

Теперь, когда анионный механизм этих реакций не вызывает сомнений, становится ясно, что различия в процессах, протекающих под действием щелочных и щелочноземельных металлов, отражают различие в свойствах активных центров с одно- и двухвалентными противоионами.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
2. А. Р. Гантмахер, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 173.
3. Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 150, 1051, 1963.
4. R. Waack, M. A. Doran, Ph. E. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc., 88, 2109, 1966.
5. А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., А13, 1263, 1971.
6. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., Б18, 107, 1976.
7. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Сб. Карбоценные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 87.
8. H. F. Ebel, B. O. Wagner, Chem. Ber., 104, 307, 1971.
9. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, И. В. Кулевская, Успехи химии, 37, 2003, 1968.
10. Н. А. Смирнягина, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 186, 1099, 1969.
11. Б. И. Науманович, З. М. Байдакова, Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., Б16, 245, 1974.
12. B. I. Nakhtmanovich, R. V. Basova, A. A. Arrest-Yakubovich, J. Macromolec. Sci., A9, 575, 1975.
13. Р. В. Басова, Г. А. Кабалина, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., Б18, 910, 1976.
14. R. I. Zollweg, J. Chem. Phys., 50, 4251, 1969.
15. B. Francois, N. Mayer, V. Sinn, J. Parrot, Compt. rend., 263C, 1517, 1966.

УДК 541.64:546.22

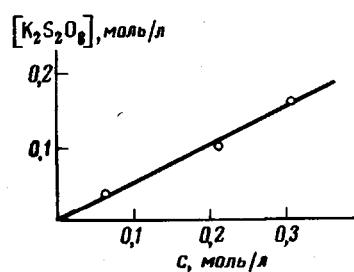
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННАЯ КОМПЛЕКСОМ 18-КРАУН-6 — ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Рахматуллина Т. Н., Байгородина Е. Н., Ржепка А. В.,
Лопырев В. А., Воронков М. Г.

Персульфаты щелочных металлов широко используются в качестве инициаторов полимеризации. Однако область их применения, как правило, ограничивается водной средой из-за плохой растворимости в органических растворителях.

Сообщалось, что растворимость многих неорганических солей в органической среде улучшается в присутствии краун-эфиров за счет образования комплексов последних с катионом металла [1—3]. Комплексы персульфатов щелочных металлов с краун-эфирами до настоящего времени не описаны.

Нами показано, что персульфат калия образует комплекс с 18-краун-6, растворимый в метаноле, диметилсульфоксида и диметилформамиде. Зависимость количества персульфата калия, перешедшего в раствор, от содержания в последнем краун-эфира представлена на рисунке, из которого следует, что комплекс имеет состав персульфат калия — краун 1:2 соответственно. Концентрацию персульфат-иона определяли полярографически [4].



Зависимость содержания персульфата калия от концентрации 18-краун-6 в метаноле

Полученный комплекс инициирует полимеризацию стирола и ММА в органических средах.

ММА и стирол очищали по обычным методикам [5] и перегоняли в вакууме: стирол при $50^{\circ}/14 \text{ tor}$ ($n_D^{20} 1,5458$), ММА при $23^{\circ}/13 \text{ tor}$ ($n_D^{20} 1,4150$).

Персульфат калия очищали двойной перекристаллизацией из бидистиллированной воды, 18-краун-6 получали по методике [6].

Инициирующий комплекс готовили растворением 0,03 M 18-краун-6 в 100 мл метанола и добавлением 0,015 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Полимеризацию осуществляли в растворе метанола в атмосфере аргона при $60 \pm 0,1^{\circ}$. Полимеры очищали переосаждением из хлористого метилена в десятикратный избыток метанола, промывали на фильтре и сушили в вакууме до постоянной массы. В аналогичных условиях, но без краун-эфира полимеризация не наблюдалась.

**Полимеризация метилметакрилата и стирола, инициированная комплексом 18-краун-6 – персульфат калия
(Растворитель – метанол, 60°)**

Мономер	Концентрация мономера, вес. %	Концентрация комплекса, вес. %	Время реакции, часы	Выход полимера, вес. %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
Стирол	80	3	24	34	25
	50	3			
ММА	80	3	4	80	160
	50	3			

Вязкость бензольных растворов полимеров измеряли в вискозиметре типа Уббе-Лодде при $25 \pm 0,01^{\circ}$. ММ полимеров вычисляли по формулам: $\bar{M}_w = 1,23 \cdot 10^5 [\eta]^{1,52}$ – для полистирола [7] и $\bar{M}_w = 2,676 \cdot 10^5 [\eta]^{1,316}$ – для ПММА [8].

Некоторые свойства полученных полимеров представлены в таблице.

Иркутский институт
органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
5 IX 1978.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Pederson, J. Amer. Chem. Soc., 89, 7017, 1967.
2. C. L. Liotta, H. P. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 96, 2250, 1974.
3. G. W. Gokel, H. D. Durst, Synthesis, 1976, N 3, 168.
4. I. M. Kolthoff, L. S. Guss, D. R. May, A. I. Medalia, J. Polymer Sci., 1, 340, 1946.
5. B. B. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 339.
6. G. W. Gokel, D. I. Cram, Org. Syn., 53, 1878, 1973.
7. D. C. Pepper, Scient Proc. Roy. Dubjin Soc., 25, 239, 1951.
8. J. H. Baxendale, S. Bywater, M. G. Evans, Trans Faraday Soc., 42, 237, 1946.

УДК 541.64:543.422.23

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОТОНОВ РЯДА ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ДИАНГИДРИДОВ

Рухина Л. Б., Жубанов Б. А.

Для установления взаимосвязи между химическим строением диангидридов тетракарбоновых кислот и их реакционной способностью в реакции ацилирования аминов при синтезе полиамидокислот и полиимидов используют различные физико-химические методы. В последнее время появились работы, в которых эту задачу решают нахождением кинетических и термодинамических характеристик методом ИК-спектроскопии [1–3] и калориметрии [4].