

этих факторов пока невозможно, все же полученные результаты позволяют количественно оценивать кооперативность ориентационных процессов при термической вытяжке различных полимеров.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
23 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. P. Регель, A. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский*, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 277.
2. *A. Peterlin*, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, т. 7, 1974, стр. 39.
3. *J. Becht, K. L. De Vries, H. Kausch*, Europ. Polymer J., 7, 105, 1971.
4. *R. Bonart, F. Shultz-Gebhardt*, Angew. Makromolek. Chemie, 22, 41, 1972.
5. *C. Папков*, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, т. 1, 1974, стр. 73.
6. *Л. Е. Утевский*, Высокомолек. соед., Б14, 308, 1972.
7. *Л. Е. Утевский*, Высокомолек. соед., А16, 2339, 1974.
8. *К. Е. Перепёлкин*, Механика полимеров, 1971, 790.
9. *P. Хувинк, A. Ставерман*, Химия и технология полимеров, «Химия», 1965, стр. 121.
10. *B. С. Куксенко, B. A. Овчинников, A. И. Слуцкер*, Высокомолек. соед., А11, 1953, 1969.
11. *A. Е. Громов, A. И. Слуцкер*, Физика твердого тела, 5, 2185, 1963.
12. *Л. И. Слуцкер*, Диссертация, 1973.
13. *Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., А14, 1199, 1972.
14. *Л. Е. Утевский*, Новые химические волокна технического назначения, под ред. В. С. Смирнова, К. Е. Перепёлкина, Л. И. Фридмана, «Химия», 1973, стр. 29.
15. *B. С. Куксенко, B. A. Овчинников, A. И. Слуцкер*, Механика полимеров, 1969, 1002.
16. *A. B. Савицкий*, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, т. 1, 1974, стр. 23.
17. *A. П. Рудаков, M. И. Бессонов, Ш. Туйчиев, M. M. Котон, Ф. С. Флоринский, B. M. Гинзбург, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., А12, 641, 1970.
18. *A. B. Сидорович, E. B. Кувшинский*, Высокомолек. соед., А10, 1401, 1968.
19. *W. Wrasidlo*, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1603, 1971.

УДК 541(64+127):547(431.2+532)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА В БЕНЗОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

***B. П. Павлюченко, С. Я. Хайкин, Л. Г. Владимирова,
С. С. Иванчев, Г. А. Балаев***

Кинетика олигомеризации окисей олефинов под влиянием катализаторов катионного типа имеет сложный характер и не поддается описанию обычными кинетическими зависимостями [1]. Подробное описание кинетики олигомеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) и глицидинитрата под действием BF_3 и его эфирата в метиленхлориде дано в работах [2, 3], однако эти результаты не могут быть распространены на глубокие степени превращения мономеров. В настоящей статье нами сделана попытка единого подхода к описанию кинетики олигомеризации ЭХГ в бензоле в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭТБ) от начальных стадий реакции вплоть до высоких степеней превращения мономера в олигомер.

Бензол и ЭХГ, очищенные по общепринятым методикам [4, 5], дополнительно осущенны гидридом кальция и перегнаны над ним в токе сухого аргона, имели следующие физико-химические показатели: бензол, т. кип. 80° , n_D^{20} 1,5002; ЭХГ, т. кип. 116° , n_D^{20} 1,4376; содержание влаги в бензоле и ЭХГ, определенное по методу

Фишера, не превышало 0,01 %. Чистоту бензола и ЭХГ контролировали методом ГЖХ. ЭТБ (ТУ-6-09-804-71) перед использованием перегоняли в атмосфере сухого аргона, отбирая фракцию, кипящую при 125–126°.

Степень олигомеризации ПЭХГ определяли криоскопически в бензоле. Концентрацию концевых гидроксильных групп в олигомере устанавливали методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы поглощения при 3600 см^{-1} .

