

Таким образом, полученный экспериментальный материал показывает, что расслаивание в системе привитой сополимер — растворитель может иметь свои отличительные признаки, не присущие гомополимерам.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
5 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Prigogine*, The Molekular Theory of Solutions, Amsterdam, 1957.
2. *D. D. Patterson*, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
3. *P. J. Freeman, J. S. Rowlinson*, Polymer, 1, 20, 1960.
4. *C. H. Baker, G. Allen*, Polymer, 6, 181, 1965.
5. *C. H. Baker, C. S. Clemson, G. Allen*, Polymer, 7, 525, 1966.
6. *A. A. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова*, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968.
7. *Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., Б10, 235, 1968; Б12, 597, 1970.
8. *В. М. Андреева, А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Т. А. Кузьмина*, Высокомолек. соед., Б11, 555, 1969.
9. *В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Вшивков, А. А. Тагер*, Высокомолек. соед., Б12, 789, 1970.
10. *А. А. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Т. В. Секачева*, Высокомолек. соед., А16, 9, 1974.
11. *М. М. Иовлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин*. Докл. АН СССР, 129, 1093, 1959.
12. *П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Л. Л. Ширяева*, Высокомолек. соед., 1, 1106, 1959.
13. *П. В. Козлов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакимова, А. Б. Зезин, Л. А. Клушина*, Высокомолек. соед., 2, 1580, 1960.
14. *А. А. Тагер*, Высокомолек. соед., А14, 2690, 1972.
15. *A. Dondos*, Европ. Polymer J., 5, 767, 1969.
16. *С. А. Ташмухамедов, Б. У. Сагдуллаев, П. П. Ларин, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов*, Высокомолек. соед., А16, 1395, 1974.

УДК 541 (64 + 515) : 547.597

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОИЛПУНИНА

*Хо Тхань Ван, Г. Ш. Юнусов, С. С. Хамидов,
А. Каримов, У. Н. Мусаев*

Синтез и полимеризация мономерных производных алкалоидов открывает широкие возможности для получения физиологически активных полимеров с направленным действием. Однако задача получения таких полимеров заданного строения и молекулярной массы сводится, в первую очередь, к управлению процессом полимеризации и выяснению различных факторов, влияющих на реакционную способность мономеров. Наряду с этим накопление экспериментальных данных по полимеризации подобных мономеров полезно для развития теории радикальной полимеризации азотсодержащих и других ионогенных мономеров, которые проявляют специфические особенности при полимеризации [1—3]. В данной работе была исследована кинетика радикальной полимеризации метакрилоилпуннина (МАКЛ) с целью определения кинетических параметров радикальной полимеризации (в литературе отсутствуют данные о полимеризации этого мономера). Полимеры и сополимеры, полученные на основе МАКЛ, представляют интерес в качестве фармакологически активных препаратов направленного действия [4, 5].

МАКЛ синтезировали из метилметакрилата (ММА) и лупинина методом переэтерификации в присутствии катализатора, т. кип. = 152°/12 *мор*, n_D^{20} 1,5005, d^{20} 1,0283 $\text{г}/\text{см}^3$.

Лупинин использовали марки х.ч. MMA очищали от ингибитора 2%-ным раствором соды, промывали водой, сушили хлористым кальцием и непосредственно перед употреблением перегоняли в вакууме, n_D^{20} 1,4142, d^{20} 0,945 $\text{г}/\text{см}^3$.

Полимеризацию проводили под действием УФ-света ($\lambda = 365 \text{ нм}$) в присутствии фотосенсибилизатора — ДАК, дважды перекристаллизованного из абсолютного этанола. Методики проведения полимеризации и опытов с перемежающимся освещением приведены в работе [1].

Гомогенная полимеризация МАКЛ была изучена в хлороформе при концентрации мономера 0,86—6,88 моль/л в интервале температур 35—50°. Во всех исследованных случаях полимеризация протекает с постоянной начальной скоростью, пропорциональной концентрации мономера в степени 1,5 и квадратному корню из концентрации инициатора или интенсивности падающего света. Для расчета констант скоростей элемент-

Таблица 1

Определение величины $k_p/k_0^{1/2}$ при полимеризации
МАКЛ ($[M]=0,86$; $[\text{ДАК}]=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

T, °C	$w_{\text{п}} \cdot 10^3$	$w_{\text{и}} \cdot 10^7$	$\frac{k_p}{k_0^{1/2}} \cdot 10^3$
	моль/л·сек	моль/л·сек	
35	2,1	4,5	0,36
40	5,8	4,0	1,10
45	10,3	7,0	1,30
50	17,0	5,2	2,70

