

**КИНЕТИКА И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ
2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана**

*А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, В. В. Коршак,
Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова*

В работе [1] изучены кинетические закономерности и измерен тепловой эффект образования *s*-триазинового цикла при циклотримеризации фенилцианата в трифенилцианурат. Показано, что реакция имеет автокаталитический характер, тепловой эффект ее $\Delta H = -28,1$ ккал/моль.

Цель настоящей работы — изучение кинетики и измерение теплового эффекта полимеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана (ЦФП), в результате которой образуется частосетчатый полимер.

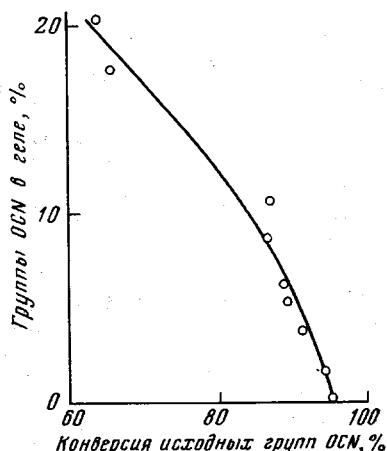


Рис. 1

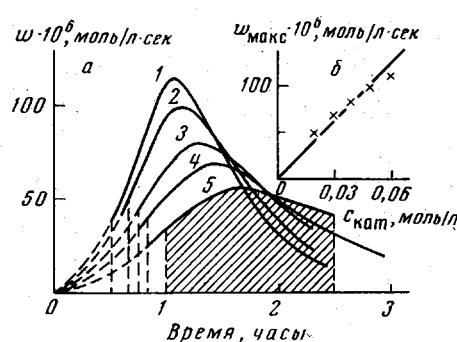


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания остаточных групп $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ в геле от степени конверсии исходного ЦФП

Рис. 2. Зависимость скорости (a) и максимальной скорости полимеризации ЦФП (б) при 140° от продолжительности реакции при концентрации катализатора 0,06 (1); 0,05 (2); 0,04 (3); 0,03 (4) и 0,02 (5); $[\text{ЦФП}] = 0,5$ моль/л

Представлялось интересным также сравнить кинетические закономерности данного процесса и модельной реакции — циклотримеризации фенилцианата в трифенилцианурат.

Кинетику полимеризации ЦФП изучали в растворе дитолилметана (ДТМ) в присутствии ацетилацетоната хрома $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Cr}$ в интервале температур $125-145^\circ$ методом прямого калориметрирования. Подробное устройство используемого двойного калориметра и техника эксперимента описаны в [2].

В реакционную стеклянную ампулу специальной конструкции, предварительно продутую аргоном, загружали навеску ЦФП, растворяли в ДТМ, затем при комнатной температуре добавляли рассчитанное количество (0,1 моль/л) раствора ацетилацетоната Cr в ДТМ. Общий объем реакционной системы составлял 3 мл. Содержимое ампулы замораживали в жидком азоте и ампулу запаивали.

Кинетические закономерности изучали в зависимости от концентрации катализатора (0,01—0,06 моль/л), ЦФП (0,3—0,7 моль/л) и температуры ($125-145^\circ$).

Глубину конверсии ЦФП определяли по ИК-спектрам. Для этого по окончании опыта вскрывали ампулу, отфильтровывали нерастворимую часть и определяли концентрацию остаточных групп $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ в растворимой части по предварительно построенной для этой цели градуированной прямой, которая представляла собой зависимость оптической плотности в максимуме полосы поглощения группы $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ ($2240-2280 \text{ см}^{-1}$) от ее концентрации, т. е. от концентрации ЦФП. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20, призма LiF. Использовали кювету толщиной 0,03 мм; в пучок сравнения помещали кювету с растворителем ДТМ.

Для определения остаточных групп $-O-C\equiv N$ в нерастворимой части строили кривую зависимости их содержания в геле от степени конверсии исходного ЦФП (рис. 1). Для этого проводили серию опытов с конверсией исходного ЦФП 65—95%. Нерастворимую часть экстрагировали гептаном в течение 10 час. в аппарате Сокслета, затем сушили до постоянного веса и определяли содержание остаточных групп $-O-C\equiv N$ по ИК-спектрам запрессованных образцов.

2,2-Бис-(4-цианатофенил)пропан (ЦФП) получали и очищали по методике [3]; т. пл. 81—82°.

