

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФУРФУРОЛА С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

*M. A. Аскаров, Р. А. Назирова, Г. С. Цвешко,  
A. T. Джалилов*

Исследования в области получения различных полимерных материалов на основе фурановых смол представляет большой интерес вследствие доступности сырьевой базы, а также тем, что фурановые смолы обладают высокой термостойкостью и рядом ценных физико-механических свойств [1, 2].

В настоящей работе с целью изучения влияния различных факторов на процесс поликонденсации нами проведены кинетические исследования поликонденсации фурфурола с салициловой кислотой.

## Экспериментальная часть

Поликонденсацию фурфурола с салициловой кислотой на 100 мг диметилформамида, проводили в присутствии катализатора  $ZnCl_2$  в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником. Течение реакции поликонденсации контролировали по изменению концентрации фурфурола через определенные промежутки времени. Пробы из реакционной смеси отбирали пипеткой, взвешивали, растворяли в 5%-ном растворе NaOH и перегоняли с водяным паром до тех пор, пока дистиллят не давал окраску с фуксинсернистой кислотой без подкисления.

Фурфурол определяли в дистилляте по видоизмененной методике [3], которая заключалась в том, что в качестве индикатора применяли бромфенольный синий, имеющий переход окраски в интервале  $pH = 3-4,6$  и исключающий титрование связанной кислоты. В пробах с небольшим количеством фурфурола применяли метод обратного титрования.

## Обсуждение результатов

С целью выяснения влияния температуры реакции на процесс поликонденсации проводили при 130, 140 и 150°. Мольное соотношение фурфурол : салициловая кислота было 1,125 : 1; количество катализатора  $ZnCl_2$  было постоянным и составляло 0,075 моля на моль фурфурола. На рис. 1, а представлена зависимость степени превращения от продолжительности реакции при различных температурах, причем для расчета принимали результаты степеней превращения не более 40%. На основании этих результатов определена логарифмическая зависимость изменения концентраций реагирующих веществ во времени при различных температурах (рис. 1, б).

Линейный характер зависимости  $\frac{I}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$  — время свидетельствует о том, что реакция поликонденсации описывается кинетическим уравнением второго порядка. Об этом же свидетельствует постоянное значение константы скорости реакции, вычисленной из опытных данных с помощью кинетического уравнения второго порядка.

Из значений константы скорости реакции поликонденсации при различных температурах по уравнению Аррениуса, а также из приведенной зависимости  $\lg k$  от  $1/T$  (рис. 2) определена энергия активации реакции, которая оказалась равной 18,46 ккал/моль.

Изучение влияния концентрации катализатора на процесс поликонденсации показало, что увеличение его концентрации приводит к ускорению процесса (рис. 3, а). При этом мольное соотношение фурфурола к салициловой кислоте составляло 1,125 : 1, а температура реакции равнялась 140°.

