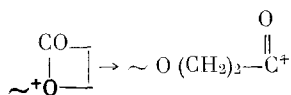


большой напряженности цикла ПЛ должен легко раскрываться по ацильной связи



Ионная пара с ацильным катионом, таким образом, представляется наиболее вероятным активным центром при полимеризации ПЛ, а акт роста це-

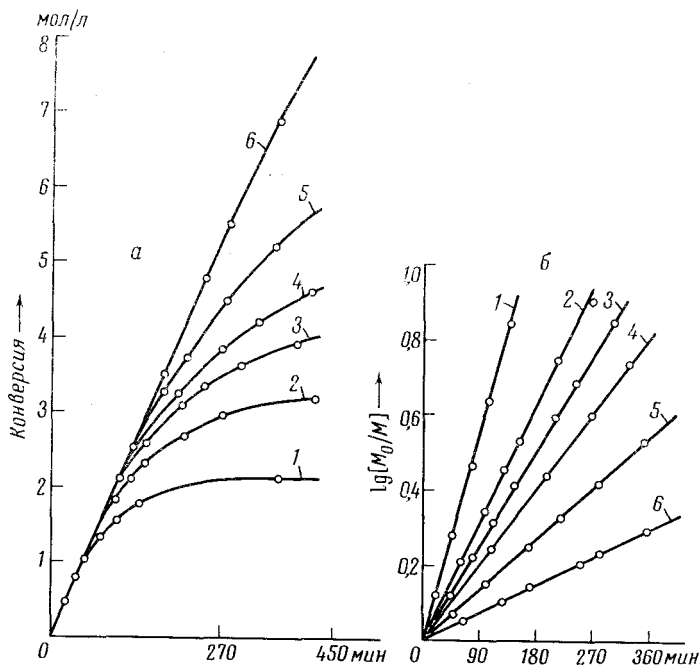
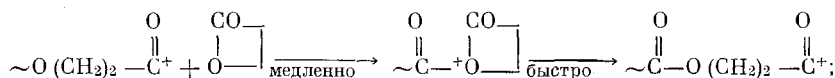
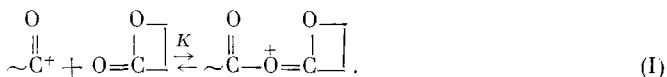


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ПЛ при различных концентрациях мономера (мол/л) в различных координатах (а и б): 1 — $M_0 = 2,13$; 2 — 3,20; 3 — 4,36; 4 — 5,10; 5 — 6,90; 6 — 12,40. $t = 20^\circ \text{C}$, $C = 2,70 \cdot 10^{-3}$ мол/л

пи может быть представлен следующим образом



2) вместе с тем наиболее основным из двух атомов кислорода в молекуле ПЛ является карбонильный кислород*, что создает условия для связывания ацильного иона по обратимой реакции



Реакция (I) возможна с участием как молекулы мономерного ПЛ, так и мономерных звеньев поли-ПЛ, причем константы равновесия K в обоих случаях должны быть близки между собой, что следует из данных по основностям ПЛ и сложных эфиров (так, по данным Кагиа (6), смещение частоты O—D-связи при смещении дейтерированного метанола с соответ-

* Так, известно, что именно по карбонильному кислороду происходит протонирование карбоновых кислот и их эфиров (3).

ствующим сложным эфиром равны 34 (для ПЛ) и 33 см⁻¹ (для метилпропионата)).

Рассмотрим с учетом приведенных рассуждений кинетику процесса полимеризации ПЛ в рассматриваемой системе. Константа равновесия K (1) может быть выражена следующим образом: $K = (C - X) / (XM_0)$, где C — концентрация катализатора, X — концентрация ацильных ионов, а M_0 — исходная концентрация мономера. Предполагается, что константа K практически не изменяется по ходу полимеризации, т. е. при замене молекул мономера мономерными звеньями в полимере. Отсюда $X = C / (KM_0 + 1)$, или при $KM_0 \gg 1$

$$X = C / KM_0. \quad (4)$$

Скорость полимеризации равна соответственно

$$-dM/dt = k_p MX = k_p MC / KM_0, \quad (2)$$

где k_p — константа скорости роста цепи. Интегрируя, получаем

$$\ln (M_0/M) = k_p Ct / KM_0, \quad (3)$$

откуда

$$\operatorname{tg} \alpha = k_p C / KM_0, \quad (4)$$

где α — угол наклона конверсионной прямой в координатах $\ln (M_0/M) - t$ к оси абсцисс.

Выражения (2) — (4) хорошо описывают наблюдаемые кинетические закономерности (рис. 1—3). Действительно, как следует из (2), начальные скорости полимеризации должны определяться соотношением $-dM_0/dt = k_p C / K$, т. е. должны быть функцией лишь концентрации катализатора и не зависеть от концентрации мономера (см. рис. 1). В полулогарифмических координатах процесс должен описываться прямыми линиями с тангенсом угла наклона прямо пропорциональным C и обратно пропорциональным M_0 (см. рис. 2).

