

Сопоставление теоретической зависимости (5) с литературными данными по энергиям когезии и энергиям «стыка», представленными в таблице. Цифры у точек соответствуют номерам в таблице

Из рисунка следует оценка $c \approx 2 \cdot 10^{-2}$, это дает $I/\lambda \approx 10-100$ и позволяет заключить, что выполняется предельный случай $I/\lambda \gg 1$ и справедливо выражение (6), а энергия взаимодействия дырок $\lambda \approx 10-100$ кал/моль. То, что I сильнее, чем λ , влияет на положение точки перехода (хотя сам факт перехода обусловлен ненулевым λ), по-видимому, объясняет обнаруженные эмпирические корреляции между $(\hbar^2/\hbar_{\text{св. вр}}^2)^n$ и T_c [5].

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Ростиашвили, И. Я. Ерухимович, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., А20, 1458, 1978.
2. Д. В. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
3. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
4. Т. М. Бирштейн, О. Б. Штыцки, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
5. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А13, 2733, 1971.

УДК 541.64:532.77:547.422

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ «ЖИВЫХ» ПОЛИМЕРОВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА С ЦЕЗИЕВЫМ ПРОТИВОИОНОМ

Берминова И. В., Панайотов И. М., Цветанов Хр. Б.

В работе [1] было показано, что полимерные цепи, образующиеся при полимеризации окиси этилена (ОЭ) в ТГФ с противоионом K^+ , способны конкурировать с растворителем при сольватации активного центра. При этом, если цепь ПОЭ состоит более чем из трех звеньев ОЭ, не наблюдается повышения константы диссоциации ионных пар с увеличением числа звеньев ОЭ.

Цель настоящей работы — установление влияния длины цепи ПОЭ на ионное равновесие при полимеризации ОЭ с противоионом Cs^+ . Известно, что ТГФ плохо сольватирует относительно большой ион цезия, в то время

как бидентатный лиганд диметоксистан координируется с ним [2, 3]. ПОЭ можно рассматривать как высокомолекулярный аналог диметоксистана. Ранее [4] нами было показано, что ПОЭ обладает значительной сольватирующей способностью. Можно ожидать, что возможны такие конформации образующейся гибкой полимерной цепи ПОЭ, которые благоприятствуют сольватации иона Cs^+ . Для проверки этого предположения мы измеряли электропроводность растворов «живых» блок-сополимеров стирола, α -метилстиrola (α -МС) и ОЭ состава ПС – α -МС–(ОЭ)_n, Cs^+ , где n соответствует среднему числу звеньев ОЭ.

Как и в работе [1], все опыты проводили с использованием высоковакуумной техники. Сополимеры получали аналогично синтезированным нами ранее [1] «живым» сополимерам с противоионом K^+ . Полимеризацию стирола инициировали монофункциональным инициатором кумил-Сs с целью получения полимерной цепи с активным центром на одном конце. К раствору «живого» ПС, так же, как и в случае полимеризации с противоионом K^+ , добавляли известное количество α -МС, анион которого взаимодействует активнее с ОЭ [5]. О состоянии ионов судили по наклону прямой, графически выражавшей зависимость $\lg \lambda - \lg c$ (λ – электропроводность, c – концентрация): при значениях наклона, равных –0,5, в растворе имеет место лишь равновесие между ионными парами и свободными ионами, выше этих значений в растворе существуют и ионные тройники [6]. Значения константы диссоциации K_d алкоголятных ионных пар в растворах блок-сополимеров определяли по уравнению Фуосса [6]. В случае существования в растворе ионных тройников значения констант диссоциации ионных пар K_d и ионных тройников K_d' определяли графически по уравнению Фуосса и Краусса [6].

