с экспериментальными точками). Только в случае сополимеризации циклопентен-4-диона-1,3 с акрилонитрилом, вероятно, скоростью реакции радикалов, содержащих в конце цепи две и больше единиц циклопентен-4-диона-1,3, с циклопентен-4-дионом-1,3 нельзя пренебречь по сравнению со скоростями их реакции с акрилонитрилом. По-видимому, этот случай нуждается в повторной проверке, так как только точка, когда содержание циклопентен-4-диона-1,3 в исходной смеси равно 95 мол.%, не описывается уравнением (18), а все остальные данные описываются уравнением (18) при $r_1 = 3{,}0$, $r_2' = 0{,}05$.

Во всяком случае можно предполагать, что во всех случаях предыдущие группы будут влиять на скорость присоединения циклопентен-4-диона-1,3 к собственному радикалу и что предыдущие циклопентен-4-дион-1,3-илные единицы будут замедлять эту реакцию по сравнению с реакциями этих радикалов с винильными мономерами, но степень замедления будет зависеть от конкурирующего мономера.

Выводы

Предложен механизм, объясняющий экспериментальные закономерности сополимеризации циклопентен-4-диона-1,3 со стиролом.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию
28 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. F. L. Hamb, A. Winston, J. Polymer Sci., A2, 4475, 1964.
2. A. Winston, F. L. Hamb, J. Polymer Sci., A3, 583, 1965.
3. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1533, 1948.
4. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация. Изд. иностр. лит., 1953, стр. 49.
5. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, О. А. Чалтыкян, Арм. химич. ж., 19, 220, 1966.

УДК 541.64 + 678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНОНА С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Г. М. Цейтлин, В. В. Коршак, Т. Л. Ренард

Ранее нами показано [1], что использование многоатомного спирта — 2,2,5,5-тетра-(оксиметил)циклопентанона (ТМЦП) — в качестве гидроксилсодержащего компонента приводит к получению теплостойких полимеров сетчатого строения.

Известно [2], что полимеры, полученные на основе указанного полиола и таких кислотных реагентов, как адипиновая кислота и малеиновый ангидрид, отличаются высокими прочностными показателями и теплостойкостью. Вместе с тем в литературе имеется мало данных о кинетике взаимодействия полиатомных спиртов (с атомностью выше 3) дикарбоновыми кислотами [5—8, 12].

В настоящей работе на примере взаимодействия ТМЦП с адипиновой кислотой (АК) и малеиновым ангидридом (МА) изучены некоторые кинетические закономерности трехмерной поликонденсации.

Экспериментальная часть

Все использованные реагенты были тщательно очищены многократной перекристаллизацией до постоянной температуры плавления: ТМЦП — 141,5 — 142° (из метилового спирта), АК — 152 — 153° (из воды), МА — 53 — 54° (вакуумной перегонкой)

Методика экспериментов и расчетов. Олигомерные продукты были получены в расплаве в токе инертного газа, очищенного от кислорода. Кинетика поликонденсации изучена в интервале температур 140—170°. Контроль за ходом процесса осуществляли измерением концентраций карбоксильных и гидроксильных групп во времени (рис. 1). Для определения гидроксильных чисел был выбран метод, описанный Млейником [3], поскольку другие методы анализа не дают удовлетворительной сходимости результатов ввиду невозможности полностью удалить воду из образцов.

