

УДК 541(64+127):547.565.2

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 4,4'-ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА С ДИНАТРИЙ ДИФЕНОЛЯТОМ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

© 1997 г. Б. А. Комаров, Л. М. Богданова, Г. С. Заспинок, Б. А. Розенберг

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 18.02.97 г.

Принята в печать 21.03.97 г.

Изучено образование макрогетероциклов при поликонденсации 4,4'-дихлордифенилсульфона с динатрий дифенолятами дифенилолпропана и дифенилолциклогексана. Разработаны методы контроля РТФ продуктов реакции и очистки целевого продукта реакции от примесей линейных полимеров. Предложен оптимальный путь синтеза дифенолятов щелочных металлов с использованием соответствующих этилатов. Определены эффективные константы скорости поликонденсации, циклизации и гидролиза концевых хлорароматических групп в процессе синтеза макрогетероциклов. Показана принципиальная возможность получения методом поликонденсации продуктов бифракционного состава: макрогетероциклы и бигидроксильные линейные олигомеры.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] нами было показано, что в результате деструкции полиэфирсульфона на основе дигалоидифенилсульфона и дифенилолпропана под действием фенолятов щелочных металлов при 200°C не удается достичь равновесной концентрации макрогетероциклов из-за наличия побочной реакции превращения активных центров. Процесс поликонденсации, протекающий при температурах на 50–60°C ниже температуры деструкции, не сопровождается подобным превращением активных центров. Поэтому при отсутствии гидролиза функциональных групп и окислительных процессов можно ожидать реализации теоретически предсказываемого выхода макрогетероциклов [2, 4] в случае оптимального разбавления или управляемого потока растворов компонентов [5].

Получение полиэфирсульфонов [6–8] и макрогетероциклов на их основе [1–5] в процессе необратимой линейной поликонденсации включает стадию синтеза дифенолятов щелочных металлов дифенолов. Традиционно этот синтез проводят в полярной среде с использованием водных растворов гидроокисей щелочных металлов, отгоняя воду в виде азеотропа, например с хлорбензолом или толуолом [6–11]. При этом считается, что вода практически полностью отгоняется при достижении температуры куба 155–160°C [6]. Из-за наличия в системе следов воды, а также адсорбции гидроокиси щелочного металла на поверхности стенок реакционного сосуда возможно не полное образование соответствующих дифенолятов, что приводит в свою очередь к отклонению от задаваемого соотношения компонентов.

Присутствие в системе следов воды и гидроокиси щелочного металла посредством гидролиза галоидароматических групп также приводит к нарушению расчетной функциональности системы. Эти факторы, препятствующие в конечном счете образованию высокомолекулярного полиэфирсульфона [6, 8, 12–14], нежелательны и при получении макрогетероциклов олигоэфирсульфона, выход которых существенно понижается при наличии процессов, приводящих к отклонению от эквифункциональности реагирующих групп в системе [2–4].

Для достижения тех же целей важно использовать реагенты без примесей с отличающейся от требуемой функциональностью. Особенно актуально это для дифенилолпропана (ДФП), в котором и при усовершенствованных методах синтеза и очистки возможно наличие трудно выделяемых моно-, трис- и более функциональных примесей [15]. В синтезе ДФП могут использоваться не только кислотные катализаторы [15], но и феноляты щелочных и щелочноземельных металлов при температурах около 160°C. Отмечается [16], что в данном случае наблюдается увеличение выхода побочных продуктов, включая и смелообразные. Очевидно, что подобные нежелательные процессы возможны и для растворов дифенолятов щелочных металлов ДФП при высоких температурах, особенно при повышенной их концентрации и применении в течение длительного времени как в случае использования регулируемых потоков растворов компонентов [5].

В работах [6, 8–14], посвященных исследованию кинетики синтеза полиэфирсульфонов на основе

дихлордифенилсульфона (**ДХДФС**) и ДФП, рассмотрены только такие условия поликонденсации, когда процессом циклизации практически можно пренебречь. Авторам [9–11] удалось установить, что в реакции дигалоиддифенилсульфонов с дифенолятами щелочных металлов имеет место эффект замещения только для дигалоидпроизводных. Для ДХДФС замещение второго атома хлора происходит в 2 раза медленнее, чем первого.

Экспериментального изучения циклизации при поликонденсации ДХДФС и ДФП до настоящего времени не проводили. Теоретическое рассмотрение [2] циклизации в процессе необратимой линейной поликонденсации показало, что существует оптимальное разбавление системы (в 10–25 раз), когда возможно образование максимального количества циклических олигомеров за минимальное время процесса, и существует эффект кинетического предела накопления макрогетероциклов. При теоретическом анализе было установлено, что ММР макрогетероциклов [3] слабо зависит от кинетических параметров и условий проведения процесса, а выход макрогетероциклов может быть существенно увеличен при проведении непрерывного процесса в регулируемом потоке растворов компонентов [4].

