

УДК 541.64:547(422+29)

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ
КОНДЕНСАЦИОННЫХ ТЕЛОМЕРОВ ДВУВТОРИЧНЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ ГЛИКОЛЕЙ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

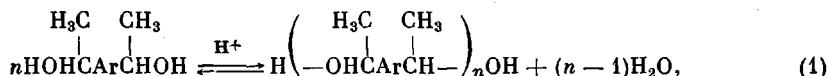
Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Данциг Л. Л.

Исследован механизм и кинетика образования и деструкции конденсационных теломеров двуторичного ароматического гликоля и карбоновых кислот посредством функционального и элементного анализа, эксклюзивной жидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии. Установлено, что при кипячении двуторичных ароматических гликолей в ароматическом растворителе в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и карбоновых кислот протекает ряд последовательно-параллельных реакций, конечными продуктами которых являются дивинилароматические мономеры и олигомеры. Показано, что скорости реакций образования мономерно-олигомерных систем располагаются в следующий ряд: конденсационная теломеризация гликоля и карбоновой кислоты > ацидолиз теломера > каталитическое расщепление олигомерных и мономерных сложных эфиров (продуктов ацидолиза) > олигомеризация стиролоподобных соединений.

Разработка методов получения дивинилароматических мономерно-олигомерных систем представляет значительный интерес для синтеза термостойких сетчатых полимеров. Двуторичные ароматические гликоли (ДАГ), как было показано ранее [1—4], являются перспективными исходными соединениями для синтеза подобных систем. В зависимости от температуры и продолжительности нагревания ДАГ в присутствии кислого катализатора в среде ароматического растворителя могут быть получены мономерно-олигомерные системы (МОС) различного состава [2].

В данной работе исследованы превращения ДАГ, и в частности *бис*-{4-(1-оксиэтил)фенилового} эфира (БОФЭ) n -(НО(CH₃)₂·HCC₆H₄)₂O, в присутствии одноосновных карбоновых кислот (КК) и *n*-толуолсульфокислоты (ТСК) в качестве катализатора в ароматическом растворителе (бензол, толуол, ксиол). Конечным результатом этих превращений является образование жидких или легкоплавких дивинилароматических МОС, представляющих интерес для получения сетчатых полимеров.

При кратковременном (в течение 5—15 мин) кипячении 5—15%-ных растворов БОФЭ в ароматическом растворителе в присутствии ТСК (0,3—3% от массы БОФЭ) с азеотропной отгонкой выделяющейся воды образуются олигомерные простые эфиры [2, 4]



где Ar=C₆H₄, (C₆H₄)₂, (C₆H₄)₂O, (C₆H₄)₂S, (C₆H₄)₂CH₂, *n* — степень поликонденсации.

Количество выделяющейся воды *A* может быть определено по формуле

$$A = \frac{n-1}{2n} \cdot 100, \quad (2)$$

где 2*n* — число молей H₂O, которое могло бы выделиться при полной дегидратации ДАГ до соответствующего дивинилароматического соединения. Очевидно, что при *n*→∞, *A*→50%.

Считая, что в соответствии со строением ДАГ OH-группы взаимонезависимы и что активность OH-группы не зависит от длины присоединен-

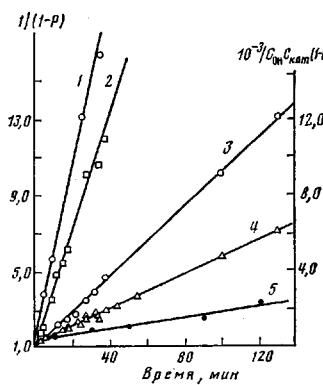


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени завершенности $1/(1-p)$ от продолжительности гомополиконденсации БОФЭ при исходной концентрации ОН-групп, моль/л: 1 – $C_0 \text{ OH}$ 0,8564, $C_{\text{кат}}$ $14,54 \cdot 10^{-3}$ (бензол); 2 – $C_0 \text{ OH}$ 0,7890, $C_{\text{кат}}$ $8,04 \cdot 10^{-3}$ (бензол); 3 – $C_0 \text{ OH}$ 0,7931, $C_{\text{кат}}$ $2,69 \cdot 10^{-3}$ (бензол); 5 – $C_0 \text{ OH}$ 0,7890, $C_{\text{кат}}$ $0,536 \cdot 10^{-3}$ (толуол); 4 – зависимость $10^{-3}/C_0 \text{ OH} C_{\text{кат}}(1-p)$ от времени для опытов 1–3

