применяют кюветы с достаточно большой толщиной слоя.

Как показал Уиффен [11], все полосы в области 2000—1650 см^{-1} можно отнести к результирующим составным полосам основных частот вне плоскостных колебаний —СН—, лежащих между 1000 и 700 см^{-1} . Этим и объясняются изменения в рассматриваемой области спектра при изменении положения заместителей. Для рассматриваемой области общий вид спектра более важен, чем абсолютные значения частот.

Изучение спектра в области 2000—1650 см^{-1} позволяет сделать следующие выводы: наличие в спектре полидифениленэтила полос с частотами 1964, 1920, 1895, 1815, 1780, 1715 см^{-1} , близко совпадающих с полосами, характерными для орто-замещения (1946, 1907, 1876, 1812, 1785, 1704 см^{-1}) и идентичность картин спектра позволяют сделать предположение, что заместители в полидифениленэтиле находятся в положении 1,2 (рис. 4, а).

Появление сильных полос в области 1000—650 см^{-1} служит превосходным средством для распознавания типа замещения. орто-Замещенные и монозамещенные производные поглощают приблизительно в одной области частот. Однако Уиффен [11] показал, что монозамещенные вещества сильно поглощают в пределах $700 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, где орто-замещенные практически не поглощают. Наличие полосы при 690 см^{-1} у синтезированного нами продукта мы объясняем примесью дифенила в полидифениленэтиле.

Наличие монозамещенного производного подтверждается полосой в области 750 см^{-1} .

У орто-замещенных соединений должна быть сильная полоса в области 770 — 735 см^{-1} . В спектре синтезированного пами полимера находим полосу в области 780 см^{-1} (рис. 4, б).

При изучении полос в области 1225 — 950 см^{-1} можно найти подтверждение данных, полученных при исследовании других частей спектра.

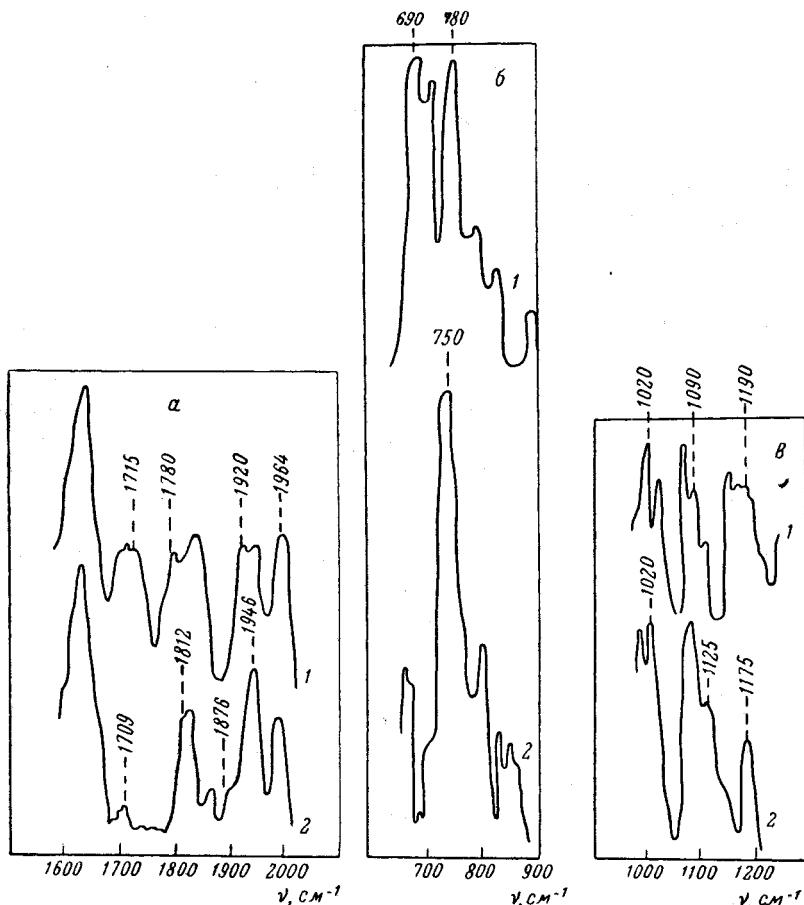


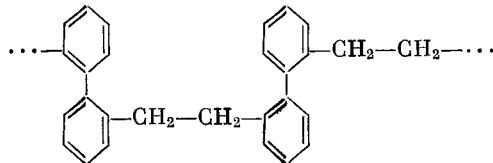
Рис. 4. ИК-спектры полидифениленэтила (1) и орто-замещенного бензола (2): а — в области 1600 — 2000 см^{-1} , б — в области 700 — 900 см^{-1} , в — в области 1000 — 1200 см^{-1}

