Таким образом, проведенное исследование показало, что графит не является инертным ингредиентом наполненной полимерной композиции на основе ароматического полиамида в условиях ее нагревания при высоких температурах, а оказывает существенное влияние на процессы разложения полиамидного связующего. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что графит повышает термическую устойчивость полиамида ПА-9.

Авторы благодарят С. В. Виноградову и Я. С. Выгодского за предоставление образцов полиамида.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 9 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский,* Авт. свид. 198644, 1964; Бюлл. изобретений, 1967, № 14, 95.
2. *Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова,* Высокомолек. соед., *8*, 380, 1966.
3. *В. В. Родэ, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак,* Высокомолек. соед., *A10*, 2550, 1968.
4. *F. L. Ehler, K. R. Fish, W. R. Powell,* J. Polymer Sci., *8*, *A-1*, 3511, 1970.
5. *H.-J. Düssel, H. Rosen, D. O. Hummel,* Makromolek. Chem., *177*, 2343, 1976.
6. *Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков,* Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975, стр. 107.

УДК 541.64 : 542.953

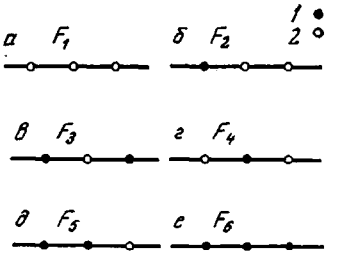
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ДЛИНАМ ПРОРЕАГИРОВАВШИХ И НЕПРОРЕАГИРОВАВШИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ПРИ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНОЙ РЕАКЦИИ С УЧЕТОМ «ЭФФЕКТА СОСЕДНИХ ГРУПП»

Берлин Ал. Ал., Вайнштейн Э. Ф., Энтелис С. Г.

В работе [1] было показано, что при рассмотрении «эффекта соседних групп» в равновесных полимераналогичных превращениях в самом общем случае следует рассматривать влияние прореагировавших или непрореагировавших соседних групп на свободную энергию.

В наиболее простом случае при равном влиянии соседа справа и слева на ближайшего соседа свободные энергии центрального звена триады обозначим через F_1—F_6 (рисунок).

При рассмотрении предполагается, что: 1) в результате химического акта реагирует только одно звено (в единичном акте превращается функ-



Обозначение свободных энергий центрального звена триады: *1* – прореагировавшее, *2* – непрореагировавшее звенья

циональная группа только этого звена, другие ближайшие соседи влияют на ее реакционную способность или даже сами участвуют в химическом акте), 2) цепи бесконечно длинные.

Свободная энергия полимерных цепей будет складываться из свободной энергии каждого звена и свободной энергии, обусловленной переста-

новками прореагировавших (m) и непрореагировавших (n) блоков в цепи, т. е.

$$F=F_3n_1+F_4m_1+\sum_{i=2}^{\infty}[2F_2+(i-2)F_1]n_i+\sum_{i=2}^{\infty}[2F_5+$$

$$+(i-2)F_6]m_i-RT\ln\frac{(\sum_{i=1}^{\infty}n_i)!(\sum_{i=1}^{\infty}m_i)!}{\prod_{i=1}^{\infty}(n_i!)\prod_{i=1}^{\infty}(m_i!)} \qquad (1)$$

В этом уравнении n_i, m_i — концентрация непрореагировавших и прореагировавших блоков длиной i мономерных звеньев соответственно, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Для поиска минимума свободной энергии нужно учесть следующие дополнительные условия: 1) уравнение материального баланса $\sum_{i=1}^{\infty} i(n_i+m_i)=n_0$ и 2) уравнение для цепей бесконечной длины $\sum_{i=1}^{\infty} n_i=\sum_{i=1}^{\infty} m_i=u$. Под длинными цепями мы будем понимать такие, в которых много блоков, т. е. $\bar{P}_n \gg n_0/u$.

Для коротких цепей условие 2 не выполняется. В этом случае необходимо учитывать свободные энергии прореагировавших и непрореагировавших концевых групп.