Изменение значений проводимости растворов блок-сополимеров одной и той же концентрации ($7,5 \cdot 10^{-5}$ в ТГФ при 25°) при последовательном присоединении одного, двух и т. д. звеньев ОЭ к «живым» концам α -МС и значения наклона линейной зависимости $\lg \lambda - \lg c$ для этих же растворов приведены ниже.

n	1	2	3	4	5	6
$\lambda, см^2/ом\cdot моль$	0,3	1,04	1,02	1,1	1,3	1,3
$\lg \alpha$	–0,56	–0,56	–0,27	–0,29	–0,33	–0,29

Полученные результаты показывают, что электропроводность растворов блок-сополимеров, содержащих одно-два звена ОЭ, обусловлена только диссоциацией ионных пар. Увеличение числа звеньев ОЭ в цепи до трех и более приводит к образованию в растворах ионных тройников.

Вычисленные по уравнению Фуосса значения констант диссоциации ионных пар $K_d \cdot 10^6$ моль/л* в растворах блок-сополимеров, содержащих одно или два звена ОЭ, приведены ниже

$T, ^\circ C$	25	40	0	–10	–20	–30	–40
$n=1$	0,60	0,76	0,89	0,93	1,25	1,50	1,90
$n=2$	8,00	–	–	–	–	–	–

Значения констант диссоциации ионных пар K_d и ионных тройников в растворах «живых» блок-сополимеров с тремя и более звеньями ОЭ, определенные графически по методу Фуосса и Краусса, приведены в табл. 1 и 2.

Константы диссоциации «живого» блок-сополимера с противоионом Cs^+ , содержащим лишь одно звено ОЭ ($K_d = 6,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л), на порядок больше константы диссоциации блок-сополимера с противоионом K^+ ($K_d = -0,3 \cdot 10^{-10}$ моль/л) [1]. Этот факт согласуется с представлениями о более сильной диссоциации цезийорганических соединений. Присоединение второго звена ОЭ к углеводородной цепи приводит к структуре, подобной диметоксистану. Значительное повышение константы диссоциации «живого»

* $\Delta H_d^{n=1} = -2,5$ ккал/моль; $\Delta S_d^{n=1} = -50,7$ э.ед.

Таблица 1

Константы диссоциации ионных пар «живых» блок-сополимеров
ПС- α -МС(ОЭ)_n⁻, Cs⁺ в ТГФ

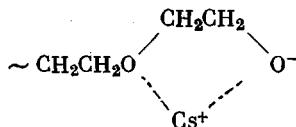
T, °C	K _D · 10 ⁹ , моль/л			
	n=3	n=4	n=5	n=6
25	4,3	7,1	9,5	9,6
10	8,0	13,0	20,0	19,3
0	9,5	16,0	22,0	23,7
-10	10,8		28,8	
-20	13,0	21,0	37,0	38,6
-30	15,6		44,5	
-40	18,3	38,0	54,6	65,9
	$-\Delta H_D$, ккал/моль			
	2,80	3,20	3,40	4,00
	$-\Delta S_D$, э. ед.			
	46	48	47	50

Таблица 2

Константы диссоциации ионных тройников «живых» блок-сополимеров
ПС- α -МС-(ОЭ)_n⁻, Cs⁺ в ТГФ

T, °C	K _D · 10 ⁶ , моль/л			
	n=3	n=4	n=5	n=6
25	7,3	7,9	9,2	7,1
10	8,3	9,4	13,3	8,1
0	8,4	10,5	11,6	8,4
-10	8,2		13,4	
-20	8,7	8,0	16,4	10,8
-30	10,0		17,4	
-40	9,0	12,0	18,8	20,8

блок-сополимера, содержащего два звена ОЭ, вызвано, вероятно, координацией иона цезия с кислородом предпоследнего звена



При удлинении полиэфирной цепочки наблюдается существенное различие в поведении блок-сополимеров с противоионом K⁺ или Cs⁺. При использовании в качестве противоиона K⁺ константа диссоциации, теплота и энтропия диссоциации меняются до момента присоединения к блок-сополимеру третьего звена ОЭ. Дальнейшее присоединение ОЭ не оказывает влияния на диссоциацию. В случае Cs⁺ противоиона с удлинением полиэфирной цепочки до значений n=5–6 наблюдается повышение константы диссоциации ионной пары. Одновременно с этим увеличивается и экзотермичность диссоциации (см. выше и табл. 1). Разное поведение «живых» блок-сополимеров ОЭ при замене противоиона можно объяснить величиной противоиона. Для сольватации меньшего по объему K⁺ (кристаллический радиус 1,33 Å) [7] нужен более короткий сегмент растущей полиэфирной цепи — в нашем случае трехзвенный. Значительно больший ион цезия (кристаллический радиус 1,69 Å), вероятно, координируется с участком цепи, содержащим больше звеньев ОЭ.