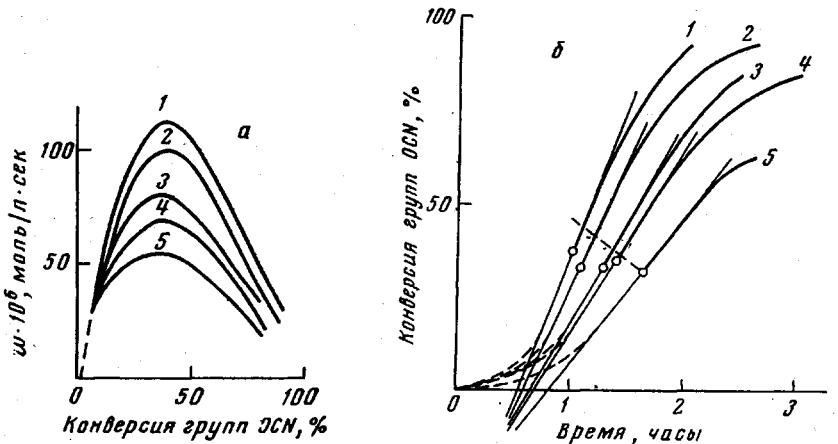


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ЦФП от конверсии групп $-O-C\equiv N$ (a) и конверсия ЦФП во времени (б) при концентрациях ацетилацетоната Cr. Условия см. рис. 2

Ацетилацетонат хрома очищали переосаждением бензольного раствора в петролейный эфир [4]; т. пл. 216°, что соответствовало лит. данным.

ДТМ перегоняли в вакууме при 122°/1 torr, содержание влаги 0,015—0,25% (по Фишеру).

При полимеризации ЦФП в растворе на определенной стадии конверсии групп $-O-C\equiv N$ наблюдается выпадение нерастворимой части. Образующийся гель содержит непрореагировавшие группы $-O-C\equiv N$, количество которых различно в зависимости от глубины конверсии исходного ЦФП (рис. 1). Поэтому вводили поправку на остаточные группы $-O-C\equiv N$ в геле при расчете конверсии ЦФП.

Как видно из рис. 1, количество остаточных групп $-O-C\equiv N$ в геле заметно уменьшается с увеличением конверсии исходного ЦФП. Учитывая это и стремясь свести поправку к минимуму, реакцию проводили до степени завершенности более 85%. При конверсии ЦФП выше 95% поправку можно не вводить.

Как видно из рис. 2, a, изучаемая реакция является автокатализической. Максимальная скорость ее возрастает пропорционально увеличению концентрации катализатора (рис. 2, б) и наблюдается при 40%-ном превращении ЦФП в полимер (рис. 3, a) независимо от концентрации катализатора.

На рис. 3, б представлены те же кинетические кривые в координатах глубина конверсии — время. Касательные в точках перегиба S-образных кривых позволили оценить продолжительность индукционного периода. Как видно из рис. 4, период индукции и время достижения максимальной скорости обратно

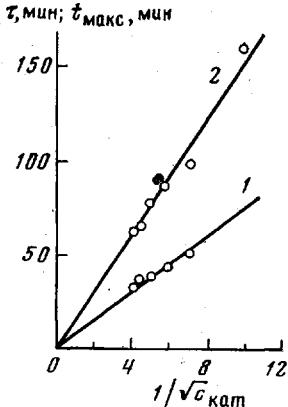


Рис. 4. Зависимость периода индукции τ (1) и времени достижения максимальной скорости $t_{\text{макс}}$ (2) от исходной концентрации катализатора

пропорциональны корню квадратному из начальной концентрации катализатора.

Максимальная скорость полициклотримеризации ЦФП пропорциональна его исходной концентрации (рис. 5, а, б) и наблюдается при $\sim 40\%$ -ном превращении ЦФП в полимер (рис. 5, в), т. е. аналогично зависимости от концентрации катализатора. Однако в отличие от этой зависи-