Настоящая работа посвящена исследованию синтеза дифенолятов щелочных металлов ДФП, термической стабильности их растворов и процесса образования макрогетероциклов при поликонденсации ДХДФС с динатрий дифенолятами ДФП и дифенилолцилогексана (**ДФЦГ**) в оптимальных условиях, предсказываемых теоретическими работами [2–4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка растворителей и синтез динатрий дифенолята ДФП описаны в работе [1].

ДХДФС квалификации х. ч. производства ВНИПИМ (г. Тула) с $T_{\text{пл}} = 152^\circ\text{C}$ по данным жидкостной хроматографии в критическом режиме не имеет примесей с отличающейся функциональностью. ДХДФС перед опытом сушили в вакууме $13.3 \text{ Н}/\text{м}^2$ при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Для синтеза этилата натрия использовали абсолютный этиловый спирт и металлический натрий, очищенный кипячением в диоксане до появления блестящей поверхности натриевых шариков. Применяли разбавленные растворы этилата натрия (≤ 3.5 мас. %) в смеси ДМСО и этилового спирта (25 мас. %).

Концентрацию NaO -групп в растворах этилата, динатрий дифенолятов ДФП и ДФЦГ и в реакционной среде по ходу синтеза макрогетероциклов измеряли методом титрования с применением в качестве индикатора фенолфталеина.

РТФ олигоэфирсульфонов, исходных компонентов определяли по методу высокоеффектив-

ной жидкостной хроматографии в критических условиях на приборе "Миллихром-2" с микроколонкой размером $2 \times 8 \text{ мм}$, заполненной силикагелем Silasorb-600. Детектирование проводили на длине волны 270 нм , скорость элюирования $100 \text{ мкл}/\text{мин}$ при 25°C . Для исследованных объектов критические условия реализуются при градиентном двухступенчатом режиме элюирования: для первой ступени элюентом является смесь хлороформа с 0.5 мас. % этилового спирта и 36 об. % гептана, для второй ступени – хлороформ, содержащий 0.5 мас. % этилового спирта.

Относительная ошибка определения без-,mono- и бигидроксильной фракций олигомеров составляет соответственно 6.5, 2.0 и 3.5%. Диапазон чувствительности (1–500) позволяет определять содержание примеси с концентрацией ≥ 0.2 мас. %. Объемы удерживания без- и моногидроксильной фракций в первой ступени элюирования соответственно равны 200 и 400–600 мкл. Объемы удерживания бигидроксильных олигомеров, *o,n*-ДФП и *n,n*-ДФП во второй ступени элюирования составляют 150–190, 190–200 и 1100–1300 мкл.

ДФП марки А и Б очищали от функциональных примесей путем тройной перекристаллизации из 50%-ной смеси воды и ледяной уксусной кислоты с последующей сублимацией в вакууме $13.3 \text{ Н}/\text{м}^2$ при $150\text{--}155^\circ\text{C}$. Результаты очистки представлены в табл. 1. Отметим, что только ДФП марки А удается очистить от без- и монофункциональных олигомеров. Одна из вероятных структур бифункциональной примеси – *o,n*-ДФП [15]. Идентификация по объему удерживания показала, что в бигидроксильной примеси кроме *o,n*-изомера ДФП имеется существенное количество олигомерной фракции, сохраняющейся в ДФП и после его сублимации. Моногидроксильная примесь в ДФП по объему удерживания может соответствовать структуре дианина (2,2,4- trimetil-4-(4'-оксифенил)хромана) [15]. Отметим, что как *o,n*-изомер ДФП, так и дианин полностью удаляются только сублимацией.

В ДФЦГ отсутствуют без- и монофункциональные примеси. Природа олигомерных бигидроксильных примесей нами не идентифицирована. В работе использовали сублимированный ДФП марки А и ДФЦГ без дополнительной очистки (табл. 1).

