12. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
13. *Archibald W. J.* Approximate solution of the differential equation of the ultracentrifuge.— J. Appl. Phys., 1947, v. 18, N 1, p. 362.
14. *Барановская И. А., Эскин В. Е.* О некоторых особенностях исследования методом светорассеяния композиционной дисперсии сополимеров, для которых параметр неоднородности P отличен от нуля.– Высокомолек. соед. *Б*, 1970, т. 12, № 6, с. 433.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 14.V.1980

УДК 541.64 : 542.952 : 466.1

О МЕХАНИЗМЕ АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ

Фрунзе Т. М., Давтян С. П., Котельников В. А., Волкова Т. В., Курашев В. В.

Современные представления о механизме анионной активированной полимеризации лактамов (**ААПЛ**) сформировались более двух десятков лет тому назад [1—5]. Тем не менее все попытки исследователей количественно описать кинетику ААПЛ привели лишь к упрощенным кинетическим уравнениям (таблица), что, по-видимому, связано со сложностью

Кинетические уравнения ААПЛ

Выражение	Уравнение	Литература
1	$w_{бр}=k_p[A][C]$	[6]
2	$w_{бр}=k_p[A][C][M]$	[7]
3	$-\frac{dM}{dt}=k_r[A]\,[C^-]$	[8]
4	$w_{бр}=k_pK^{0,5}[A][C]^{0,5}$	[9]
5	$w_{бр}=k_p[A][C]^{0,5}[M]-k_д[P][C]^{0,5}[M]$	[10]
6	$-\frac{dM}{dt}=k_1\frac{k_p}{k_д}[A]\,[C]\,[M]-k_2[A]\,[C]$	[11]
7	$f(q)=(1-q)\,(1+k_0q)$	[12]

Примечание. A — активатор, C — катализатор, M — мономер, P — полимер, q — глубина превращения мономера; k_p; $k_д$, k_1 и k_2 — константы скорости роста цепи, деполимеризации, протонирования и депротонирования соответственно, K — константа диссоциации катализатора, $w_{бр}$ — суммарная скорость процесса.

изучаемого процесса и с отсутствием в связи с этим углубленной детальной разработки механизма ААПЛ.

Из таблицы видно, что порядок реакции по катализатору и мономеру в приведенных уравнениях различен: по [C] равен 1 или 0,5; по [M] — 0 или 1. Порядок реакции по активатору сохраняется равным 1. Выражения скорости 5 и 6 учитывают равновесный характер процесса полимеризации, выражение 7 является чисто эмпирическим. Во всех приведенных уравнениях остается неясным физический смысл констант скоростей реакций.

Следует отметить, что все рассмотренные уравнения описывают лишь малый интервал изменения концентрации каталитической системы. Так, Ситтлер и Шебенда [9] показали, что уравнение 4 (таблица) справедливо только при соотношении [A] : [C]$\leqslant$2. При дальнейшем увеличении отношения [A] : [C] происходит нарушение линейной зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации активатора, что, по мнению авторов работы [9], связано с непропорциональным изменением концентрации имидных групп вследствие возрастания вклада побочных реакций.