После минимизации свободной энергии по методу Лагранжа [2] находим распределение в виде

$$\frac{n_1}{n_0}=uba(\varphi_3\varphi_4) \qquad (2)$$

$$\frac{n_i}{n_0}=u(\varphi_3\varphi_4)\left(\frac{\varphi_2^2}{\varphi_3}\right)ba^i \qquad (3)$$

$$\frac{m_1}{n_0}=uab^{-1} \qquad (4)$$

$$\frac{m_i}{n_0}=u\frac{\varphi_5^2}{\varphi_4}b^{-1}\varphi_6^{i-2}a^i \qquad (5)$$

Здесь $\varphi_i=e^{-F_i/RT}$, a и b — параметры Лагранжа, n_0 — исходная концентрация мономерных звеньев.

Уравнения для нахождения a, b и u следующие:

$$\left(\frac{\varphi_2^2/\varphi_3a^2}{1-a}+a\right)\varphi_3\varphi_4=\left(\frac{\varphi_5^2/\varphi_4a^2}{1-a\varphi_6}+a\right)^{-1} \qquad (6)$$

$$b=\left(\frac{\varphi_5^2/\varphi_4a}{1-a\varphi_6}+1\right)a \qquad (7)$$

$$\frac{n_0}{u}=2+\varphi_3\varphi_4a\left[\left(\frac{\varphi_5^2/\varphi_4a}{1-a\varphi_6}+1\right)\frac{\varphi_2^2/\varphi_3a^2}{(1-a)^2}+\right.$$

$$\left.+\left(\frac{\varphi_2^2/\varphi_3}{1-a}a+1\right)\left(\frac{\varphi_2^2/\varphi_3}{1-a}a+1\right)\frac{\varphi_5^2/\varphi_4^2a}{(1-a\varphi_6)^2}\right] \qquad (8)$$

Заметим, что φ_i связаны с константами равновесия [1]. Таким образом, концентрации прореагировавших и непрореагировавших блоков представляют собой убывающую экспоненциальную функцию, начиная с n_2.

Очевидно, что, зная величины констант равновесия или F_i, можно вычислить распределение по длинам прореагировавших и непрореагировавших блоков в соответствии с уравнениями (2) — (8).

Отметим, что все 10 констант или 4 независимых константы равновесия (K_0, K_1, K_2, K_3) относятся к реакции

$$O+C \rightleftharpoons OC,$$

где O — текущая концентрация свободных звеньев цепи, C — текущая концентрация низкомолекулярного соединения, а OC — текущая концентрация закомплексованных звеньев.

При условии, что низкомолекулярный агент образует идеальный раствор, константы равновесия имеют вид: $K_i=K_i'C$, где K_i' — константы равновесия химического процесса.

Анализируя измеряемые параметры (состав, распределение по блокам и т. д.), можно найти K_i (например, минимизируя квадраты отклонений измеряемых величин в расчете).

Очевидно, что все частные случаи «эффекта соседних групп», часть из которых описана в работе [1], могут быть легко получены для равновесных процессов с использованием соответствующих математических соотношений между свободными энергиями.

При этом уравнения (1) — (8) значительно упрощаются.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. Ф. Вайнштейн, Ал. Ал. Берлин, С. Г. Энтелис,* Высокомолек. соед., *Б17*, 835, 1975.
2. *И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев,* Справочник по математике, Гостехиздат, 1959.

УДК 541.64:535

О ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРОВ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ ИХ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Притыкин Л. М.

Адгезия как универсальное поверхностное явление взаимодействия конденсированных фаз должна в наиболее общем случае описываться энергетическими параметрами поверхностей. Так, установлено, что именно с поверхностными энергиями ряда объектов — от полимеров [1] до металлов [2] — практически линейно коррелирует их адгезионная способность. Поэтому проблема определения поверхностных параметров полимеров необычайно актуальна; только за самое последнее время ей посвящено большое число работ.

По сути, в основу этих работ положена связь внутрифазных и межфазных характеристик. Не останавливаясь на этом вопросе, подробно освещенном в литературе, отметим, что выбор когезионных параметров полимеров, способных удовлетворительно коррелировать с адгезионными, связан с принципиальными затруднениями, обусловленными спецификой химической природы и структуры высокомолекулярных соединений,— влиянием молекулярной массы, боковых цепей, характера разветвлений, при-