

ионом (например, SbF_2^+ , SbF_4^- [1]). В таблице сопоставлены вязкости систем SbF_3 — гликолид и ZnCl_2 — гликолид до и после дезактивации ацетофеноном, определенные методом Стокса при 160° .

Как видно, дезактивация системы с ZnCl_2 приводит к падению вязкости в 35 раз, в то время как в случае SbF_3 вязкость меняется незначительно. Вязкости дезактивированных систем с обоими инициаторами близки друг к другу. Очевидно, что следствием увеличенной вязкости системы ZnCl_2 — гликолид должна быть более низкая ее электропроводность по сравнению с системой SbF_3 — гликолид. На рис. 3 приведены зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации инициатора для систем ZnCl_2 — гликолид и SbF_3 — гликолид при 160° . Электропроводность измеряли после окончания процесса иницирования в узких интервалах времени, в течение которых вязкость системы практически не менялась. Как видно из рис. 3, система ZnCl_2 — гликолид действительно характеризуется более низким значением эквивалентной электропроводности, которая мало зависит от разведения. В системе 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 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° 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.

Кинетику полимеризации АН в интервале 30–110° изучали dilatометрически и гравиметрически [2]. Полученные полимеры после 10–15% конверсии тщательно промывали метанолом и сушили при 50°. Степень полимеризации определяли вискозиметрически [1]. В качестве инициаторов использовали дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК) при 30–60°, ДАК при 40–80°, перекись кумила (ПК) при 110°. ДАК, ЦПК и ПК перекристаллизовывали из метанола, их т. пл. 102, 46 и 42° соответственно. АН, ДМФ, ТФМ очищали по методикам [1].

Изменение кинетических параметров гетерофазной полимеризации АН в присутствии ТФМ с температурой

Инициатор	ДМФ, об. %	T, °C	[ТФМ] · 10 ² , моль/л	Порядок реакции по ТФМ	Концентрация инициатора, моль/л	Порядок реакции по инициатору	\bar{P} от концентрации инициатора
ЦПК	—	30	3,25–9,76	–0,35	(2,78–6,95) · 10 ^{–3}	1,0	Не зависит
»	—	60	3,10–9,37	–0,65	(0,93–2,0) · 10 ^{–4}	1,0	»
ДАК	—	40	4,0–9,64	–0,45	(1,1–4,5) · 10 ^{–2}	1,0	»
»	—	60	1,55–9,30	–0,55	(0,9–3,2) · 10 ^{–3}	1,0	»
»	—	80	3,78–9,10	–1,0	(0,43–2,58) · 10 ^{–4}	1,0	»
ПК	—	110	2,9–8,6	–0,5	(0,78–7,8) · 10 ^{–4}	0,55	Зависит
ДАК	5,5	60	4,68–12,5	–1,0	(0,63–2,1) · 10 ^{–3}	1,0	Не зависит
»	11,0	60	3,12–9,36	–0,35	(1,05–2,1) · 10 ^{–3}	—	—

В таблице представлены кинетические данные по изменению порядка реакции по ингибитору и инициатору с температурой, а также зависимости ММ полимера от концентрации инициатора. Как видно из таблицы, в температурной области 30–60°, т. е. ниже T_c полимерной фазы, порядок по инициатору остается неизменным и равным +1,0, тогда как порядок по ингибитору уменьшается с понижением температуры. ММ полимера не зависит от концентрации инициатора, но уменьшается с увеличением количества ТФМ. Эти данные говорят о том, что при $T < T_c$ процесс полимеризации АН в массе состоит из следующих элементарных реакций [1]: иницирование в жидкой фазе v_i , рост цепи на поверхности частиц k_p , бимолекулярный обрыв радикалов на поверхности при взаимодействии с ингибитором $k_{инг}$, переход радикалов в объем твердой фазы, эквивалентный мономолекулярному обрыву k_0' . Из этой схемы получены для скорости v и степени \bar{P} полимеризации уравнения, согласующиеся с экспериментальными данными

$$v = \frac{k_p[M]}{k_{инг}[Z] + k_0'} v_i \quad \text{и} \quad \bar{P} = \frac{k_p[M]}{k_{инг}[Z] + k_0'}$$

В соответствии с этой схемой наблюдаемое падение относительной эффективности ТФМ с уменьшением температуры связано с возрастанием роли мономолекулярного обрыва (доли «захороненных» радикалов).

