УДК 541. 64 : 542. 952/954 : 547. 551/554

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ α,α′-ДИХЛОРМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Л. Н. Воробьев, Ю. В. Поконова

Необратимая поликонденсация α,α′-дихлорметиловых эфиров гликолей с диаминами приводит к образованию полиаминоэфиров (ПАЭ) с молекулярным весом 3000—4000, которые обладают стабилизирующим действием на резины [1].

Поликонденсация в растворе протекает с чрезвычайно большой скоростью и сопровождается выпадением ПАЭ [2]. Последние обладают значительной жесткостью цепей и плохой растворимостью в обычных растворителях.

Проведение поликонденсации в растворителях для ПАЭ (*м*-крезол, фенол) невозможно из-за конкурирующих реакций между дихлорэфиром и растворителем. Значительные экспериментальные трудности не позволяют осуществлять точный и быстрый анализ кинетики существующими методами [3], что ограничивает исследования кинетики необратимых реакций поликонденсации.

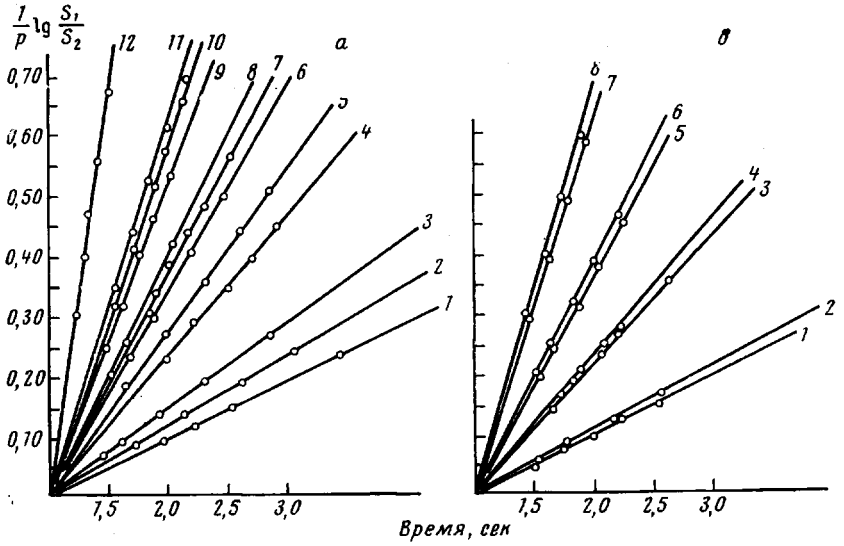

Рис. 1. Зависимость приведенного логарифма степени превращения от времени контакта в реакции α,α′-дихлордиметилового эфира этиленгликоля с диаминами:

а — бензидин; температура: *1—3* — 60; *4, 5, 8* — 40; *6, 7, 9* — 30; *10—12* — 20°: концентрация бензидина (вес.%): *1* — 4,93; *2, 5* — 5; *3, 4, 9* — 10; *6, 10, 11* — 9; *7* — 16; *8, 12* — 15; *1, 4, 6, 7, 10, 11* — носитель I; *2, 3, 5, 8, 9, 12* — носитель II; *б* — *п*-фенилендиамин (*2, 4, 6, 8*) и *м*-толуилендиамин (*1, 3, 5, 7*) при 20 (*7, 8*), 30 (*5, 6*), 40 (*3, 4*) и 60° (*1, 2*); (носитель II)

Ранее нами был разработан метод для исследования кинетики быстрых реакций при помощи газовой реакционной импульсной хроматографии (ГРИХ), позволяющей оценить реакционную способность компонентов реакции [4].

В настоящей работе методом ГРИХ исследована кинетика поликонденсации α,α′-дихлордиметилового эфира этиленгликоля (ДМЭЭ) с ароматическими диаминами.

Реакцию исследовали в интервале температур 20—60° и давлении газа-носителя (водорода) 1,4—1,8 *ата* на хроматографе «Органик». Дважды перекристаллизованные диамины имели следующую температуру плавления: бензидин — 119,5°, *п*-фенилендиамин — 139,5°, *м*-толуилендиамин — 99°.

ДМЭЭ, синтезированный по методике [5], очищали от остатков HCl перегонкой с диэтиланилином (3 : 1 по объему), а также с помощью анионита ЭДЭ-10П. Константы ДМЭЭ: т. кип. 96°/15 *мм*; n_D^{20} 1,4629, d_4^{20} 1,2831.

Диамины наносили на предварительно обработанный сферохром [4] с удельной поверхностью 5 *м*²/*г* и зернением 0,3—0,5 *мм*. Каждое кинетическое измерение проводили 5—6 раз.

Результаты измерений представлены в таблице и на рис. 1.

