

В кн.: Всесоюз. научная конф. Электрохимическая энергетика (Тез. докл.). М., 1979, с. 61.

4. Буянова Н. Е., Гудкова Г. В., Каранухов А. П.— Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 6, 1085.

5. Темкин М. И.— ЖФХ, 1955, т. 29, № 9, с. 1610.

6. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники.— М., 1976.

7. Бавер А. И., Дембург Л. Л.— Химия твердого топлива, 1971, № 2, с. 149.

Поступила в редакцию
17.03.82.

Кафедра строения вещества

УДК 677.494.6+677.862.25

В. М. СИДЕРКО, Н. В. ЕРЕМИНА

КИНЕТИКА ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ПОЛИКАПРОАМИДОМ

Редокс-системы органическая перекись — амин широко используются для полимеризации мономеров диенового и винилового рядов [1].

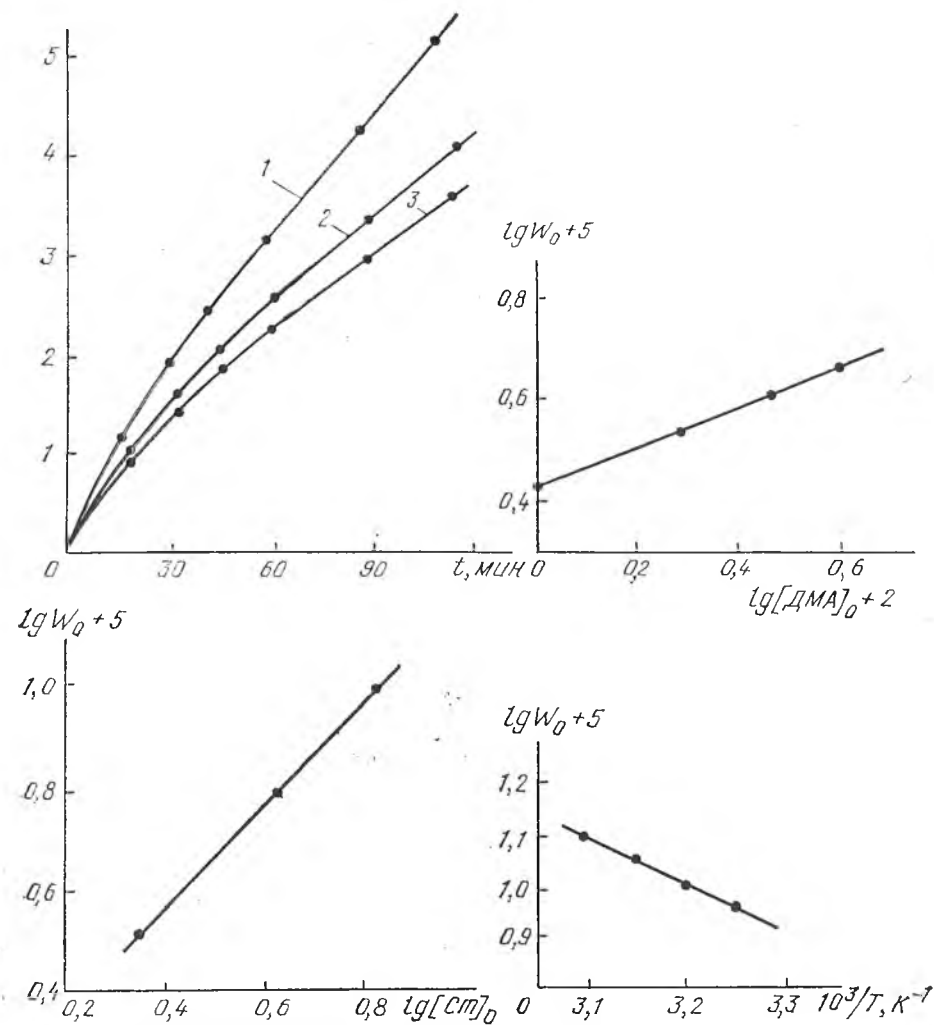


Рис. 1. Кинетические кривые привитой сополимеризации Ст с ПКА. $[\text{Ст}] = 4,35$ моль/л; $[\text{ДМА}] = 0,02$ моль/л и $T = 303$ К. $[\text{ПБ}] = 0,04$ моль/л (1); $0,03$ (2) и $0,02$ моль/л (3)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации ДМА. $[\text{ПБ}] = 0,02$ моль/л; $[\text{Ст}] = 4,35$ моль/л; $T = 303$ К

Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации мономера. $[\text{ПБ}] = [\text{ДМА}] = 0,02$ моль/л и $T = 303$ К

Рис. 4. Влияние температуры на начальную скорость привитой сополимеризации. $[\text{Ст}] = 4,35$ моль/л и $[\text{ПБ}] = [\text{ДМА}] = 0,02$ моль/л

Влияние условий реакции на молекулярную массу привитого ПСт*

Концентрация, моль/л	$M \cdot 10^{-5}$	$\lg M$
[Ст]		
2,17	2,63	5,42
4,35	4,78	5,68
6,52	6,6	5,82
[ДМА]		
0,01	7,2	5,86
0,02	6,1	5,79
0,03	4,78	5,68
0,04	3,38	5,53
[ПБ]		
0,02	5,01	5,7
0,03	3,98	5,6
0,04	3,39	5,53

* $T = 313 \text{ K}$; $[\text{Ст}] = 4,35 \text{ моль/л}$; $[\text{ДМА}] = [\text{ПБ}] = 0,02 \text{ моль/л}$.

Ст с ПКА при различных концентрациях ПБ. По тангенсу угла наклона прямой, выражающей зависимость начальной скорости реакции от концентрации ПБ в логарифмических координатах, был определен порядок реакции по ПБ, равный 0,5.

На рис. 2 и 3 представлена подобная зависимость для различных концентраций ДМА и Ст. Порядок реакции по ДМА равен 0,5, а по Ст — единице.

На рис. 4 показана зависимость логарифма начальной скорости процесса от обратной температуры.

По тангенсу угла наклона прямой рис. 4 рассчитана суммарная энергия активации процесса, равная 13,7 кДж/моль. Ее малая величина, по-видимому, может быть объяснена лимитирующим влиянием диффузии на привитую сополимеризацию Ст с ПКА [6].

По отрезку, отсекаемому прямой рис. 3 на оси ординат, рассчитана эффективная константа скорости привитой сополимеризации Ст с ПКА, равная $2,95 \cdot 10^{-2} \text{ л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}$.

Таким образом, скорость процесса описывается уравнением: $W = 2,95 \cdot 10^{-2} [\text{Ст}] [\text{ДМА}]^{0,5} [\text{ПБ}]^{0,5}$.

Молекулярная масса привитого ПСт возрастает с увеличением концентрации мономера и уменьшается с ростом содержания компонентов редокс-системы (см. таблицу). Зависимость логарифма молекулярной массы привитых цепей от логарифма начальной концентрации мономера выражается прямой с тангенсом угла наклона, близким к единице, а от концентрации ДМА — к 0,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трубицына С. Н., Лебедева Ю. В., Аскарлов М. А. — В сб.: Синтез высокомолекулярных соединений. Ташкент, 1972.
2. Сидерко В. М., Павлюченко Г. М., Шилах М. В. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, т. 19, № 7, с. 1099.
3. Сидерко В. М., Павлюченко Г. М., Кузьминская Ю. Н. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1976, № 1, с. 71.
4. Сидерко В. М., Шимко Л. К., Личко З. Д. — Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1974, № 4, с. 52.
5. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. — Кинетика полимеризационных процессов. — М., 1978, с. 12.
6. Там же, с. 156.

Поступила в редакцию
22.03.82.

Кафедра высокомолекулярных
соединений и коллоидной химии

Ранее было показано, что добавление диметиланилина (ДМА) к перекиси бензоила (ПБ) оказывает существенное влияние на процесс привитой сополимеризации поликапроамида (ПКА) с метилметакрилатом и стиролом [2, 3]. Однако в литературе отсутствуют сведения о кинетических закономерностях этого процесса.

В данной работе представлены результаты изучения кинетики привитой сополимеризации стирола (Ст) с ПКА в среде метанола в присутствии редокс-системы перекись бензоила — ДМА.

Методика очистки веществ, проведения реакции, выделения привитых цепей и определения их молекулярной массы описана в работах [3, 4]. За кинетикой процесса следили по выходу привитого сополимера. Порядок реакции по компонентам иницирующей системы и мономеру определяли по начальным скоростям [5].

На рис. 1 приведены кинетические кривые привитой сополимеризации