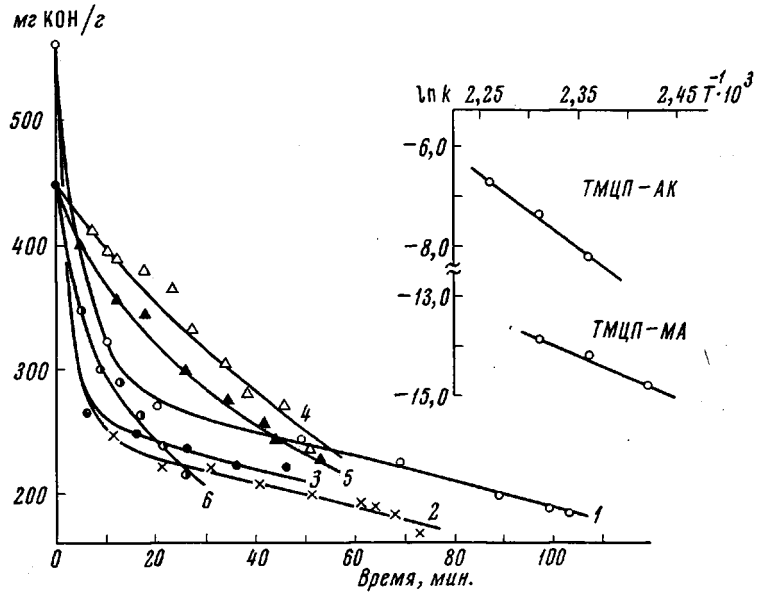

Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия ТМЦП с МА (*1—3*) и ТМЦП с АК (*4—6*) при эквивалентных соотношениях компонентов и температурах: 140° (*1*), 150° (*2*, *4*), 160° (*3—5*) и 170° (*6*); температурная зависимость k для обеих реакций

Порядок реакции поликонденсации был определен методом графического дифференцирования кинетических кривых (по методу Вант-Гоффа), а также нахождением линейного характера зависимости концентрация — время (рис. 2).

В табл. 1 и 2 приведены значения констант скоростей реакции поликонденсации (k) при различных мольных соотношениях исходных компонентов и при переменных температурах, вычисленные по изменению содержания как карбоксильных ($k_к$), так и гидроксильных ($k_с$) групп. Степень завершенности реакции (P) по обеим функциональным группам ($P_к$ и $P_с$ соответственно) (рис. 3) рассчитана по уравнению: $P = N_0 - N/N_0$, где N_0 и N — концентрации функциональных групп в начальный и данный момент времени реакции.

Таблица 1

Значения констант скоростей (k) реакций поликонденсации при различных мольных соотношениях исходных реагентов

Кислотный агент	Температура* °С,	$k \cdot 10^4$ (среднее) $г^2 \cdot мг{=}экв^{-2} \cdot мин^{-1}$	Значение k для соотношений ТМЦП: кислотный агент		
			1 : 2	1 : 1,5	1 : 1
Малеиновый ангидрид	160	8,4±0,9	9,0**	8,1	7,3
Адипиновая кислота	150	2,2±0,1	2,2	2,4	2,0

* Оптимальные значения температур соответствующих реакций поликонденсации.
** Средняя величина из значений $k_к$ и $k_с$.

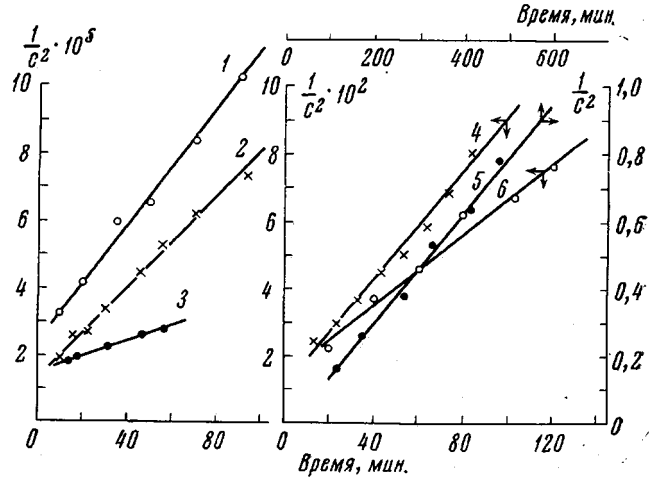

Рис. 2. Функциональные зависимости $1/c^2 - \tau$ для реакций поликонденсации (при 160°) ТМЦП с МА (*1—3*) и АК (*4—6*) при мольных соотношениях ТМЦП и кислотного агента соответственно 1 : 1 (*1* и *5*), 1 : 1,5 (*2, 6*), 1 : 2 (*3* и *4*)

