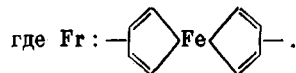
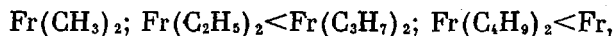


Реакционная способность ФНП в зависимости от природы заместителя циклопентадиенильных колец Ф в цепи полиэфира уменьшается в ряду



Такая зависимость находится в соответствии с величинами окислительно-восстановительных потенциалов, определенных для Ф ( $-0,245 \text{ в}$ ), некоторых дизамещенных, например, ДЭФ ( $-0,150 \text{ в}$ ) [6] и полученных значений энергий активации процесса сополимеризации (таблица). Вследствие индуктивного влияния электронодонорных заместителей на реакционный центр — атом железа, облегчается передача одного из его валентных электронов ПБ, т. е. легче происходит окисление Ф до катиона феррициния [6].

Таким образом, на основании данных таблицы можно сделать вывод что наличие донорного заместителя, например,  $\text{CH}_3$ -группы, в циклопентадиенильных кольцах Ф, находящегося в полимерной цепи, приводит к уменьшению энергии активации инициирования реакции сополимеризации.

ФНП, содержащие в своем составе металл переменной валентности  $\text{Fe}^{++}$ , обладают способностью вступать в реакцию сополимеризации не только со стиролом, но и с такими мономерами, как диметакриловый эфир триэтиленгликоля, дивиниловый эфир адипиновой кислоты и диаллиловый эфир изофталевой кислоты.

Отверждение таких полиэфиров происходит быстро при комнатной температуре в присутствии одного перекисного инициатора, образуя сополимеры с высокими физико-механическими показателями.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
25 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Редько, В. К. Скубин, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **Б15**, 3, 1973.
2. В. П. Редько, Диссертация, 1974.
3. Л. И. Зотов, Л. Н. Седов, Пласт. массы, 1969, № 9, 68.
4. Д. Ф. Кутепов, В. П. Редько, В. К. Скубин, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **74**, 123, 1973.
5. Э. Г. Перевалова, С. П. Губин, С. А. Смирнова, А. Н. Несмеянов, Докл. АН СССР, **155**, 857, 1964.
6. W. Kern, R. Schulz, Makromolek. Chem., **13**, 210, 1954.

УДК 541.64:546.47

### КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИКОЛИДА С ИНИЦИАТОРОМ $\text{ZnCl}_2$

Г. С. Сангина, Е. Б. Людвиг, Э. С. Петров

Подробное исследование процесса катионной полимеризации гликолида в расплаве с инициатором  $\text{SbF}_5$  показало [1, 2], что этот процесс протекает по механизму, характерному для процессов катионной полимеризации лактонов [3], осложненному наличием ассоциации свободных ионов в ионные пары.

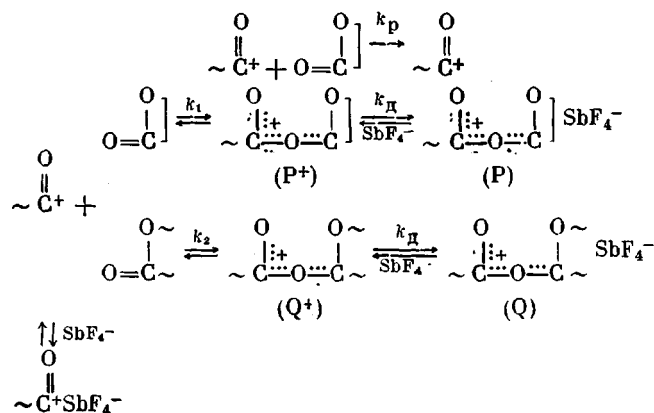
В настоящей работе исследован вопрос полимеризации гликолида в расплаве под действием  $\text{ZnCl}_2$ . Работа преследовала двоякую цель: во-

первых, выявить влияние природы инициатора на параметры процесса и, во-вторых, получить информацию о полимеризации гликолида с инициатором, позволяющим проводить процесс без обрыва цепи при более высоких температурах.

Гликолид чистили по методике, описанной ранее [1]. Хлористый цинк обезвоживали отщачкой в вакууме при 250° в течение 12 час. и без соприкосновения с воздухом дозировали по шарикам. Скорость процесса исследовали ампульным методом. Специальными опытами было показано, что процесс идет без гибели активных центров до 200°. Диэлектрическая проницаемость измерена при частоте 2 Мгц методами гетеродина в ячейке с цилиндрическими Pt-электродами на диэлектрике «Тангенс».

