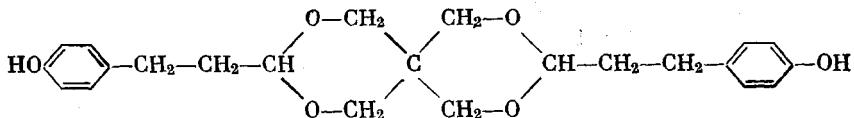


**О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
С УЧАСТИЕМ
3,9-ди-(4-ОКСИФЕНИЛЭТИЛ)СПИРОБИМЕТАДИОКСАНА**

***A. К. Микитаев, В. В. Коршак, А. И. Семенова,
Н. И. Кученко, Ю. И. Колечко, Ю. И. Мусаев***

При исследовании закономерностей синтеза полиарилатов межфазной поликонденсацией натриевого дифенолята 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана с дихлорангидридами фталевых кислот было показано, что получаются довольно высокие значения приведенной вязкости [1].

Целью данной работы явилось изучение реакционной способности 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана (спирола-А)



с дихлорангидридами терефталевой (ДХТК) и изофталевой (ДХИК) кислот при высокотемпературной поликонденсации в растворе. Для сравнения реакционной способности спирола-А с реакционной способностью дифенолов другого химического строения изучали также кинетику высокотемпературной поликонденсации 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) с дихлорангидридами фталевых кислот в том же растворителе.

Кинетика поликонденсации бисфенолов с дихлорангидридами фталевых кислот

Исходные вещества	Константа скорости $k \cdot 10^5$, л/моль·сек				Кажущаяся энергия активации, ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель, л/моль·сек
	160°	180°	200°	220°		
Спирол-А + ДХТК	56,4	141,0	332	742	18,1	$0,891 \cdot 10^6$
Диан + ДХТК	47,8	120	302	662	18,3	$0,955 \cdot 10^6$
Спирол-А(0,5) + диан(0,5) + ДХТК	51,4	132	322	712	18,2	$0,912 \cdot 10^6$
Спирол-А + ДХИК	51,4	123	270	576	16,8	$0,186 \cdot 10^6$
Диан + ДХИК	135	480	1950	5000	25,7	$0,151 \cdot 10^{11}$
Спирол-А(0,5) + диан(0,5) + ДХИК	83,0	264	726	1860	22,6	$0,209 \cdot 10^9$

Кинетику поликонденсации изучали в интервале температур 160–220° в среде дифенилоксида при концентрации дифенола (или смеси дифенолов) 0,5 моль/л. Реакцию проводили при умеренном перемешивании в атмосфере сухого азота. Исходные вещества (спирол-А, диан, ДХТК, ДХИК) предварительно очищены по методикам [2–4]. Дифенилоксид марки ч. использован после многократной перегонки под вакуумом. Степень завершенности реакции определяли по количеству выделявшегося хлористого водорода.

Как видно из рис. 1, степень завершенности реакции за одинаковый промежуток времени закономерно увеличивается с повышением температуры. Эта закономерность справедлива для определенного интервала времени реакции, после чего степени завершенности практически одинаковы для всех данных температур.

Расчет констант скоростей поликонденсации спирола-А и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с дихлорангидридами фталевых кислот проводили по уравнению реакции второго порядка. При этом в ходе процесса рассчитанные константы скорости сохраняли постоянные значения в пределах точности эксперимента (таблица).

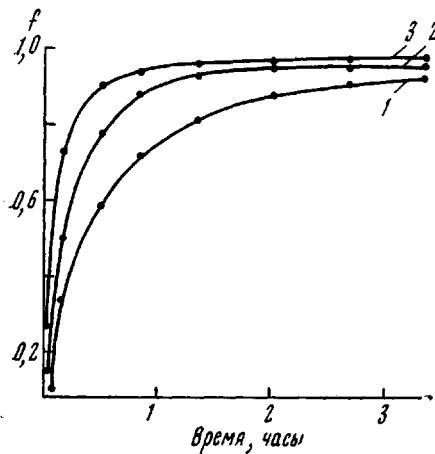


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости степени завершенности реакции f от продолжительности поликонденсации спирола-А с ДХТК при 180 (1), 200 (2) и 220° (3)

Рис. 2. Зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры при поликонденсации ДХТК (а) и ДХИК (б) с дианом (1), спиролом-А (2) и эквимольной смесью диана и спирола-А (3)