Синтез динатрий дифенолятов ДФП и ДФЦГ, а также макрогетероциклов олигоэфирсульфонов осуществляли на специальной установке, позволяющей проводить процесс в инертной атмосфере при постоянном контроле температуры, количественного и качественного состава реакционной среды. Реактор установки выполнен из молибденового стекла, снабжен мешалкой, специальным отборником проб, совмещенным с барботером для инертного газа, термопарой в стеклянной ампуле, насадкой Вюрца с холодильником

Таблица 1. Фракционный состав различных дифенилолов

Марка ДФП	Очистка	РГФ олигомеров по содержанию групп OH			<i>o,n</i> -ДФП	<i>n,n</i> -ДФП
		без-	моно-	би-		
Б	Исходный	3.6	—	3.9	0.5	92.0
	Перекристаллизация	2.5	0.3	3.0	0.8	93.4
	Сублимация	1.1	0.4	2.4	0.4	95.7
А	Исходный	0.5	—	1.0	1.0	97.5
	Сублимация	—	—	2.1	—	97.9
A*	Исходный	0.3	0.1	1.1	0.5	98.0
	Сублимация	—	—	1.1	—	98.9
<i>o,n</i> -ДФП	Исходный	0.7	—	4.3	95.0	—
	Сублимация	2.8	—	5.6	91.6	—
	Дианин	3.3	54.2	42.5	—	—
	ДФЦГ	—	—	15.3	—	84.7

* ДФП предварительно очищен обработкой растворителями по методике АО "Всероссийский научно-исследовательский институт органического синтеза".

и отдельным соединением с воронкой, снабженной термопарой и барботером. Реактор и воронка обеспечены независимо управляемым обогревом.

Для быстрого смешения компонентов на стенах реактора имеются вогнутости глубиной 8–10 и диаметром 10 мм, вызывающие турбулентность перемешивания. Для этой же цели подвод реагента из воронки выполнен таким образом, чтобы раствор попадал на участок вблизи мешалки. Специальная проверка смешения водных окрашенных растворов показала, что данная конструкция при интенсивном перемешивании позволяет проводить смешение за время ≤ 1 с. Перед опытом установку продували аргоном в течение 15–20 мин.

При синтезе макрогетероциклов динатрий дифенолят ДФП синтезировали в реакторе, затем раствор ДХДФС при определенной температуре в течение 3–5 с подавали в реактор из воронки при интенсивном перемешивании. Установлено, что во избежание перегрева во время смешения из-за экзотермичности процесса температура в реакторе и воронке должна быть ниже температуры реакций на 15–20°C при 15–25-кратном разбавлении компонентов. Содержание влаги в реакционной среде $(2–4) \times 10^{-3}$ моль/л [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез динатрий дифенолята ДФП

Синтез макрогетероциклов олигоэфирсульфонов на основе ДХДФС и динатрий дифенолята ДФП с использованием водного раствора гидрокси натрия и отгонкой воды в виде азеотропа с хлористым бензолом [6] при оптимальном разбав-

лении в среде ДМСО не позволяет достичь ожидаемого выхода макрогетероциклов [2]. Специальная проверка показала, что заниженный выход макрогетероциклов в этом случае обусловлен нарушением эквифункциональности из-за неполного образования динатрий дифенолята ДФП (ДДДФП). Оказалось, что после отгонки воды и хлористого бензола в реакционной среде образовалось только 45.5% ДДДФП. Дальнейшая выдержка реакционной среды при 160°C приводит к увеличению выхода ДДДФП и через 2.5–3 ч может образоваться до 76% ДДДФП (рис. 1). Заниженный выход ДДДФП может быть обусловлен адсорбцией

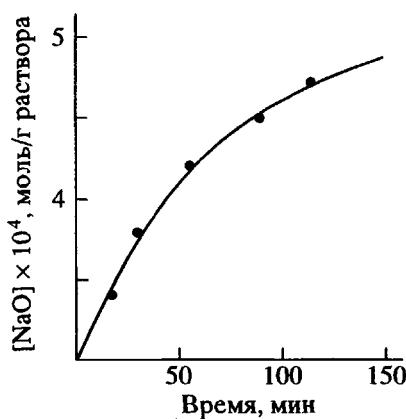


Рис. 1. Изменение концентрации групп NaO в реакционной среде в процессе синтеза ДДДФП в ДМСО после отгонки воды и хлористого бензола при 160°C. $[NaOH]_0 = [OH]_0 = 6.73 \times 10^{-4}$ моль/г раствора.

