

О РАСЧЕТЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

*B. B. Коршак, Ю. А. Лейкин, Ж. С. Амелина,
A. П. Поликарпова*

Расчет констант скорости гетерогенных реакций полимераналогичных превращений и выявление стадии, лимитирующей скорость процесса в целом (внутридиффузионная, внешнедиффузионная и «химическая» кинетика), является весьма важной задачей, решение которой необходимо для нахождения оптимальных условий проведения процесса.

При обработке кинетических данных для трехмерных продуктов в настоящее время почти исключительно используют данные элементного анализа полимера на конечной стадии синтеза. Безразмерная конверсия определяется для реакции псевдопервого порядка по реакционноспособным группам полимера при избытке другого реагента. При этом расчет степени превращения F в работах [1—5] проводят по формуле

$$F = \frac{\vartheta}{\vartheta_{\text{теор}}} = \frac{\vartheta M_k}{100 M_a}, \quad (1)$$

где ϑ — содержание элемента в продукте превращения, %; M_a — его атомный вес; M_k — молекулярный вес элементарного звена конечного полимера.

Таким образом, M_k при расчете является постоянной величиной, тогда как в элементном анализе ионообменника конечные и исходные вещества анализируются совместно, при этом на каждый моль прореагировавшего соединения приходится

$(1 - F)/F$ молей исходного. В дальнейшем степень превращения, определяемая уравнением (1), обозначим F_b (весовая).

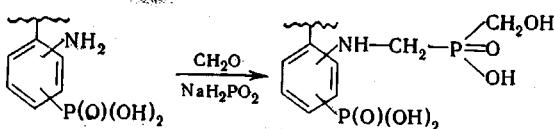
Для расчета мольной степени превращения F_m в уравнение (1) следует ввести значение молекулярного веса звена для случая $F \neq 1$

$$\vartheta = \frac{M_a F_m 100}{M_a + F_m \Delta} \quad (2);$$

$$F_m = \frac{M_a \vartheta}{100 M_a - \vartheta \Delta}, \quad (3)$$

где $\Delta = M_k - M_a$ — изменение молекулярного веса элементарного звена ионита в ходе реакции. Следовательно, весовая степень превращения F_b линейно зависит от содержания анализируемого элемента, а мольная степень превращения F_m — гиперболически, причем, если в исходной и конечной точках при степенях превращения 0 и 100% $F_b = F_m$, то в точке 50%-ного превращения различие достигает максимальной величины и в каждом конкретном случае определяется значением Δ . Так, для реакции сульфирования щитого полистирола $F_b - F_m = 12,5\%$ в области 50%-ного превращения, которая обычно трактуется как переход лимитирующей стадии от «химической» к внутридиффузионной. Кинетические кривые для этого случая представлены на рисунке. Относительная ошибка расчета константы скорости химической реакции составляет $\pm 30\%$ для опытов работ [3, 5]. Рассмотренный метод дает возможность корректного расчета степеней превращения последовательных и параллельных реакций полимераналогичных превращений.

Рассмотрим последовательное введение в ионит двух фосфорсодержащих функциональных групп [6].



Содержание фосфора — заместителя в ароматическом ядре Р_{ар} и фосфора — в алкильном заместителе Р_{ал} в зависимости от F_м определяется следующими соотношениями:

$$P_{ap} = \frac{3100 \frac{M_N}{M_p}}{M_N + \Delta F} \quad (4);$$

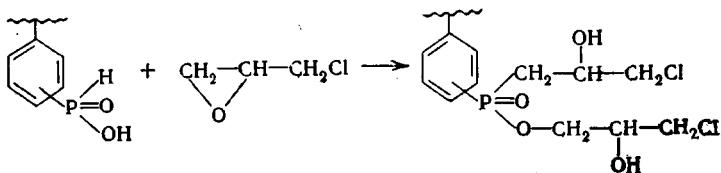
$$P_{al} = \frac{3100 F}{M_N + \Delta F}, \quad (5)$$

где M_N = 1400/N — молекулярный вес элементарного звена, содержащего одну исходную реакционноспособную (амино) группу; M_p = 3100/P — молекулярный вес звена, содержащего один атом анализируемого элемента (арилфосфоновую группу).