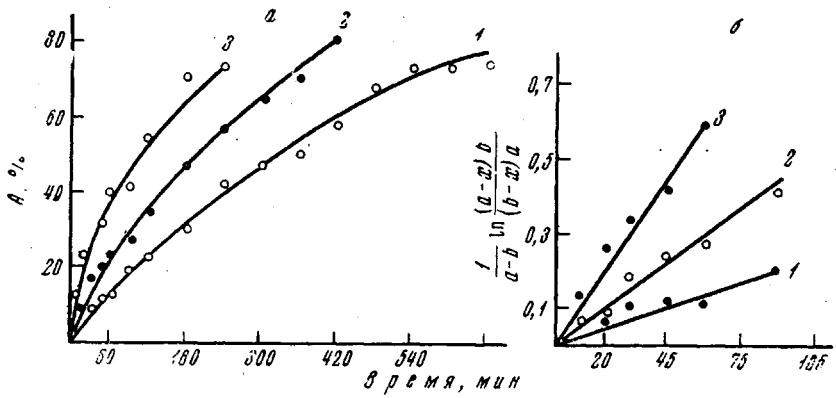


Рис. 1

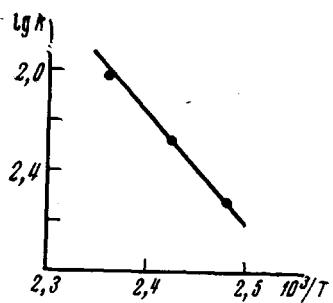


Рис. 2

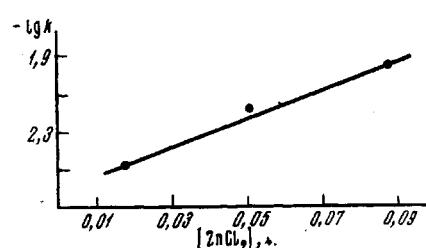


Рис. 4

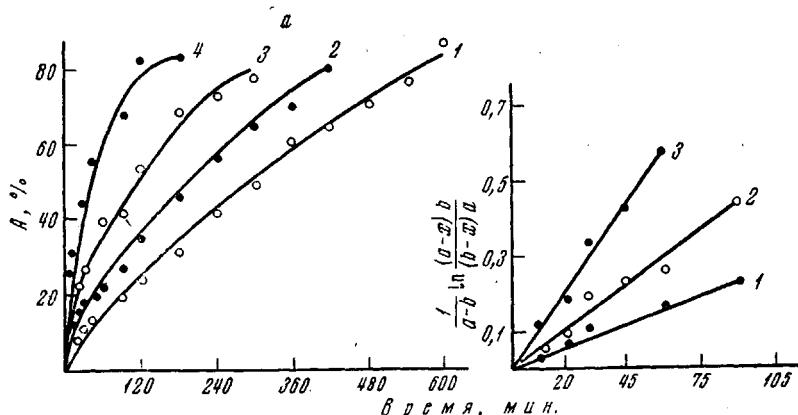


Рис. 3

Рис. 1. Степень завершенности ( $A$ ) поликонденсации фурфуrolа с салициловой кислотой (а) и изменение логарифма концентраций реагирующих веществ в процессе реакции (б): 1 — 130; 2 — 140, 3 — 150°

Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  реакции поликонденсации фурфуrolа с салициловой кислотой

Рис. 3. Степень завершенности ( $A$ ) поликонденсации фурфуrolа с салициловой кислотой при 140° (а) и изменение логарифма концентраций реагирующих веществ в процессе реакции (б)

Количество молей  $ZnCl_2$  на моль фурфуrolа: 1 — 0,024; 2 — 0,073; 3 — 0,102; 4 — 0,240

Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции от концентрации  $ZnCl_2$ , моль/моль фурфуrolа

Как видно из рис. 3, б, зависимость  $\frac{I}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$  — время но-  
сит прямолинейный характер при степени превращения в полимер до 40%.  
Следует отметить, что при  $140^\circ$  имеет место линейное возрастание кон-  
станты скорости реакции от концентрации катализатора  $ZnCl_2$  в реакцион-  
ной смеси (рис. 4).

### Выводы

1. Изучена кинетика поликонденсации фурфурола с салициловой кислотой в присутствии хлористого цинка и установлено, что реакция подчиняется уравнению второго порядка.
2. Константа скорости реакции возрастает прямо пропорционально концентрации катализатора в реакционной смеси.

Ташкентский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
20 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Каменский, В. И. Итинский, Ю. И. Корзенева, Химия и химическая технология, 11, 89, 1959.
2. Е. В. Оробченко, Н. Ю. Прянишникова, Фурановые смолы, Гос-техиздат, 1963.
3. П. Н. Кастренина, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1963.

УДК 678.7:537.311

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ САЖЕНАПЛНЕННЫХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКД И ЕГО ФРАКЦИЙ

*B. K. Анчак, И. К. Чуракова, З. Я. Берестнева,*

***B. A. Каргин***

Известно, что ненаполненные вулканизованные резины на основе неполярных каучуков обладают удельным объемным электрическим сопротивлением, величина которого колеблется в пределах  $10^{14} - 10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$  [1].

В табл. 1 приводятся значения удельного объемного электрического сопротивления ненаполненных вулканизованных резин на основе СКД и его фракций.

Таким образом, удельное объемное электрическое сопротивление ненаполненных резин на основе СКД и его фракций не зависит от молекулярного веса.

Резиновые смеси на основе СКД и его фракций наполняли 30 вес. ч. сажи ДГ-100 на 100 вес. ч. каучука. Фракционирование вели методом дробного осаждения. Молекулярный вес определяли вискозиметрически. Вулканизацию резиновых смесей осуществляли в прессе при температуре  $143^\circ$ . Вулканизующей группой для СКД и фракций 1, 2 были: сера — 2,5 вес. ч., меркаптобензотиазол — 2,0 вес. ч., тетраметилтиурамдисульфид — 0,2 вес. ч., время вулканизации — 30 мин.

Вулканизующей группой для низкомолекулярного СКД были: сера (10 вес. ч.), меркаптобензотиазол (2,0 вес. ч.), тетраметилтиурамдисуль-