Рис. 2

Рис. 2. Кинетика образования и расщепления компонентов в процессе деструктивного синтеза мономеро-олигомерной системы на основе БОФЭ при кипячении в бензоле. Исходная концентрация, моль/л: $C_0 \text{ BOFE}$ = 0,3924, акриловой кислоты (АК) $C_{\text{АК}}$ 0,981, ТСК $C_{\text{кат}} = 13,2 \cdot 10^{-3}$; гидрохинона 1% и CuCl 2,5% от массы БОФЭ. Кинетические кривые (по данным ЭЖХ): 1 – образования КТ, 2 – деструкции (ацидолиза и полидегидратации) КТ, 3 – образования диокрилата БОФЭ, 4 – образования акрилового эфира 4-(1-оксиэтил)фенил-4'-винилфенилового эфира, 5 – образования бис-(4-винилфенилового) эфира, 6 – образования олигомеров катионной олигомеризации дивиниларomaticих стиролоподобных соединений

ной к ней части молекулы (принцип Флори [5]), уравнения расхода ОН-групп в реакции (1) могут быть представлены в виде [5]

$$-\frac{dC_{\text{OH}}}{dt} = C_{\text{кат}} \cdot k C_{\text{OH}}^2 \quad (3)$$

$$C_{\text{OH}} C_{\text{кат}} k t = \frac{1}{1-p} - 1, \quad (4)$$

где $C_0 \text{ OH}$ и C_{OH} – начальная и текущая концентрации ОН-групп; $C_{\text{кат}}$ – концентрация катализатора; k – константа скорости поликонденсации; p – степень завершенности реакции ($C_{\text{OH}} = C_0 \text{ OH}(1-p)$); t – продолжительность реакции.

Исследование кинетики (рис. 1) путем определения содержания ОН-групп в пробах реакционной смеси для опытов, проведенных в бензole с различным содержанием ТСК ($C_0 \text{ OH}(C_{\text{кат}})$, моль/л: 0,8564($14,54 \cdot 10^{-3}$), 0,7890($8,036 \cdot 10^{-3}$), 0,7931($2,692 \cdot 10^{-3}$), 0,7890($0,536 \cdot 10^{-3}$)), показывает, что между отношением $1/C_0 \text{ OH} C_{\text{кат}}(1-p)$ и продолжительностью поликонденсации существует линейная зависимость. Таким образом, данный процесс может быть отнесен к реакциям второго порядка и подтверждает бимолекулярный механизм поликонденсации ДАГ.

Присутствие КК в реакционной смеси оказывает существенное влияние на процесс поликонденсации ДАГ, в частности и на процесс образования МОС, который можно условно разделить на ряд следующих стадий.

1. Конденсационная теломеризация двувторичного ароматического гликоля (телогены – одноосновные карбоновые кислоты).

2. Деструкция конденсационного теломера (КТ), полученного на основе ДАГ и КК: а – ацидолиз карбоновой кислотой; б – каталитическое расщепление теломера и продуктов его ацидолиза по простым эфирным [2] и сложноэфирным связям.

3. Катионная олигомеризация стиролоподобных соединений (продуктов деструкции теломера).

