

Авторы выражают благодарность В. А. Храновскому за помощь в снятии спектров МНПВО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богуславский Д. Б., Волченок Л. М., Бородушкина Х. Н., Дзюра Е. А. Каучук и резина, 1979, № 6, с. 18.
2. Tawney P. O., Snyder R. H., Bryan C. E., Conger R. P., Dovell F. S., Kelly R. L. J. Organ. Chem., 1960, v. 25, p. 56.
3. Берштейн В. А., Погодина Т. Е., Егорова Л. М., Никитин В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 579.
4. Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. М.: Химия, 1971, с. 120.
5. Шереметева Т. В., Ромашкова К. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 8, с. 1474.
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976, с. 317.
7. Шереметева Т. В., Шарифов Г. С., Зазыкина Е. Ф., Калинина Т. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 5, с. 1136.

Научно-исследовательский институт
крупногабаритных шин

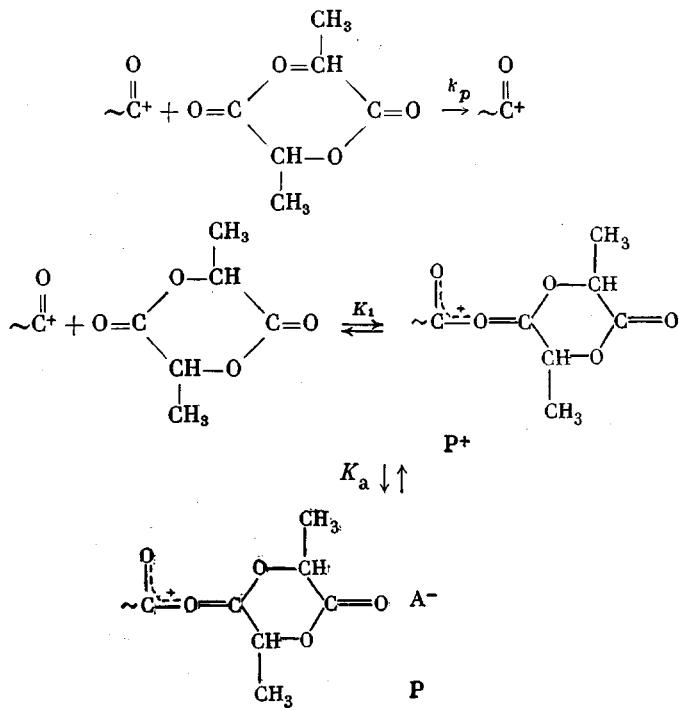
Поступила в редакцию
25.X.1982

УДК 541.64:542.952

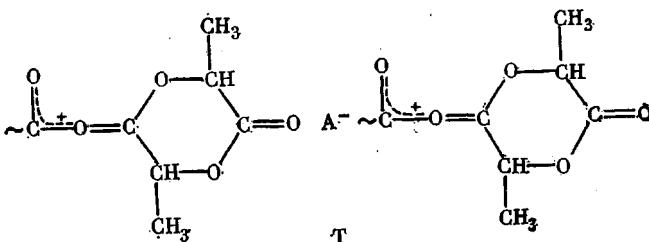
К ВОПРОСУ О ИОННЫХ ТРОЙНИКАХ В ПРОЦЕССЕ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *dl*-ЛАКТИДА

Барская И. Г. Людвиг Е. Б.

Катионная полимеризация *dl*-лактида в присутствии $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ZnCl_2 на основном участке кинетической кривой описывается эмпирическим выражением $-dM/dt = k_{\text{аф}} [1]$. Кинетический анализ процесса показал, что нулевой порядок реакции по инициатору хорошо согласуется с представлением о наличии в системе ионной ассоциации тройникового типа



$$K_T \downarrow \uparrow$$



В пользу такой ассоциации свидетельствуют высокие значения энергий активации и сравнительные данные о вязкостях растущих и дезактивированных систем.

В настоящей работе приведены дополнительные данные, подтверждающие тройниковую ассоциацию в системе *dl*-лактид — $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дизэлектрическую проницаемость измеряли с помощью прибора типа «Тангенс», в качестве эталона использовали хлорбензол. Электропроводность системы измеряли на универсальном мосте Е7-4. Концентрацию растущих частиц в ячейке варьировали последовательным добавлением раствора инициатора в мономере в расплав мономера при 130° . Проводимость оценивали с учетом временной зависимости сопротивления системы.

Все операции по заполнению ячейки, дозировке компонентов и измерению проводимости проводили в аргоне, тщательно освобожденном от следов влаги. Очистку реагентов осуществляли по методике [1].

Одним из условий образования тройников в системе является ее низкая полярность. Дизэлектрическая проницаемость *dl*-лактида ($5,76$ при 130°) заметно ниже дизэлектрической проницаемости гликолида ($8,96$ при 120 и $6,87$ при 180°) [2].