Учитывая высокие начальные скорости катионной олигомеризации окисей олефинов, нами была разработана специальная методика исследования кинетики реакции,

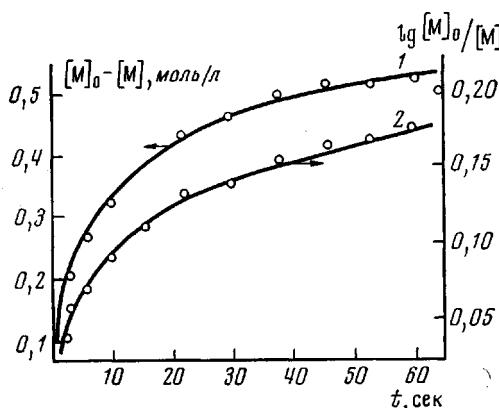


Рис. 1

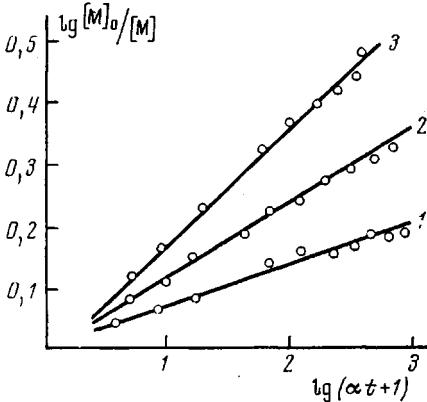


Рис. 3

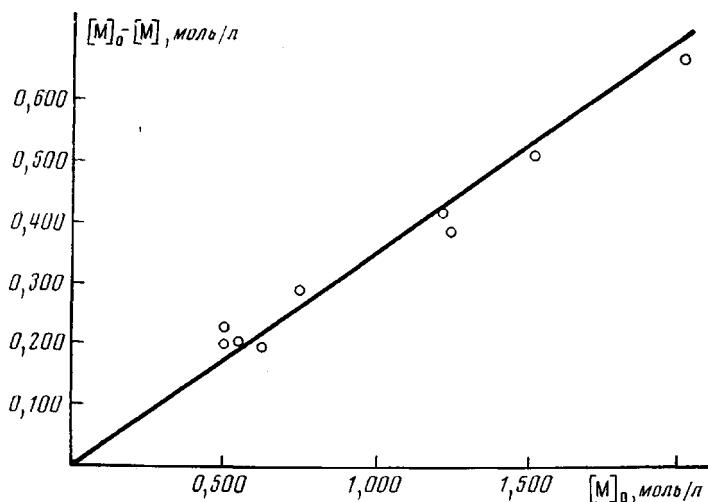


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые олигомеризации ЭХГ. $[M]_0$ и $[M]$ — начальная и текущая концентрации ЭХГ соответственно ($[M]_0=1,60 \text{ моль/л}$); начальная концентрация ЭТБ $c_0=2,40 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

Рис. 2. Зависимость расхода ЭХГ от его начальной концентрации. $c_0=2,40 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $t=360 \text{ сек}$

Рис. 3. Кинетические кривые олигомеризации ЭХГ в логарифмических координатах. $\alpha=1 \text{ сек}^{-1}$, t — сек

$[M]_0=0,82$ (1), $0,87$ (2), $0,53$ (3) моль/л; $c_0 \cdot 10^2=1,50$ (1), $3,00$ (2), $4,00$ (3) моль/л

основанная на непрерывной регистрации изменения оптической плотности реакционной смеси на спектрометре Хильгер H-800 при фиксированной длине волн, соответствующей максимуму характеристической полосы поглощения простой эфирной связи олигомера (1120 см^{-1}). Реакция олигомеризации протекала непосредственно в кювете постоянной толщины, соединенной с простейшим струевым смесителем, в который загружалось по 1 см^3 реагентов. Суммарное время полного смешения реагентов и наполнения кюветы было менее 1 сек. Кинетику олигомеризации исследовали при 22°.

На рис. 1 (кривая 1) представлена кинетическая кривая олигомеризации ЭХГ, которая имеет обычный вид для реакций олигомеризации окисей олефинов в присутствии кислот Льюиса, характеризующихся быстрым снижением скорости процесса во времени, причем выраженным в большей степени, чем это соответствует кинетике «выгорания» мономера. При построении кинетической кривой олигомеризации ЭХГ в полулогарифмических координатах (рис. 1, кривая 2) ее спрямления не происходит, хотя выход олигомера за любой фиксированный промежуток времени при постоянной начальной концентрации ЭТБ прямо пропорционален начальной концентрации мономера (рис. 2). Указанные факты свидетельствуют о нестационарном течении процесса.