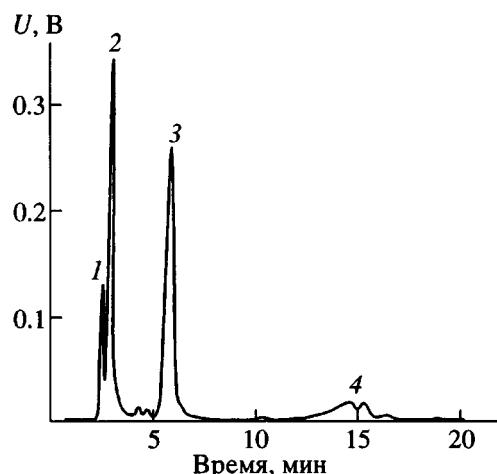


Рис. 2. Хроматограмма в критическом режиме продукта поликонденсации ДХДФС (0.081 моль/л) с ДДДФП (0.07 моль/л) в ДМСО при 150°C в течение 80 мин и при $T \leq 140^{\circ}\text{C}$ до 290 мин. Смешение раствора ДХДФС (115°C) с раствором ДДДФП (110°C) в течение 4 с, $[\text{Cl}] : [\text{NaO}] = 1.09$, $\alpha = 0.975$. 1 – хлорсодержащие олигомеры, 2 – макрогетероциклы, 3 – моно-, 4 – бигидроксильная фракции. U – оптическая плотность. Рабочая длина волны 270 нм, прибор “Waters” [1].

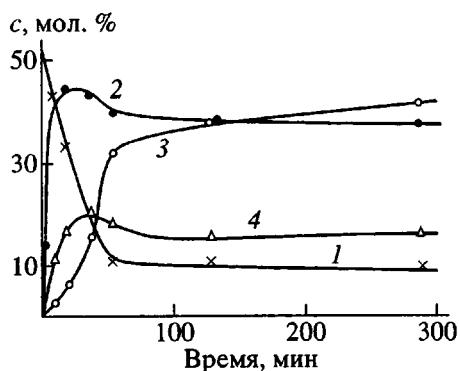


Рис. 3. Кинетические кривые фракционного состава продуктов поликонденсации ДХДФС (0.081 моль/л) с ДДДФП (0.07 моль/л). 1 – ДХДФС и дихлорсодержащие олигомеры, 2 – моно- и бигидроксильные олигомеры, 3 – макрогетероциклы, 4 – дихлорсодержащие олигомеры.

NaOH на стеклянном реакторе, понижющей его концентрацию в растворе.

Подобное явление не наблюдается при использовании раствора этилата натрия в смеси ДМСО и этилового спирта. Процесс синтеза ДДДФП в этом случае происходит в более мягких условиях, и благодаря хорошей растворимости этилата натрия в ДМСО при повышенных температурах удается получить на основе ДФП той же чистоты (97.9%, табл. 1) ДДДФП с выходом 99.0–99.4%.

Проверка стабильности растворов ДДДФП при высоких температурах показала, что выдержка ДДДФП в ДМСО при $T \leq 140^{\circ}\text{C}$ в инертной среде в течение 3.5 ч не приводит к изменению чистоты дифенолята. При 150–155°C и отношении $[\text{ONA}] : [\text{OH}] > 1$ протекают побочные реакции, приводящие к уменьшению содержания ДДДФП и образованию без- и моногидроксильной фракций и нерастворимых смелообразных продуктов. Аналогичные продукты образуются и при высокотемпературном синтезе ДФП с использованием в качестве катализатора фенолятов щелочных и щелочноземельных металлов [16]. Чистота ДДДФП при этом падает до 97.7% через 1 ч, а через 1.5 ч – до 92.2%. Таким образом, оптимальным является синтез ДДДФП с использованием этилата натрия при температуре, не превышающей 140°C.

Взаимодействие ДХДФС с ДДДФП исследовали с помощью жидкостной хроматографии в критических условиях. На рис. 2 представлена типичная хроматограмма в критических условиях продукта реакции на конечной стадии синтеза. Идентификация сигналов по конкретным фракциям с различной функциональностью проведена нами ранее [1]. Из рис. 2 видно, что в конечном продукте реакции содержатся олигомеры с четырьмя типами концевых функциональных групп. С помощью метода жидкостной хроматографии в критических условиях удается оценить количественное изменение безгидроксильной фракции и раздельно определить содержание дихлорсодержащих линейных олигомеров и макрогетероциклов. ДХДФС и дихлорсодержащие олигомеры разделить не удалось, однако второй компонент – ДФП и его бигидроксильные аналоги разделяются и могут быть определены количественно (табл. 1). Как уже отмечено [1], синтез олигомеров не сопровождается побочными реакциями превращения феноксигрупп, поэтому в продуктах реакции отсутствуют олигомеры с концевыми хинонными группами.

Хроматографически оценено изменение фракционного состава продуктов реакции по ходу процесса. Из рис. 3 видно, что ДФП быстро расходуется в начальный момент реакции и после ~20 мин практически отсутствует в реакционной среде. Очевидно, с такой же скоростью расходуется и ДХДФС, однако выделить ДХДФС из смеси с линейными дихлорсодержащими олигомерами не удается, поэтому кривая 1 на рис. 3 отражает общую концентрацию дихлорсодержащих продуктов. Как и следует ожидать, кинетическая кривая накопления макрогетероциклов имеет явно выраженный S-образный характер.

