

УДК 541.64+678.86

**О РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИХЛОРАНГИДРИДА
МЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИФЕНИЛОПРОПАНОМ**

Д. Исаилов, Л. А. Родишилова

Синтез и исследование смешанных фосфорсодержащих полиарилатов на основе смесей дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, дихлорангидридов фосфорсодержащих кислот и двухатомных фенолов имеет большое практическое значение, так как эти полиарилаты более устойчивы к термоокислению, чем обычные полиарилаты на основе двухатомных фенолов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кис-

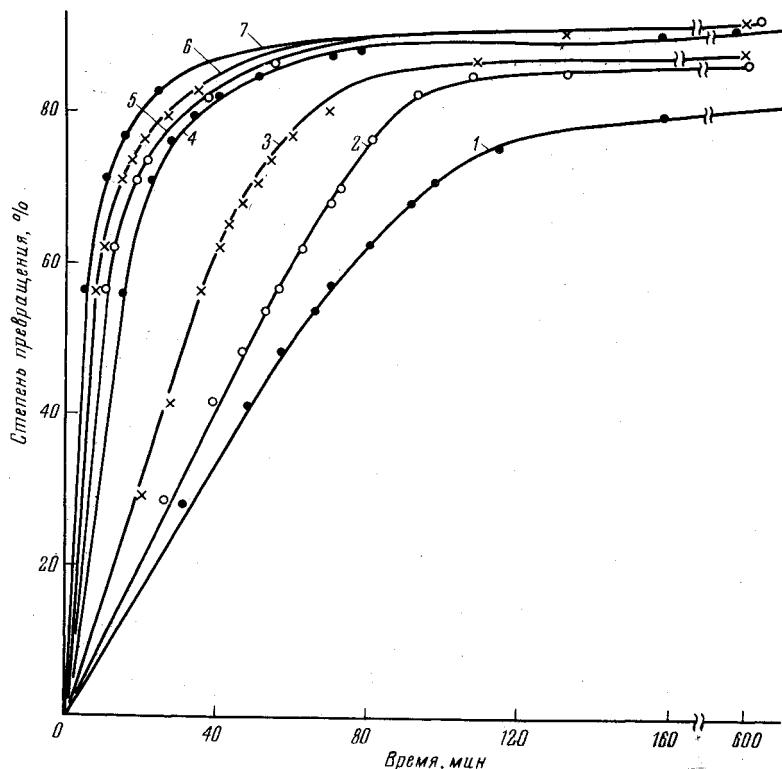


Рис. 1. Степень превращения при реакции ДХМФК с дианом в дитолятметане при различных температурах. Начальная концентрация 0,3 моль/л:

1 — 120°, 2 — 130°, 3 — 140°, 4 — 150°, 5 — 160°, 6 — 170°, 7 — 190°

лот [1]. Наличие в цепи полиарилата атома фосфора понижает горючесть полиарилата (от самозатухающего до негорючего) и увеличивает растворимость.

Для рационального синтеза таких смешанных фосфорсодержащих полиарилатов необходимо кинетически изучить поликонденсацию фосфорсодержащих дихлорангидридов с двухатомными фенолами.

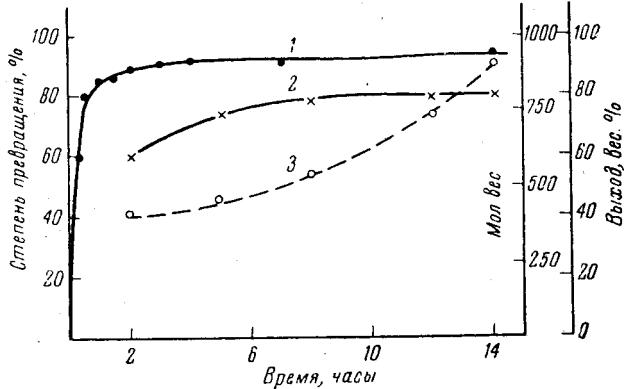


Рис. 2. Кинетика реакции ДХМФК с дианом в дитолилметане. Концентрация 0,3 моль/л; 160°:

1 — изменение степени превращения, 2 — изменение выхода полизифира, 3 — изменение молекулярного веса полизифира

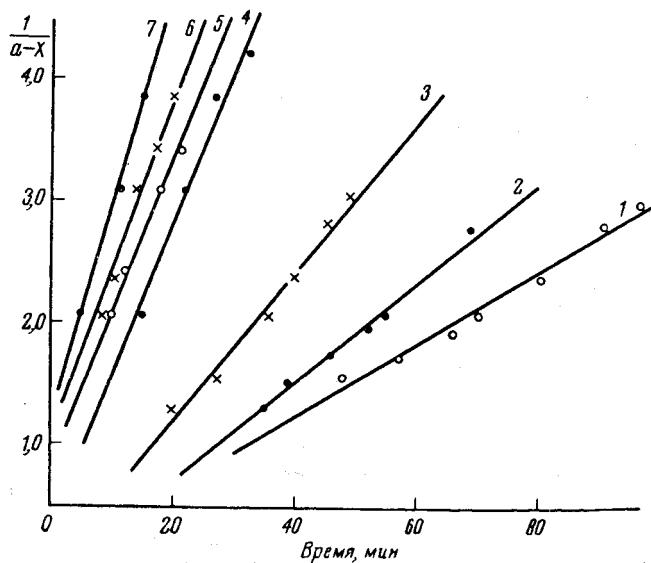


Рис. 3. Проверка подчинения реакции закону второго порядка:

1 — 120°, 2 — 130°, 3 — 140°, 4 — 150°, 5 — 160°, 6 — 170°, 7 — 190°

В работе [2] изучена кинетика поликонденсации дихлорангидридов терефталевой и изофтальевой кислот с двухатомными фенолами, а в работах [3, 4] дихлорангидридов фосфорсодержащих кислот с двухатомными фенолами и гликолями.

