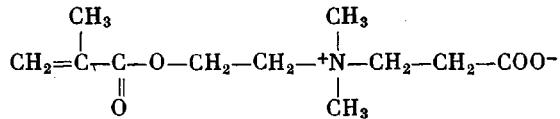


монийхлорид (III), характеризуется довольно высоким значением электрофоретической подвижности.

Отметим, что в случаях, когда отмеченная выше внутренняя ассоциативная структура в молекуле мономера не может, по-видимому, реализоваться в силу электростатических или стерических факторов, обнаруживается заметное влияние ионной силы раствора на кинетику полимеризации, что прослеживается, в частности, на примере β -бетамина (производного I и β -пропиолактона) следующей формулы:



При полимеризации этого мономера в водном растворе добавление NaCl при $\text{pH} 2$, т. е. когда мономер и звенья полимера существуют в виде катионов (для мономера $\text{pK}_a \text{ COOH} 3,5$, для полимера $\text{pK}_a \text{ COOH} 2,9$), приводит к значительному кинетическому эффекту [1]. В соответствии с этим данные электрофореза свидетельствуют о высокой подвижности поли- β -бетамина и исходного мономера в водных растворах при $\text{pH} 2$. Указанный кинетический эффект отсутствует, однако, при $\text{pH} 5,5$, когда полимеризующиеся частицы существуют в виде цвиттер-ионов. С этим согласуется отсутствие электрофоретической подвижности для β -бетамина и для его полимера при $\text{pH} 5,5$.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что полимеры на основе мономеров указанного ряда, несмотря на их формальную поликатионную природу, ведут себя в водных растворах фактически как электронейтральные соединения, что, по-видимому, позволяет рассматривать их как отдельную группу полимеров класса полиэлектролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Topchiev D. A., Kurilova A. I., Karaputadze T. M., Mkrtchian L. A., Kabanov V. A. International symposium on Macromolecular Chemie: Preprints. Madrid, 1973, № 1-8, p. 23.
2. Мартыненко А. И., Рузев Р. Р., Нечаева А. В., Джалилов А. Т., Топчиев Д. А., Кабанов В. А. Узб. хим. ж., 1979, № 2, с. 59.
3. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 7.
4. Турьян Я. И., Игнатьева Ф. К., Коршунов М. А., Михлин В. С. Успехи химии, 1976, т. 45, вып. 2, с. 224.
5. Kunz H. Liebigs Ann. chem., 1973, S. 2001.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
22.IV.1981

УДК 541(64+127):546.13

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА, ИНИЦИИРУЕМОЙ НСІ

Мизеровский Л. Н.

Экспериментальному исследованию катионной полимеризации капролактама, инициируемой галоидводородными кислотами и их солями, посвящен ряд публикаций [1-7], однако ни в одной из них не дается математического описания кинетики процесса, что, как нам представляется, затрудняет оценку достоверности предложенных механизмов реакции. Попытка такого описания была предпринята в работе [8], где показано,

что практически все имеющиеся в литературе данные по кинетике полимеризации капролактама, инициируемой HCl и ее солями, хорошо описываются уравнением

$$[M]/[M]_0 = a - b \lg t, \quad (1)$$

согласно которому скорость конверсии мономера

$$-d[M]/dt = b[M]_0/t \quad (2)$$

не зависит от его текущей концентрации и обратно пропорциональна длительности процесса. При этом было высказано мнение, что применимость уравнения (1), используемого обычно для описания скорости реакций в твердой фазе с участием кинетически неэквивалентных частиц (так назы-

Некоторые кинетические параметры катионной полимеризации капролактама, инициируемой HCl при 527–529 К