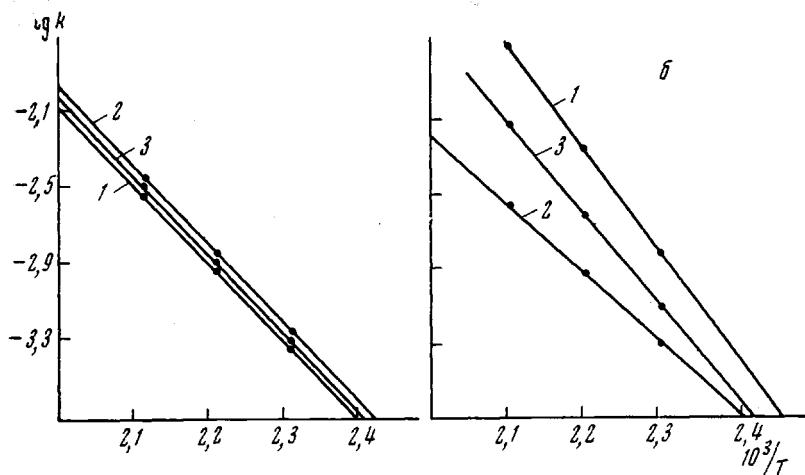


Рис. 2

Из сопоставления констант скоростей реакций видно, что удельная скорость поликонденсации спирола-А с ДХТК несколько выше, чем с ДХИК, тогда как в случае 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана наблюдается противоположное явление. Причем удельная скорость поликонденсации 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с ДХИК в несколько раз выше удельной скорости поликонденсации с ДХТК.

Энергии активации реакций поликонденсации указанных выше бисфенолов с дихлорангидридами фталевых кислот, а также значения предэкспоненциальных множителей были рассчитаны путем графического решения уравнения Аррениуса.

Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для этих реакций представлена на рис. 2. Числовые значения энергий активации и предэкспоненциального множителя, вычисленные по этой зависимости, приведены в таблице.

Видно, что более высокое значение удельной скорости поликонденсации 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с ДХИК по сравнению с другими реакциями поликонденсации обусловливается более высоким значением предэкспоненциального множителя.

Фактор соударений практически одинаков для всех приведенных реакций поликонденсации при данных условиях; следовательно, удельная скорость поликонденсации 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с ДХИК имеет более

высокое значение, по-видимому, вследствие большего значения стericеского фактора данной реакции.

При совместной поликонденсации спирола-А и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана реакционная способность системы является средней от реакционной способности индивидуальных бисфенолов, что указывает на отсутствие взаимного катализа реакции обоими бисфенолами.

Потенциометрическим титрованием в диметилсульфоксида на pH-метре марки «pH-340» найдены константы ионизации для спирола-А и диана. Титрование проводили бензольно-метанольным раствором тетрабутиламмониевого основания. Для диана $pK_1 = 13,2$, $pK_2 = 15,7$, а для спирола-А $pK_1 = 13,7$, $pK_2 = 15,6$. Более высокое значение константы скорости поликонденсации спирола-А с ДХТК по сравнению с константой скорости поликонденсации диана с ДХТК можно объяснить более высоким средним значением $pK_{cp} = (pK_1 + pK_2) / 2$ для спирола в сравнении с pK_{cp} для диана. В то же время, как следует из кинетических данных, в случае поликонденсации указанных бисфенолов с ДХИК преобладает влияние стерических факторов на скорость процесса.

Выходы

Изучена кинетика высокотемпературной поликонденсации 3,9-ди-(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксана, 2,2-ди-(4-оксифенилэтил)пропана, их смеси с дихлорангидридами фталевых кислот в среде дифенилоксида.

Государственный Кабардино-Балкарский университет
Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
29 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Микитаев, В. В. Коршак, А. И. Семенова, Высокомолек. соед., А14, 1936, 1972.
2. Н. И. Купенко, А. И. Семенова, Методы получения химических реагентов и препаратов, вып. 18, изд-во «Химия», 1968, стр. 91.
3. У. Серенсон, Т. Кемпбелл, Препаративные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Л. П. Григорьев, О. Я. Федотова, Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластмасс, изд-во «Высшая школа», 1969.

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЫ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Д. Н. Борт, В. А. Серегина, А. П. Воронин

Нам неизвестны работы, в которых обсуждался бы вопрос о закономерностях выделения частиц полимерной конденсированной фазы из растворов поливинилхлорида (ПВХ), в то время как рассмотрение этого вопроса для высокомолекулярных соединений вообще и для поливинилхлорида, в частности, представляет как научный, так и практический интерес.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов в тетрагидрофуране (ТГФ) использовали наиболее высокомолекулярную фракцию суспензионного ПВХ, характеризующегося молекулярным весом 90 000. Осаждение ПВХ проводили двумя способами: испарением растворителя из раствора, в который предварительно добавляли некоторое количество