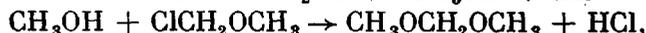
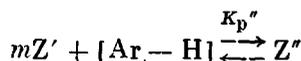
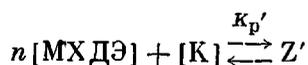


ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ПОЛИСТИРОЛА МОНОХЛОРДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Г. З. Есипов, Л. А. Дервянко, В. П. Макридин,
Р. Г. Рахуба, К. Л. Поплавский*

Особенность кинетики реакций макромолекул в гомогенных условиях вызывает все больший интерес [1]. В известных работах по хлорметилированию полистирола монохлордиметиловым эфиром (МХДЭ) в его избытке в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса далеко не полно освещена кинетика и роль активного комплекса в процессе превращения [2 — 6].

Если в реакции участвует только один катализатор и образуется одно промежуточное соединение, то реакция идет по схеме:



где К — катализатор, Z' — комплекс МХДЭ с катализатором, Z'' — тройной активный комплекс эфира, катализатора и фенильной группы полимера, K_p' и K_p'' — константы равновесия соответственно.

Возможность образования комплекса Z' отмечена ранее [7]. Способность к комплексообразованию некоторых эфиров с галогидными солями металлов рассмотрена в работе [8].

Выделяющийся в процессе реакции метиловый спирт взаимодействует с МХДЭ с образованием метилала. Реакция автоматически ускоряется в результате образования хлористого водорода [9]. Отсутствие метилового спирта в продуктах реакции отмечено в работе [10]. Таким образом, хлорметилирование ароматических производных МХДЭ протекает в сложных, пока еще недостаточно изученных условиях.

В связи с изложенным представлялось интересным изучение хлорметилирования полистирола МХДЭ в среде его большого избытка, позволяющего исключить влияние побочных продуктов, в зависимости от природы катализаторов.

Экспериментальная часть

Применяли МХДЭ, дважды перегнанный, с т. кип. 58,5—60°, с содержанием хлора 44,015% и удельным весом 1,055 г/мл. Полистирол — блочный технический с молекулярным весом 124 000; в качестве катализаторов использовали ZnCl_2 , SnCl_4 , SnCl_2 , AlCl_3 (марки ч. д. а).

Полистирол хлорметилировали в 9-мольном избытке МХДЭ в трехгорлой колбе с обратным холодильником при перемешивании. С целью удобства контроля за началом реакции готовили отдельно растворы полистирола и катализатора в МХДЭ. Отобранные пробы в количестве 10 мл помещали в метанол для прекращения реакции и выделения хлорметилированного полистирола. Промывку осуществляли пятикратно свежими порциями метанола, соляной кислотой для удаления следов катализатора и дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Затем промытые пробы сушили в вакууме при температуре не выше 50° до постоянного веса.

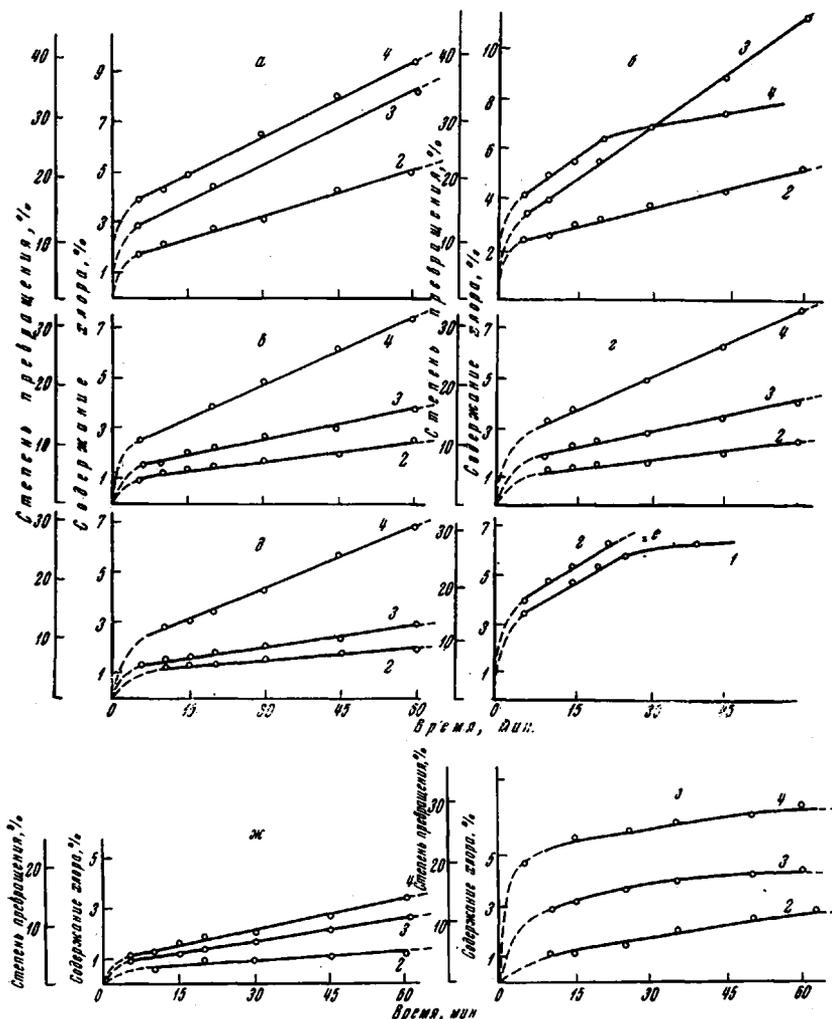
Высушенный хлорметилированный полистирол (ХМП) анализировали на содержание хлора методом сжигания [11].