Прежде всего методами эксклюзионной жидкостной хроматографии,

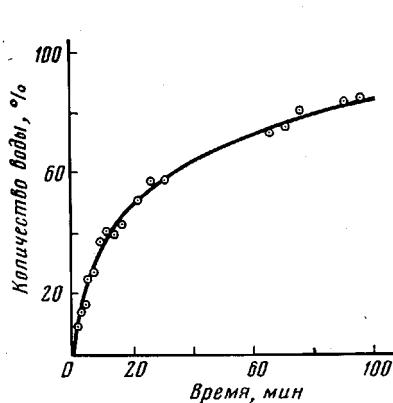


Рис. 3

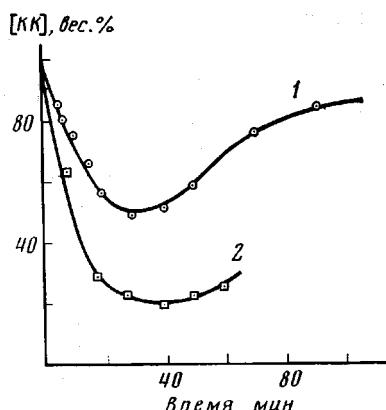
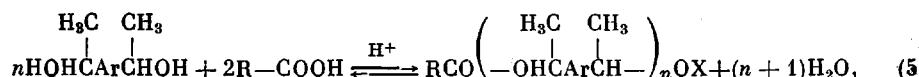


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика полидегидратации продуктов при образовании мономерно-олигомерной системы на основе БОФЭ и АК при концентрации, моль/л (C_0 БОФЭ = 0,2316, C_0 АК = 0,5793) в толуоле в присутствии ТСК ($C_{\text{кат}} = 7,861 \cdot 10^{-3}$)

Рис. 4. Зависимость содержания свободной карбоновой кислоты в реакционной смеси от продолжительности синтеза мономерно-олигомерной системы в бензоле в присутствии ТСК при концентрации, моль/л ($C_{\text{кат}} = 2,672 \cdot 10^{-3}$) на основе: 1 — БОФЭ (C_0 БОФЭ = 0,3924) и АК (C_0 АК = 0,981); 2 — БОФЭ (C_0 БОФЭ = 0,3970) и пропиоловой кислоты (ПК) (C_0 ПК = 0,397)

ИК-спектроскопии и функционального анализа (озонолиз, омыление, ацетилирование) было показано, что при кипячении ДАГ в течение 3—8 мин в бензоле (C_0 БОФЭ 0,2—0,4 моль/л) с КК, взятой в избытке (2,5 моля КК на 1 моль ДАГ (БОФЭ)), в присутствии ТСК ($C_{\text{кат}} = (6-8) \cdot 10^{-3}$ моль/л) образуется лишь незначительное количество ожидаемых мономерных сложных эфиров (рис. 2). Основными продуктами начальной стадии синтеза МОС являются олигомеры со среднечисленной молекулярной массой 800—1300, которые могут быть названы [6] КТ. Это — олигомерные простые эфиры с концевыми сложноэфирными группами¹⁾



где $R = -\text{C}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$; $X = \text{OCR}$ или H . Конденсационные теломеры представляют собой легкоплавкие вещества (т. пл. 50—60°), хорошо растворимые в обычных органических растворителях (хлорированные и ароматические углеводороды, эфиры и т. п.). В ИК-спектрах КТ имеются следующие характеристические полосы поглощения: 3275 ($\text{HC}=\text{}$), 2117 ($\text{C}=\text{CH}$), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 1635 ($\text{C}=\text{C}$), 1600 (Ar), 1500 (Ar), 1245 ($-\text{O}-$ в $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$), 1100 ($-\text{O}-$ в $\text{Ar}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Ar}$), 940—950 ($=\text{CH}_2$ в акрилатах), 3600—3300 (OH) cm^{-1} . Дополнительными данными, подтверждающими осуществление реакции (5) в начальный период, являются выделение воды (рис. 3), уменьшение концентрации КК в реакционной смеси (рис. 4) и значительное эфирное число КТ (50—90 мг КОН/1 г продукта).