Концентрация бигидроксильных олигомеров в начальный момент времени достигает максимального значения, затем содержание данной

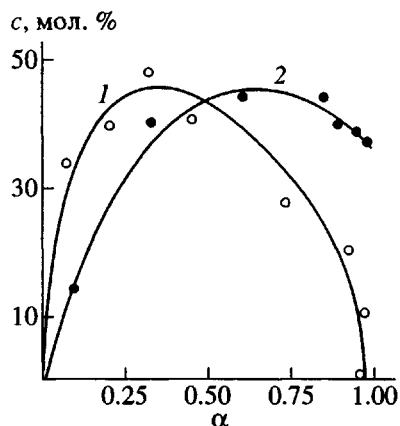


Рис. 4. Зависимость содержания моногидроксильной фракции в продуктах поликонденсации ДХДФС с ДДДФП от конверсии NaO-групп α . 1 – поликонденсация ДХДФС (0.0725 моль/л) с ДДДФП (0.0722 моль/л) в ДМСО при 155°C в течение 60 мин и при $T \leq 145^{\circ}\text{C}$ до 290 мин; смешение раствора ДХДФС (120°C) с раствором ДДДФП (125°C) в течение 4 с, $[\text{Cl}] : [\text{NaO}] = 1.003$; 2 – поликонденсация ДХДФС (0.081 моль/л) с ДДДФП (0.07 моль/л) в ДМСО при 150°C в течение 80 мин и при $T \leq 140^{\circ}\text{C}$ до 290 мин; смешение раствора ДХДФС (115°C) с раствором ДДДФП (110°C) в течение 4 с, $[\text{Cl}] : [\text{NaO}] = 1.090$.

фракции уменьшается на ~5% и на завершающей стадии процесса практически не изменяется (рис. 3, кривая 4). Кинетическая кривая моногидроксильной фракции (кривая 2) имеет подобный вид за исключением уменьшения концентрации этой фракции в реакционной среде на ~3% за период от 60 до 300 мин. На этом этапе происходит уменьшение содержания и дихлорсодержащих олигомеров.

Уменьшение содержания моно- и дихлорсодержащих олигомеров на втором этапе процесса

может быть обусловлено, с одной стороны, образованием макрогетероциклов, концентрация которых за период времени от 60 до 300 мин увеличивается на ~6%, с другой стороны – процессом гидролиза хлорароматических концевых групп. Осуществление синтеза при более высокой температуре при прочих равных условиях интенсифицирует эту побочную реакцию, что приводит практически к полному исчезновению моногидроксильной фракции в продуктах поликонденсации (рис. 4, кривая 1; рис. 5б, кривая 3).

По мере протекания гидролизаmonoхлоролигомеры превращаются в бигидроксильные олигомеры, что вызывает увеличение содержания соответствующей фракции по ходу процесса (рис. 5б, кривая 1). Существенно, что количество безгидроксильной фракции при этом не уменьшается, но даже заметно ее увеличение (рис. 5б, кривая 2). Последнее обусловлено, очевидно, превращением безгидроксильной фракции в макрогетероциклы.

Важно отметить, что наблюдаемое фракционное изменение свидетельствует об отсутствии влияния гидролиза концевых хлорароматических групп на процесс циклообразования в данных условиях. Специальная проверка показала, что гидролиз хлорароматических групп в олигомере полиэфирсульфона (ПЭС) возможен и при более низкой температуре. Например, выдержка раствора олигомера ПЭС (4.41 мас. %) при $T \leq 135^{\circ}\text{C}$ и $\text{NaOH} : \text{Cl} = 1$ в водном ДМСО (~8 мас. % воды) в инертной атмосфере приводит к уменьшению содержания дихлор- и monoхлорсодержащей фракций соответственно в 2.2 и 2.4 раза. Как видно, с помощью реакции гидролиза можно получать в одном технологическом цикле бифракционные олигоефирсульфоны, содержащие макрогетероциклы и бигидроксильную фракцию, что может существенно облегчить решение проблемы выделения и очистки макрогетероциклов (рис. 6).