Степень превращения определяется из выражения для общего содержания фосфора

$$F = \frac{PM_N - 3100 \frac{M_N}{M_p}}{3100 - \Delta P} \quad (6)$$

В качестве еще одного примера рассмотрим параллельные реакции алкилирования и этерификации при обработке полистирилфосфонистой кислоты эпихлоргидрином



Степени превращения в реакции алкилирования F_a и этерификации F_e могут быть определены из системы уравнений (7) и (8). Уравнение (8) учитывает уменьшение емкости за счет привеса в реакции алкилирования и блокирования кислотных групп в реакции этерификации. Правильность расчета F_a подтверждена гидролизом продукта конц. HCl. Значения F_a, вычисленные по анализам этих продуктов, совпадают с точностью $\pm 5\%$

$$Cl = \frac{3550 (F_a + F_e)}{M + (F_a + F_e) \Delta} \quad (7);$$

$$COE = \frac{1000 (1 - F_e)}{M + (F_e + F_a) \Delta} \quad (8)$$

Таким образом, применявшиеся ранее методики расчета дают значительные погрешности, что приводит к неправильной оценке стадии, определяющей скорость процесса полимераналогичных превращений, значений констант скорости и коэффициентов диффузии в начальной и переходной стадиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Светлов, Г. З. Есипов, Т. Н. Деменкова, З. В. Григорьева, К. Л. Поплавский, Л. И. Хомутов, Высокомолек. соед., А11, 2793, 1969.
2. А. К. Светлов, Т. Н. Деменкова, Л. И. Хомутов, Высокомолек. соед., А11, 606 1969.
3. J. Utsunomiya, H. Kiwata, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1726, 1968.
4. Т. А. Апирова, Диссертация, 1973.
5. Л. Е. Фрумин, Диссертация, 1973.
6. Ю. А. Лейкин, Ж. С. Амелина, В. В. Коршак, П. Д. Новиков, Авт. свид. 431184, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 21.

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ ПОЛИХЛОРОКСИФЕНИЛЕНОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

В. М. Трюнина, Р. Х. Алмаев, А. З. Биккулов

Среди разработанных в последнее время новых типов полимеров особый интерес представляют соединения, содержащие ароматические ядра в основной цепи, соединенные непосредственно по связи С—С или С—О, как наиболее термостойкие [1]. В настоящей работе показана возможность получения полиядерных соединений с фенольными гидроксилами на основе хлорзамещенных фенолов реакцией окислительной поликонденсации в присутствии хлорного железа. Под действием FeCl_3 фенол и его метилзамещенные превращаются в полиядерные продукты с сохранением фенольных гидроксилов [2].

Реакцию превращения хлорзамещенных фенолов проводили при 50—115°, мольном соотношении хлорфенол : хлорное железо = 1 : 1 — 1 : 4 и продолжительности от 6 до 30 час. Реакционная способность хлорфенолов в изученных условиях значительно выше, чем дихлорфенолов: при 50° и соотношении хлорфенол : хлорное железо = 1 : 1 образуются полимерные продукты с выходом до 5 %. Дихлорфенолы в этих условиях вообще не претерпевают превращений, а при 100° образуются полимерные продукты нейтрального характера с выходом до 4 %.

Выделенные продукты на основе хлорфенолов — олигомеры с $M = 500—1400$ (степень поликонденсации 5—12), растворимые в ацетоне, спирте, ДМФА, водной и спиртовой щелочи, частично в бензole. С повышением температуры до 115° и продолжительности реакции до 20 час. и при мольном соотношении реагентов 1 : 1 выход полимеров достигает 35 %.

В полученных полимерах экстрагированием выделяли фракцию, растворимую в бензole. Характеристика полимеров на основе *o*- и *n*-хлорфенолов представлена в таблице. Молекулярный вес продуктов увеличивается с повышением температуры синтеза. Снижение содержания групп OH и хлора по сравнению с вычисленным для звена $\text{C}_6\text{H}_2\text{ClOH}$, вероятно, связано наряду с протеканием окислительной конденсации ароматических ядер непосредственно по связи —С—С— еще и с образованием полиядерных продуктов за счет отщепления хлористого водорода при взаимодействии хлора и водорода бензольных ядер или за счет хлора и фенольного гидроксила с образованием связи —С—O—.

Характерно, что содержание хлора во фракции, нерастворимой в бензole, меньше, чем в растворимой. Нерастворимые в бензole полимеры не размягчаются до 350°.

Повышение на 5—6 % содержания хлора в полимерах, полученных при 115°, можно объяснить протеканием побочной реакции хлорирования $\text{HO} - \text{Ar} - \text{H} + 2 \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{HO} - \text{Ar} - \text{Cl} + 2 \text{FeCl}_2 + \text{HCl}$.