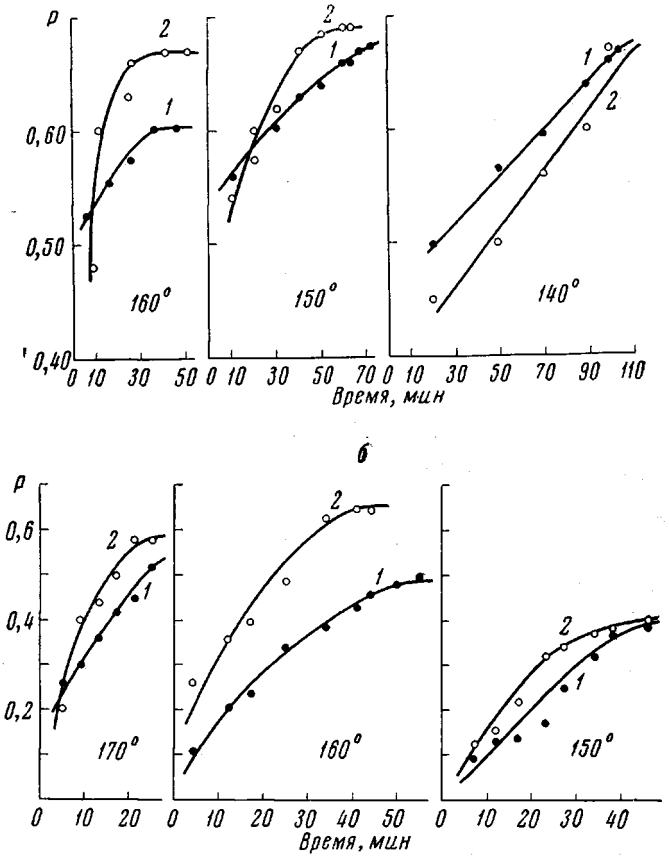

Рис. 3. Временная зависимость функции степени завершенности реакции (P), определенной по карбоксильным ($P_к$) (*1*) и гидроксильным ($P_с$) (*2*) группам для случая взаимодействия ТМЦП с МА (*а*) и ТМЦП с АК (*б*) при указанных температурах

На рис. 1. представлена графическая зависимость логарифмов констант скоростей от обратной величины абсолютной температуры. Вычисления значений констант скоростей (k, $г^2 \cdot мг\text{-}экв^2 \cdot мин^{-1}$) и энергии активации ($A$, *ккал/моль*) проведены по известным уравнениям формальной кинетики [4].

Обсуждение результатов

Порядок реакций, определенный по методу Вант-Гоффа для взаимодействия ТМЦП с МА и АК, оказался равным 3,2 и 3,1. С другой стороны, установлено, что экспериментальные данные наиболее полно удовлетворяют кинетическому уравнению реакции третьего порядка (линейный характер функции $1/c^2 - \tau$) (рис. 2). Можно предположить, что одной из причин, обусловливающих третий порядок реакции, является полифункциональность используемого спирта.

Из данных рис. 1 и табл. 2 видно, что скорость реакции поликонденсации при взаимодействии ТМЦП с МА выше, чем в случае другого кислотного агента — АК. Наблюдаемые наиболее отчетливо при 160° расхождения между значениями $k_к$ и $k_с$ как для МА, так и для АК можно объяснить гомополиконденсацией ТМЦП по метилольным группам [2]. Доказательством этого служит образование в процессе конденсации формальдегида (табл. 2), который был количественно выделен [9] и идентифицирован в виде формальдимедона [10]. Этим же объясняется и тот факт, что $P_с$ в большинстве случаев несколько превышает $P_к$ (рис. 3). Наблюдаемое образование большего количества формальдегида при поликонденсации ТМЦП с АК следует отнести за счет меньшей скорости взаимодействия АК с ТМЦП.

Вместе с тем следует заметить, что при взаимодействии ТМЦП с МА в начальный момент времени (до 10—15 мин.) имеет место значительное отклонение от линейной зависимости функции концентрация — время, характерной для реакции третьего порядка. Такое несоответствие значений k в начальный момент времени можно объяснить, например, образованием кислых эфиров [11, 13]. В пользу такого предположения говорит тот факт, что максимальное повышение температуры отвечает тому моменту, когда кислотные числа достигают значений, соответствующих кислым эфирам ТМЦП (к. ч. 280 *мг* КОН/*г*) (рис. 1). Можно предположить, что в этом