$[HCl]_0$, г-экв/кг	a	b	$s \cdot 10^2$	$\Delta(M)$, %	k_1/k_2 , моль кг	$[A^*]_0 k_2$	Литера- тура
0,052	$1,029 \pm 0,002$	$0,06 \pm 0,00$	0,3	2–13	0,23	0,229	[3]
0,097	$1,034 \pm 0,005$	$0,13 \pm 0,01$	0,8	2–33	0,50	0,548	[3]
0,110	$1,113 \pm 0,008$	$0,22 \pm 0,01$	0,6	5–45	0,84	0,306	[1]
0,117	$1,103 \pm 0,008$	$0,25 \pm 0,01$	0,6	5–52	0,88	0,356	[2]
0,214	$1,044 \pm 0,013$	$0,22 \pm 0,03$	1,3	10–48	0,84	0,631	[10]
0,219	$0,877 \pm 0,010$	$0,22 \pm 0,02$	1,2	27–65	0,84	3,620	[1]
0,226	$0,889 \pm 0,004$	$0,23 \pm 0,01$	0,4	27–66	0,88	3,040	[2]

Примечание. Для a и b указаны доверительные интервалы, рассчитанные по данным работы [11, с. 335]; s — среднеквадратичное отклонение; $\Delta[M]$ — интервал степеней конверсии мономера, в котором исследована реакция.

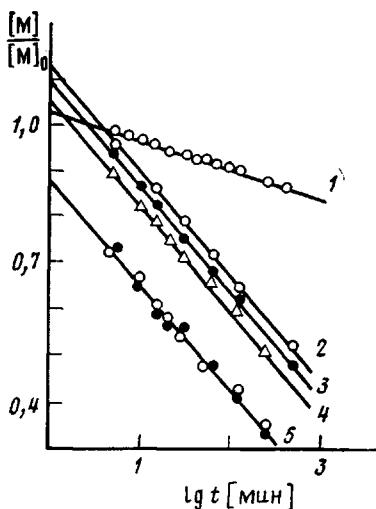
ваемая полихроматическая кинетика) [9], является результатом протекания стадии роста цепи на различных по активности центрах, которые постепенно расходятся.

Нетрудно, однако, показать, что с формально-кинетической точки зрения уравнение (1) может быть и отражением суперпозиции только двух процессов: мономолекулярного (рост цепи в результате внутримолекулярного превращения активного центра, образованного при взаимодействии мономера с концевой группой макромолекулы) и бимолекулярного (дезактивация активных центров при их взаимодействии).

Действительно, если имеется последовательность реакций



где M — мономер, A_n и A^* — активная концевая группа и первичный комплекс соответственно, а C — неактивная форма концевого звена, то (при условии, что K велика и, следовательно, для достаточно далеких от равновесия моментов реакции $[A^*] \approx \sum_1^\infty [A_n]$) можно записать



Обработка кинетических кривых катионной полимеризации капролактама, инициируемой HCl при 527–529 К [1–3, 10], по уравнению (10). Концентрация инициатора: 0,052 (1); 0,410 (2); 0,417 (3); 0,214 (4); 0,219 и 0,226 г-экв/кг (5)

$$-d[M]/dt = k_1[A^*] \quad (6)$$

$$-d[A^*]/dt = k_2 \cdot [A^*]^2 \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что

$$[A^*] = \frac{[A^*]_0}{1 + k_2[A^*]_0} \quad (8)$$

После подстановки уравнения (8) в уравнение (6) и интегрирования получим

$$\frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \frac{k_1}{k_2[M]_0} \cdot \ln(1 + k_2[A^*]_0 t) \quad (9)$$

Если t достаточно велико, то $k_2[A^*]_0 t \gg 1$ и, следовательно,

$$\frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \frac{k_1}{k_2 \cdot [M]_0} \cdot \ln k_2 \cdot [A^*]_0 - \frac{k_1}{k_2 [M]_0} \ln t \quad (10)$$

Из сопоставления уравнений (1) и (10) видно, что

$$a = 1 - 2,3 \frac{k_1}{k_2 [M]_0} \cdot \lg k_2 [A^*]_0;$$

$$b = 2,3 \frac{k_1}{k_2 [M]_0}$$

Результаты обработки по уравнению (10) экспериментальных данных по кинетике катионной полимеризации капролактама, инициируемой HCl при 527–529 К, полученных в работах [1–3, 10], показаны в таблице и на рисунке. Их анализ позволяет сделать следующие выводы.