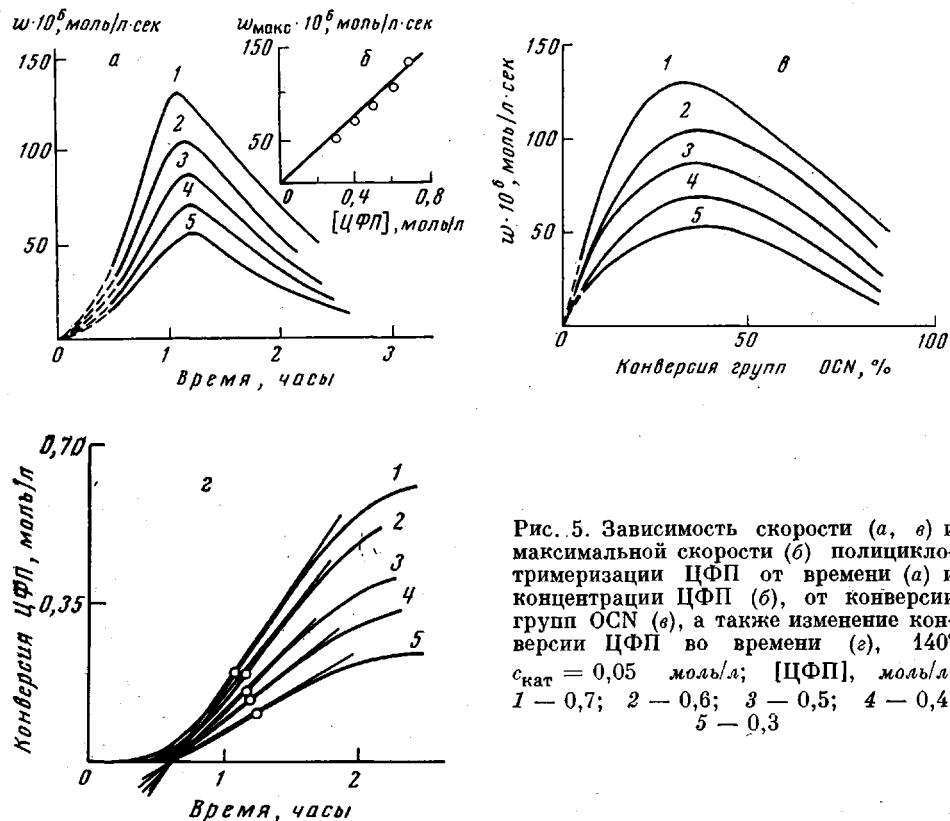


Рис. 5. Зависимость скорости (а, в) и максимальной скорости (б) полициклотримеризации ЦФП от времени (а), от концентрации ЦФП (б), от конверсии групп ОСН (в), а также изменение конверсии ЦФП во времени (г), 140° с_{кат} = 0,05 моль/л; [ЦФП], моль/л: 1 — 0,7; 2 — 0,6; 3 — 0,5; 4 — 0,4; 5 — 0,3

симости период индукции (рис. 5, г) и время достижения максимальной скорости (рис. 5, а) постоянны, не зависят от концентрации ЦФП и равны 40 и 70 мин. соответственно.

Изучение скорости полициклотримеризации ЦФП в интервале температур $125-145^\circ$ показало, что эта реакция подчиняется аррениусовской зависимости. Вычисленная эффективная энергия активации равна ~ 20 ккал/моль.

Полученные результаты позволяют заключить, что при целикотримеризации ЦФП наблюдаются в основном те же кинетические закономерности, что и при циклотримеризации фенилцианата [1].

Это свидетельствует о высокой селективности полициклотримеризации арилдицианатов, как и в случае модельной реакции.

Тепловой эффект полициклотримеризации ЦФП определяли методом графического интегрирования кривых скорость — время. Учитывая, что до глубины превращения 5—10% (первые 20 мин.) скорость реакции не могла быть количественно измерена по нашей методике, использовали следующий прием. В каждом опыте с помощью ИК-спектроскопии определяли глубину превращения по окончании наблюдения за реакцией (70—95% превращения групп $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$), а также в дополнительном опыте обрывали реакцию при конверсии 10—25%. Тепловой эффект полициклотримеризации ЦФП определяли из площади, ограниченной кинетической кри-

вой между двумя найденными глубинами конверсии и осью абсцисс (заштрихованный участок на рис. 2, а). Величину теплового эффекта для 100%-ного превращения находили расчетом.

Средняя величина теплового эффекта полициклотримеризации ЦФП $\Delta H = -56,8$ ккал/моль или $-28,4$ ккал/моль, считая на одну группу $-O-C\equiv N$. Близкое совпадение этой величины с тепловым эффектом циклотримеризации фенилцианата ($\Delta H = -28,1$ ккал/моль) [1] дает основание полагать, что тепловой эффект гелеобразования в данном случае мал по сравнению с теплотой образования *s*-триазинового цикла. Кроме того, близкие значения тепловых эффектов образования *s*-триазинового цикла как при циклотримеризации фенилцианата, так и при полициклотримеризации ЦФП еще раз подтверждают высокую селективность полициклотримеризации арилдицианатов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, П. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 212, 1353, 1973.
2. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 34, 1794, 1965.
3. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 837.
4. R. G. Charles, M. A. Pawlikowski, J. Phys. Chem., 62, 440, 1958.

УДК 541.64:547.538

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОМЕРОВ КАЛИЕВОЙ СОЛИ СТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ ФТОРАНГИДРИДОВ С ИЗОМЕРАМИ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

С. Б. Макарова, К. М. Ройзен, Е. В. Егоров

Полимеры и сополимеры стиролсульфокислоты и ее производных представляют интерес в качестве исходных продуктов для получения полиэлектролитов, ионообменных мембран, а также ионитов с заранее заданными свойствами. В литературе имеется лишь одна работа, посвященная описанию сополимеризации *n*-стиролсульфоната калия (ССК) с техническим дивинилбензолом и стиролом. Процесс проводили в растворе диметилформамида (ДМФ) в присутствии третичного бутилперацетата при 100° в атмосфере азота [1].

В настоящей статье приведены результаты по исследованию реакционной способности изомеров ССК и стиролсульфонилфторидов при сополимеризации их с изомерами дивинилбензола.

Исходные продукты. *n*-ССК синтезирован по методу [1], уточненному в работе [2]. Содержание основного вещества 95—98%. *n*-Дивинилбензол (*n*-ДВБ) РТУЛ 63-49-67 выделен из технического ДВБ через медно-аммиачный комплекс, т. пл. 30° [3]. *m*-Дивинилбензол (*m*-ДВБ) выделен из технического ДВБ через медный комплекс, n_D^{20} 1,5770. *n*- и *m*-Изомеры стиролсульфонилфторидов (ССФ) синтезированы по методу [4]. *m*-ССФ — n_D^{25} 1,5270; *n*-ССФ — n_D^{20} 1,5370. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизован из метанола. *m*-ССК синтезирован омылением *m*-ССФ, содержание основного вещества 98—99%.