В этой области частот мы выделили следующие полосы (рис. 4, в): 1190 , 1090 , 1020 и 1000 см^{-1} . Наличие этих полос хорошо согласуется с данными, относящимися к орто-замещенным ароматическим соединениям. Соединения с таким замещением дают слабые полосы поглощения в интервалах 1225 — 1175 и 1125 — 1090 см^{-1} паряду с двумя слабыми дополнительными полосами в интервале 1070 — 1010 см^{-1} [11].

Наличие монозамещенного ядра можно было бы объяснить тем, что одно из колец дифенила находится в боковой цепи. В этом случае второе кольцо должно было бы быть тризамещенным, что должно подтверждаться слабым поглощением в области 1175 — 1125 см^{-1} (для 1, 2, 4) или 1110 — 1070 см^{-1} (для 1, 2, 3) [11]. Однако отсутствие указанных полос в спектре полидифениленэтила опровергает это предположение.

Исследование характерных областей спектра позволяет сделать вывод, что полученный полидифениленэтил имеет линейное строение, причем за-

местители в бензольном ядре расположены в положении 1, 2:



Выводы

1. Разработана методика синтеза полидифениленэтила.
2. Установлена зависимость молекулярного веса полидифениленэтила от соотношения мономеров.
3. Установлена зависимость молекулярного веса полидифениленэтила от количества катализатора.
4. Разработана методика и изучена кинетика реакции дифенила с 1,2-дихлорэтаном.
5. Процесс описывается уравнением: $P = t / (19 + 1,665 t)$.
6. Методом ИК-спектроскопии установлено строение молекул полидифениленэтила, указывающее на линейный характер с расположением заместителей в орто-положении.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
2 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. S. D. Shinkle, A. S. Brook, G. H. Cady, Industr. and Engng. Chem., 28, 275, 1936.
2. А. А. Клебанский, Г. И. Мироненко, Ж. прикл. химии, 14, 618 1941.
3. K. Shishido, S. Kato, J. Soc. Chem. Industr. Japan, Suppl. bind., 48, 37, 1945.
4. K. Shishido, J. Miyoshi, J. Soc. Chem. Industr. Japan, Suppl. bind., 48, 37, 1945.
5. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 596.
6. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 354.
7. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 955.
8. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1100.
9. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, 1960.
10. И. И. Юкельсон, В. И. Гармонов, В. С. Глуховской, Первая межвузовская научно-техническая конференция, Воронежское книжное издательство, 1963, стр. 55.
11. А. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. иностр. лит., 1957.

STUDYING POLYCONDENSATION OF DIPHENYL WITH DICHLOROETHANE IN PRESENCE OF ALUMINIUM TRICHLORIDE AND THE STRUCTURE OF THE PRODUCTS OBTAINED

I. I. Yukelson, V. I. Garmonov, A. B. Nazarova, O. G. Kolesnikova

Summary

The reaction of diphenyl with dichloroethane in presence of AlCl_3 results in formation of polydiphenyleneethyl. At studying the effect of components ratio and catalyst amount of the molecular weight of the polymers it was found that the molecular weight increases with decrease of the diphenyl: dichloroethane ratio up to the formation of foam-like crossliked polymer. When increasing the catalyst amount the molecular weight firstly grows and then drops so there is optimum catalyst concentration for every diphenyl: dichloroethane ratio. E. f. for the ratio of 1,5 : 1,0 the molecular weight 4000 is reached at 23% of catalyst concentration. The kinetics of the reaction is satisfactorily described by the equation $P = \frac{t}{19 + 1,665 t}$. As it follows from IR-spectra the polydiphenyleneethyl molecules possess linear structure with orto-positions of substituents.