Большое количество мономерных сложных эфиров образуется на начальной стадии только при использовании 10—20-кратного мольного избытка КК (на 1 моль ДАГ), когда во избежание осуществления реакции (1), в нагретую реакционную смесь БОФЭ, КК и растворителя добавляли ТСК. Но даже в этом случае, благоприятном для образования сложных диэфиров, образуется до 40 мол. % олигомерных простых эфиров с концевыми сложноэфирными группами. Таким образом, при одних и тех же условиях синтеза скорость гомополиконденсации БОФЭ гораздо выше ско-

¹⁾ Ацетилирование уксусным ангидридом в пиридине показывает, что КТ могут содержать 0,5—1,5% OH -групп.

ности его этерификации КК. Выражая скорости расхода функциональных групп в виде

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1 C_{\text{кат}} [\text{OH}]^2 + k_2 C_{\text{кат}} [\text{OH}][\text{COOH}] \quad (6)$$

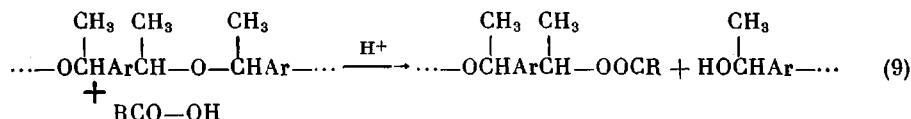
$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_2 C_{\text{кат}} [\text{OH}][\text{COOH}], \quad (7)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости гомополиконденсации ДАГ и этерификации ДАГ карбоновой кислотой соответственно, и разделив уравнение (6) на (7), получим уравнение состава КТ

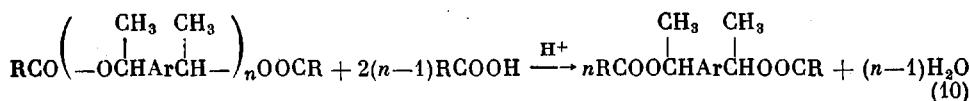
$$\frac{d[\text{OH}]}{d[\text{COOH}]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[\text{OH}]}{[\text{COOH}]} + 1 \quad (8)$$

Левая часть дифференциального уравнения (8) представляет собой состав КТ в виде мольных концентраций прореагировавших функциональных групп, а правая часть содержит отношение констант скорости элементарных реакций и отношение концентраций функциональных групп в определенный момент синтеза КТ.

Следующая стадия связана с реакциями деструкции теломера, среди которых самой быстрой является реакция ацидолиза², приводящая к образованию более низкомолекулярных КТ и соединений со вторичными спиртовыми группами

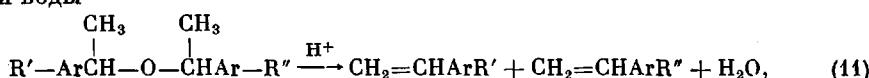


Данные эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) в сочетании с кинетическими кривыми выделения воды (рис. 3) и понижение содержания КК на этой стадии (рис. 4) свидетельствуют о большой скорости ацидолиза звеньев простых эфиров вторичных ароматических спиртов. В ИК-спектрах наблюдается возрастание в продуктах ацидолиза интенсивности полосы $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группы (1715 см^{-1}); среднечисленная молекулярная масса продукта резко уменьшается до 600–700, а ненасыщенность и эфирное число возрастают до 0,3–0,4 моль $\text{C}=\text{C}$ связей/100 г продукта и 150 мг КОН соответственно. Соединения со вторичными спиртовыми группами, образующиеся по реакции (9), вступают далее в реакции образования простых и сложных эфиров в соответствии с реакциями (1) и (5). Конечными продуктами ацидолиза КТ являются мономерные сложные диэфиры и вода



Как видно из рис. 2, на этой стадии образуется основное количество диакрилового эфира БОФЭ, который был получен также ацилированием БОФЭ акролеилхлоридом и использован в качестве стандартного вещества для количественного хроматографического анализа МОС.

Одновременно с реакцией ацидолиза проходит другая гораздо более медленная реакция деструкции – каталитическое расщепление простых эфирных связей олигомеров [2] с образованием стиролоподобных соединений и воды



где R' и R'' – жирноароматические радикалы.