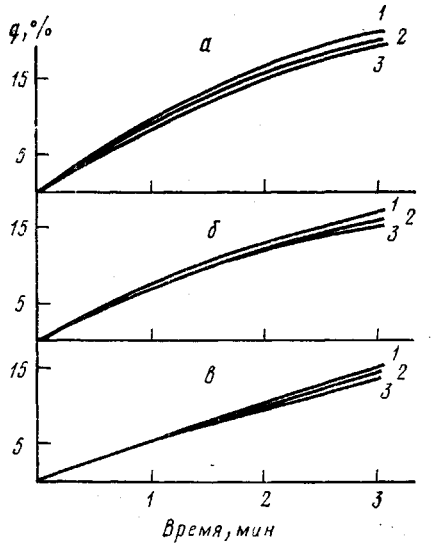

Рис. 1

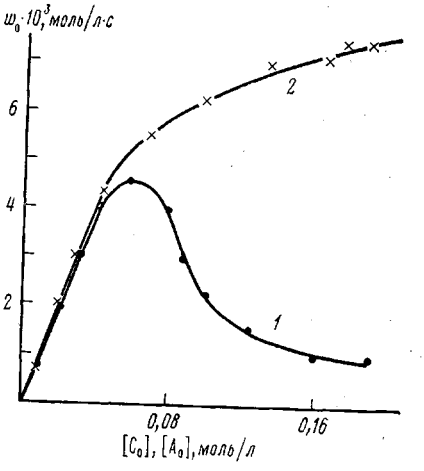

Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые адиабатической полимеризации ε-капролактама в растворе ДМСО (*а*), N,N-диметилформамида (*б*), N-метилпирролидона (*в*). [А]=[С]= =0,0334 моль/л; [М], моль/л: *1* – 2,84; *2* – 2,04; *3* – 1,079; начальная температура полимеризации 140°

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации ε-капролактама от концентрации, моль/л: *1* – С ([А]=0,0191), *2* – А ([С]=0,0191), 150°

Очевидно, точное описание кинетики ААПЛ возможно лишь при полном знании механизма рассматриваемого процесса с учетом всех побочных реакций, приводящих к изменению концентрации каталитической системы в ходе полимеризации.

В настоящей работе предпринята попытка определения порядка реакции анионной полимеризации ε-капролактама по каждому из реагирующих компонентов (С, А и М) на начальной стадии процесса. В качестве катализатора была использована натриевая соль ε-капролактама, активатором служил N-ацетил-ε-капролактам.

С целью изучения влияния [М] на начальную скорость полимеризации w_0 нами была проведена серия опытов в различных растворителях (ДМСО, N,N-диметилформамид, N-метилпирролидон).

Как видно из рис. 1, w_0 практически не зависит от начальной концентрации M, хотя при переходе от одного растворителя к другому абсолютные значения w_0 меняются. Таким образом, можно заключить, что порядок исследуемой реакции по мономеру равен 0. Этот вывод находится в хорошем соответствии с результатами определения констант скоростей протонирования аниона лактама $k_п$ и роста полимерной цепи $k_р$ [3]. Так как $k_п$ больше $k_р$ на четыре порядка, то концентрация мономера, участвующего в реакции лишь на стадии протонирования растущего аниона, не влияет на суммарную скорость роста полимерной цепи.

Зависимость w_0 от исходной концентрации С и А приведена на рис. 2. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что зависимость w_0 от [С] (кривая *1*) имеет экстремальный характер. Максимальные значения w_0 наблюдаются при соотношении [С] : [А] ≈ 3 : 1. До указанного соотношения w_0 практически линейно зависит от концентрации катализатора системы. Дальнейшее увеличение [С] приводит к снижению начальной скорости полимеризации, и при соотношении [С] : [А] ≈ 10 : 1 w_0 приближается к 0. Таким образом, из рассмотренной зависимости следует, что изменение порядка реакции по катализатору имеет сложный характер.

По-другому изменяются значения w_0 при варьировании [A]. До соотношения [A] : [C] $\approx$ 3 : 1 зависимость начальной скорости полимеризации также практически линейна, но при значительном увеличении концентрации А w_0 стремится к насыщению, т. е. порядок реакции по активатору приближается к 0.

На первый взгляд казалось бы, обе полученные зависимости (кривые *1, 2,* рис. 2) можно объяснить с учетом только кляйзеновской конденсации. Действительно, при значительном увеличении концентрации катализатора (кривая *1*) возрастает щелочность среды, приводящая к резкому снижению концентрации имидных групп за счет конденсации Кляйзена [5] и, как следствие, к уменьшению w_0. Следует отметить, что введение в систему при соотношении [C] : [A] = 10 : 1 (т. е. практически при $w_0 = 0$) дополнительной порции активатора приводит к заметному увеличению начальной скорости полимеризации, что согласуется с вышеприведенным объяснением. Очевидно, до соотношения [C] : [A] $\approx$ 3 : 1 увеличение w_0 за счет повышения концентрации катализатора происходит быстрее, чем возрастание скорости кляйзеновской конденсации.

