

зывает, что этот параметр является чувствительным к ориентационной перестройке полимерной системы и может быть использован для оценки эффективной кратности ориентационной вытяжки волокна данного типа.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
8 II 1972

## ЛИТЕРАТУРА

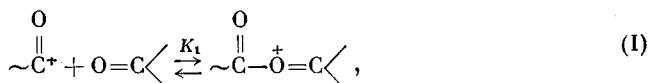
- Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, IV конференция по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1948, стр. 138.
- Н. В. Михайлов, Диссертация, 1946.
- Н. В. Михайлов, Е. М. Лев, Текст. пром-сть, 1950, № 10, 12; № 11, 21; С. П. Папков, Физико-химические основы переработки полимеров, «Химия», 1971, стр. 283; Г. А. Будницкий, А. А. Роговина, Т. П. Веретеникова, А. Т. Серков, Химич. волокна, 1971, № 3, 39; Н. А. Grassig, Lenzinger Berichte, 24, 66, 1967; J. Centola, F. Riva, Cell. Chem. and Technol., 1, 59, 1967.
- Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Минск, 1964; И. П. Ермоленко, Спектры в химии окисленных целлюлоз, Минск, 1959; Ю. Т. Ташпулатов, Диссертация, 1970; Р. Bourriot, F. Delestang, Bull. Inst. Text. France, 18, 757, 1964.
- M. Wahba, Arkiv Kemi, 29, 390, 1968.
- C. J. Liang, R. H. Margessault, J. Polymer Sci., 43, 85, 1960.
- M. Tsuboi, J. Polymer Sci., 25, 159, 1957.
- Э. З. Файнберг, М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Сб. Химические волокна, «Химия», 1968, стр. 141.
- R. Bourriot, Bull. Inst. Text. France, 16, 1197, 1962.
- Н. В. Михайлов, В. И. Майдорода, В. Т. Тверикин и др. Авт. свид. 182846, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 12, 71.
- М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1963, № 6, 56.
- Ж. Г. Василенко, Н. В. Михайлов, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., A10, 2405, 1968.

УДК 541.64 : 547(27 + 26'11)

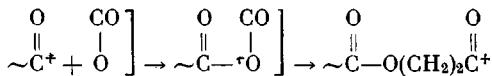
## КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\beta$ -ПРОПИОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

*Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков*

В предыдущей работе [1] кинетическим методом исследована катионная полимеризация  $\beta$ -пропиолактона (ПЛ) и предложен механизм, согласно которому активные центры полимеризации — это ацильные ионы, концентрация которых определяется исходными концентрациями катализатора и мономера в соответствии с уравнением



а акт роста осуществляется путем атаки ацильным ионом эфирного кислорода мономера по реакции



Скорость процесса при этом (при  $K_1[M]_0 \gg 1$ ) выражается следующим образом

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p[M]c}{K_1[M]_0},$$

где  $[M]_0$  и  $[M]$  — исходная и текущая концентрация мономера,  $c$  — концентрация катализатора,  $k_p$  и  $K_1$  — константа скорости роста цепи и константа равновесия\* или

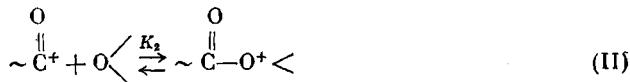
$$\ln([M]_0 / [M]) = k_p c t / K_1 [M]_0, \quad (1)$$

где  $\tg \alpha = k_p c / K_1 [M]_0 \quad (2)$

— тангенс угла наклона кинетической прямой к оси абсцисс.

\* Как отмечалось ранее [1], предполагается, что  $K_1$  одинакова для равновесий с участием молекул мономера и мономерных звеньев полимера.

В данной работе рассмотрено влияние на процесс катионной полимеризации ПЛ добавок некоторых простых и сложных эфиров. Представление о механизме процесса в отсутствие добавок дает основание полагать, что если в систему вводить соединения, обладающие достаточно высокой основностью, то наряду с равновесием (I) следует рассматривать равновесие, характеризующее связывание ацильных ионов введенной добавкой



При этом должно происходить понижение концентрации активных центров и соответственно скорость процесса.

Константы равновесия (I) и (II) равны

$$K_1 = Q / X[M]_0, \quad K_2 = P / XN,$$

где  $X$  — концентрация ацильных ионов,  $[M]_0$  — суммарная концентрация мономера и мономерных звеньев в полимере (равная начальной концентрации мономера),  $N$  — концентрация добавки,  $Q$  и  $P$  — концентрации неактивных центров, образованных по уравнениям реакций (I) и (II) соответственно.