² Эта реакция была впервые обнаружена Коршаком и сотр. [7] при исследовании сложных полизифиров и полиамидов.

Эта реакция характерна для начала процесса деструкции КТ, когда концентрация простых эфирных групп сравнительно велика. Экспериментальные данные (ЭЖХ, ИК-спектры, ненасыщенность, кинетика выделения воды), подтверждающие осуществление реакции (11), представлены в работе [2]. Исследование кинетики каталитической полидегидратации олигомерных простых эфиров (рис. 5, прямая 2) посредством ЭЖХ показывает, что данный деструктивный процесс может быть отнесен к реакциям, протекающим по мономолекулярному механизму; уравнение скорости может быть записано в виде

$$\ln \frac{C_0}{C} = C_{\text{кат}} k t, \quad (12)$$

где C_0 и C – начальная и текущая концентрации олигомерного простого эфира или КТ.

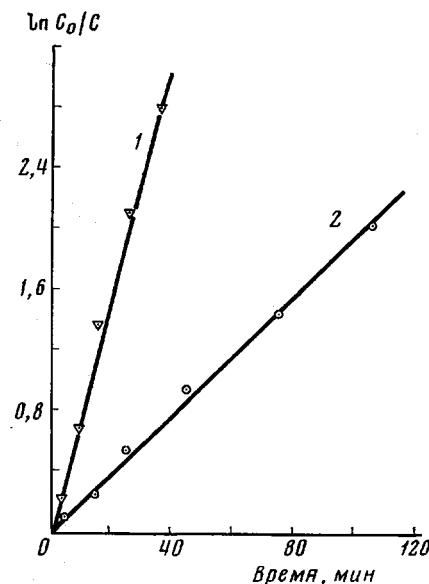


Рис. 5. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых каталитического расщепления олигосфирров в бензоле в присутствии ТСК при концентрации, моль/л: 1 – КТ, полученного на основе БОФЭ и АК (C_0 бофэ = $=0,3924$, $C_{\text{ак}}=0,981$, $C_{\text{кат}}=13,2 \cdot 10^{-3}$); 2 – олигомерного простого эфира, полученного на основе БОФЭ (C_0 бофэ = $0,4288$, $C_{\text{кат}}=14,5 \cdot 10^{-3}$)

Следует отметить, что каталитическая деструкция КТ, включающая ацидолиз и полидегидратацию, также может быть отнесена к деструктивным реакциям первого порядка (рис. 5, прямая 1)

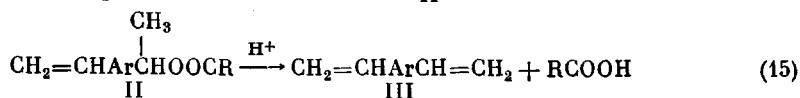
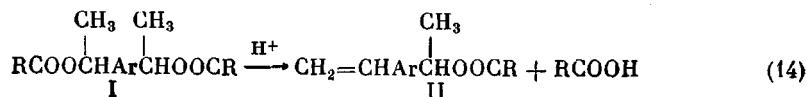
$$\ln \frac{C_0}{C} = C_{\text{кат}} C_{\text{кк}} k, \quad (13)$$

где $C_{\text{кк}}$ – концентрация КК, которая изменяется в ходе деструкции.

Обнаружено, что проведение процесса каталитического расщепления олигомерных простых эфиров в присутствии небольших количеств воды не приводит к кислотному гидролизу этих эфиров, но скорость реакции (11) резко снижается, по-видимому, из-за уменьшения активности ТСК. Так, например, при кипячении БОФЭ в бензоле (C_0 бофэ = $0,4288$ моль/л, $C_{\text{кат}}=14,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в течение 15 мин (с удалением выделяющейся воды) и последующим кипячением образовавшегося олигомерного простого эфира (по реакции (1)) в течение 2 ч с добавкой воды ($C_{\text{H}_2\text{O}} 0,25$ моль/л) расщепляется ~ 40 вес. % олигомерного простого эфира и образуется ~ 3 вес. % бис-(4-винилфенилового) эфира (БВФЭ); при непрерывном удалении выделяющейся воды в идентичных условиях синтеза расщепляется 90% простого олигосфира и образуется 40% БВФЭ.

