

которая имеет два максимума: при pH 4–5 и 9. Видно, что вязкость имеет сравнительно низкие значения в кислой области и высокие — в щелочной, что обусловлено образованием более компактных конформационных структур, стабилизированных Н-связью между азотом имидазольного цикла и карбоксильом кислоты. В щелочной области макромолекулы разворачиваются в результате электростатического отталкивания диссоциированных карбоксильных групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев В. С., Гавурина Р. К. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 7, с. 1161.
2. Лебедев В. С., Гавурина Р. К. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 8, с. 1353.
3. Васильева Е. М., Гавурина Р. К. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 713.
4. Лебедев В. С., Логинова А. Н., Гавурина Р. К. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 7, с. 1174.
5. Maneske G., Schlegel R. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 1, S. 19.
6. Overberger C. G., Maki H. Macromolecules, 1970, v. 3, № 2, p. 214.
7. Консулов В. Б., Пирулева Ю. Г. Тез. докл. VII Междунар. симп. «Полимеры-80». Варна, 1980.
8. Консулов В. Б., Пирулева Ю. Г., Мирчева В., Младенов Ив. Докл. БАН, 1980, т. 33, № 6, с. 807.
9. Езриев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. A, 1969, т. 11, № 8, с. 1670.
10. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
11. Harwood H. J., Ritchey W. M. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 6, p. 601.

Высший педагогический институт,  
Шумен, Болгария

Поступила в редакцию  
30.XII.1981

---

УДК 541(64+127)

#### КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА В АМОРФНОЙ ФАЗЕ ТВЕРДОГО ПОЛИКАПРОАМИДА

Мицеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М.,  
Быков А. Н.

Капролактам вследствие обратимости реакции полимеризации в принципе не может быть нацело превращен в поликапропамид (ПКА), хотя существует технологически приемлемая температурная область (443–483 K), в которой равновесная степень завершенности реакции по мономеру достигает 97–98% вместо 90–93% при обычных (513–543 K) условиях синтеза волокнообразующего полимера [1].

Однако отсутствие в литературе каких-либо сведений относительно кинетики и механизма полимеризации капролактама ниже температуры плавления ПКА (493 K) исключает в настоящее время возможность однозначного ответа на вопрос о практической целесообразности разработки технологического процесса, включающего стадию твердофазной дополнительной полимеризации мономера.

Цель настоящей работы — выяснение формально-кинетических закономерностей полимеризации капролактама, растворенного в аморфной фазе твердого ПКА, полученного гидролитической полимеризацией мономера в присутствии различных количеств воды.

Основываясь на данных, полученных в работе [2], можно предположить, что центрами роста цепи при полимеризации капролактама в рассматриваемых условиях могут быть свободные ионы ( $-NH_3^+$  и  $-COO^-$ )

и ионная пара ( $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{OOC}-$ ), и выразить скорость процесса уравнением

$$-\frac{d[\text{КЛ}]}{dt} = k_1(1-\beta)[\text{C}][\text{КЛ}] + (k_2+k_3)\beta[\text{C}][\text{КЛ}] - k_{-1}(1-\beta)[\text{C}] - (k_{-2}+k_{-3})\beta[\text{C}],$$

которое легко преобразуется в

$$-\frac{d[\text{КЛ}]}{dt} = [(1-\beta)k_1 + \beta(k_2+k_3)][\text{C}]([\text{КЛ}] - [\text{КЛ}]_p) \quad (1)$$

Здесь  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  — константы скоростей полимеризации капролактама на ионной паре и ионах  $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{COO}^-$  соответственно;  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_{-3}$  —

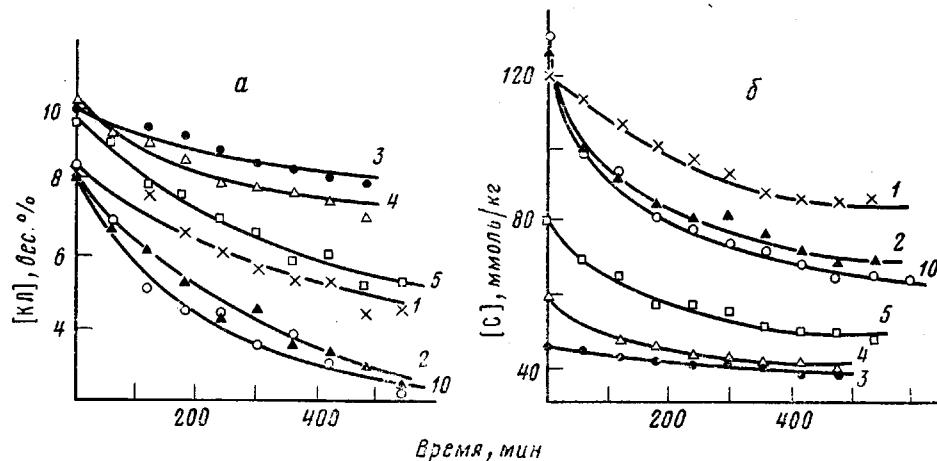


Рис. 1. Влияние температуры и влажности ПКА на кинетику твердофазной дополимеризации капролактама (a) и кинетику его дополниконденсации (б). Здесь и на рис. 2 обозначения кривых соответствуют номерам опытов в таблице

