

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. П. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.
2. Y. Yamai, J. Appl. Polymer Sci., 14, 225, 1970.
3. F. N. Hayes, B. S. Rogers, D. G. Ott, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1852, 1955.
4. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, З. О. Вирпша, А. П. Травникова, В. Е. Шеина, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A12, 135, 1970.
5. Ч. H. P. Rao, Электронные спектры в химии, «Мир», 1964.
6. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, J. Polymer Sci., A3, 45, 1965.

УДК 541.64:547(281.1+565)

## НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ БИСФЕНОЛОВ НОРБОРНАНОВОГО ТИПА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

**Г. Ш. Папава, В. А. Сергеев, С. В. Виноградова,  
С. В. Абнерова, Н. А. Майсурадзе, В. В. Коршак,  
П. Д. Чискаришвили, В. К. Шитиков**

В литературе имеются сравнительно немногочисленные данные по изучению кинетических закономерностей и механизма реакции фенолов с формальдегидом [1–3]. Особено мало сведений по закономерностям образования фенолформальдегидных олигомеров резольного типа [4]. Результаты этих исследований показывают, что порядок и скорость реакции поликонденсации фенола с формальдегидом зависят от условий проведения реакции.

В настоящей работе изучены некоторые кинетические закономерности реакции формальдегида с бисфенолами, содержащими у центрального углеродного атома заместители норборнанового типа: с 4,4'-(2-норборни-

**Кинетические параметры реакции бисфенолов I–III  
с формальдегидом**

Бисфе- нолы	k · 10 <sup>6</sup> (л./моль·сек) при			E, ккал/моль
	115°	125°	135°	
I	—	—	2,8	
II	4,6	2,9	5,7	29,9 *
III	—	—	4,5	—

\*  $A = 1,1 \cdot 10^{14}$  л./моль·сек.

лиден)дифенолом (бисфенол I) с 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенолом (бисфенол II), и 4,4'-(декагидро-1,4:5,8 диметиленнафт-2-илиден)дифенолом (бисфенол III).

Реакцию проводили в растворе в *n*-пропиловом спирте при 135° в присутствии аммиака в качестве катализатора при мольном соотношении бисфенол : формальдегид = 1:4. По ходу процесса степень превращения определяли по количеству непрореагировавшего формальдегида.

Константы скорости во всех исследуемых случаях были рассчитаны по уравнениям реакции первого, второго и третьего порядков. Хорошее постоянство их по ходу реакции до высоких степеней превращения формальдегида сохраняется лишь для второго порядка (рис. 1).

Как видно из таблицы, наличие в молекуле бисфенола у центрального углеродного атома заместителей различного размера заметно не сказывается на скорости реакции, а значения эффективных констант скоростей близки друг к другу.

Второй порядок реакции был найден и для реакции диана с формальдегидом в присутствии едкого натра в качестве катализатора при 40–70° [4].

На примере реакции бисфенола II с формальдегидом было изучено влияние температуры на скорость реакции в интервале температур 115–

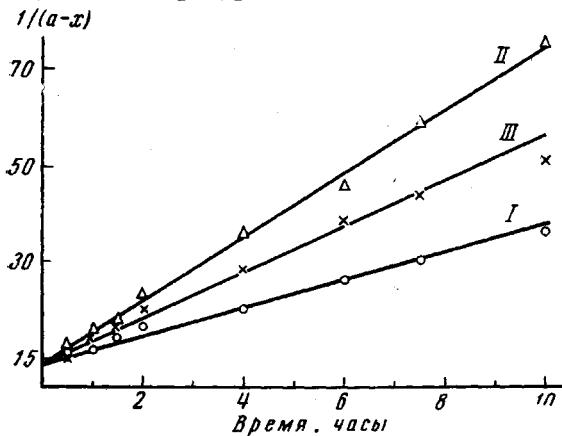


Рис. 1

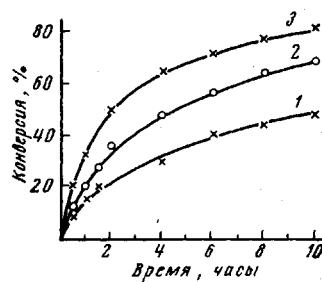


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость обратной степени незавершенности реакции бисфенолов I–III с формальдегидом от продолжительности процесса при 135°  
 $a$  и  $x$  — количество  $\text{CH}_2\text{O}$  в граммах, необходимое для 100%-ной конверсии и израсходованное в данный момент времени соответственно

Рис. 2. Кинетические кривые реакции бисфенола II с формальдегидом при 115 (1), 125 (2) и 135° (3). Концентрация бисфенола 0,6; формальдегида 2,4 моль/л

135°. Как видно из рис. 2, скорость реакции заметно возрастает с ростом температуры; зависимость логарифма констант скорости реакции от обратной температуры имеет прямоугольный характер.

### Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и воронкой, загружали 2,1964 г 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола (0,6 моль/л), 0,8236 г (2,4 моль/л) формальдегида (9,25 мл 8,9%-ного раствора формальдегида в *n*-пропаноле) и 0,1760 г аммиака (0,08 мл 22%-ного раствора в воде). После получения прозрачного, однородного раствора по 1 мл реакционной смеси разливали в ампулы, которые запаивали и нагревали на силиконовой бане. Температуру в бане поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ$ . Момент внесения ампул в силиконовую баню, нагретую до необходимой температуры, принимали за начало реакции. Количество непрореагировавшего формальдегида определяли титрованием реакционной смеси по сульфитному методу [5].

Аналогичным образом была изучена кинетика реакций с формальдегидом других бисфенолов.

Исходные бисфенолы были синтезированы и очищены по методике [6].  
*n*-Пропиловый спирт очищали перегонкой, т. кип. 97°.

Раствор формальдегида в пропаноле был приготовлен кипячением определенного количества параформа в *n*-пропаноле в течение 6 час. Содержание формальдегида в растворе определяли по сульфитному методу.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VIII 1973

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Janagita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 45, 1086, 1297, 1942.
2. R. Domansky, Chem. Zvesti, 7, 179, 1953.
3. A. Г. Рябухин, Высокомолек. соед., A11, 2562, 1969.
4. H. Kobayashi, T. Ishizaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 56, 636, 1953.
5. Дж. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957, стр. 423.
6. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, П. Д. Цискаришвили, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 434.