

9. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
 10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
 11. А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Е. П. Воробьева, Н. Н. Сапрыкина, Л. И. Мезенцева, Высокомолек. соед., А9, 1280, 1967.
 12. И. И. Вишняков, Высокомолек. соед., 7, 239, 1965.
-

УДК 541.64:546.212:547.82

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 2,5-ДИМЕТИЛ- И 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛ- ПИПЕРИДОЛОВ-4

*Шайхутдинов Е. М., Курманалиев О. Ш., Тульбаев Ш. С.,
Ермаганбетов М. Е.*

Как показали исследования последних лет [1–4], среда оказывает значительное влияние на радикальную гомо- и сополимеризацию ионизующихся и содержащих атомы с неподеленной парой электронов мономеров.

Представляло интерес изучить влияние добавок воды на радикальную полимеризацию 2,5-диметил-4-винилэтинилпиперидола-4 (М-I) и 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 (М-II) в растворах ДМФ и метанола в присутствии ДАК.

Методика эксперимента, характеристики мономеров, инициатора, растворителей аналогичны описанным в работах [5, 6].

Среднюю степень полимеризации полипиперидолов (П-I и П-II) рассчитывали исходя из уравнений

$$[\eta] = 1,44 \cdot 10^{-4} M^{0,71} \quad (\text{П-I})$$

$$[\eta] = 6,67 \cdot 10^{-4} M^{0,53} \quad (\text{П-II})$$

Как видно из данных рисунка, добавление воды в реакционную систему приводит к существенному изменению скорости v и средней степени полимеризации \bar{P} как М-I, так и М-II.

Максимальная скорость полимеризации и молекулярная масса полипиперидолов приходится на наибольшее содержание воды (66 об. % в случае М-I и 50 об. % в случае М-II) в смеси растворителей (дальнейшее увеличение воды приводит к гетерогенности).

Изменение общей скорости радикальной полимеризации при постоянной концентрации мономера обычно связано с изменением либо скорости инициирования v_i , либо отношения $k_p/k_o^{1/2}$.

Для установления влияния v_i на общую скорость процесса методом ингибирования (ингибитор бензохинон с т. пл. 116°) были определены значения скорости инициирования [7] при полимеризации М-I и М-II в ДМФ и метаноле, а также в смесях растворителей с наибольшим содержанием воды (таблица).

Приведенные в таблице данные показывают, что с повышением содержания воды уменьшается v_i и наблюдается значительный рост отношения $k_p/k_o^{1/2}$.

Следовательно, изменение общей скорости полимеризации в присутствии воды обусловлено воздействием ее на элементарные акты роста и отрыва цепей радикальной полимеризации.

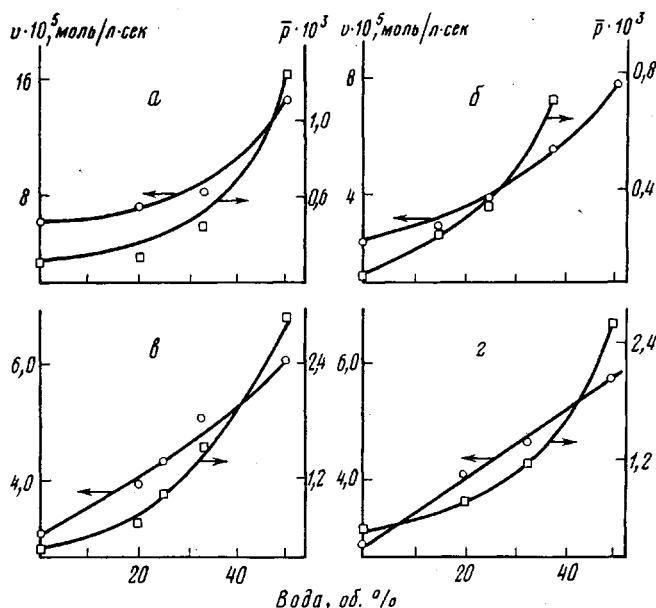
Увеличение скорости полимеризации с повышением содержания воды в растворителе, возможно, связано с преимущественной сольватацией

**Значения общей скорости, скорости инициирования и
отношения $k_p/k_0^{1/2}$ при полимеризации М-I и М-II**
(Температура 60°, [M]=1,7 моль/л, [ДАК]= $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Мономер	Растворитель	$v \cdot 10^5$	$v_{II} \cdot 10^7$	$k_p/k_0^{1/2} \cdot 10^2$	Мономер	Растворитель	$v \cdot 10^5$	$v_{II} \cdot 10^7$	$k_p/k_0^{1/2} \cdot 10^2$
		моль/л·сек	моль/л·сек				моль/л·сек	моль/л·сек	
M-I	ДМФ	6,24	10,03	3,67	M-II	ДМФ	3,04	4,91	2,55
	ДМФ – вода	14,83	3,62	14,52		ДМФ – вода	6,11	2,85	6,75
	Метанол	2,33	4,11	2,24		Метанол	2,84	13,42	1,44
	Метанол – вода	7,67	1,32	12,51		Метанол – вода	5,68	7,20	3,95

растущих цепей пиперидолов молекулами воды, предотвращающей реакцию обрыва между двумя растущими макрорадикалами.