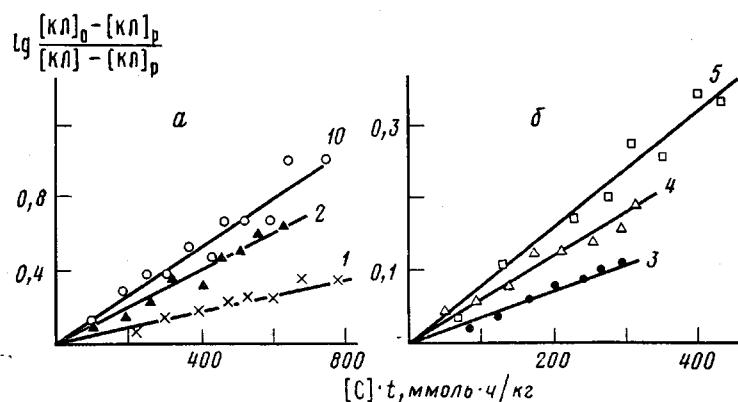


Рис. 2. Результаты обработки кинетических кривых на рис. 1 по уравнению (2)

константы скоростей обратных реакций;  $[\text{КЛ}]$  и  $[\text{C}]$  — текущие концентрации капролактама и концевых групп<sup>1</sup>;  $\beta$  — степень диссоциации ионных пар [2]. Предполагается, что  $\beta$  не зависит от времени в исследуемом интервале.

<sup>1</sup> Предполагается, что полимер содержит равные количества амино- и карбоксильных групп.



равновесия цикл — цепь в твердой фазе<sup>3</sup> не является абсурдно большим<sup>4</sup> (таблица), и, следовательно, вполне правомерно говорить о целесообразности проведения технологических разработок, направленных на создание двухстадийного (в расплаве и твердом состоянии) синтеза волокнообразующего ПКА, отличающегося низким содержанием непрореагировавшего мономера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М., Быков А. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1174
2. Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М., Быков А. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1056.
3. Шоличев Н. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Иваново: Ивановский химико-технологический институт, 1975. 160 с.

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

Поступила в редакцию  
22.X.1981

УДК 541.64 : 546.212

### ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СКОРОСТЬ МАКРОИНИЦИИРОВАННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПРИВИВКИ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ В МЕТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

*Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М.*

Одним из способов синтеза привитых сополимеров по радикальному механизму является окисление полимера кислородом или озоном в растворе с последующей полимеризацией прививаемого мономера на активных центрах, полученных за счет гомолитического распада перекисных групп [1, 2].

Указанным способом нами синтезирован привитый сополимер ПВА с диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА). ПВА был окислен пропусканием озона через метанольный раствор полимера при комнатной температуре. Прививка осуществлялась добавлением ДМАЭМА к озонированному раствору ПВА при нагревании. В зависимости от степени конверсии мономера были получены образцы с содержанием привитых сополимеров 85 вес. %.

Изучена кинетика прививки в растворе метанола и влияние воды на этот процесс. В случае одинаковой концентрации ДМАЭМА скорость прививки мономера в метаноле увеличивается при замене части растворителя на воду (рис. 1) [3]. Симбатно наблюдаемому эффекту увеличивается также характеристическая вязкость  $[\eta]$  полученного привитого сополимера,

<sup>3</sup> Время, необходимое для достижения концентрации капролактама, равной 1,05  $[KL]_p$ , определяли графически по уравнению

$$\frac{1}{b([C]_0 - [C]_p)k_{\text{eff}}} \ln \frac{[KL]_0 - [KL]_p}{0,05[KL]_p} - \frac{1}{b} \left( \frac{[C]_p}{[C]_0 - [C]_p} + a \right) \cdot t = -t \cdot \ln t,$$

где  $[KL]_0 = 10,0$  вес. %; значение  $[KL]_p$  рассчитывали по данным работы [4].

<sup>4</sup> Следует иметь в виду, что общая длительность процесса синтеза ПКА и подготовки его к формированию волокна, цель которой заключается в освобождении полимера от капролактама и циклических олигомеров, достигает в настоящее время 34–60 ч.