Другой сравнительно медленной реакцией деструктивного синтеза МОС является каталитическое расщепление мономерных и олигомерных

продуктов ацидолиза по сложноэфирным связям



Реакции (14) и (15) приводят к образованию стиролоподобных соединений и карбоновой кислоты аналогично термическому расщеплению сложных эфиров [8]. Скорость этих реакций возрастает после завершения ацидолиза, когда концентрация сложноэфирных групп становится максимальной. Кинетические кривые расщепления соединения I и образования соединений II и III представлены на рис. 2. Видно, что КТ быстро превращаются в сложные диэфиры I (незначительно в моноэфиры II и дивинилароматические соединения III, например БВФЭ), которые в свою очередь постепенно переходят в II, а затем в III. Другим подтверждением протекания реакций (14) и (15) является характерное изменение концентрации свободной карбоновой кислоты в ходе процесса образования МОС. Из рис. 4 видно, как понижение концентрации КК на начальных стадиях (образования КТ и его ацидолиза) сменяется повышением концентрации КК в связи с расщеплением сложных эфиров. В соответствии с таким механизмом по мере углубления деструкции в ИК-спектрах продуктов постепенно увеличивается интенсивность полос поглощения, характерных для группы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}-$ ($906,992 \text{ см}^{-1}$); одновременно уменьшается интенсивность полос поглощения ненасыщенной сложноэфирной группы ($1715, 940-950 \text{ см}^{-1}$), ненасыщенность продукта возрастает до $0,5-0,6$ моль $\text{C}=\text{C}$ связей/100 г продукта, а эфирное число понижается от максимального значения (200–250) до 150–100 мг КОН, среднечисленная молекулярная масса уменьшается до 400–350.

Кинетика и механизм каталитического расщепления мономерных сложных диэфиров были нами подробно исследованы на модельном соединении — диацетате бис-[4-(1-оксиэтил)фенилового] эфира (ДА-БОФЭ), который был получен ацетилированием БОФЭ хлористым ацетилом в растворе в толуоле и пиридине при 20° в течение 24 ч; выход ДА-БОФЭ 75%, т. кип. $170^\circ/13 \text{ Па}$, $n_D^{20} 1,5378$, $d_2^{20} 1,137$. Найдено, %: С 70,04; Н 6,56. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 70,16; Н 6,48.

Методами ЭЖХ, функционального анализа (определение ненасыщенности озонолизом продуктов и содержания отщепляемой уксусной кислоты) и ИК-спектроскопии установлено, что ДА-БОФЭ расщепляется по реакциям (14) и (15). Для изучения кинетики расщепления ДА-БОФЭ нагревали в растворе в толуоле (исходная концентрация ацетатных групп $0,4$ моль/л) при температурах $98, 80, 70, 60^\circ$ в присутствии ТСК ($C_{\text{кат}} \sim 3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и отбирали пробы реакционной смеси для определения содержания отщепляемой уксусной кислоты. Результаты кинетического исследования приведены на рис. 6. Видно, что начальные участки полупогарифмических анаморфоз кинетических кривых расходования (отщепления) ацетатных групп (C_A — концентрация ацетатных групп) являются линейными, и по мере увеличения конверсии наблюдается закономерное отклонение точек от прямых, полученных для начальных стадий расщепления. Исследование кинетики расщепления в присутствии добавок уксусной кислоты ($0,25-0,5$ молей на 1 моль ДА-БОФЭ) показывает, что скорость расщепления значительно уменьшается (рис. 6, кривая 2). Это, по-видимому, связано с влиянием уксусной кислоты на активность катализатора (ТСК). Допуская, что ацетатные группы в ДА-БОФЭ взаимонезависимы, начальные стадии расщепления при отсутствии добавок уксусной кислоты ($C_{\text{ук}}$ — концентрация уксусной кислоты) могут быть отнесены к реакции первого порядка, скорость которой определяется уравнением (12), где C_0 — концентрация ацетатных групп. Энергия активации