Ранее было показано [3], что катионная полимеризация гликолида сопровождается образованием простейших ассоциатов — ионных пар. Естественно полагать, что при полимеризации *dl*-лактида дизэлектрическая проницаемость которого ниже, создаются условия для более глубокой ассоциации с образованием ионных тройников. Одним из наиболее результативных методов анализа систем при наличии в них ассоциатов типа ионных тройников является метод кондуктометрии. Проанализируем с помощью этого метода систему *dl*-лактид — $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Согласно кинетическим данным [1], уравнение баланса по заряженным частицам в системе имеет вид

$$[T] = [A] \quad (1)$$

Эквивалентная электропроводность λ системы может быть записана как

$$\lambda = \lambda_A^0 \beta_A + \lambda_T^0 \beta_T, \quad (2)$$

где λ_A^0 , λ_T^0 — предельные электропроводности анионов и тройников; β_A , β_T — соответствующие мольные доли частиц. Эти доли легко найти из уравнения баланса (1), полагая, что концентрация Р равна концентрации инициатора

$$\beta_A = \beta_T = K_a^{-1/2} \cdot K_T^{1/2} \quad (3)$$

Из соотношений (2) и (3) получаем

$$\lambda = K_a^{-1/2} \cdot K_T^{1/2} \cdot (\lambda_A^0 + \lambda_T^0) \quad (4)$$

Учитывая различие в размерах тройников и анионов, можно принять, что $\lambda_A^0 \gg \lambda_T^0$, тогда

$$\lambda = K_a^{-1/2} \cdot K_T^{1/2} \cdot \lambda_A^0 = \text{const} \quad (5)$$

Это выражение хорошо согласуется с экспериментальными данными при концентрации инициатора $c \geq 10^{-3}$ моль/л (рисунок). Ниже этого предела

появляется зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации инициатора, что указывает на нарушение в этой области баланса (1) за счет диссоциации тройников. Очевидно в области $c < 10^{-3}$ моль/л будет соблюдаться условие

$$[T] + [P^+] = [A]. \quad (6)$$

Легко показать, что уравнение (6) переходит в соотношение (1) при условии $K_t \cdot c \gg 1$. Действительно, из выражения (6) следует, что $K_t[P][P^+] + [P^+] = [A]$ или при $[P] = c$ ($K_t c + 1$) $[P^+] = [A]$, при $K_t \cdot c \gg 1$ $K_t \cdot c [P^+] = [A]$, т. е. $[T] = [A]$. Из рисунка видно, что нижним пределом концентрации инициатора, при котором выполняется условие (1) и соответственно соблюдается неравенство $K_t \cdot c \gg 1$, является величина 10^{-3} моль/л. Отсюда следует, что величина K_t должна быть $\sim 10^4$ л·моль⁻¹. Значение предельной электропроводности аниона можно ориентировочно рассчитать по уравнению $\lambda^0 = 0,82/r\eta$, где r — ионный радиус в (Å), равный примерно сумме радиусов компонентов, η — вязкость системы (пуазы). Рассчитанное значение λ_A^0 составляет $21,2 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Используя найденные величины K_t и λ_A^0 по уравнению (5), находим значение $K_a \approx 10^6$ л/моль. Согласно данным работы [1], эффективная константа скорости роста цепи при полимеризации *dl*-лактида в присутствии $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ определяется выражением

$$k_{\phi} = \frac{k_p}{K_1} (K_t \cdot K_a)^{-1/2} = 3,65 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (130^\circ)$$

Найденные величины K_t и K_a позволяют ориентировочно оценить константу скорости роста цепи на свободных ионах как

$$k_p/K_t \approx 4 \text{ с}^{-1} \quad (130^\circ)$$

ЛИТЕРАТУРА

- Барская И. Г., Людвиг Е. Б., Шифрина Р. Р., Изюмников А. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1283.
- Людвиг Е. Б. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ, 1981.
- Санина Г. С., Фомина М. В., Хомяков А. К., Лившиц В. С., Савин В. А., Людвиг Е. Б. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 4, с. 892.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

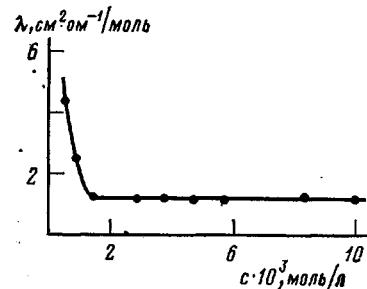
Поступила в редакцию
29.X.1982

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ДОБАВОК НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИКАРБОНАТЕ

*Звонкова Е. М., Квачев Ю. П., Мартирисов В. А.,
Кербер М. Л., Левин В. Ю.*

Релаксационные переходы в поликарбонате (ПК) исследованы весьма подробно. Известно, что в температурном интервале 77–450 К наблюдаются три дисперсионных области: низкотемпературный β -переход, скорее



Характер изменения электропроводности системы *dl*-лактид– $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 130° по мере ее разбавления