

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

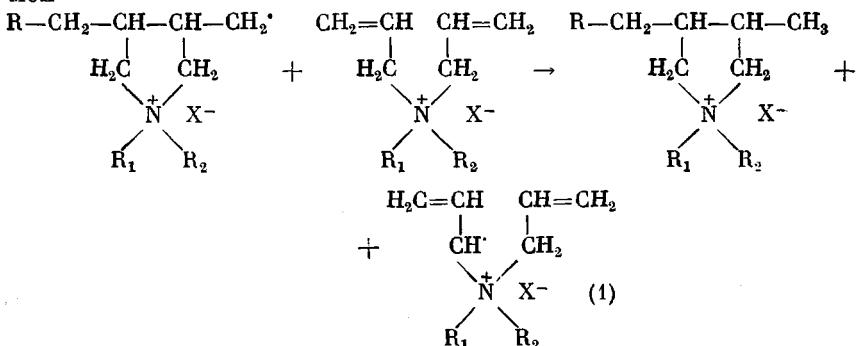
Кабанов В. А., Топчиев Д. А., Нажмединова Г. Т.

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.

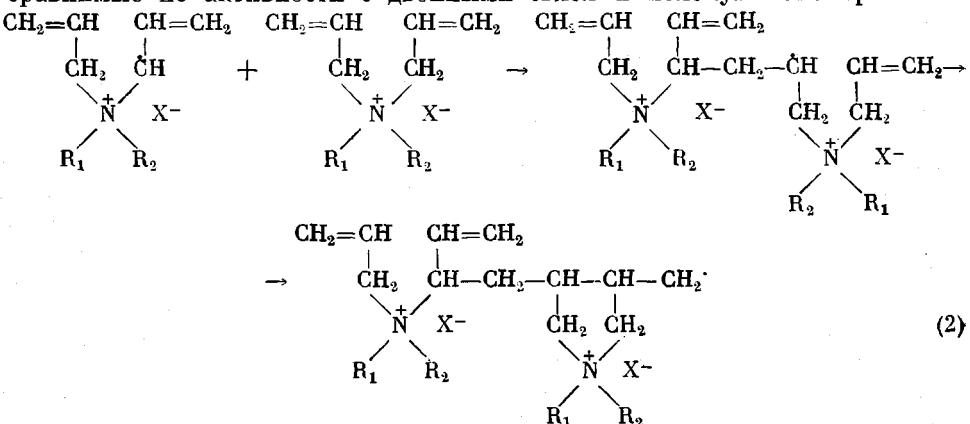
Исходная концентрация мономера, моль/л	1,0	3,0
$C_m^I \cdot 10^3$	0,7	0,7
$C_m^{II} \cdot 10^3$	1,8	1,9

Совокупность указанных выше экспериментальных фактов убедительно свидетельствует об отсутствии в исследуемых реакциях актов деградационной передачи цепи на мономер. Этот результат трудно было ожидать априори. Действительно, в рассматриваемых реакциях полимеризации элементарный акт передачи цепи на мономер естественно описать схемой



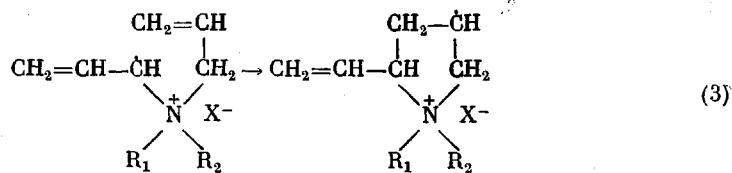
Образующиеся в результате таких актов аллильные радикалы передачи должны быть существенно менее активны (более стабильны), чем радикалы роста цепи, вследствие сопряжения их с двойной связью молекулы мономера. В связи с этим вероятность гибели таких аллильных радикалов передачи должна быть значительно выше вероятности их присоединения к двойной связи другой молекулы мономера, т. е. вероятности их участия в акте межмолекулярного роста цепи.

Вместе с тем из полученных нами данных следует, что радикалы, образующиеся при передаче цепи на мономер, способны участвовать в актах роста цепи и продолжать кинетическую цепь, причем по активности они заметно не отличаются от радикалов роста цепи. Допустим теперь, что по каким-то причинам активность радикалов, образующихся в результате акта передачи цепи на мономер, все же существенно выше активности радикалов передачи в случае полимеризации других известных аллильных мономеров. Тогда акт роста цепи с участием указанного радикала передачи цепи и другой молекулы мономера должен приводить к образованию макромолекулы, в концевом звене которой имелись бы две двойные связи, сравнимые по активности с двойными связями молекул мономера.



В этом случае в ходе полимеризации должен получаться сильно разветвленный или спиральный полимер, чего не наблюдается на опыте. Создается как будто парадоксальная ситуация. Однако возникающее противоречие можно разрешить, если предположить, что рассматриваемые радикалы передачи цепи способны участвовать в акте внутримолекулярного роста цепи, т. е. способны взаимодействовать со второй двойной связью

«своей» же молекулы мономера.



Такой акт внутримолекулярного роста цепи выгоден кинетически и ему не должна препятствовать даже малая активность аллильных радикалов передачи.

Согласно схеме (3), в соответствующем концевом звене макромолекулы будет находиться лишь одна двойная связь, причем ее активность (из-за отсутствия второй двойной связи) будет значительно ниже активности двойных связей молекулы мономера. В связи с этим участие указанной концевой двойной связи в реакции разветвления молекулярной цепи менее вероятно, и естественно ожидать в результате образования линейного, а не спирального полимера при полимеризации, что и наблюдалось экспериментально.

Важные результаты, свидетельствующие о применимости в данном случае схемы (3), описывающей стадию внутримолекулярного роста цепи с участием аллильных радикалов передачи, были получены при изучении строения полимеров, образующихся при полимеризации мономеров I и II, в условиях, обеспечивающих высокую скорость элементарной реакции передачи цепи на мономер, методами ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии. Получены прямые доказательства наличия в образующихся в этих условиях макромолекулах концевых двойных связей (а также, естественно, концевых CH_3 -групп, образующихся в результате актов передачи цепи на мономер) [2].

Эти данные служат независимым подтверждением справедливости предложенного нами объяснения причин «активации» рассматриваемых аллильных радикалов передачи, их «превращения» в активные радикалы, следствием чего и является наблюдаемое фактическое отсутствие актов деградационной передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации мономеров I и II в исследованных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топчиев Д. А., Бикашева Г. Т., Мартыненко А. И., Капцов Н. Н., Губкова Л. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 4, с. 269.
2. Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Крапивин А. М., Шрейдер В. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 473.

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

Поступила в редакцию
17.I.1983

УДК 541.64:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В.

Исследование полимеризации ТГФ, инициируемой системой BF_3 — окись пропилена (ОП), показало, что в данной системе кроме обычных для полимеризации стадий инициирования, роста и обрыва цепи протекает изомеризация ОП в пропионовый альдегид (ПА) [1]. Образование ПА,