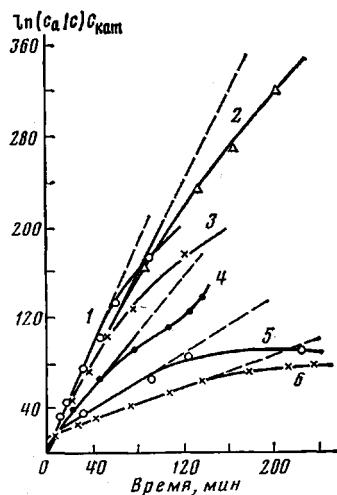


Рис. 6

Рис. 6. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых каталитического отщепления ацетатных групп от диацетата БОФЭ для опытов, проведенных в толуоле. Концентрация (моль/л) и температура: 1 — $C_A = 0,4047$, $C_{\text{кат}} = 3,955 \cdot 10^{-3}$, 98° ; 2 — $C_A = 0,444$, $C_{\text{кат}} = 3,638 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{ТСК}} = 0,111$, 96° ; 3 — $C_A = 0,4332$, $C_{\text{кат}} = 1,717 \cdot 10^{-3}$, 98° ; 4 — $C_A = 0,403$, $C_{\text{кат}} = 3,623 \cdot 10^{-3}$, 80° ; 5 — $C_A = 0,4018$, $C_{\text{кат}} = 3,635 \cdot 10^{-3}$, 70° ; 6 — $C_A = 0,4060$, $C_{\text{кат}} = 3,648 \cdot 10^{-3}$, 60°

Рис. 7. Влияние температуры на константу скорости каталитического расщепления диацетата БОФЭ в толуоле в присутствии ТСК при концентрации, моль/л, $C_A = 0,40$ и $C_{\text{кат}} = (3,6-3,9) \cdot 10^{-3}$

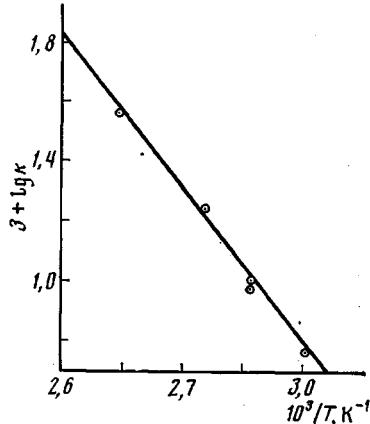
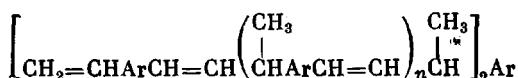


Рис. 7

E и предэкспоненциальный множитель A , определенные для начальной стадии каталитического расщепления ДА-БОФЭ (рис. 7), составляют ~ 50 кДж/моль и $4,4 \cdot 10^5$ с $^{-1}$ соответственно.

Последняя стадия образования МОС связана с протеканием самой медленной реакции синтеза — олигомеризации стиролоподобных соединений по катионному механизму [1, 2, 9–11]. В результате протекания этой реакции под влиянием ТСК стиролоподобные компоненты МОС — $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Ar}$, $\text{CH}_2=\text{CHArCH}(\text{CH}_3)\text{OOCR}$ частично или полностью (в зависимости от продолжительности синтеза) превращаются в димеры, тримеры (олигомеры) со среднечисленными молекулярными массами 400–1200



Из данных ЭЖХ следует, что эти линейные олигомеры образуются по механизму поликонденсации. Они отличаются высокими показателями преломления ($n_p^{20} 1,66$) и значительной ненасыщенностью (0,4 моль С=С/100 г продукта; по данным ПМР- и ИК-спектроскопии внутренние двойные связи находятся в транс-положении (в ИК-спектре появляется полоса поглощения в области 967 (НС=) см $^{-1}$).