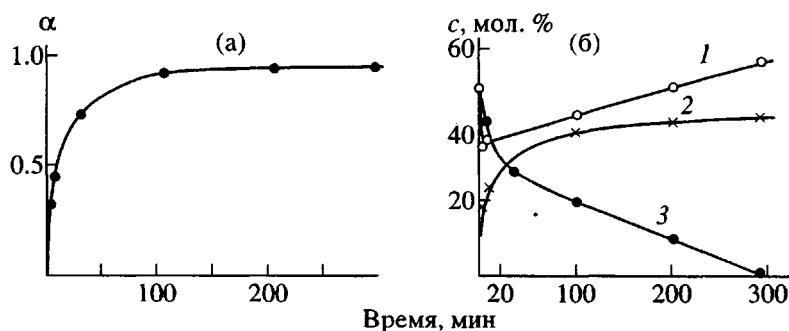
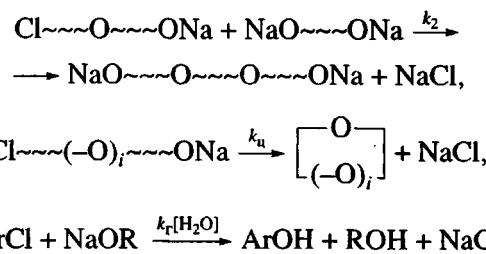
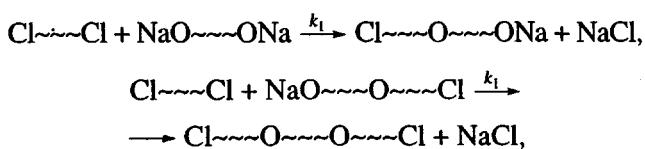


Рис. 5. Степень превращения групп NaO по ходу процесса (а) и кинетические кривые (б) фракционного состава продуктов поликонденсации ДХДФС (0.0725 моль/л) с ДДДФП (0.0722 моль/л). 1 – бигидроксильные олигомеры, 2 – общее содержание безгидроксильной фракции, 3 – моногидроксильная фракция.



Рис. 6. Хроматограммы образцов олигоэфирсульфона в критическом режиме (прибор “Миллихром-2”). *а* и *б* – поликонденсация ДХДФС (0.0725 моль/л) с ДДДФП (0.0722 моль/л) при конверсии групп NaO 0.23 (*а*) и 0.97 (*б*); *в* – поликонденсация ДХДФС (0.0755 моль/л) и ДДДФЦГ (0.0685 моль/л) в ДМСО при 155°C в течение 100 мин и при $T \leq 140^\circ\text{C}$ до 400 мин. Смешение раствора ДХДФС (120°C) с раствором ДДДФЦГ (140°C) в течение 4 с, $\alpha = 0.989$. Содержание безгидроксильной фракции 61.7%. 1–3 – элюент 1, 4 – элюент 2.

Учитывая полученные результаты, процесс циклообразования можно представить следующим образом:



Обработка кинетических кривых изменения концентрации моногидроксильной фракции (рис. 5б, кривая 3) и дихлорсодержащей фракции (рис. 3, кривая 1) на конечной стадии процесса позволила оценить эффективную константу гидролиза k_r^{eff} хлорароматических концевых групп в условиях синтеза макрогетероциклов олиго-эфирсульфона

$$k_r^{\text{eff}} = k_r[\text{H}_2\text{O}],$$

где k_r – константа гидролиза, $[\text{H}_2\text{O}]$ – концентрация воды в системе. При 140 и 145°C величины k_r^{eff} равны 2.4×10^{-3} и 7.2×10^{-3} л/моль с.

Циклообразование в соответствии с теоретическими расчетами [4] происходит в основном при больших глубинах превращения (рис. 3, 5, 7 и 8). В начальный период протекает преимущественно реакция между исходными компонентами с образованием моногидроксильной фракции, являющейся исходным продуктом для макрогетероциклов. Таким образом, в начальный момент скорости расходования ДФП и ДХДФС равны. Анализ степени превращения групп NaO и расходования ДФП в начальный период времени позволил оценить константу скорости реакции замещения первого атома хлора в молекуле ДХДФС на феноксигруппу ДДДФП (k_1):

$$\begin{aligned} -\frac{1}{[\text{ДФП}]_0} \left(\frac{d[\text{ДФП}]}{dt} \right)_0 &= \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_0 = \\ &= k_1 \cdot 2[\text{ДХДФС}]_0, \end{aligned} \quad (1)$$

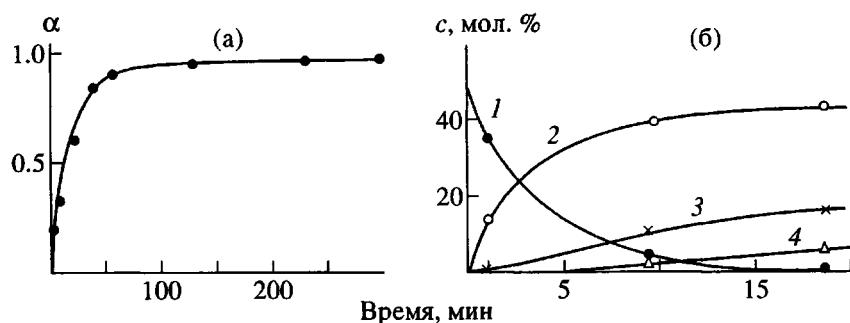


Рис. 7. Степень превращения групп NaO по ходу процесса (а) и кинетические кривые (б) фракционного состава продуктов поликонденсации ДХДФС (0.081 моль/л) с ДДДФП (0.07 моль/л) в начальный период. 1 – ДФП, 2 – моногидроксильная фракция, 3 – бигидроксильные олигомеры, 4 – макрогетероциклы.