Увеличение [A] (кривая *2*) не приводит к изменению pH среды, а следовательно, соотношение скоростей полимеризации и конденсации Кляйзена остается постоянным, что должно было бы привести к монотонному возрастанию w_0. Однако наблюдаемая зависимость (рис. 2, кривая *2*) стремится к насыщению. Такой характер изменения w_0 можно объяснить, предположив, что в полимеризационной системе по реакциям $C \rightleftarrows C^- + Me^+$, $C^- + A \rightleftarrows C^-A$, либо $C + A \rightleftarrows CA$ (где C^- — анион лактама, Me^+ — катион щелочного металла) образуются активные центры C^-A и CA, на которых и идет полимеризация. В этом случае при больших значениях [A] концентрация активных компонентов C^-A(CA), а следовательно, и w_0 перестает зависеть от [A].

Таким образом, полученную зависимость w_0 от [A] нельзя полностью объяснить в рамках существующих представлений о механизме ААПЛ на начальных участках процесса. Более детальное изучение механизма анионной активированной полимеризации лактамов является предметом наших дальнейших исследований.

ε-Капролактам перегоняли в вакууме (т. кип. 111°/1 тор), хранили в вакууме; т. пл. 68,5–69° (лит. данные 68–70°) [14]. N-ацетил-ε-капролактам получали по методике работы [15]; т. кип. 84°/2 тор; n_D^{20} 1,4893; d_4^{20} 1,099 (лит. данные т. кип. 125°/17 тор; n_D^{20} 1,4891; d_4^{20} 1,095 [16]); использовали в виде 0,7–1,0%-ных растворов в ε-капролактаме, запаянных в стеклянные ампулы.

Na-ε-капролактам получали взаимодействием металлического Na с ε-капролактамом при температуре не выше 100° и использовали в виде 0,7–1,0%-ных растворов соли в ε-капролактаме, запаянных в стеклянные ампулы.

N,N-Диметилформамид очищали по методике работы [16], перед употреблением подвергали вакуумной фракционной перегонке; т. кип. 49,0°/10 тор; n_D^{20} 1,430 (по [16] n_D^{20} 1,4294).

ДМСО очищали по аналогичной методике, т. кип. 69°/6 тор; n_D^{20} 1,4788 (лит. данные т. кип. 83°/17 мм; n_D^{20} 1,4795 [17]).

N-Метилпирролидон перегоняли над CaH_2; перед употреблением подвергали вакуумной фракционной перегонке; т. кип. 92,5–94°/20 тор; n_D^{20} 1,4662 (лит. данные т. кип. 92–93°/20 мм; n_D^{20} 1,4666 [18]).