Измерения проводимости реакционных смесей осуществляли в цельнопаяных вакуумных системах, имеющих кондуктометрическую ячейку с платиновыми электродами, с помощью кондуктометра ММ34-04 при 160°.

Ранее было показано [1], что полимеризация гликолида под действием  $SbF_3$  в расплаве характеризуется следующей совокупностью реакций:



и описывается уравнением

$$\frac{c_0}{v} = \frac{k_1}{k_p} k_{II}^{-1/2} c_0^{-1/2} + \frac{k_2}{k_p} k_{II}^{-1/2} c_0^{1/2} \frac{M_0 - M}{M}, \quad (1)$$

где  $v$  — скорость процесса,  $c_0$  — концентрация инициатора,  $M_0$  и  $M$  — исходная и текущая концентрации мономера.

На рис. 1 кинетические кривые полимеризации гликолида в присутствии  $ZnCl_2$  при 180° при вариации концентрации инициатора представлены в координатах уравнения (1). Аналогичные серии кривых были получены при 170, 160 и 200°. Как видно из рис. 1, рассматриваемый процесс характеризуется теми же закономерностями, что и полимеризация в присутствии  $SbF_3$  [1]. Линейная зависимость обратных величин тангенсов угла наклона прямых рис. 1 ( $1/\text{tg } \alpha$ ) и отрезков, отсекаемых ими на оси ординат ( $1/a$ ) от  $c^{-1/2}$  (рис. 2), дает возможность определить произведения констант  $\frac{k_p}{k_1} k_{II}^{1/2}$  и  $\frac{k_p}{k_2} k_{II}^{1/2}$  при различных температурах.

Аррениусовское построение их приводит к значениям энергии активации  $E_{1 \text{эф}} = 30,51$  и  $E_{2 \text{эф}} = 33,44$  кДж/моль. Соответствующие величины для процесса полимеризации гликолида со  $SbF_3$  равны 25,33 и 29,26 кДж/моль [1].

Следует отметить, что для процесса полимеризации лактонов в общем случае характерно отсутствие постоянной энергии активации; она изменяется в ходе процесса от величины  $E_1$ , характеризующей константу  $k_p/k_1$ , до величины  $E_2$ , характеризующей константу  $k_p/k_2$ ,  $E_{1 \text{эф}}$  и

$E_{2\text{эф}}$ , найденные в настоящей работе, являются суммарными величинами:

$$E_{1\text{эф}} = E_1 + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{д}}; \quad E_{2\text{эф}} = E_2 + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{д}}, \quad \Delta H_{\text{д}} - \text{энтальпия диссоциации}$$

ионных пар P и Q на свободные ионы.

Согласно приведенной выше схеме реакций, имеющих место в рассматриваемых системах, константы  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_p$  характеризуют процессы, в которых принимают участие только свободные ионы и не участвуют

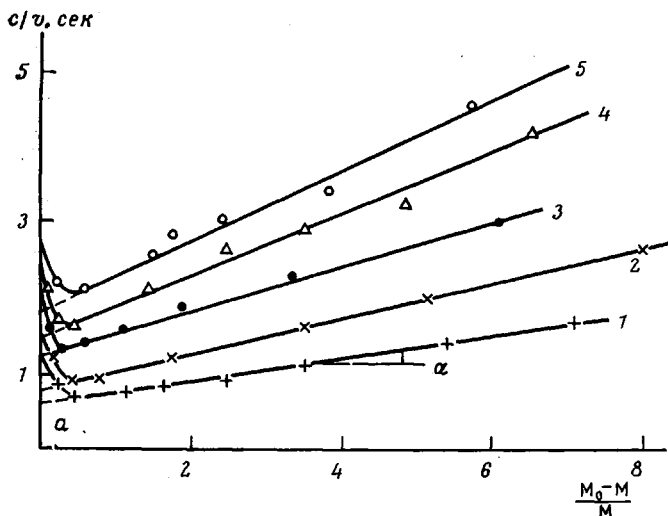


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации гликолида в расплаве с  $\text{ZnCl}_2$  при  $180^\circ$  и концентрациях инициатора  $\cdot 10^3$ , моль/л: 1 - 8,40; 2 - 6,00; 3 - 4,00; 4 - 2,89; 5 - 1,5