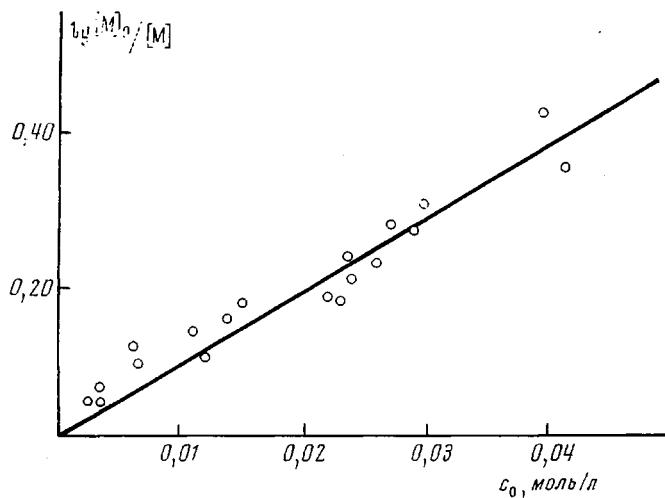


Рис. 4. Зависимость $\lg [M]_0/[M]$ от начальной концентрации ЭТБ, $t=360$ сек

Следует заметить, что при построении кинетической зависимости в координатах $\lg[M]_0/[M] - \lg(at+1)$ она становится линейной (рис. 3), причем линейность соблюдается вплоть до высоких степеней превращения мономера. С течением времени сохраняется не только обнаруженная нами зависимость (рис. 3), но также и средняя степень олигомеризации ПЭХГ (около 5) и содержание гидроксильных групп в олигомере (0,8 вес. %), что свидетельствует о том, что характер процесса не меняется во времени, а нестационарность реакции определяется изменением концентрации активных центров. Заметим, что величина $\lg[M]_0/[M]$ при фиксированном времени (средняя скорость олигомеризации) пропорциональна начальной концентрации катализатора (рис. 4).

Таким образом, экспериментально установленные кинетические зависимости могут быть описаны единым уравнением

$$\ln[M]_0/[M] = k c_0 \ln(at+1), \quad (1)$$

где постоянная k , вычисленная из зависимости, представленной на рис. 3, равна $3,8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 22° . Преобразование уравнения (1)

$$[M] = [M]_0(at+1)^{-k c_0} \quad (2)$$

и последующее дифференцирование приводит к следующему уравнению скорости олигомеризации:

$$w = \frac{dM}{dt} = -\alpha k c_0 [M]_0 (at+1)^{-k c_0 - 1} \quad (3)$$

С другой стороны, скорость олигомеризации ЭХГ может быть описана уравнением

$$w = \frac{dM}{dt} = -k_p[M][A] \quad (4)$$

($[A]$ — концентрация активных центров, k_p — константа скорости роста цепи). Комбинируя уравнения (2), (3) и (4), можно получить зависимость, характеризующую изменение концентрации активных центров во времени

$$[A] = \frac{k}{k_p c_0} \frac{\alpha}{at+1} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что концентрация активных центров не зависит от концентрации мономера. После преобразования уравнения (5) и дифференцирования получаем уравнение скорости гибели активных центров

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_p}{kc_0} [A]^2 \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что реакция дезактивации растущих цепей имеет второй порядок по активным центрам, что представляется несколько неожиданным для реакции, протекающей по ионному механизму. Можно предположить, что второй порядок реакции по активным центрам имеет лишь формально-кинетический характер и не доказывает их гибель по бимолекулярному механизму.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Катионная полимеризация, под ред. П. Плещ, «Мир», 1966, стр. 341.
2. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтегис, Высокомолек. соед., A10, 2589, 1968.
3. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтегис, Высокомолек. соед., A11, 1133, 1969.
4. Лабораторная техника в органической химии, под ред. Б. Кейла, «Мир», 1966, стр. 594.
5. Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 8, 450, 1966.

УДК 541(64+14):537

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ПАРАМАГНЕТИЗМ ПОЛИ-(N-ФЕНИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

*В. С. Воищев, О. В. Колников, Б. В. Котов,
В. И. Берендейев, Н. Н. Вознесенская, А. Н. Праведников,
Б. Н. Сажин*

Исследование электрофизических свойств термостойких полигетероариленов посвящены работы [1—3]. В данной работе указанные свойства изучали на примере поли-(N-фенил)бензимидазолов (ПФБИ) следующей структуры:

