

## ЛИТЕРАТУРА

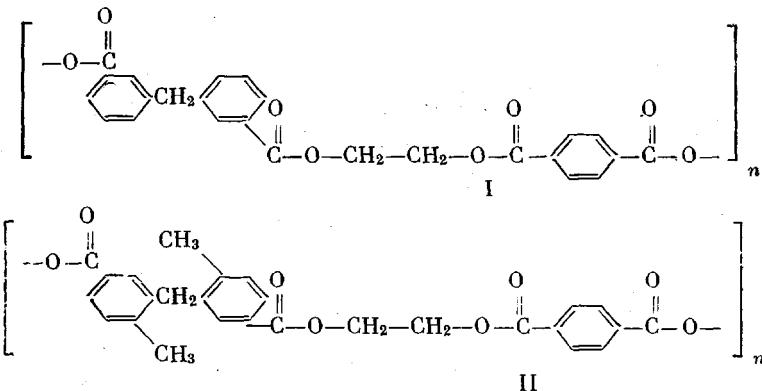
1. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Викт. И. Спицын, Докл. АН СССР, 198, 883, 1971.
  2. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Высокомолек. соед., А14, 2091, 1972.
  3. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Викт. И. Спицын, Докл. АН СССР, 211, 889, 1973.
  4. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Высокомолек. соед., Б15, 644, 1973.
  5. K. Ueno, K. Hayashi, S. Okamura, Polymer, 7, 451, 1966.
  6. A. Вайсбергер, Э. Прескауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
  7. Препартивная органическая химия, под ред. Н. С. Вульфсона, «Химия», 1964.
  8. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971.
  9. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Г. Н. Герасимов, Сб. Радиационная химия полимеров, «Мир», 1973, стр. 7.
  10. The Radiation Chemistry of Macromolecules, ed. by M. Dole, New York — London, 1972, v. 1, p. 187.
- 

УДК 541.64:543.422.23:547.585

## СПЕКТРЫ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ СОПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИАРИЛМЕТАНДИКАРБОНОВЫХ И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

*P. A. Абдрашитов, B. С. Олифер, H. K. Мощинская*

Ранее были синтезированы сополиэфиры I, II на основе 3,3-дифенилметандикарбоновой (ДФМК), 2,2'-дитолилметан-5,5'-дикарбоновой (ДТМК), терефталевой кислот (ТФК) и этиленгликоля (ЭГ), найдена зависимость между составом исходной смеси кислот и свойствами сополиэфиров [1]



С целью подтверждения строения полученных сополиэфиров, изучения их состава в настоящей работе исследованы спектры ЯМР высокого разрешения сополиэфиров при соотношении диарилметандикарбоновых и терефталевой кислот 75 : 25 мол. %. Сополиэфиры характеризовали по удельной вязкости 0,5 %-ного раствора в трикрезоле, температуре волокнообразования и молекулярному весу.

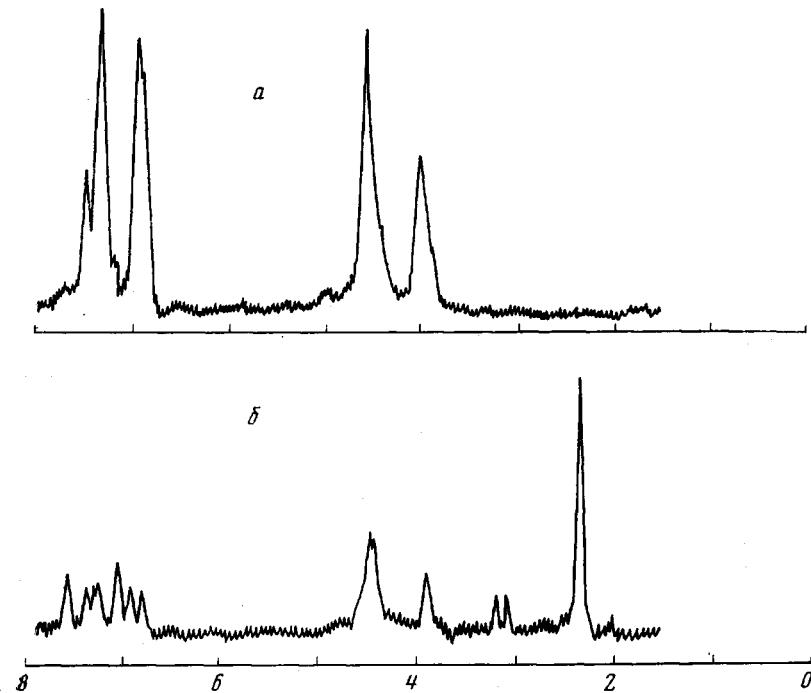
Для отнесения сигналов использовали спектры исходных диметиловых эфиров указанных кислот.