где $(d[\text{ДФП}]/dt)_0$ – начальная скорость расходования ДФП; $(d\alpha/dt)_0$ – начальная скорость изменения степени превращения α ; NaO -групп; $\alpha = ([\text{ONa}]_0 - [\text{ONa}]) : [\text{ONa}]_0$, $[\text{ONa}]_0 = 2[\text{ДФП}]_0$; $[\text{ДФП}]_0$ и $[\text{ДХДФС}]_0$ – начальные концентрации соответственно ДФП и ДХДФС.

Экспериментальные данные хорошо описываются с помощью уравнения (1) (рис. 7б, кривая 1; рис. 8а, кривая 2). Таким образом, величины k_1 , найденные по двум независимо определенным кинетическим кривым различных опытов, количественно отражают реакционную способность атома хлора в молекуле ДХДФС при температуре реакционной среды после смешения растворов компонентов. Значения кинетических параметров представлены в табл. 2. Реакционная способность второго атома хлора в молекуле ДХДФС (k_2) в соответствии с данными работ [8–10] в 2 раза меньше первого и при температурах 123.6 и 111.3°C величины k_2 соответственно равны 1.85×10^{-2} и 0.93×10^{-2} л/моль с.

Анализ экспериментальных данных по циклообразованию и результатов теоретического исследования кинетики циклизации в процессе необратимой линейной поликонденсации [2] позволил оценить величину константы скорости образования цикла минимально возможного размера $k_{\text{ц}}^*$. На рис. 8б представлены результаты теоретического [2] и экспериментального исследования зависимости массовой доли циклов от степени превращения групп NaO при различном отношении $k_{\text{ц}}^*/k_2$. Как видно, теоретическое описание хорошо соответствует экспериментальным данным при отношении $k_{\text{ц}}^*/k_2 = 1$.

Наблюдаемые отклонения при степенях превращения, меньших 0.9, обусловлены, с одной стороны, недостаточно точным разделением макрогетероциклов и дихлорсодержащих олигомеров, когда концентрация макрогетероциклов низка (рис. 8б, точки 6), с другой – наличием дихлорсодержащих олигомеров наряду с макрогетероциклами в безгидроксильной фракции, разделение которой на составляющие не удается достичь на приборе "Милликром-2". В последнем случае при малых степенях превращения безгидроксильная фракция в существенной мере состоит из линейных дихлорсодержащих олигомеров, поэтому в зависимости концентрации макрогетероциклов от α (рис. 8б,

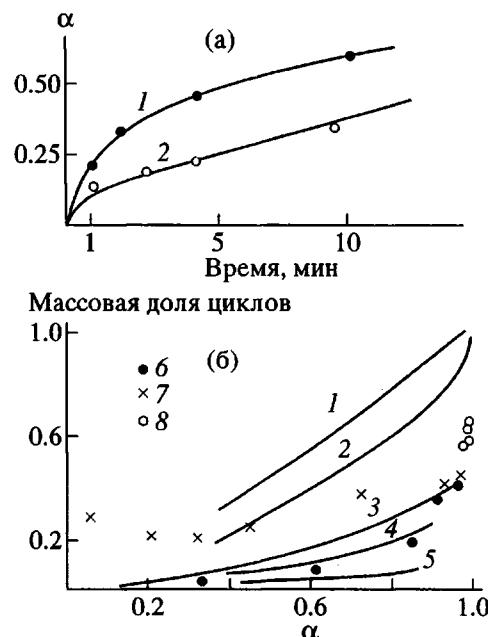


Рис. 8. Конверсия групп NaO в начальный период поликонденсации ДХДФС с ДДДФП (а) и зависимость выхода макрогетероциклов от конверсии групп NaO при различном отношении $k_{\text{ц}}^* : k_2$ (б). Кривые – теоретическая зависимость [4], точки – экспериментальные данные поликонденсации ДХДФС с ДДДФП и ДДДФЦГ. а: $[\text{ДХДФС}] = 0.0725$ (1) и 0.081 моль/л (2), $[\text{ДДДФП}] = 0.0722$ (1) и 0.0700 моль/л (2); б: $k_{\text{ц}}^* : k_2 = 10$ (1), 5 (2), 1 (3), 0.5 (4) и 0.1 (5); $[\text{ДХДФС}] = 0.081$ (6), 0.0725 (7) и 0.0755 моль/л (8); $[\text{ДДДФП}] = 0.0700$ (6) и 0.0722 моль/л (7); $[\text{ДДДФЦГ}] = 0.0685$ моль/л (8).