Целью данной работы является изучение кинетики реакции поликонденсации дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты (ДХМФК) с дифенилолпропаном (дианом).

Реакцию проводили в интервале 120—190° при эквимолекулярном соотношении реагентов в растворителе. Продолжительность реакции при каждой температуре составляла 10 час. О течении реакции судили по количеству выделившегося HCl, который непрерывно оттитровывали раствором KOH.

Экспериментальные данные о зависимости степени превращения от времени при различных температурах приведены на рис. 1, из которого видно, что степень превращения особенно быстро увеличивается в первые часы (1—1,5 часа) протекания реакции и составляет 75—80%, когда в основном имеет место реагирование исходных компонентов друг с другом. Скорость этого процесса возрастает с повышением температуры. В дальнейшем степень превращения реакции изменяется очень незначительно. Проведенные при 160° опыты при различном времени поликонденсации показали (рис. 2), что с увеличением продолжительности поликонденсации молекулярный вес полиэфира возрастает, тогда как выход изменяется очень незначительно. Это указывает на то, что рост цепи полимера после 1,5—2-часовой реакции осуществляется в основном за счет взаимодействия полимерных молекул друг с другом.

Обработка экспериментальных данных графическим методом (рис. 3) и также определение времени израсходования половины взятых веществ при различных начальных концентрациях показали (таблица), что реак-

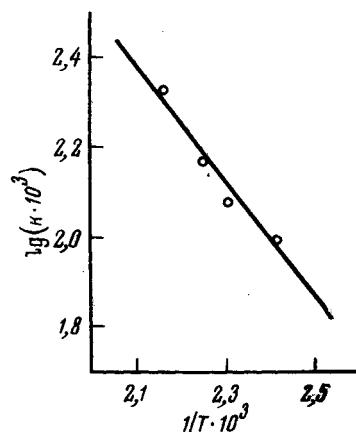


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции от температуры при взаимодействии ДХМФК с дианом

Зависимость времени расходования половины взятых веществ от их начальных концентраций при 160°
(Растворитель — дитолилметан, 50 мл)

Концентрация растворов, моль/л	Взято, г		Время расхода половины взятых веществ, мин.
	диан	ДХМФК	
0,1	1,14	0,666	26
0,3	3,42	1,998	10
0,5	5,70	3,330	7

ция протекает по бимолекулярному механизму и подчиняется уравнению реакции второго порядка (5).

Константы скорости и температурный коэффициент реакции приведены ниже:

Температура реакции, °С	150	160	170	190
$k, \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	0,099	0,123	0,149	0,211
Температурный коэффициент реакции	1,240	1,214	—	—

Условия реакции: растворитель — дитолилметан, концентрация растворов 0,3 моль/л, молярное соотношение ДФП : ДХМФК — 1 : 1.

Как видно из рис. 4, изменение константы скорости реакции поликонденсации ДХМФК с дианом с изменением температуры подчиняется уравнению Аррениуса, что позволило подсчитать энергию активации, которая оказалась равной $7,36 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$.

Экспериментальная часть

Поликонденсация ДХМФК с дианом. В четырехгорлую колбу, снабженную барботером для пропускания аргона, обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой с хлоркальциевой трубкой, помещают дитолилметан и диан. Колбу погружают в баню, температуру в которой поддерживают постоянной. Скорость пропускания сухого аргона через прибор во всех опытах была постоянной (1000—1200 мл/час). После установления в бане нужной температуры из капельной воронки быстро приливают в колбу раствор ДХМФК в дитолилметане. Выделяющийся HCl поглощают раствором KOH в колбе Эрленмейера, установленной на магнитной мешалке. Колба снабжена трубкой, доходящей до поверхности раствора KOH, отводом и бюреткой, заполненной раствором KOH с известным титром. Через определенные промежутки времени титрованием в присутствии фенолфталеина определяют количество выделившегося HCl. По мере приливания раствора KOH трубку, по которой поступает HCl, приподнимают.

В случае определения зависимости выхода и молекулярного веса от продолжительности поликонденсации процесс проводят в конденсационной пробирке, снабженной барботером для подачи аргона и отводной трубкой для удаления образующегося HCl. Продукты реакции очищают дважды переосаждением из раствора в хлороформе петролейным эфиром. Полученные полимеры представляют собой порошки кремового цвета, хорошо растворимые во многих органических растворителях. Молекулярные веса полимеров определяют методом криоскопии в диоксане.

Выводы

Проведено кинетическое исследование взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с дифенилолпропаном и вычислена константа скорости реакции и энергия активации. Установлено, что указанная выше реакция подчиняется закономерности реакции второго порядка.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
9 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Родивилова, М. С. Акутина, Р. Д. Жилина, Д. Исаилов, Авт. свид. № 171556, Бюллет. изобрет., 1965, № 11.
- С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 123, 849, 1958.
- Л. А. Дацкевич, В. Д. Майборода, И. П. Лосев. Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. Наука, 1964, стр. 73.
- В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., 2, 427, 1960.
- К. В. Яцимирский, Кинетические методы анализа, Госхимиздат, М., 1963.

TO THE POLYCONDENSATION OF METHYLPHOSPHINIC ACID DICHLORIDE WITH DIPHENYLOLPROPANE

D. Israilev, L. A. Rodivilova

Summary

It was carried out the kinetic study of the reaction of methylphosphinic acid dichloride with diphenylolpropane and the rate constant and activation energy were calculated.