1. Уравнение (10) с высокой точностью описывает кинетику катионной полимеризации капролактама в широком интервале степеней конверсии мономера.

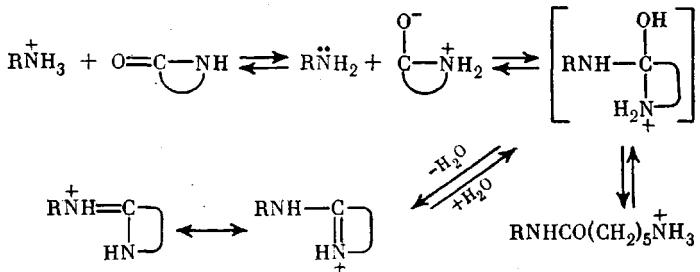
2. Величина отношения k_1/k_2 сначала возрастает с ростом концентрации инициатора, а затем остается практически постоянной.

3. Наиболее чувствительна к условиям эксперимента величина начальной концентрации активных центров роста, так как даже при постоянстве отношения k_1/k_2 определенной взаимосвязь между $[A^*]_0 \cdot k_2$ и $[HCl]_0$ не прослеживается.

Справедливость последнего вывода подтверждается тем фактом, что, как показано в работе [8] на основе анализа данных работ [1–7], однозначная взаимосвязь между числом цепей и начальной концентрацией инициатора при катионной полимеризации капролактама, инициируемой HCl, отсутствует.

Таким образом, формально-кинетический анализ катионной полимеризации капролактама, инициируемой HCl, приводит к весьма любопытному выводу относительно особенностей механизма реакции, суть которого состоит в том, что лимитирующей стадией роста цепи является не образование некоторого первичного комплекса при взаимодействии мономера с активной концевой группой макромолекулы, а его внутримолекулярное превращение, обрыв же цепи протекает как реакция второго порядка по активному центру (возможно также, что в реакции с последним участвует какая-то другая частица, концентрация которой всегда равна $[A^*]$).

На основе имеющихся данных затруднительно сформулировать достаточно обоснованное предположение относительно механизма этих реакций, хотя правомерно, по-видимому, утверждать, что постулируемая в работах [12–14] схема



не согласуется с отмеченными особенностями процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Want G. M., Kruissink Ch. A. J. Polymer Sci., 1959, v. 35, № 2, p. 119.
2. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1967, B. 105, S. 261.
3. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1967, B. 110, S. 246.
4. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1967, B. 110, S. 257.
5. Stea G., Gechele G., Mariani L., Manescalchi F. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 12, p. 2697.
6. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1968, B. 111, S. 259.
7. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1968, B. 113, S. 270.
8. Силантьева В. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Киев: Технол. ин-т легкой пром-сти, 1980. 143 с.
9. Карпухин О. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 6, с. 1119.
10. Reinisch G., Jaeger W. Faserforsch. und Textiltechnik, 1962, B. 13, S. 161.
11. Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики. М.: Наука, 1965. 511 с.
12. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1971, B. 143, S. 259.
13. Csüros Z., Ruzsnak J., Bertalan G., Körösi J. Makromolek. Chem., 1972, B. 160, S. 27.
14. Bertalan G., Rothe M. Makromolek. Chem., 1973, B. 172, S. 249.

Ивановский научно-исследовательский
институт пленочных материалов и
искусственной кожи технического
назначения

Поступила в редакцию
27.IV.1981

УДК 541.64:539.3

О НЕЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРЕДЕЛА ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА

Иванов Ю. М.

Согласно уравнению для времени релаксации, предложенному Александровым [1]

$$t' = \tau_0 \exp\left(\frac{U-F}{kT}\right), \quad (1)$$

предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вн}}$ непластифицированного полимера линейно зависит от температуры T (при $\lg t' = \text{const}$). Позже величина F в формуле (1), пропорциональная упругой энергии, была приравнена произведению $a\sigma$ (a — постоянная, которую обозначим через γ' , σ — напряжение) и было отмечено линейное убывание $\sigma_{\text{вн}}$ с возрастанием концент-