Результаты и их обсуждение

Характер полученных зависимостей (см. рисунок) степени хлорметилирования ХМП при применении избытка эфира от времени удовлетворительно описывается уравнением:

$$k_{эф} = \frac{\Delta x}{\Delta \tau \cdot c_{к}^0}, \quad (1)$$

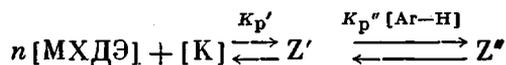
где Δx — превращение ко времени $\Delta \tau$.



Зависимость степени хлорметилирования полистирола МХДЭ при их мольном соотношении 1 : 10 соответственно от природы, концентрации катализаторов и продолжительности реакции:

а — $ZnCl_2$, 0,1 моля; б — $ZnCl_2$, 0,2 моля; в — $SnCl_2$, 0,1 моля; г — $SnCl_2$, 0,2 моля;
 д — $SnCl_2$, 0,3 моля; е — $SnCl_4$, 0,1 моля; ж — $AlCl_3$, 0,1 моля; з — $AlCl_3$, 0,2 моля;
 1, 2, 3, 4 — 25, 35, 45 и 55° соответственно

Следовательно, равновесие в системе



сдвинуто вправо, а действующая концентрация активного комплекса Z'' постоянна и может быть выражена через начальную концентрацию катализатора $c_{к}^0$. Эффективные константы скорости $k_{эф}$, рассчитанные по

уравнению (1), и их аррениусовская зависимость от температуры (см. таблицу) дают основание предполагать, что диффузия комплекса к молекуле полимера, отмеченная ранее [12], в отдельных случаях лимитирует процесс превращения в целом. Видимо, это обусловлено, с одной стороны, малой (порядка 10^{-2} моль/л) концентрацией катализатора, с другой — повышенной вязкостью взаимодействующей системы вследствие присутствия полимерных молекул. Небезынтересно резкое уменьшение скорости

Эффективные константы скорости и энергии активации реакции хлорметилирования полистирола МХДЭ в присутствии некоторых катализаторов Фриделя—Крафтса (Мольное соотношение 1:10:0,1)

Катализатор	Температура, °С	Эффективная константа скорости, $k_{\text{эф}}$, сек $^{-1}$	Кажущаяся энергия активации E , ккал·моль $^{-1}$	Катализатор	Температура, °С	Эффективная константа скорости, $k_{\text{эф}}$, сек $^{-1}$	Кажущаяся энергия активации E , ккал·моль $^{-1}$
ZnCl ₂	35	44,90	8,0	SnCl ₂	35	9,55	18
	45	67,50	1,6		45	23,80	19,8
	55	72,70			55	61,00	
AlCl ₃	35	6,10	25,1	SnCl ₄	25	83,60	0,5
	45	22,00	7,2		35	85,70	
	55	31,00					

превращения после гелеобразования в результате дегидрохлорирования (см. рисунок, а, б и в), объясняющееся, скорее всего, уменьшением эффективности перемешивания. В этом случае влияние диффузионных процессов проявляется с особой наглядностью.

Низкое значение кажущейся энергии активации при использовании SnCl₄ в качестве катализатора дает основание ставить его в ряд наиболее активных. Из числа изученных катализаторов его комплекс с эфиром, видимо, характеризуется наибольшей устойчивостью. Рассматривая SnCl₂ с этих же позиций, следует отнести его к числу малоактивных. В противоположность первому, он образует менее устойчивый комплекс с эфиром.

Выводы

1. Изучена реакция хлорметилирования полистирола монохлордиметилловым эфиром (МХДЭ) в его избытке в присутствии ZnCl₂, SnCl₄, SnCl₂ и AlCl₃ в качестве катализаторов.

2. Показано, что в условиях избытка МХДЭ действующая концентрация комплекса катализатор — эфир постоянна и может быть выражена через начальную концентрацию катализатора.

