

акриламида (полоса амид-I), смещается в область меньших частот на 10 см^{-1} . Обнаружить комплекс между хлористым цинком и акриламидом при более высоком содержании воды в растворителе методом ИК-спектроскопии не удалось, поскольку в этом случае области спектра, соответствующие группам $\text{C}=\text{O}$ и NH_2 акриламида, полностью перекрываются полосами поглощения воды.

Максимальное изменение общей скорости полимеризации акриламида в присутствии ZnCl_2 несколько меньше, чем при полимеризации в присутствии других солей в растворе ДМСО. Более низкий эффект соли при полимеризации в смеси воды с ТГФ может быть по крайней мере частично обусловлен влиянием воды на комплексообразование между солью и акриламидом и его растущим радикалом. Как было показано в работе [1], добавление воды к ДМСО приводит к значительному уменьшению влияния бромистого лития на полимеризацию акриламида.

Нами показано также, что добавление ZnCl_2 к раствору акриламида в ТГФ не изменяет ИК-спектра акриламида, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования между солью и мономером. Этот результат находится в соответствии с предположением об участии в образовании комплекса диссоциированных молекул соли, поскольку ZnCl_2 в ТГФ при концентрациях выше 10^{-2} моль/л практически не диссоциирован [5].

Таким образом, полученные результаты дают основание считать, что в образовании комплекса между солью и акриламидом и его растущим радикалом, приводящего к изменению кинетических параметров полимеризации акриламида, принимают участие лишь молекулы соли, находящиеся в диссоцииированном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1766.
2. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 668.
3. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R. Proc. Roy. Soc., 1957, v. 241, 1226, p. 364.
4. Dannett J. S., Gasser R. P. H. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 5, p. 922.
5. Strommeier W., Mahgoub A. E.-S., Gernert F. Z. Electrochem., 1961, B. 65, № 1, S. 85.

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

Поступила в редакцию
29.XII.1982

УДК 541(127+64)

КИНЕТИКА ВНУТРИЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ДИФФУЗИОННОГО КОНТРОЛЯ

Козлов С. В., Посвялянский В. С.

В последние годы выполнен ряд экспериментальных и теоретических исследований внутрицепных реакций полимеров, которые контролируются диффузией. Изучение этих реакций может дать дополнительную информацию о динамике полимерных цепей в растворе. Теория диффузионной кинетики внутрицепных реакций полимеров в предположении, что

конформация полимерной цепи в области реакции является равновесной, приведена в работе [1]. В работах [2, 3] без предположения о равновесии развиты теория для бесконечно большой константы скорости бимолекулярной реакции k и приближенные подходы при конечных значениях k . Теория для стационарного случая при произвольном значении константы скорости представлена в работе [4]. В работах [2–4] использована модель гармонической пружины полимерной цепи. В работе [5] проведено математическое моделирование внутрицепенных реакций полимеров с учетом релаксационного спектра цепи.

В настоящей работе на ЭВМ осуществлен расчет кинетики внутрицепных реакций полимеров для модели гармонической пружины при произвольной степени диффузационного контроля.

Уравнение диффузационной кинетики внутрицепной реакции полимеров имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \left(\nabla c + \frac{1}{k_B T} c \nabla U \right), \quad (1)$$

где c — концентрация одной из групп на расстоянии r от другой, D — коэффициент взаимной диффузии одной группы относительно другой, U — свободная энергия растяжения макромолекулы, k_B — константа Больцмана, T — абсолютная температура, t — время.

Границное условие для уравнения (1) определяется тем, что диффузионный поток одной концевой группы к другой является результатом химической реакции между этими группами

$$\left| 4\pi r^2 D \left(\nabla c + \frac{1}{k_B T} c \nabla U \right) \right|_{r_0, t} = kc(r_0, t), \quad (2)$$

где r_0 — сумма радиусов концевых групп, k — истинная константа скорости бимолекулярной реакции. В начальный момент времени распределение концентрации задается гауссовой функцией

$$c(r, 0) = \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right)^3 e^{-\beta^2 r^2}, \quad (3)$$

где $\beta^2 = \frac{3}{h^2}$, \bar{h}^2 — средний квадрат расстояния между концевыми группами.

Согласно статистической теории макромолекул [6]

$$U = \text{const} + \frac{3}{2} k_B T \frac{r}{h^2} \quad (4)$$

Подставляя формулу (4) в соотношения (1) и (2) и переходя к безразмерным координатам $R = r\beta$, $\alpha = r_0\beta$ и $\tau = D\beta^2 t$, вследствие сферической симметрии задачи получим

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} + 2R \frac{\partial c}{\partial R} + 6c \quad (5)$$

$$\left| \frac{\partial c}{\partial R} + 2\alpha c \right|_{\alpha, \tau} = \frac{B}{\alpha} c(\alpha, \tau), \quad (6)$$

где $B = \frac{k}{4\pi D r_0}$.