Таким образом, в порядке уменьшения скорости реакции образования компонентов МОС располагаются в следующий ряд: конденсационная термополимеризация ДАГ>ацидолиз КТ>кatalитическое расщепление олигомерных простых и сложных и мономерных сложных эфиров>олигомеризация стиролоподобных соединений.

*Бис-[4-(1-оксиэтил)фениловый] эфир получали по способу [1]³, т. пл. 87–89° (из толуола), $n_p^{20} 1,5839$ (переохлажденный расплав). Для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ найдено, %: С 74,41; Н 7,03. Вычислено, %: С 74,39; Н 7,02. *n*-Толуолсульфокислоту (ТСК) использовали в виде моногидрата квалификации «ч» (содержание $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ составляло 99,6%).*

³ В экспериментальной части работы принимали участие А. В. Федорова, И. О. Гусарова, М. Б. Тенников.

Олигомерные простые эфиры получали путем нагревания при кипении в колбе, снабженной механической мешалкой и ловушкой Дина — Старка, смеси ДАГ, ароматического растворителя, ТСК и ингибиторов радикальной полимеризации и отбором проб реакционной смеси через определенные промежутки времени.

Конденсационные теломеры и мономерно-олигомерные системы получали так же, как и олигомерные простые эфиры. Для наблюдения за процессом образования МОС отбирали пробы реакционной смеси для анализа состава.

Эксклюзационную жидкостную хроматографию проводили на хроматографе ЖХ-1307 (колонка из нержавеющей стали $l = 0,6$ м, $d = 4$ мм; сорбент — сефадекс LH-20, элюент CHCl_3 , скорость элюирования 20 мл/час, эффективность 6500 теоретич. тарелок (по толуолу), концентрация образцов 2,6 вес.%, детектор — дифференциальный рефрактометр).

Ненасыщенность образцов определяли озонолизом на озонаторе типа АДС-3 (рассвиритель — CCl_4 , 0°).

Среднечисленные молекулярные массы образцов олигомеров и МОС определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации на паровом осмометре фирмы Хитачи — Перкин-Эльмер (модель 115).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев Б. А., Данциг Л. Л., Храмова Г. И. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 2, с. 411.
2. Зайцев Б. А., Киселева Р. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1783.
3. Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Штрайхман Г. А. А. с. 653272 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1979, № 11, с. 86.
4. Зайцев Б. А., Данциг Л. Л., Храмова Г. И. А. с. 794026 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1981, № 1, с. 97.
5. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1953, p. 69.
6. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968.
8. DePuy C. H., King R. W. Chem. Revs., 1960, v. 60, № 5, p. 431.
9. Petropoulos J. C., Fisher J. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 8, p. 1938.
10. Катионная полимеризация/Под ред. Плещ П. М. М.: Мир, 1966, с. 95, 229.
11. Hasegawa H., Higashimura T. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 2, p. 611.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24.III.1981

STUDY OF REACTIONS OF FORMATION AND DEGRADATION OF CONDENSATION-TYPE TELOMERS OF BISECONDARY AROMATIC GLYCOLS AND CARBOXYLIC ACIDS

Zattsev B. A., Kramova G. I., Dantzig L. L.

Summary

The mechanism and kinetics of formation and degradation of condensation-type telomers based on bissecondary aromatic glycol and carboxylic acids have been studied by functional and elemental analysis, exclusion liquid chromatography and IR-spectroscopy. The heating of bissecondary aromatic glycols in an aromatic solvent in the presence of *p*-toluenesulfonic acid and carboxylic acids results in the sequence of successive-concurrent reactions which lead to the formation of divinylaromatic monomers and oligomers. The rates of reactions of the formation of monomer-oligomer systems were shown to form the following range: condensation-type telomerization of glycol and carboxylic acid > acidolysis of telomer > catalytic splitting of oligomeric and monomeric esters (acidolysis products) > oligomerization of styrene-like compounds.