Из данных рис. 2 найдено отношение k_p/K при 20° С. Одна и та же величина 0,165 была получена из зависимости $\operatorname{tg} \alpha$ от концентрации катализатора и концентрации мономера, что подтверждает правильность предложенной схемы.

При выводе уравнений (2) — (4), описывающих процесс, предполагалось, что скорость иницирования мало отличается от скорости роста, а скорость обрыва цепи в выбранных условиях ничтожно мала, т. е. мы имеем дело с «живущими» полимерными ионами. Основанием для этих предположений явились природа выбранного катализатора и отсутствие индукционного периода, с одной стороны, и стабильность ацильного катиона — с другой.

Рассмотренный механизм процесса, таким образом, предполагает, что концентрация активных центров, ведущих процесс, составляет лишь небольшую часть общего числа ионов, которые присутствуют в системе. Доля «связанных» и таким образом неактивных в процессе полимеризации ионов должна определяться положением равновесия (I), которое, в свою очередь, зависит от концентрации и основности присутствующих в системе электронодонорных групп.

Для проверки и дополнительного подтверждения предложенного механизма был поставлен опыт по полимеризации ПЛ в присутствии поли-ПЛ. ПЛ в концентрации 2,8 мол/л (2,5 мол/л с учетом последующего разбавле-

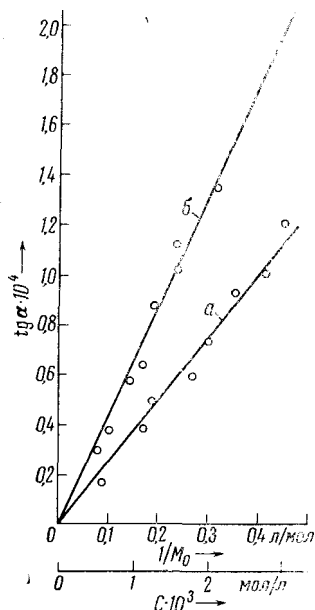


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \alpha$ от исходной концентрации катализатора (а) и мономера (б), $t = 20^\circ$; а — $M_0 = 4,36$ мол/л; б — $C = 2,70 \cdot 10^{-3}$ мол/л

ния) был полностью заподимеризован, после чего в систему была введена новая порция ПЛ, концентрация которого составляла 1,5 мол/л. Из рис. 3 видно, что полимеризация второй порции мономера протекает со скоростью, меньшей, чем скорость аналогичного процесса в отсутствие полимера. Понижение скорости при этом в точности соответствует рассчитанному по формуле (4) с учетом концентрации загруженного полимера.

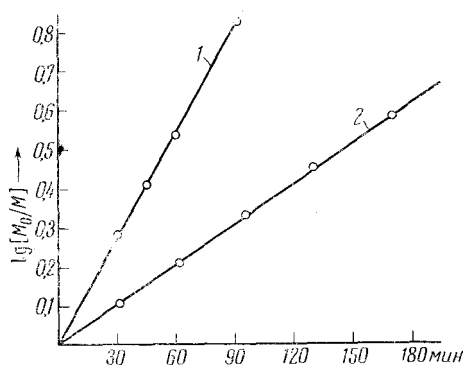


Рис. 3. Влияние добавки полимера на процесс полимеризации ПЛ ($t = 20^\circ$; $C = 2,93 \cdot 10^{-3}$ мол/л; $M_0 = 1,50$ мол/л): 1 — без добавки полимера, 2 — с добавкой полимера. Концентрация мономерных звеньев полимера 2,50 мол/л

Как указывалось, полученные кинетические данные хорошо согласуются с предположением об отсутствии заметного обрыва цепи, основанным на устойчивости ацильного катиона. Молекулярные веса в этом случае должны определяться закономерностями, характерными для «живущих» полимеров, т. е. должно соблюдаться соотношение мол. вес $= \Delta M / C$. Учитывая, однако, динамический характер равновесия (I) следует ожидать, что молекулярный вес будет определяться не концентрацией активных центров, ведущих процесс, а исходной концентрацией катализатора. Ниже приведены экспериментальные данные по определению молекулярного веса осмометрическим методом*, которые находятся в согласии с соотношением $\Delta M / C$:

M_n	91000	101500	202900	308500
$\Delta M / C$	82500	112000	181400	291600

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
15 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Cherdon, H. Ohse, F. Korte, Makromol. Chem., **56**, 179 (1962).
² M. Okada, Y. Yamashita et al., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 104 (1963). ³ K. Satome, I. Hodiza, Makromol. Chem., **82**, 41 (1965). ⁴ Ю. Н. Сазанов, Усп. хим., **37**, 1084 (1968). ⁵ R. Stewart, M. R. Grandner, Canad. J. Chem., **39**, 2508 (1961); R. Stewart, K. Iates, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4059 (1960).
⁶ T. Kagiya, I. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 767 (1968).

* Молекулярные веса определены М. А. Правиковой.