Проведен расчет следующих величин:

$$\frac{k'}{k} = \frac{c(\alpha, \tau)}{c(V^3/2, \tau)}, \quad \lg\{\alpha^2 \xi(\tau)\}, \quad \lg \chi(\tau),$$

где k' – эффективная константа скорости бимолекулярной реакции, контролируемой диффузией, $\xi(\tau)$ – скорость реакции на единицу поверхности реакционной сферы, $\chi(\tau)$ – непрореагировавшая доля полимера.

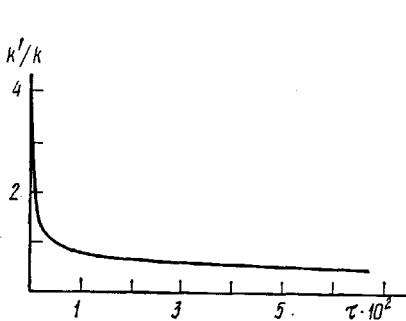


Рис. 1

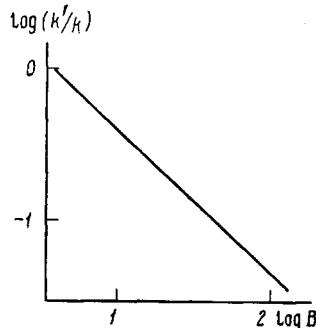


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость константы скорости бимолекулярной реакции от времени

Рис. 2. Зависимость константы скорости от параметра B

Используя граничное условие (2), получаем соотношения

$$\xi(\tau) = \frac{B}{\alpha} c(\alpha, \tau) \quad (7)$$

$$\chi(\tau) = 1 - 4\pi\alpha B \int_0^\tau c(\alpha, s) ds \quad (8)$$

Интегрирование уравнения (5) с начальными и граничными условиями (3), (6) проводили методом конечных разностей. Пространственные производные аппроксимировали с верхнего временного слоя. С целью более точного просчета зоны, примыкающей к границе, применяли неравномерную сетку по переменной R , сгущающуюся к границе $R=\alpha$. Для решения алгебраической системы, возникающей на верхнем временном слое, применяли метод прогонки. Все расчеты проводили на машине БЭСМ-6.

Рассмотрим полученные результаты расчетов. На рис. 1 показана типичная зависимость константы скорости бимолекулярной реакции k'/k от времени. Видно, что за время порядка

$$t \approx \frac{10^{-2}}{D\beta^2} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \bar{h}^2}{3D} \quad (9)$$

константа скорости k' уменьшается до стационарного значения.

Например, при $\bar{h}^2=21,2 \text{ нм}^2$ и $D=4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ $t=3,5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. При $\alpha=-0,2$ и $B=10$ время уменьшения эффективной константы скорости соответствует 4%-ной конверсии полимера. Для значений параметра $\alpha < 0,2$ это время соответствует меньшим конверсиям.

На рис. 2 представлена зависимость константы скорости реакции k'/k от определяющего степень диффузионного контроля параметра B в логарифмических координатах для случая, когда параметр $\alpha=10^{-2}$. Видно, что зависимость является линейной и имеет вид

$$k'/k \sim B^{-0.95} \quad (10)$$

На рис. 3 показана зависимость логарифма скорости реакции от времени при малых конверсиях для разных значений параметров B и α .

В начальный момент времени происходит резкое, а затем более плавное уменьшение скорости реакции. Резкое ее падение в начальный момент связано с уменьшением константы скорости бимолекулярной реакции k' .

На рис. 4 представлена зависимость непрореагировавшей части поли-

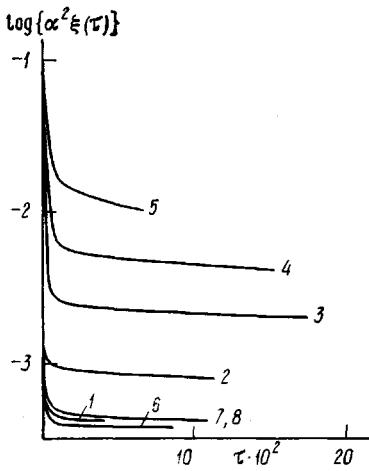


Рис. 3

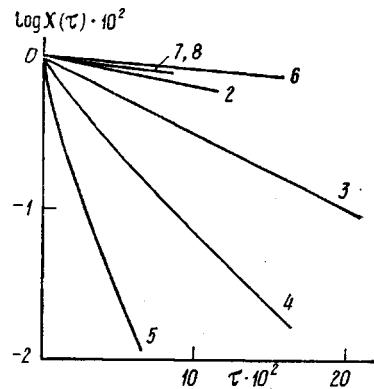


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости реакции от времени при малых конверсиях. Здесь и на рис. 4-6: 1-5 – $B=10$ и $\alpha=10^{-2}$ (1), $2 \cdot 10^{-2}$ (2), $5 \cdot 10^{-2}$ (3), 0,1 (4) и 0,2 (5); 6-8 – $\alpha=10^{-2}$ и $B=5$ (6), 50 (7) и 100 (8).

