

экспоненциальной функцией с одним временем запаздывания. Для метанола при $\sigma=20$ МПа и температурах 20 и 40° θ соответственно равно $2,4 \pm 0,2$ и $2,7 \pm 0,3$ мин. Для этанола при $\sigma=20-40$ МПа и в диапазоне температур 20–60° θ практически не изменяется и составляет $1,9 \pm 0,4$ мин. Для *n*-пропанола при $\sigma=20$ МПа и температурах 40 и 60° значения θ составляют соответственно $2,3 \pm 0,3$ и $1,7 \pm 0,2$ мин. Тогда из уравнения (3) с учетом того, что зависимость $\varphi_c(t)$ описывается уравнением (1), вытекает общее выражение для ползучести пленок ПА Ф-2 в спиртах

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty \exp \left\{ B\beta \left[\varphi_{c_\infty} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \exp - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \frac{D_V \pi^2 t}{l^2} \right) (1 + m\sigma) - \varphi_p \right] \right\} \left[\left(1 - \exp - \frac{t}{\theta} \right) \right]$$

Это уравнение позволяет определить значение $B\beta$ при разных температурах в предположении, что величина D_V незначительно изменяется с напряжением σ .

Так, например, рассчитанные графическим путем значения $B\beta$ для этанола при $\sigma=20$ МПа и температурах 20 и 40° равны 33 ± 2 и 18 ± 2 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тихонова Н. И., Казанцева В. В., Тейес-Акунья Г., Рудакова Т. Е., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1543.
2. Рудакова Т. Е., Муссеев Ю. В., Порчидзе А. Д., Казанцева В. В., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 449.
3. Роджерс К. В кни: «Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений». М.: Мир, 1968, с. 229.

Кутаисский политехнический институт
им. Н. И. Мусхелишвили

Поступила в редакцию
6.XII.1982

Институт химической физики
АН СССР

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова
АН СССР

УДК 541(64+24):542.954

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ТРЕХМЕРНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Тер-Геворкян А.Э., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В.

В работах [1, 2] представлены результаты исследования продуктов нестехиометрической сополиконденсации би- и трифункциональных сомономеров типа А–А и А[†]А с интермономером В–В, причем реакция про-

А

текала только между группами А и В. Варьирование доли трифункционального компонента позволило получить разветвленные полимеры с различной длиной ветвей, выбор же нестехиометрического соотношения функциональных групп обусловлен целью получить растворимые продукты.

Исследование модельных разветвленных полимеров показало, что экспериментальные значения молекулярно-массовых параметров и фракционного состава сополимера достаточно хорошо согласуются с теоретическими в случае «коротких» ветвей, т. е. при относительно большом содержании трифункционального компонента. В случае же «длинных» ветвей наблюдали резкое отличие. Отмечалось, что расхождения могут быть обусловлены и кинетическими причинами.

Настоящая работа предпринята с целью выяснения влияния кинетических параметров процесса сополиконденсации на состав образующегося сополимера.

Исследовали сополиконденсацию 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида (A—A, мономер Ф) и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталимида (A⁺A) (мономер ИФ) с дихлорангидридом терефталевой кислоты (B—B) при стехиометрическом соотношении групп A и B в доле ρ группы A трехфункционального компонента, равной 1,0, 0,75, 0,5, 0,15 и 0,0. Синтез проводили в среде α-хлорнафталина при 493 К и концентрации дихлорангидрида терефталевой кислоты $2,0 \cdot 10^3$ моль/м³. Отдельно термостатированный раствор компонента B—B добавляли к смеси сомономеров Ф и ИФ при температуре синтеза. Контроль за степенью завершенности реакции проводили измерением объема выделявшегося в ходе реакции хлористого водорода с помощью газовой бюретки. В качестве инертной жидкости в бюретке использовали *n*-гептан. (Растворимость хлористого водорода в *n*-гептане при 195 К и 29 атм составляет 0,66 об. % [3].) Ошибка в измерении степени завершенности реакции ~1,0%. Предварительно было найдено, что до точки гелеобразования хлористый водород в условиях синтеза практически не растворяется в реакционной среде.

Точки гелеобразования определяли визуально и уточняли экстраполяционной процедурой (рис. 1). Отделение золь-фракции от геля проводили фильтрованием через серию фильтров, а затем экстракцией: вначале хлороформом в аппарате Сокслета в течение 5–6 ч, а затем тетрахлорэтаном при комнатной температуре.