При 80° (инициатор ДАК), т. е. выше T_c выделяющегося полимера, порядок по ингибитору возрастает до –1,0, при неизменном порядке – по инициатору +1,0 (таблица). Это означает, что все растущие цепи дезактивируются при взаимодействии с ТФМ. Тогда получим

$$v = \frac{k_p[M]}{k_{инг}[Z]} v_i \quad \text{и} \quad \bar{P} = \frac{k_p[M]}{k_{инг}[Z]}$$

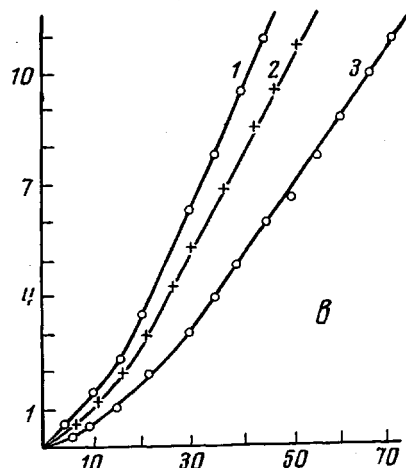
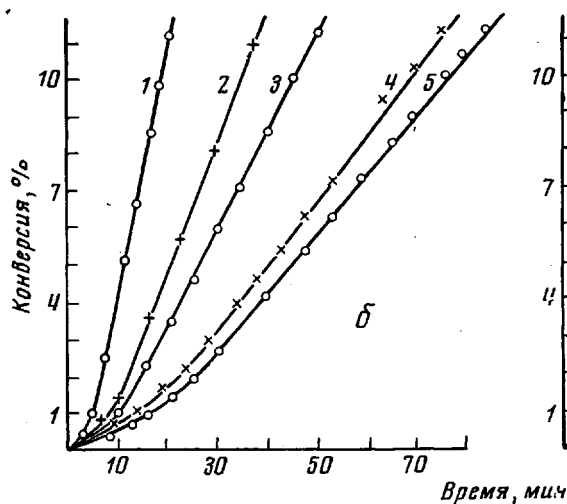
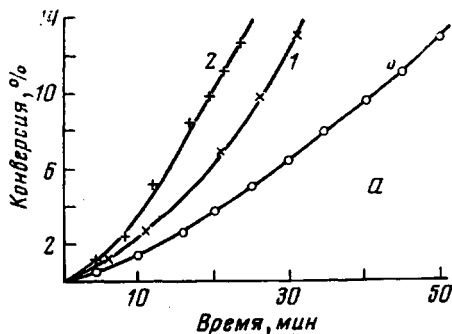
В отсутствие ТФМ порядок по инициатору уменьшается с 0,80–0,85 при $T < T_c$ до ~0,5 при $T > T_c$.

На основании этих данных можно заключить, что при $T > T_c$ «захоронения» макрорадикалов не происходит вследствие возросшей диффузии радикалов, молекул мономера и ингибитора в набухшей полимерной фазе и протекания в ее объеме реакций роста и обрыва цепей. В отсутствие слабого ингибитора обрыв осуществляется по обычному бирадикальному

механизму. Однако скорость его из-за диффузионных затруднений еще настолько мала, что при введении ТФМ гибель цепей при 80° протекает преимущественно на ингибиторе ($v_{R'+Z} \gg v_{R'+R}$). В этом случае по критериальному соотношению $\frac{v_{и} \cdot k_0}{(k_{инг}[Z])^2} < 0,1$ [3] можно оценить верхний

Кинетика полимеризации АН при 60° в присутствии:

а — 2,2·10⁻³ моль/л ДАК и ДМФ: 1 — 0; 2 — 5,5; 3 — 11,0 об.%; 6 — 2,2·10⁻³ моль/л ДАК и 5,5 об.% ДМФ; ТФМ, моль/л: 1 — 0; 2 — 4,68·10⁻²; 3 — 6,25·10⁻²; 4 — 9,36·10⁻²; 5 — 12,5·10⁻² и 6 — 11,0 об.% ДМФ; ТФМ, моль/л: 1 — 0; 2 — 3,12·10⁻²; 3 — 9,36·10⁻²



предел величины константы скорости бирадикального обрыва. Константа скорости реакции ингибирования $k_{инг}$, оцененная по известным методам [4] при гомофазной полимеризации АН в присутствии ТФМ, не превышает 1 л/моль·сек. Так как $k_{инг} < 1$ л/моль·сек, то при $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $k_{расп} = 3,2 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ [4], $f = 0,55$ и $[Z] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л получим $k_0(80^\circ) < 10^4$ л/моль·сек, что, по крайней мере, на 4 порядка ниже, чем при гомофазной полимеризации АН [4].

При дальнейшем повышении температуры до 110° диффузия макро-радикалов в полимерной фазе возрастает настолько, что взаимный обрыв цепей становится соизмеримым с обрывом на ТФМ и порядок по ингибитору уменьшается до -0,5 (таблица).

Изменение характера кинетических кривых в зависимости от набухаемости полимерной фазы и ее T_c можно также легко проследить, используя растворитель ДМФ. Так, при введении 5,5 об.% ДМФ скорость гетерофазной полимеризации АН при 60° существенно возрастает (рисунок, а), а ТФМ проявляет более сильное ингибирующее действие (рисунок, б) — порядок по ингибитору возрастает с -0,55 в отсутствие ДМФ до -1,0 в присутствии растворителя (таблица). При добавлении большего

количества ДМФ (11 об.%) скорость процесса уменьшается (рисунок, а), а порядок по ингибитору падает (рисунок, в; таблица). Указанные эффекты аналогичны отмеченным выше при изменении температуры и обусловлены возросшей набухаемостью полимерной фазы и протеканием реакций роста и обрыва цепей в ее объеме. Полученные результаты качественно согласуются с окклюзионной теорией [5].

Таким образом, кинетические и топохимические особенности процессов гетерофазной радикальной полимеризации существенно зависят от термодинамического взаимодействия реакционной среды с выделяющимся полимером, его набухаемости, T_c и конкретных условий опыта, что необходимо учитывать при разработке количественной теории подобных процессов.

Авторы благодарят Г. П. Гладышева за обсуждение работы.

Поступила в редакцию
5 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

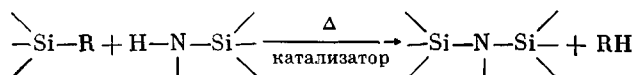
1. В. А. Попов, Н. Б. Островая, Г. П. Гладышев, Т. М. Туреханов, Высокомолек. соед., В18, 739, 1976.
2. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
3. Г. В. Королев, Диссертация, 1965.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
5. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джекинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОСИЛАЗАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ АНИОННОЙ КОНДЕНСАЦИИ ОРГАНОТРИСИЛАЗАНОВ

*Б. А. Андрианов, М. М. Ильин, В. Н. Таланов,
М. В. Константинова, И. И. Журавковская*

При анионной конденсации органосилазаны вступают в реакцию с отщеплением органического радикала у атома кремния по схеме



Эта реакция была использована для синтеза полиорганосилазанов на примере конденсации органоциклосилазанов [1], гексаорганодисилазанов и органоаминосилазанов [2, 3]. При этом было обнаружено, что фенильный радикал у атома кремния отщепляется легче, чем метильный. Представляло интерес осуществить реакцию анионной конденсации 1,1,1,5,5,5-гексаметил-3,3-дифенилтрисилазана (I), так как структура этого соединения позволяла надеяться, что в случае прохождения реакции по схеме полимеризации будет образовываться силазановый полимер со спироциклическими главными цепями молекул, в котором каждый атом азота будет связан с тремя атомами кремния.

Конденсацию I осуществляли в присутствии каталитических количеств КОН с определением выделяющихся низкомолекулярных продуктов конденсации. Количество образующихся летучих продуктов реакции на