Рис. 4. Зависимость непрореагировавшей части полимера от времени при малых конверсиях

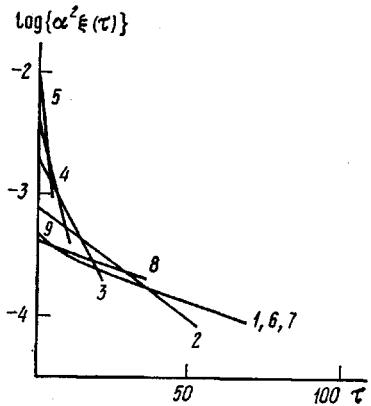


Рис. 5

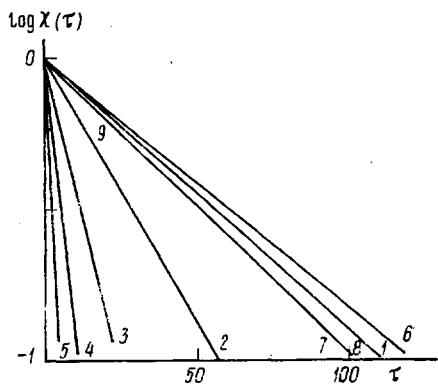


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости реакции от времени при больших конверсиях (9 – $B=\infty$, $\alpha=10^{-2}$)

Рис. 6. Зависимость непрореагировавшей части полимера от времени при больших конверсиях (9 – $B=\infty$, $\alpha=10^{-2}$)

мера от времени при малых конверсиях для разных значений B и α . Эта зависимость является линейной, кроме случаев $\alpha=0,1$ и $0,2$.

На рис. 5 и 6 показаны зависимости скорости реакции и непрореагировавшей части полимера от времени при больших конверсиях для разных значений параметров B и α . На этих же рисунках приведены результаты, полученные в работе [2] для случая $B=\infty$ и $\alpha=10^{-2}$.

Из рис. 5 видно, что скорости реакции при $\alpha=10^{-2}$ для разной степени диффузионного контроля $B=5, 10, 50, 100$ и ∞ близки. Зависимость логарифма непрореагировавшей части полимера от времени при вы-

соких конверсиях является линейной. Прямые для $B=50$, 100 и ∞ совпадают.

Из рис. 3–6 видно, что зависимости от времени для различных значений параметра B заметно отличаются при малых конверсиях для скорости реакции и при больших конверсиях для непрореагировавшей части полимера. Эти результаты показывают, что для модели гармонической пружины степень диффузионного контроля оказывает заметное влияние на кинетику внутрицепных реакций полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilemski G., Fixman M. J. Chem. Phys., 1974, v. 60, № 3, p. 878, 886.
2. Sunagawa S., Doi M. Polymer J., 1975, v. 7, № 6, p. 604.
3. Sunagawa S., Doi M. Polymer J., 1976, v. 8, № 3, p. 239.
4. Козлов С. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 642.
5. Sakata M., Doi M. Polymer J., 1976, v. 8, № 5, p. 409.
6. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964, с. 391.

Институт химической
физики АН ССР

Поступила в редакцию
14.I.1983

УДК 541.64:542.952

О ПРИЧИНАХ ОТСУСТВИЯ АКТОВ ДЕГРАДАЦИОННОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА МОНОМЕР ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИАЛКИЛ-N,N- ДИАЛЛИЛАММОНИЙГАЛОГЕНИДОВ

Кабанов В. А., Топчиев Д. А., Нажмединова Г. Т.

При изучении кинетических закономерностей радикальной полимеризации мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмония, в частности N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (I) и N,N-диэтил-N,N-диаллиламмонийхлорида (II), в водных, а также водно-метанольных и метанольных растворах с помощью дилатометрического метода выявлены специфические особенности исследуемых реакций, которые не наблюдаются при полимеризации других известных мономеров аллильной природы. Так, показано, что полимеризация имеет порядок по инициатору 0,5 (использовали ДАК ($3 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 75°) и персульфат аммония ($5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°)), причем независимо от исходной концентрации мономеров.

Найдено, что начальная скорость полимеризации резко и нелинейно возрастает при увеличении исходной концентрации мономера и реакция характеризуется переменным порядком по мономеру, превышающим 1,0 [1]. Получены линейные зависимости обратной степени полимеризации образующихся полимеров от приведенной скорости реакции. Определенные по соответствующим графикам значения эффективных констант передачи цепи на мономер $C_m = k_m/k_p$ при полимеризации соединений I и II в водных растворах при 60° представлены ниже.

Исходная концентрация мономера, моль/л	1,0	3,0
$C_m^I \cdot 10^3$	0,7	0,7
$C_m^{II} \cdot 10^3$	1,8	1,9