точки 7) соответствующие данные заведомо завышены; при $\alpha > 0.9$ безгидроксильная фракция благодаря гидролизу концевых хлорароматических групп в основном состоит из макрогетероциклов, и результаты двух опытов согласуются с расчетной кривой (рис. 8б, кривая 3).

Для поликонденсации ДХДФС с динатрий дифенолятом ДФЦГ (ДДДФЦГ) (рис. 6в) экспериментальные данные соответствуют теоретической зависимости массовой доли циклов от конверсии при отношении $k_{\text{ц}}^*/k_2 > 1$ (рис. 8б, точки 8). Это означает, что образование цикла минимального размера более предпочтительно линейному

Таблица 2. Кинетические параметры реакции ДХДФС с ДДДФП

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{ДХДФС}]_0, \text{моль/л}$	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_0 \times 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_1 \times 10^2, \text{л/моль с}$	$E_1, \text{кДж/моль}$
123.6	0.0725	5.4 ± 0.3	3.7 ± 0.3	
111.3	0.081	3.0 ± 0.2	1.9 ± 0.1	70.4 ± 6.3

росту олигомера. В этом случае увеличивается и предельный выход макрогетероциклов, который становится на ~20% большим по сравнению с выходом макрогетероциклов в реакции ДХДФС с ДДДФП в аналогичных условиях.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать заключение о возможности проведения поликонденсации ДХДФС с ДДДФП с образованием продуктов бифракционного состава — макрогетероциклов и бигидроксильной фракции. Поликонденсация ДХДФС с ДДДФЦГ свидетельствует о принципиальной возможности подбора такой мостиковой структуры у бисфено-ла, когда оптимальное расстояние между концевыми реакционноспособными группами будет наиболее благоприятным для протекания реакции циклизации по сравнению с линейным ростом цепи.

Авторы благодарят В.И. Иржака и И.Ф. Даровских за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров Б.А., Горшков А.В., Филатова Н.Н., Анискова Т.А., Евреинов В.В., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. (в печати).
2. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 905.
3. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1545.
4. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 518.
5. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Тай М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 653.
6. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Verriam C.N. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2375.
7. Chemical Week. 1966. V. 98. № 26. P. 84.
8. Прудская Т.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИИПМ, 1990.
9. Ключников В.П., Булат А.Х., Урман Я.Г., Слоним И.Я., Болотина Л.М., Рейтбурд Л.Е., Гольдер М.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1718.
10. Булат А.Х., Урман Я.Г., Слоним И.Я., Болотина Л.М., Рейтбурд Л.Е., Гольдер М.М., Шаповалова А.Н., Сивакова Р.Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1047.
11. Слоним И.Я., Болотина Л.М., Урман Я.Г., Рейтбурд Л.Е., Булат А.Х., Гольдер М.М. // Высокомолек. соед. Б. 10980. Т. 22. № 9. С. 644.
12. Hay A.S. // Adv. Polym. Sci. 1967. V. 4. P. 496.
13. Kelleher P.G., Gesner B.D. // Polym. Prepr. 1967. V. 8. № 1. P. 664.
14. Johnson R.N., Farnham A.G. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 10. P. 2415.
15. Верховская З.Н. Дифенилолпропан. М.: Химия, 1971.
16. Пат. 2858342 США. 1958 // Chem. Abstrs. 1958. V. 53. P. 6165.
17. Вайсбергер А., Проскауэр З., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

Kinetics and Mechanism of Cyclization in Polycondensation of 4,4'-Dichlorodiphenyl Sulfone with Diphenylolpropane Disodium Diphenolate

B. A. Komarov, L. M. Bogdanova, G. S. Zaspinok, and B. A. Rozenberg

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia

Formation of macroheterocycles in polycondensation of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone with disodium diphenolates of diphenylolpropane and diphenylolcyclohexane was studied. The methods for controlling the functionality-type distribution of the reaction products and purification of the target product from the admixtures of the linear polymers were developed. The optimum route to diphenolates of alkali metals starting from the corresponding ethylates was suggested. The effective rate constants of polycondensation, cyclization, and hydrolysis of the terminal chloroaromatic groups in the synthesis of macroheterocycles were determined. The possibility of obtaining the products of bifractional composition—macroheterocycles and bihydroxyl linear oligomers—is established.