Таблица 2

Значения констант скоростей реакций поликонденсации ТМЦП и МА или АК (k, $г^2 \cdot мг\text{-}экв^2 \cdot мин^{-1}$) при разных температурах

Температура реакции, °С	Олигомер на основе					
	ТМЦП и МА (1 : 2)			ТМЦП и АК (1 : 2)		
	$k_к \cdot 10^4$	CH_2O моль/моль ТМЦП	$k_с \cdot 10^4$	$k_к \cdot 10^4$	$k_с \cdot 10^4$	CH_2O моль/моль ТЦМП
140	3,9±0,2	—	4,0±1,0	—	—	—
150	7,0±0,9	—	7,1±0,7	2,2±0,3	3,4±0,4	—
160	8,4±1,8	0,03	10,9±1,5	3,9±0,3	9,6±1,1	0,3
170	—		—	10,0±1,0	14,0±1,5	0,09

случае имеет место инверсия порядка реакции [10], причем точка инверсии смещена в область малых значений τ.

По полученным значениям констант скоростей реакции были вычислены энергии активации реакции поликонденсации, которые составляют для случая взаимодействия МА с ТМЦП 16 *ккал/моль*, АК с ТМЦП 21 *ккал/моль*. Порядок этих величин не отличается от значений энергий

активации для реакций поликонденсации целого ряда гликолей (в том числе и многоатомных спиртов) с дикарбоновыми кислотами.

Найдено, что гелеобразование (при проведении процесса при 160°) происходило при значениях коэффициента разветвления $\alpha_{кр}$ выше критического. $\alpha_{кр}$ рассчитывали по уравнению Флори [12]:

$$\alpha_{кр} = 1/f - 1;\ \alpha_{выч} = P^2,$$

где f — функциональность разветвленной единицы, $\alpha_{кр} = 0{,}33$, $\alpha_{выч} = 0{,}42$ и 0,45 (соответственно для АК и МА). Поскольку теория не учитывает степени внутримолекулярной конденсации, в этом случае полученные нами данные не описываются уравнением Флори. Аналогичное явление наблюдалось при конденсации пентаэритрита с адипиновой кислотой [12].

Выводы

1. В интервале температур 140—170° изучены некоторые кинетические закономерности трехмерной поликонденсации 2,2,5,5-тетра-(оксиметил)-циклопентанона (ТМЦП) с малеиновым ангидридом и адипиновой кислотой. Показано, что реакция описывается уравнением третьего порядка.

2. Рассчитаны константы скоростей и значения энергий активации указанных реакций.

3. Высказано предположение, что в процессе поликонденсации с участием ТМЦП происходит гомополиконденсация исходного спирта с образованием формальдегида, следствием чего является значительное расхождение констант скоростей реакции по кислоте и спирту.

институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
30 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Цейтлин, Т. Л. Ренард, И. В. Каменский, Я. С. Выгодский, Л. Т. Алексеева, авт. свид. 733333/23; Бюлл. изобретений № 5, 1962.
2. И. В. Каменский, Г. М. Цейтлин, Т. Л. Ренард, Я. С. Выгодский, Пласт. массы, 1963, № 6, 18, Т. Л. Ренард, Г. М. Цейтлин, В. В. Коршак, И. В. Каменский, Б. И. Западинский, Пласт. массы, 1965, № 8, 11.
3. O. Mlejnek, Chem. Zvesti, **9**, 27, 1955.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Изд. Высшая школа, 1962.
5. К. Н. Власова, Диссертация, 1946.
6. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомолек. соед., **7**, 1456, 1965.
7. П. М. Валецкий, Диссертация, 1963.
8. А. А. Пономаренко, Ж. прикл. химии, **23**, 256, 1950.
9. A. Rieche, L. Redinger, Chem. Technik, **10**, 41, 1958.
10. Органические реактивы для органического анализа, Изд. иностр. лит., 1948, стр. 50.
11. V. Zvonař, A. Šternschuss, Sbornik praci o nenasycenych polyesterovych physkyřicieh, Pardubice, 1960, 33.
12. P. Flory, Chem. Revs., **39**, 137, 1946.
13. R. G. Robins, Austr. J. Appl. Sci., **5**, 187, 1954.