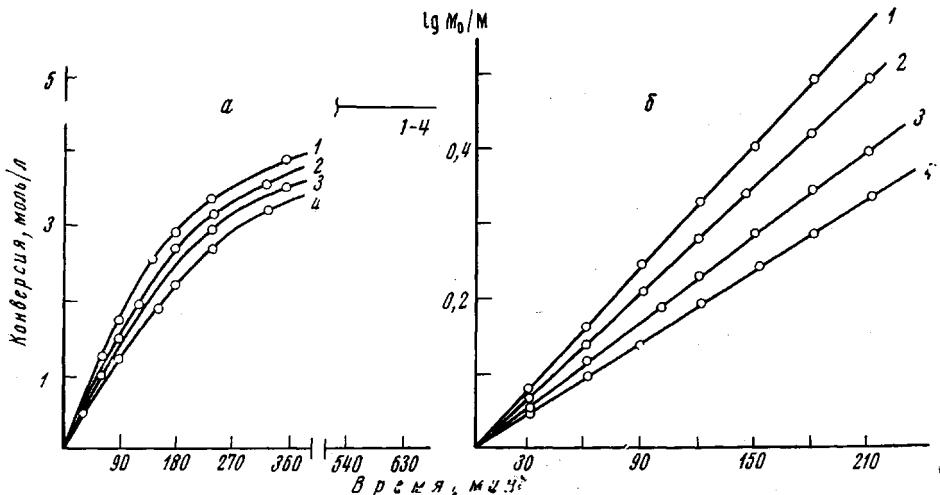


Рис. 1. Зависимость конверсии (а) и  $\lg M_0 / M$  (б) от времени при полимеризации ПЛ в присутствии добавок диэтилового эфира: 0 (1);  $0,671 \cdot 10^{-1}$  (2);  $1,39 \cdot 10^{-1}$  (3) и  $3,72 \cdot 10^{-1}$  моль/л (4). Здесь и на рис. 2  $c = 2,7 \cdot 10^{-3}$  и  $[M]_0 = 4,35$  моль/л

Предполагая, что  $C = X + P + Q$ , получаем  $X = \frac{c - P}{K_1 [M]_0 + 1} = \frac{P}{K_2 N}$ , откуда  $P = \frac{K_2 N c}{K_1 [M]_0 + K_2 N + 1}$  и  $X = \frac{c}{K_1 [M]_0 + K_2 N + 1}$ .

Скорость полимеризации выражается следующим образом:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p X [M] = \frac{k_p c [M]}{K_1 [M]_0 + K_2 N + 1} \quad \text{или при } K_1 M_0 + K_2 N \gg 1 \\ \ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p c}{K_1 [M]_0 + K_2 N} t, \quad (3)$$

откуда

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k_p c}{K_1 [M]_0 + K_2 N} \quad (4)$$

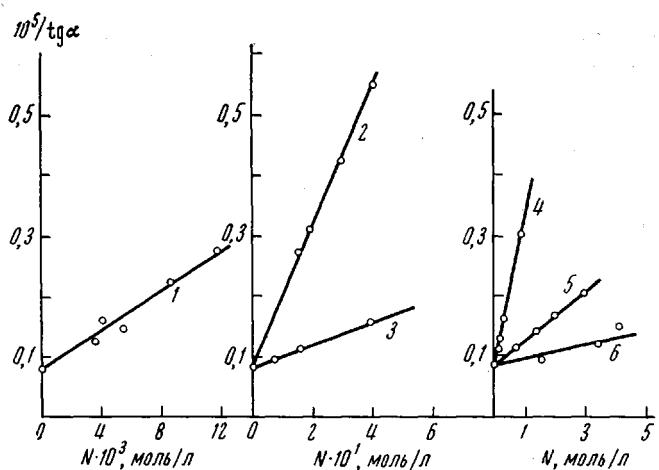
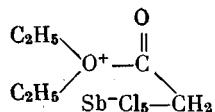


Рис. 2. Зависимость  $1 / \operatorname{tg} \alpha$  при  $20^\circ$  от концентрации  $\varepsilon$ -капролактона (1);  $\gamma$ -валеролактона (2); диметоксистана (3); диэтилового эфира (4); этилацетата (5) и фенетола (6); растворитель — хлористый метилен.

Зависимость  $\operatorname{tg} \alpha$  от  $N$  должна выражаться прямой линией

$$1 / \operatorname{tg} \alpha = K_1 [M]_0 / k_p c + K_2 N / k_p c. \quad (5)$$

Приведенная кинетическая обработка была применена к результатам, полученным при полимеризации ПЛ в присутствии добавок диэтилового эфира, диметоксистана, фенетола,  $\varepsilon$ -капролактона,  $\gamma$ -валеролактона и этилацетата. Полимеризацию проводили под действием инициатора, полученного взаимодействием ацетилгексахлорантимоната с диэтиловым эфиром и имеющего следующую предполагаемую структуру:



В качестве растворителя использовался хлористый метилен. Кинетику процесса изучали дилатометрически при  $20^\circ$ .