Как следует из рис. 1, в режиме ГРИХ реакция между ДМЭЭ и ароматическими аминами описывается уравнением первого порядка по α-хлорэфиру. Расчет константы скорости проводили по уравнению [4]

$$k = \frac{2{,}3 \lg K \frac{S_1}{S_2} \Big/ p\tau}{g},$$

где S_2 — площадь пика исследуемого вещества на входе и S_1 — выходе из реакционной колонки, *мм*²; K — коэффициент, учитывающий неидентичность термокондуктометрических ячеек; p — давление, *ат*; τ — время, определяемое как разность времени удерживания α-хлорэфира и мертвым временем (временем удерживания любого не сорбирующегося вещества, в данном случае воздуха), сек; g — количество диамина в колонке, *г*. Реакция идет в кинетической области, о чем свидетельствует постоянство константы скорости при различных скоростях газа-носителя.

Изменение констант скоростей от обратной температуры (рис. 2) подчиняется уравнению Аррениуса (коэффициент корреляции в среднем 0,98).

Данные таблицы показывают, что E_a уменьшается соответственно увеличению основности диамина.

Для доказательства реализации реакции поликонденсации в условиях ГРИХ был проведен укрупненный препаративный опыт, моделирующий работу реакционной колонки.

Продукты реакции ДМЭЭ с бензидином экстрагировали с твердого инертного носителя *м*-крезолом. Для удаления остатков непрореагировавшего бензидина проводили предварительное двукратное экстрагирование этанолом. Продукты реакции получены с выходом 31% и имели молекулярный вес 900—1200.

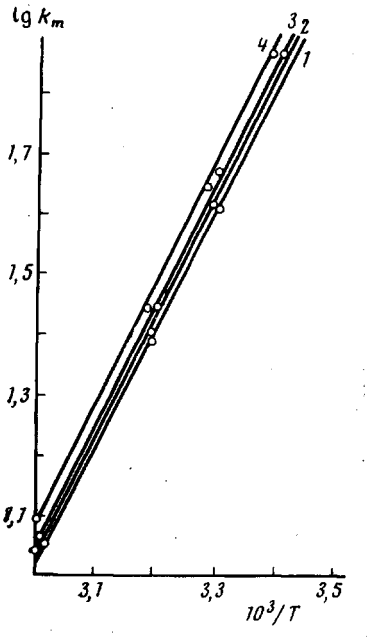

Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры:

1 — бензидин, носитель I, коэффициент корреляции $r = 0{,}981$; *2* — *м*-толуилендиамин носитель II, $r = 0{,}982$; *3* — бензидин, носитель II, $r = 0{,}976$; *4* — *п*-фенилендиамин, носитель II, $r = 0{,}979$

Таким образом, метод ГРИХ пригоден для изучения кинетики необратимой поликонденсации на стадии образования олигомеров и позволяет достаточно точно и быстро оценивать реакционную способность исходных компонентов реакции.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. А. Петрову за обсуждение результатов работы.

Выводы

1. Показана возможность применения газовой реакционной импульсной хроматографии для исследования кинетики необратимых реакций поликонденсации на стадии низкомолекулярной поликонденсации.

Кинетические параметры реакции дихлорметилового эфира этиленгликоля с диаминами

Носитель	Диамин	Концентрация диамина, %	Температура, °С	k, $ат^{-1} \cdot сек^{-1}$ $г^{-1}$	E_a, *дж/г-моль*
Сферохром, обработанный CH_3OCH_2Cl (I)	Бензидин	4,93	20	70,6	39 200
			30	40,8	
			40	24,8	
			60	10,84	
	»	9	20	70,8	
			30	41,2	
			40	25,1	
			60	11,2	
	»	16	20	71,1	
			30	41,3	
			40	25,4	
			60	11,5	
Сферохром, обработанный $(CH_3)_3SiCl$ (II)	Бензидин	5	20	71,4	40 700
			30	42,5	
			40	26,1	
	»	10	60	11,1	
			20	71,9	
			30	43,4	
			40	26,9	
			60	11,8	
	»	15	20	72,3	
			30	44,2	
			40	27,5	
			60	12,2	
	п-Фениленди-амин	10	20	72,8	41 600
			30	43,9	
			40	27,7	
			60	12,6	
	м-Толуилен-диамин		20	71,2	39 450
			30	42,3	
			40	25,8	
			60	11,5	

2. Установлено, что в исследованных условиях реакция α,α′-дихлордиметилового эфира этиленгликоля с ароматическими диаминами описывается уравнением первого порядка по дихлорэфиру и идет в кинетической области; вычислены соответствующие константы скорости и энергии активации.

3. Найдено, что энергия активации уменьшается соответственно увеличению основности диамина.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию 16 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Поконова, В. Л. Майзель, А. Е. Портянский, Авт. свид. 228265, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 31; Ю. В. Поконова, А. Ф. Николаев, Авт. свид. 254761, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 32, 80.
2. Ю. В. Поконова, А. Ф. Николаев, Авт. свид. 254075, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 31, 89.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. М. Валецкий, Ю. В. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1966, 70.
4. Л. Н. Воробьев, Ю. В. Поконова, Ж. органич. химии, 7, 689, 1971.
5. Ю. В. Поконова, Галоидэфиры, изд-во «Химия», 1966.