Вероятно также присоединение протона к атому азота пиперидильного заместителя и появление вследствие этого положительного заряда, который оттягивает на себя л-электроны связи $C=C$, уменьшая сопряжение



Зависимость абсолютной скорости и средней степени полимеризации M-I (a, б) и M-II (в, г) от состава растворителей при 60°:
[M]=1,7 моль/л, [ДАК]= $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; а, в — ДМФ – вода; б, г — метанол – вода

неспаренного электрона, приводит к повышению реакционноспособности растущих радикалов и к значительному росту k_p .

Таким образом, при radicalной полимеризации M-I и M-II в растворах ДМФ и метанола добавки воды приводят к увеличению скорости процесса и молекулярной массы полимеров.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
4 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, 154, 1133, 1964.
2. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Мирохина, Докл. АН СССР, 179, 374, 1968.
3. F. C. Schryver, G. Smets, J. Van Thil, J. Polymer Sci., B6, 547, 1968.
4. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., A13, 1324, 1971.

5. О. Ш. Курманалиев, А. Ш. Шарифканов, Н. Н. Королева, Ш. С. Тульбаев. Сб. Химия и химич. технол. Алма-Ата, 1977, вып. 21, стр. 88.
 6. Б. А. Жубанов, О. Ш. Курманалиев, Т. М. Мухаметкалиев, Ш. С. Тульбаев, Изв. АН КазССР, серия химич., 1978, № 2, 79.
 7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 35.

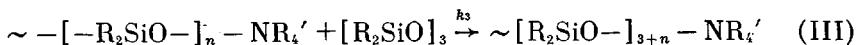
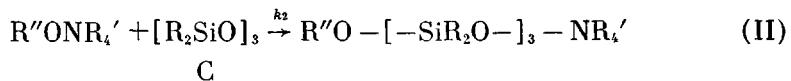
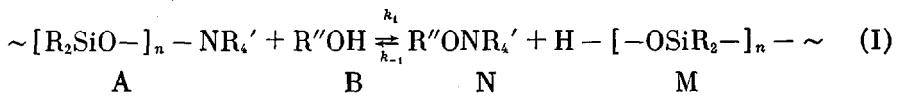
УДК 541.64:547.1'128:547.26

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА СО СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ИНИЦИATORA

**Андранинов К. А., Валиниекс Ю. Р., Копылов В. М.,
Румба Г. Я., Хананашвили Л. М.**

Исследование полимеризации органоциклооксанов под действием нуклеофильного инициатора в присутствии спиртов показало, что последние принимают активное участие в реакции, приводя к образованию алкохисилоксанов [1, 2]. Эта реакция представляет значительный интерес для выяснения механизма воздействия гидроксилсодержащих соединений на полимеризацию органоциклооксанов в присутствии нуклеофильного инициатора.

Так как в результате реакции образуются олигомерные органоалкохисилоксаны, можно сделать вывод, что наряду с реакцией взаимодействия органоциклооксана со спиртами идет полимеризация. В работе [1] предложена схема взаимодействия органического спирта с органоциклотрисилоксаном, которая в упрощенном виде может быть представлена в следующем виде:



Ранее проведен анализ возможного механизма реакции и показано, что порядок реакции по органоциклооксану должен быть первым. Это было подтверждено экспериментально.

Целью настоящей работы являлось определение зависимости скорости реакции спирта с органоциклооксантами от концентрации реагентов. Согласно предполагаемой схеме реакции уравнение скорости расходования спирта можно представить следующей формулой:

$$-\frac{d[B]}{dt} = w_B = k_2[C][N] \quad (1)$$

Расходом спирта на образование алкоголята можно пренебречь, так как концентрация инициатора значительно ниже концентрации спирта. В то же время, согласно предложенной схеме реакции, скорость расходования спирта может быть выведена из уравнения (1)

$$w_B = k_1[A][B] - k_{-1}[N][M] \quad (2)$$