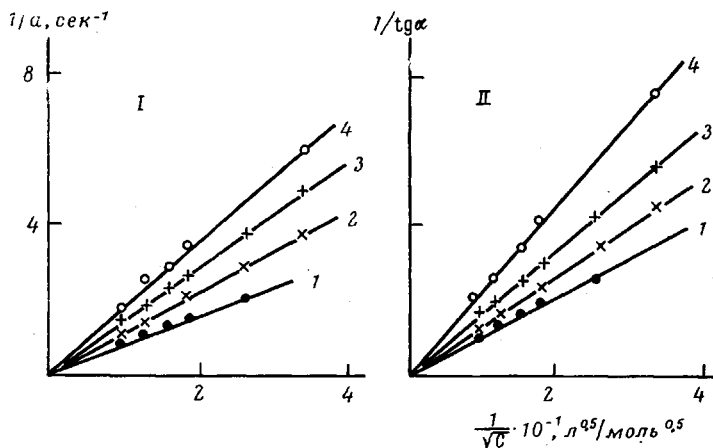


Рис. 2. Зависимость  $1/a$  (I) и  $1/\text{tg } \alpha$  (II) от  $c^{-1/2}$  при  $160$  (I),  $170$  (2),  $180$  (3) и  $200^\circ$  (4)

ионные пары. Очевидно, что в этом случае разница в эффективных энергиях активации двух рассматриваемых процессов должна определяться разницей в энтальпиях диссоциации ионных пар на свободные ионы

$$E_{1\text{эф}}^{\text{SbF}_6} - E_{1\text{эф}}^{\text{ZnCl}_2} = \frac{1}{2} (\Delta H_{\text{д}}^{\text{SbF}_6^-} - \Delta H_{\text{д}}^{\text{ZnCl}_4^{2-}}) = \frac{1}{2} \Delta \Delta H \quad (2)$$

Рассматривая ионы как жесткие сферы в бесструктурном диэлектрике, что для данных систем является, по-видимому, допустимым [2], имеем

$$\Delta\Delta H = \frac{Ne^2}{\epsilon} \left(1 + T \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right) \left(\frac{1}{RA_1} - \frac{1}{RA_2}\right) \quad (3)$$

Величина  $\partial \ln \epsilon / \partial T = 4,5 \cdot 10^{-3}$  была оценена исходя из данных по диэлектрической проницаемости гликолида, измеренной при трех температурах ( $\epsilon_{90^\circ} = 10,20$ ,  $\epsilon_{105^\circ} = 9,67$ ,  $\epsilon_{120^\circ} = 8,95$ ). Значение  $\epsilon_{180^\circ} = 6,87$ , использованное в расчете, было получено

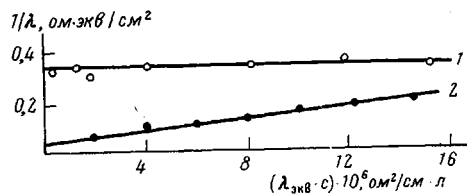


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации инициатора для систем гликолид -  $ZnCl_2$  (1) и гликолид -  $SbF_3$  (2)

экстраполяцией экспериментальных значений  $\epsilon$  к  $180^\circ$ . Межионный радиус  $RA_1$  при  $A_1 = SbF_4^-$  был найден равным  $7,87 \text{ \AA}$  [2]. Исходя из этого значения с учетом кристаллографических радиусов  $r_{SbF_4^-} = 3,3$  и  $r_{ZnCl_4^{2-}} = 4,1 \text{ \AA}$ , был рассчитан межионный радиус  $RA_2$  ( $A_2 = ZnCl_4^{2-}$ ), равный  $8,67 \text{ \AA}$ .

Значение  $\Delta\Delta H$ , найденное по формуле (3) с учетом вышеуказанных величин, оказалось равным

$6,7 \text{ кДж/моль}$ . Разница в энергиях активации для двух процессов в соответствии с выражением (2) должна составить  $3,35 \text{ кДж/моль}$ , что удовлетворительно согласуется с экспериментально найденной величиной  $4,18 \pm 0,84 \text{ кДж/моль}$ .