Спектры ЯМР 20%-ных растворов мономеров и сополимеров в треххлористом мышьяке снимали на спектрометре высокого разрешения (Varian HA-100) на частоте 100  $M\Gamma$  при комнатной температуре. В качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан и циклогексан. Положение линий в спектрах выражали в шкале  $\delta$ . Площади сигналов определяли

взвешиванием. Спектры идентифицировали согласно каталогам [2, 3] и работам [4, 5].

Как видно из рисунка, спектры сополиэфиров на основе ДФМК — ТФК — ЭГ и ДТМК — ТФК — ЭГ в основном совпадают.

Сигналы в области 3,84—4,55 δ принадлежат протонам метиленовых групп, причем сигналы при 3,84—3,95 δ — протонам метиленовой группы,



Спектры ЯМР высокого разрешения растворов ДФМК — ТФК — ЭГ  
(а) и ДТМК — ТФК — ЭГ (б).

расположенной между двумя фенильными группами, сигналы при 4,44—4,55 δ — протонам метиленовых групп ЭГ.

Сигналы при 6,95—7,56 δ принадлежат протонам фенильных групп диарилметандикарбоновых кислот: 6,95—7,22 δ — протонам ДФМК; 7,02—7,56 δ — протонам ДТМК; протонам ТФК принадлежат сигналы 7,51—7,83 δ.

В спектре сополиэфира ДТМК — ТФК — ЭГ наблюдается дополнительный сигнал при 2,32 δ, который принадлежит замещающей один из протонов в ДТМК метильной группе.

По соотношению площадей сигналов протонов ДФМК и ТФК, ДТМК и ТФК соответственно определяли состав сополиэфиров. На три фрагмента диарилметандикарбоновой кислоты приходится в среднем один фрагмент ТФК. Таким образом, рассчитанный по спектрам ЯМР высокого разрешения состав сополиэфиров совпадает с составом исходной смеси.

Днепропетровский химико-технологический институт  
им. Ф. Э. Дзержинского  
Казанский институт органической  
и физической химии  
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию  
29 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Мощинская, В. С. Олифер, Л. Ф. Хогеева, Сб. Химическая технология, Изд-во Харьковского ун-та, 1966, № 6, 137.
2. N. S. Bhacca, L. F. Johnson, J. N. Shoolery, Varian NMR Spectra Catalog, California, v. I, 1962.

3. N. S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson, E. A. Pier, Varian NMR Spectra, Catalog, California, v. II, 1963.
4. T. C. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова, Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A10, 894, 1968.
5. Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, Г. М. Аведеева, Л. Н. Седов, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A14, 2597, 1972.

УДК 541.64:542.65

## КИНЕТИКА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

**В. А. Бороховский, К. А. Гаспарян, Р. Г. Мирзоев,  
Л. К. Севастьянин, В. Г. Баранов**

Отверждение при получении полимерных изделий обычно происходит в неизотермических условиях. Однако все методы оценки и описания кинетики кристаллизации полимеров либо ограничены частными рассмотрениями [1], либо носят очень приближенный характер [2]. В настоящей работе сделана попытка найти общее и простое выражение для кинетики кристаллизации полимеров в неизотермических условиях.

Основное уравнение валовой кристаллизации полимеров в изотермических условиях имеет вид [3]

$$X = \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где  $X$  — доля закристалзованного полимера;  $n$  — индекс Аврами;  $k$  — константа скорости роста, зависящая от температуры.

Рассмотрим следующую модель неизотермической кристаллизации. В промежуток времени  $(t, t+\Delta t)$  приращение доли закристалзованшегося полимера может быть представлено в форме

$$\Delta X = X(t+\Delta t) - X(t) = e^{-k \cdot (t+\Delta t)^n} - e^{-k \cdot t^n} \quad (2)$$

Под  $k$  подразумевается константа скорости роста, соответствующая температуре  $T(t)$ , установившейся к моменту времени  $t$  и остающаяся постоянной в течение времени  $(t, t+\Delta t)$ . Считая промежуток времени  $(t, t+\Delta t)$  достаточно малым, к соотношению (2) можно применить теорему Лагранжа, так как  $X(t)$  является непрерывной функцией в закрытом интервале  $[t, t+\Delta t]$  и существует производная в открытом интервале  $(t, t+\Delta t)$

$$\Delta X = \frac{\partial X}{\partial t} \Delta t$$

Исходя из этого, неизотермическую кристаллизацию в любой момент времени  $t$  можно записать следующим образом:

$$X(t) = \int_0^t \frac{\partial X}{\partial t} dt,$$

где скорость кристаллизации  $\partial X / \partial t$  определяется из уравнения (1)

$$X(t) = n \int_0^t [k(t)]^{1/n} (1-X) \ln \frac{1}{1-X} dt$$

или, переходя к дифференциальному уравнению

$$dX = n [k(t)]^{1/n} (1-X) \ln \frac{1}{1-X} dt,$$