На рис. 2, *a* приведены кинетические кривые сополиконденсации при различном содержании трифункционального компонента в смеси сомономеров. Стрелками на кривых обозначены точки гелеобразования. Как показано на рис. 2, *b*, аноморфизы кинетических кривых в случае гомополиконденсации хорошо спрямляются в координатах $1/1 - \alpha$ — время, что свидетельствует о втором порядке реакции. В случае же сополиконденсации отклонение от прямолинейного участка указывает, вероятно, на то, что более реакционноспособный мономер Ф уже преимущественно вошел в макромолекулы сополимера.

Расчетные значения констант скоростей реакции на начальных ее стадиях (до точки гелеобразования) составляют в пересчете на функциональную группу $k_2 = 23,6 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с и $k_3 = 12,6 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с для мономеров Ф и ИФ соответственно.

Пользуясь значениями k_2 и k_3 , можно рассчитать текущий состав сополимера.

Если степени завершенности реакции по функциональным группам мономеров Ф и ИФ α_2 и α_3 соответственно, то полная степень завершенности реакции по группам A $\alpha = (1-\rho)\alpha_2 + \rho\alpha_3$, причем $\alpha_2 = 1 - (1 - \alpha_3)^{\delta}$, $\delta = k_2/k_3$. Тогда мольные доли функциональных групп мономеров Ф и ИФ в сополимере $a = \frac{(1-\rho)\alpha_2}{\alpha}$ и $b = \frac{\rho\alpha_3}{\alpha}$ соответственно, а отношение α_2/α_3 ха-

рактеризует степень отличия состава сополимера от состава исходной смеси мономеров Ф и ИФ. Очевидно, что при наших значениях констант скоростей α_2/α_3 будет отличным от 1, причем сополимер будет обогащен мономером Ф, что показано на рис. 3. Это должно привести к тому, что критическая степень завершенности реакции, определенная из условия $(1-\rho)\alpha_2^2 + 2\rho\alpha_3^2 = 1$, будет отличаться от значения, рассчитанного исходя из равной реакционной способности функциональных групп мономеров Ф

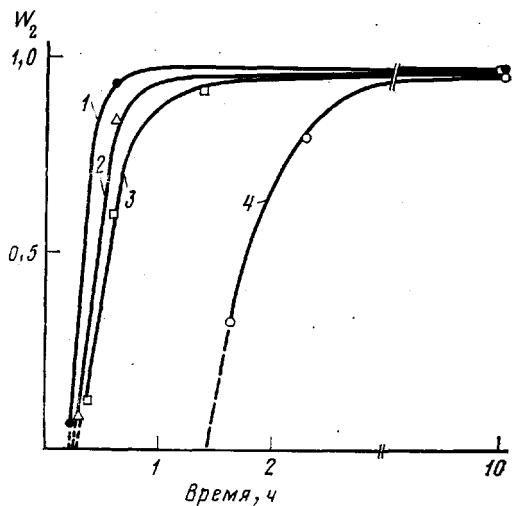


Рис. 1. Накопление гель-фракции в процессе сополиконденсации при значениях $\rho = 1,0$ (1), 0,75 (2), 0,50 (3) и 0,15 (4)

и ИФ. Однако, как видно из рис. 1, и 2, а, а также из нижеприведенных данных

| ρ | 1,0 | 0,75 | 0,50 |
|---------------------------------------------|-------|-------|-------|
| α_{kp} вычислено по уравнению (1) | 0,707 | 0,756 | 0,816 |
| α_{kp} (найдено из опыта) | 0,70 | 0,75 | 0,81 |

экспериментальные значения α_{kp} довольно хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по уравнению $\alpha_{kp} = (1+\rho)^{-\frac{1}{2}}$, т. е. исходя из равной реакционной способности функциональных групп мономеров Ф и ИФ. Этот факт объясняется тем, что различие в реакционной способности мономеров Ф и ИФ при эквивалентном соотношении функциональных групп мало