Приведенное рассуждение основано на предположении, что при иницировании процесса катионной полимеризации гликолида хлористым цинком возникает ион  $ZnCl_4^{2-}$ , т. е. что иницирование включает в себя

#### Изменение вязкости систем гликолид - инициатор

Система *	Вязкость, пуазы	
	до дезактивации	после дезактивации
$SbF_3$ + гликолид	12	10
$ZnCl_2$ + гликолид	280	8

\* Степень превращения 10%.

медленную стадию диспропорционирования инициатора (возможно, с участием мономера)  $2ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} \cdot ZnCl_4^{2-}$ .

В работе получены три дополнительных подтверждения такого иницирования. Так, порядок по инициатору в самом начале процесса полимеризации, когда иницирование не достигло 100%, составляет  $0,7-0,8$  (вместо  $0,5$  на основном участке кривой). В случае  $SbF_3$ , где иницирование более медленное, он равен единице [1]. Увеличение порядка реакции связано, очевидно, с учетом стадии иницирования, имеющей квадратичную зависимость по инициатору. Второе подтверждение связано с тем, что наличие двухзарядного положительного иона в комплексе  $Zn^{2+} \cdot ZnCl_4^{2-}$  вызывает одновременный рост двух цепей, что при двухзарядном анионе должно приводить к ассоциации следующего вида:



Такая ассоциация должна резко увеличить вязкость полимеризующейся системы как по сравнению с дезактивированным полимером, так и по сравнению с системой, в которой процесс иницируется однозарядным

ионом (например,  $\text{SbF}_2^+$ ,  $\text{SbF}_4^-$  [1]). В таблице сопоставлены вязкости систем  $\text{SbF}_3$  — гликолид и  $\text{ZnCl}_2$  — гликолид до и после дезактивации ацетофеноном, определенные методом Стокса при  $160^\circ$ .

Как видно, дезактивация системы с  $\text{ZnCl}_2$  приводит к падению вязкости в 35 раз, в то время как в случае  $\text{SbF}_3$  вязкость меняется незначительно. Вязкости дезактивированных систем с обоими инициаторами близки друг к другу. Очевидно, что следствием увеличенной вязкости системы  $\text{ZnCl}_2$  — гликолид должна быть более низкая ее электропроводность по сравнению с системой  $\text{SbF}_3$  — гликолид. На рис. 3 приведены зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации инициатора для систем  $\text{ZnCl}_2$  — гликолид и  $\text{SbF}_3$  — гликолид при  $160^\circ$ . Электропроводность измеряли после окончания процесса иницирования в узких интервалах времени, в течение которых вязкость системы практически не менялась. Как видно из рис. 3, система  $\text{ZnCl}_2$  — гликолид действительно характеризуется более низким значением эквивалентной электропроводности, которая мало зависит от разведения. В системе  $\text{SbF}_3$  — гликолид электропроводность изменяется с концентрацией по закону Оствальда

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_\infty} + \frac{\lambda c}{\lambda_0^2 k_d}$$

Расчет на основании этих данных значения константы диссоциации ионных пар на свободные ионы для растущих концов цепи при полимеризации гликолида со  $\text{SbF}_3$  приводит к значению  $k_d = 8 \cdot 10^{-8}$ , что хорошо согласуется с соответствующей величиной, найденной ранее кинетическим методом ( $9 \cdot 10^{-8}$ ).

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

Поступила в редакцию  
2 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Санина, М. В. Фомина, А. К. Хомяков, В. С. Лившиц, В. А. Савин, Е. Б. Людвиг, *Высокомолек. соед.*, А17, 2726, 1975.
2. Г. С. Санина, Е. Б. Людвиг, *Докл. АН СССР*, 229, 1400, 1976.
3. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, *Докл. АН СССР*, 201, 877, 1974.

УДК 541.(64+127):547.39

### О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В МАССЕ

*В. А. Попов, Н. Б. Островая,  
Л. И. Соколова, Т. М. Туреханов*

Ранее [1] было найдено, что полимерная фаза, выделяющаяся в ходе блочной полимеризации АН, частично набухает в мономере и имеет  $T_c \approx 70^\circ$ . Изучены также некоторые кинетические особенности данного процесса при  $60^\circ$  в присутствии слабого ингибитора трифенилметана (ТФМ). Представляло интерес исследовать гетерофазную полимеризацию АН в широком диапазоне температур (как ниже, так и выше  $T_c$  выделяющейся полимерной фазы), т. е. в условиях существенного изменения диффузионной подвижности макрорадикалов, молекул мономера и ингибитора.