Таблица 2

Кинетические константы радикальной полимеризации
МАКЛ

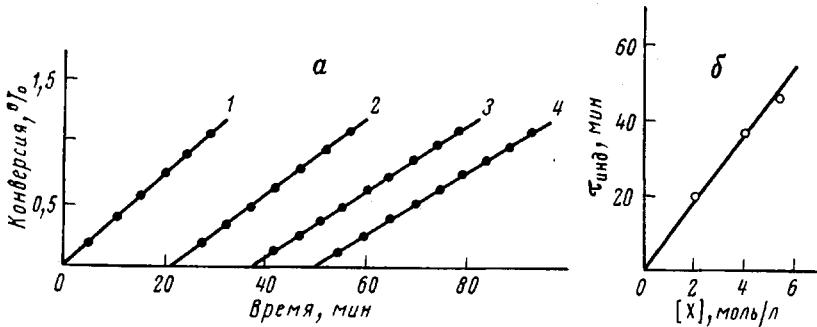
T, °C	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^6$	$\frac{k_p}{k_0}$	$k_0 \cdot 10^{-7}, \frac{\text{д}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$
	моль/л	моль/л·сек	
35	0,37	35±3	1,0±0,10
40	2,95	43±4	1,4±0,12
45	3,31	51±6	1,5±0,14
50	12,25	59±5	0,5±0,05

тарных реакций роста и обрыва полимерных цепей были определены величины отношений $k_p/k_0^{1/2}$ и k_p/k_0 . Первую величину определяли из общей скорости полимеризации $w_{\text{п}}$ и скорости инициирования $w_{\text{и}}$ (табл. 1). Значение ($E_p = 1/2 E_0$), рассчитанное из температурной зависимости $k_p/k_0^{1/2}$, равно $6,6 \pm 0,4$; $E_{\text{сумм}} = 21,6 \text{ ккал}/\text{моль}$.

Для определения скорости инициирования полимеризацию МАКЛ проводили в присутствии малых количеств эффективного ингибитора *n*-бензохинона (10^{-4} моль/л). Скорость инициирования вычисляли по известному уравнению $w_{\text{и}} = \alpha [X]/\tau_{\text{инд}}$ (X — ингибитор). Продолжительность индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ определяли из кинетических кривых ингибированной полимеризации (рисунок).

Для определения величины k_p/k_0 использовали метод перемежающегося освещения, используя табличные данные [6].

Из совокупности данных, полученных методом стационарной кинетики и методом врачающегося сектора, были определены абсолютные значения констант роста и обрыва цепи (табл. 2).



а — Кинетика полимеризации МАКЛ в присутствии ингибитора ($[ДАК] = 2,5 \cdot 10^{-3}$; $[M] = 0,86$ моль/л; 40°); $[X] \cdot 10^4 = 0$ (1), $1,4$ (2), $3,8$ (3), $5,7$ моль/л (4); б — зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора

Исследование кинетики фотохимической полимеризации при различных температурах позволило рассчитать значения E_p ($6,5 \pm 0,5$ ккал/моль) и E_0 ($0,3 \pm 0,01$ ккал/моль), а также предэкспоненциальные множители A_p ($1,2 \cdot 10^6$) и A_0 ($7,9 \cdot 10^6$).

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
24 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Н. Мусаев, А. Каримов, Р. С. Таллаев, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А16, 1931, 1974.
2. В. П. Зубов, Диссертация, 1970.
3. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971.
4. У. Н. Мусаев, С. Х. Насиров, Т. А. Азимов, Э. К. Кашикова, Хим.-фарм. ж., 10, 36, 1974.
5. Т. А. Азимов, Х. У. Усманов, У. Н. Мусаев, Всесоюзный симпозиум «Синтетические полимеры медицинского назначения», Ташкент, 173, стр. 31.
6. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.

УДК 541.64 : 539.2 : 532.77

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ НА СВОЙСТВА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

В. П. Будтов, Н. А. Домничева, А. Я. Сорокин,
Т. П. Толмачева, В. А. Кузнецова

ПВС имеет очень широкое применение как в промышленности, так и в медицине. Поэтому не удивительно, что в настоящее время имеется ряд работ, посвященных исследованию свойств и структуры растворов ПВС. Однако до сих пор не существует единой точки зрения относительно структуры водных растворов ПВС. В работах [1, 2] предлагается рассматривать формирование и разрушение частиц надмолекулярного порядка (НМП) с точки зрения явления кристаллизации. Напротив, в работе [3] утверждается, что в системе ПВС — вода не образуется кристаллических структур, и студень ПВС в воде аморфен. Кроме того, хорошо известно, что растворы ПВС обладают поверхностно-активными свойствами и, следо-