3. На основании проведенных расчетов кажущихся значений энергий активаций и характера зависимостей превращение — время установлено, что диффузия комплекса в отдельных случаях лимитирует процесс превращения. Показано, что хлорное олово в ряду изученных катализаторов является наиболее активным катализатором, а хлористое — менее активным.

Кузбасский политехнический институт

Поступила в редакцию
3 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Титорский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Успехи химии, 35, 191, 1966.
- А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, М. А. Чернова, Изв. ВУЗов, Химия, 3, 479, 1963.
- G. Gones, Industr. and Engng Chem., 44, 2865, 1952.
- А. С. Тевлина, Е. Б. Тростянская, Высокомолек. соед., 5, 1173, 1963.
- Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Успехи химии, 27, 1084, 1958.

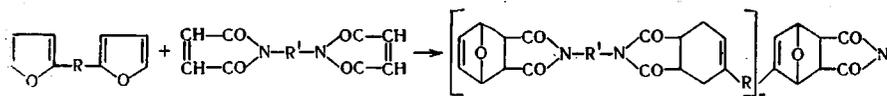
6. M. P. Gregor, G. K. Moeschel, A. G. Tsuk, J. Potenza, R. Feinland, M. Shida, Ph. Teussie, J. Amer. Chem. Soc., 24, 5525, 1965.
7. Ю. В. Поконова. Галоидэфиры, изд-во «Химия», 1966.
8. О. А. Осипов. Ж. структ. химии, 36, 913, 1967.
9. В. P. Ballinger, P. B. De La Mare, G. Kohnstam, B. M. Prestt, J. Chem. Soc., 1955, 3641.
10. J. Juračka, A. Matéuček, Chem. průmysl., 11, 436, 1967.
11. Дж. Торп, М. Уайтли, Практическое руководство по органическому анализу, ОНТИ, 1937, стр. 59.
12. Г. З. Есипов, А. К. Светлов, З. В. Григорьева, Высокомолек. соед.. 5. 1159. 1968.

УДК 541.64:678.744

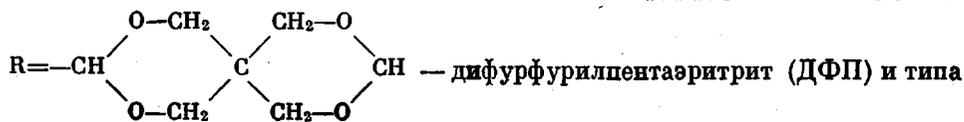
ПОЛИАДДУКТЫ ДИФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Берлин, Хр. Будевска, М. Михайлов,
Орх. Забунова

Использование реакции Дильса—Альдера для синтеза полимеров все еще ограничено. Однако в последние годы на такие реакции обратили внимание многие исследователи [1]. Нами было проведено исследование получения полимерных аддуктов фурфурилметакрилата и его полимера с малеиновым ангидридом и с малеилимидом [2]. Кроме того, начались исследования по получению полимеров способом полиаддуктирования w, w' -дифурановых производных с w, w' -бисдиенофильными соединениями типа бисмалеилимидов согласно следующей схеме:



Целью опытов, результаты которых представлены в настоящей работе, было установление принципиальной возможности получения полимеров по этой схеме. Моделями служили соединения w, w' -дифурановых производных, где $R = -CH_2OCO- \text{C}_6\text{H}_4 - COOCH_2-$ — дифурфурилтерефталат (ДФТ), $R' = -CH=N-N=CH-$ — дифурфурилазин (ДФА),



бисмалеилимидов $R' = -(CH_2)_6-$ — гексаметиленбисмалеилимид (ГМБМИ).

Дифурфурилтерефталат был получен нами впервые способом переэтерифицирования диметилтерефталата фурфуроловым спиртом с фурфурилатом натрия в качестве катализатора в бензольной среде. В процессе переэтерификации метанол выделяется из реакционной смеси в виде азеотропной смеси с бензолом. ДФТ получается легко с выходом 81,9% (сырой продукт). После перекристаллизации из петролейного эфира он представляет собою бесцветные или слегка окрашенные в желтый цвет кристаллы с т. пл. 77—78°.

Найдено, % : С 66,2, Н 4,45. Вычислено, % : С 66,2, Н 4,32.

ИК-спектр ДФТ показывает характерные для фуранового кольца абсорбционные максимумы при 1510 и при 820 cm^{-1} . Дифурилазин синтезировали из фурфурола и гидразингидрохлорида описанным методом [3] с выходом 90%. После перекристаллизации его из спирто-водной смеси был получен продукт с т. пл. 111—112°.

Найдено, % : С 64,11; Н 4,53; N 14,49. Вычислено, % : С 63,80; Н 4,29; N 14, 89.