Полимеризацию ε-капролактама в растворе проводили на адиабатической установке, разработанной в ИНЭОС АН СССР по методике работы [19]. При изучении зависимости w_0 от концентрации каталитической системы полимеризацию ε-капролактама проводили в блоке на дифференциальном изотермическом микрокалориметре ДАК-1-1 по следующей методике: в тонкостенные стеклянные пробирки при комнатной температуре загружали мономер и ампулы с катализатором и активатором; пробирки вакуумировали в течение 5 ч, заполняли аргоном и помещали в калориметр. После выхода системы на режим стеклянной мешалкой разбивали ампулы с катализатором и активатором, перемешивали и выводили мешалку из реакционной массы. Предварительно в холостом опыте определяли количество тепла, выделяющегося при разбивании ампул и перемешивании. Значения калибровочных констант калориметра [20] в условиях опытов: $p/g = 4{,}167 \cdot 10^{-4}$ кал/с·мм; $м/g = 11{,}323 \cdot 10^{-4}$ кал/с·мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wichterle O., Sebenda J.* Die Polymerization von ε-Caprolactam mit Alkalicarbonaten 1. Über die schnelle Polymerization von ε-Caprolactam mit Natriumcarbonat.– Collect. Czechosl. Chem. Communs, 1956, v. 21, № 2, p. 312.
2. *Sebenda J., Kralicêk J.* Effect of imides on the alkaline polymerization of caprolactam.– Collect. Czechosl. Chem. Communs, 1958, v. 23, № 9, p. 766.
3. *Griel W., Schaaf S.* Zur anionischen ε-Caprolactam-Polymerization Versuche über die Viskositätsstabiliesierung.– Makromolek. Chem., 1959, B. 32, № 2, S. 170.
4. *Champetier G., Sekiguchi H.* Mécanisme Réactionnel de la Polymérisation Anionique des Lactames.– J. Polymer Sci., 1960, v. 48, p. 309.
5. *Sebenda J.* Lactam polymerization.– J. Macromolec. Sci. Chem., 1972, v. A6. p. 1145.
6. *Sekiguchi H.* Etude cinétique de la polymerization catalytique de 1'α-pyrrolidone (II).– Bull. Soc. chim. France, 1960, № 10, p. 1831.
7. *Wittmer P., Gerrens G.* Über anionische Schnellpolymerization von ε-Caprolactam.– Makromolek. Chem., 1965, B. 89, S. 27.
8. *Bar-Zakay S., Levy M., Vofsi D.* Studies on anionic polymerization of lactams. II. Effect of cocatalysts on the polymerization of pyrrolidone.– J. Polymer. Sci., 1966, A1, v. 4, № 9, p. 2211.
9. *Sittler E., Sebenda J.* Alkaline Polymerization of 6-Caprolactam. XXXII. The kinetics of polymerization activated by N,N,N,N-Tetraacetylhexamethylenediamine.– Collect. Czechosl. Chem. Communs., 1968, v. 33, № 1, p. 270.
10. *Rigo A., Fabbri G., Talamini G.* Kinetic study of anionic polymerization of 6-Caprolactam by differential calorimetry.– J. Polymer Sci., 1975, v. B13, № 5, p. 469.
11. *Greenley R., Stauffer I., Kurz J.* The kinetic Equation for the initiated, anionic polymerization of ε-caprolactam.– Macromolecules, 1969, v. 2, № 8, p. 561.
12. *Малкин А. Я., Иванова С. Л., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С., Корчагина М. А.* Неизотермическая кинетика полимеризации лактамов.– In: Sbornik přednašek Polyamidy-78, Chlum, ČSSR, 1978, c. 66.
13. *Bar-Zakay S., Levy M., Vofsi D.* On the mechanism of anionic polymerization of lactams.— J. Polymer Sci., 1965, v. B3, № 7, p. 601.
14. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 22.
15. *Benson R., Cairns T.* Chemical reactions of caprolactam.– J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 6. p. 2115.
16. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Типс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 436.
17. *Martin D., Weise A., Niclas H.* The solvent dimethylsulfooxyde.– Angew. Chem., 1967, v. 6, № 4, p. 318.
18. *Prill E. A., Elvain S. M.* A stady of the ciclyzation of a series of ω,ω'-dicarbethoxydialkylmethylamines through the acetoacetig ester condensation.– J. Amer. Chem. Soc., 1933, v. 55, № 1, p. 1241.
19. *Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Давтян С. П., Курашев В. В., Волкова Т. В., Котельников В. А., Шлейфман Р. Б.* Кинетические особенности процесса анионной активированной полимеризации ε-капролактама в неизотермических условиях.– Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, стр. 1960.
20. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 81.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 26.V.1980

УДК 541(64+127) : 539.3

ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ *ЦИС*-ПОЛИИЗОПРЕНА

Большакова С. И., Соколовский А. А., Кузьминский А. С.

Проблема, связанная с влиянием механических напряжений и деформации на термическое окисление полимеров, в настоящее время находится в центре внимания ряда исследователей [1–8].

Воздействие механических напряжений на развивающиеся в полимерах при окислении химические реакции имеет двойственный характер, поскольку механические напряжения, ускоряя деструктивные процессы, инициируют окисление, а препятствуя достижению макромолекулами полимеров равновесных конформаций, затрудняют протекание химических реакций, требующих структурной перестройки макромолекул.

Возникающие в вулканизатах каучуков при переработке внутренние напряжения, имеющие энтропийную природу и связанные с отклонением