Положительно заряженные ионные тройники, наблюдавшиеся в растворах блок-сополимеров с Cs⁺ противоионом, образуются, вероятно, благодаря

сольватации катиона ПОЭ цепочкой. С другой стороны, из-за плохой способности ТГФ к сольватации цезийиона последний делается доступным для аниона любой полимерной цепи, что объясняет образование отрицательных ионных тройников.

Наблюдаемый при удлинении полимерной цепи сдвиг равновесия между отдельными типами ионных образований опять указывает на значительную сольватирующую способность ПОЭ. Благодаря возможностям образования благоприятных конформаций полиэтиленоксидная цепочка может координировать даже с большим цезийионом. Все вышеизложенное подтверждает также мнение о том, что при полимеризации ОЭ в эфирных растворителях преобладающей является автосольватация активного центра полиэфирной цепью.

Центральная лаборатория полимеров
Болгарской АН

Поступила в редакцию
5 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. I. V. Berlinova, I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, Europ. Polymer J., 13, 757, 1977.
2. G. Löhr, G. V. Schulz, Europ. Polymer J., 11, 259, 1975.
3. C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5548, 1965.
4. I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, I. V. Berlinova, R. S. Velichkova, Makromolek. Chem., 134, 313, 1970; I. M. Panayotov, D. T. Petrova, C. B. Tsvetanov, Makromolek. Chem., 176, 815, 1975; I. M. Panayotov, C. B. Tsvetanov, D. K. Dimov, Makromolek. Chem., 177, 279, 1976.
5. A. A. Соловьев, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., A16, 595, 1975.
6. R. M. Fuoss, F. Accascina, Electrolytic Conductance, N. Y. 1959.
7. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, N. Y., 1960.

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАПРОАМИД — КАПРОЛАКТАМ

Куличихин С. Г., Авдеев П. Н., Чалых А. Е.,
Малкин А. Я.

В растворах кристаллизующихся полимеров, типичным представителем которых является поликапроамид, возможно существование двух типов фазовых равновесий — аморфного и кристаллического, причем бинодаль аморфного равновесия может располагаться как выше, так и ниже кривой ликвидуса [1]. Интерес к фазовым диаграммам таких систем обусловлен, во-первых, тем, что формование волокон из некоторых кристаллических полимеров происходит через раствор и, во-вторых, тем, что полимеризация ряда кристаллизующихся полимеров осуществляется в растворителе, в качестве которого может использоваться собственный мономер, причем фазовое состояние системы образующийся полимер — мономер оказывает влияние на кинетику полимеризации, определяя переход от гомогенного к гетерогенному механизму реакции. Однако при изучении полимеризации лактамов, как правило, рассматривают только выделение кристаллического полимера [2], совершенно не учитывая возможности существования области аморфной несовместимости. В настоящей работе предпринята попытка, применяя различные независимые методы, построить полную диаграмму фазового состояния системы поликапроамид — капролактам.

В качестве объекта исследования использовали поликапроамид, полученный методом активированной анионной полимеризации ϵ -капролактама с металлическим натрием в качестве катализатора и ацетилкапролактамом в качестве активатора. Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в H_2SO_4 , 2,14. Для изучения фазового состояния и фазовых переходов использовали методы вискозиметрии, оптической интерферометрии и поляризационной микроскопии. Выделение кристаллического поликапроамида из растворов различной концентрации наблюдали по изменению интенсивности поляризованного света, проходящего через раствор, охлаждающийся со скоростью 1 град./мин., а также предложенным в работе [3] независимым механическим методом — по резкому возрастанию напряжения сдвига при течении раствора в ротационном приборе. Вязкость растворов в интервале температур 150–250°