Из рис. 1, а видно, что введение эфира приводит к снижению скорости процесса, причем снижение тем больше, чем выше концентрация добавки. Аналогичный вид имеют кривые полимеризации в присутствии добавок остальных вышеперечисленных простых и сложных эфиров.

На рис. 1, б сопоставлены кинетические кривые полимеризации ПЛ в присутствии различных добавок диэтилового эфира в полулогарифмических координатах. На рис. 2 приведены зависимости  $1 / \operatorname{tg} \alpha$  от концентрации введенной добавки для различных систем.

Как видно из рисунка, экспериментальные данные хорошо согласуются с рассмотренной выше кинетической схемой.

Отношения  $K_2 / k_p$ , рассчитанные из данных рис. 2 по уравнению (5) для исследованных эфиров равны: для  $\varepsilon$ -капролактона — 4210;  $\gamma$ -валеролактона — 313; этилацетата — 10,5;  $\beta$ -пропиолактона — 6,06; диэтилового эфира — 50,0; диметоксистана — 49,5 и фенетола — 3,04.

Результаты, полученные как в работе [1], так и в данном сообщении, не дают возможности определить раздельно константы  $K_2$  (или  $K_1$ ) и  $k_p$ . Тем не менее найденные отношения этих констант могут служить относительной характеристикой основности рассмотренных соединений.

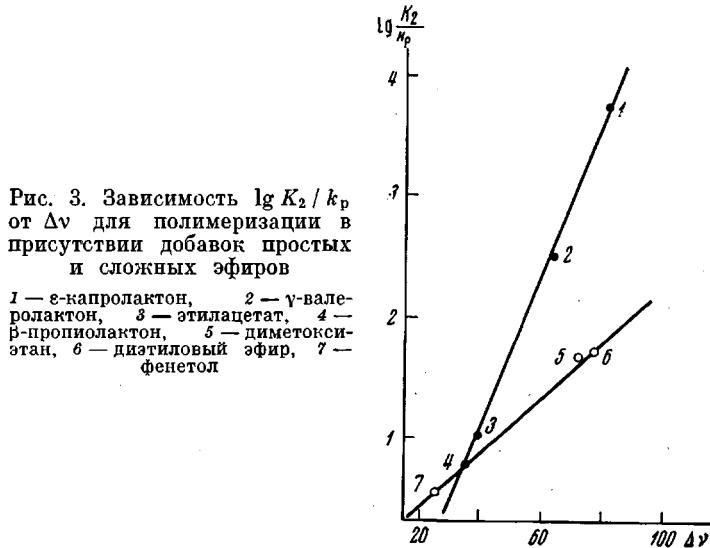


Рис. 3. Зависимость  $\lg K_2 / k_p$  от  $\Delta\nu$  для полимеризации в присутствии добавок простых и сложных эфиров

1 — ε-капролактон, 2 — γ-валеролактон, 3 — этилацетат, 4 — β-пропиолактон, 5 — диметоксизан, 6 — диэтиловый эфир, 7 — фенол

На рис. 3 приведены зависимости логарифмов отношений  $K_2 / k_p$  от величин  $\Delta\nu$  сдвига частоты О — D дейтерированного метанола в ИК-спектрах под действием соответствующего эфира (значения  $\Delta\nu$  взяты из работы [2]). Приведенные результаты показывают, что в ряду каждого класса соединений (простые и сложные эфиры) между этими величинами наблюдается хорошая корреляция.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
10 II 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971.
2. T. Kagiya, J. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 767, 1968.

УДК 541.64 : 542.872 : 547.538

#### О ПОЛУЧЕНИИ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Л. А. Акопян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян*

Как известно, окислительная дегидрополиконденсация *n*-диэтинилбензола (ДЭБ) независимо от метода проведения реакции приводит к образованию нерастворимых полимеров [1]. Нерастворимость последних обычно объясняют повышением жесткости цепей и наличием особо сильных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных межмолекулярной делокализацией в π-комплексных ассоциатах макромолекул. Можно было полагать, что совместная окислительная дегидрополиконденсация ДЭБ и α, ω-диацетиленовых соединений, имеющих гибкие молекулы, даст возможность получить растворимые сополимеры. Однако по литературным данным [2] сополимеры ДЭБ с *bis*-пропаргиловыми соединениями, например с бензалем пропаргилового спирта, нерастворимы. Это нельзя считать неожиданностью, если учесть, что гомополимеры самих *bis*-пропаргиловых соединений, полученных указанным методом, также неплавки и нерастворимы [3].