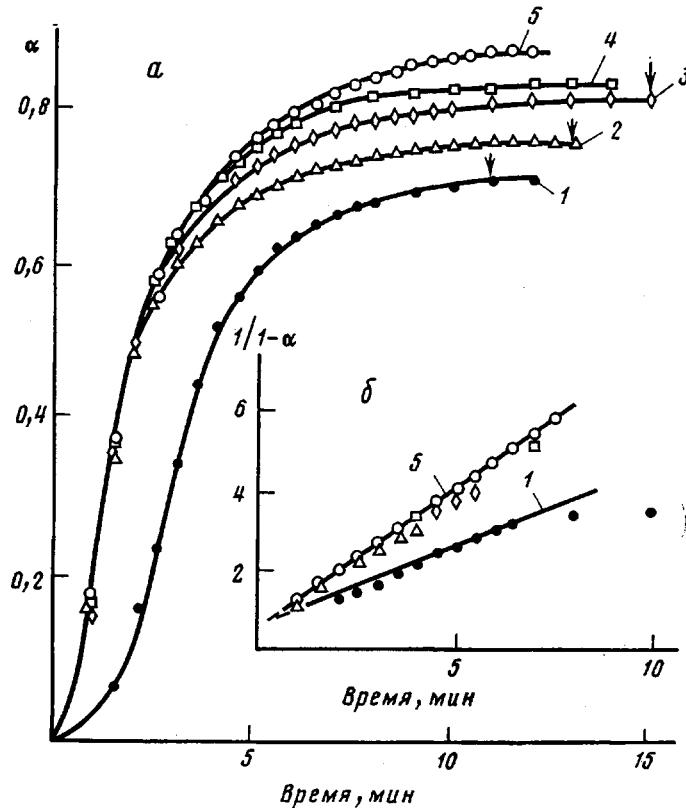


Рис. 2. Кинетические кривые сополиконденсации (а) и их ана-
мorfозы (б) в координатах уравнения реакции второго по-
рядка при значениях $\rho=1,0$ (1), 0,75 (2), 0,50 (3), 0,15 (4) и 0
(5)

влияет на значения α_{kp} и при нашей методике определения α лежит в пределах возможных ошибок эксперимента. Справедливость сказанного подтверждает рис. 4.

Однако если сополиконденсацию проводить при неэквивалентном соотношении функциональных групп, т. е. увеличить долю мономера Ф, то очевидно, что в этом случае и при полной завершенности реакции по группам В будет выполняться неравенство $\alpha_2/\alpha_3 < 1$. Кроме того, разница в значениях α_2 и α_3 будет больше, если сополиконденсацию проводить по методике работы [1], т. е. при ступенчатом повышении температуры до 493 К, так как повышение температуры нивелирует различие в константах k_2 и k_3 .

Таким образом, установлено различие в реакционной способности 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидина при их по-

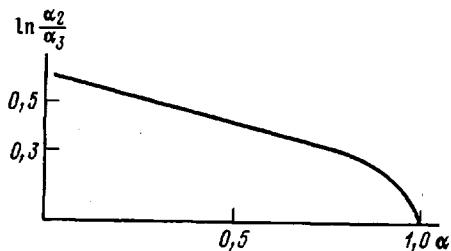


Рис. 3

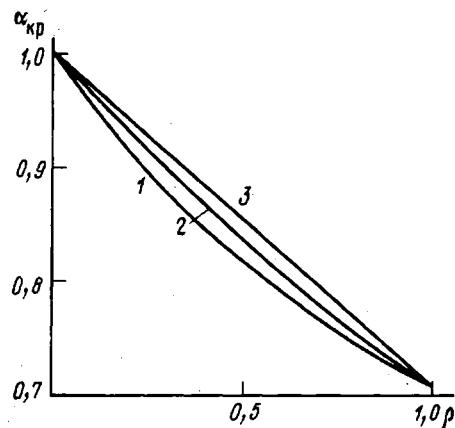


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\ln(\alpha_2/\alpha_3)$ от степени завершенности реакции α при $k_2/k_3=1,87$
 Рис. 4. Зависимость α_{4p} от содержания трифункционального компонента при значениях $k_2/k_3=1,0$ (1), 1,87 (2) и ∞ (3)

ликонденсации с дихлорангидридом терефталевой кислоты. При нестехиометрической сополиконденсации это должно отражаться как на точке гелеобразования, так и на степени разветвленности конечного сopolимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фармазян З. М., Павлова С. А., Дубровина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 124.
2. Фармазян З. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.
3. Коган В. Б. Справочник по растворимости. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 1, кн. 2, с. 992.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
17.XI.1982

УДК 541.64:542.954

ОЛИГОЭФИРКАБОНАТПРОПАРГИЛАТЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Шерле А. И., Гусарова Е. Б., Зеленецкая Т. В.,
Сельская О. Г.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию нового класса полимеризационноспособных олигомеров—олигоэфиркарбонатпропаргилатов (ОКП).

ОКП получали неравновесной низкотемпературной конденсацией пропаргилового спирта с бис-хлорформиатами полиолов в среде хлоралканов в присутствии пиридина как акцептора хлористого водорода [1]. Для сравнения этим же методом были получены аналоги исследуемых олигомеров, содержащие вместо пропаргилатных групп остатки аллилового спирта (ОКА).

Результаты хроматографического, химического и спектрального анализа показали, что полученные олигомеры представляют собой индивидуальные продукты (таблица).