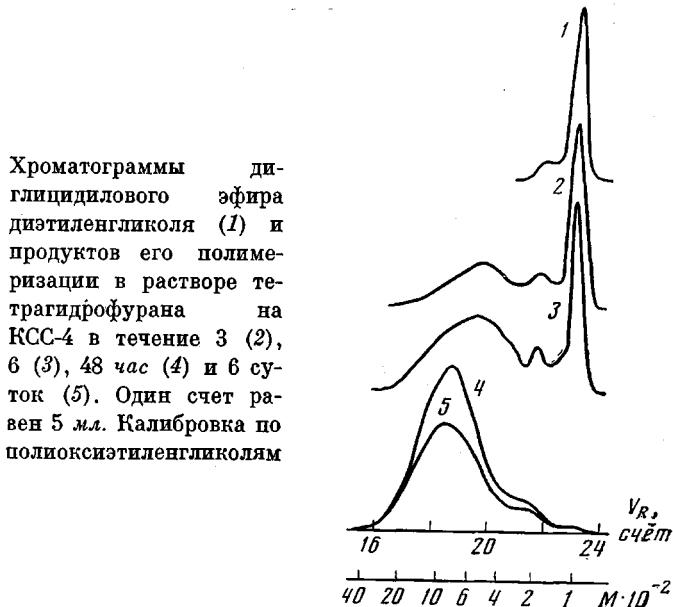


Проведенные исследования показывают неприменимость хроматографии на силикагеле для определения параметров ММР и распределения по типам функциональности эпоксидсодержащих олигомеров и полимеров. Следует поэтому критически относиться к результатам, полученным в работе [2], по фракционному составу эпоксидаиновых смол, а также к многочисленным исследованиям по адсорбции эпоксидных смол на си-



ликаелях и кремнеземах, например [3]. Нами для исследования распределения по типам функциональности эпоксидных смол разработана ГПХ методика, исключающая протекание реакций полимеризации или раскрытия эпоксидных циклов.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кузнецов, Е. Н. Суслова, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 1178, 1973.
2. W. A. Dark, E. C. Conrad, L. W. Crossmann, J. Chromatogr., 91, 247, 1974.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 67.

УДК 541.64:532.77

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛДИАЛЛИЛАММОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**Топчиев Д. А., Бикашева Г. Т., Мартыненко А. И.,
Капцов Н. Н., Гудкова Л. А., Кабанов В. А.**

Известно, что полимеры и сополимеры на основе мономеров ряда диалкилдиаллиламмонийгалогенидов и в первую очередь поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмонийхлорид (1), являются высокоэффективными поверхностью-активными агентами в различных областях применения [1, 2]. Полимеры рассматриваемой группы получаются путем реакций радикальной полимеризации и сополимеризации. Особенностью этих реакций яв-

ляется присущий им механизм циклополимеризации, т. е. протекание в актах роста цепи последовательно стадий внутримолекулярного и межмолекулярного роста, который и обусловливает образование линейного полимера, содержащего четвертичные пиperiдиновые циклы в основной цепи [3] (схемы А, Б). В ряде работ, опубликованных в последние годы,

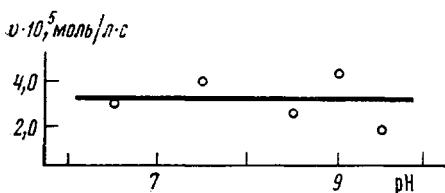
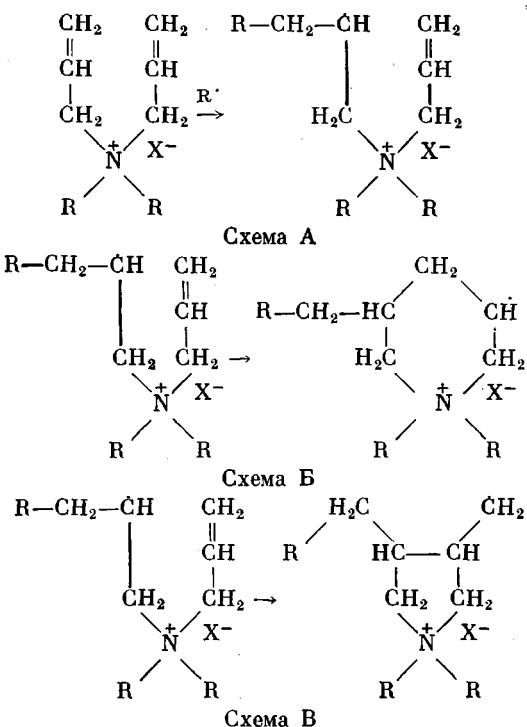


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации I в воде от pH реакционных растворов. pH раствора установлен добавлением NaOH. $[M]=2\text{ M}$; $[\text{ДАК}]=1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; 75°

сообщается также о возможности образования при полимеризации указанных мономеров наряду с шестичленными и пятичленными циклов в полимерных цепях [4] (схема В), причем содержание пятичленных циклов, по-видимому, увеличивается с ростом полярности растворителя.



Благодаря этому в рассматриваемых системах существенно подавлен эффект деградационной передачи цепи, что позволяет получать полимеры с более высокими молекулярными массами, а также проводить полимеризацию с большими скоростями, чем в случае других аллиловых мономеров. Вместе с тем в литературе практически отсутствует информация о кинетике полимеризации указанных мономеров, что значительно ограничивает осуществление направленного синтеза соответствующих полимеров.

С целью изучения кинетических закономерностей реакции радикальной полимеризации мономеров рассматриваемого ряда были синтезированы мономеры I, N,N-диэтил-N,N-диаллиламмонийхлорид (II), N,N-диметил- и, N,N-диэтил-N,N-диаллиламмонийбромиды (III, IV) [5] и исследована их радикальная полимеризация в водных растворах. Были определены условия, в которых реакция протекает с заметными скоростями,

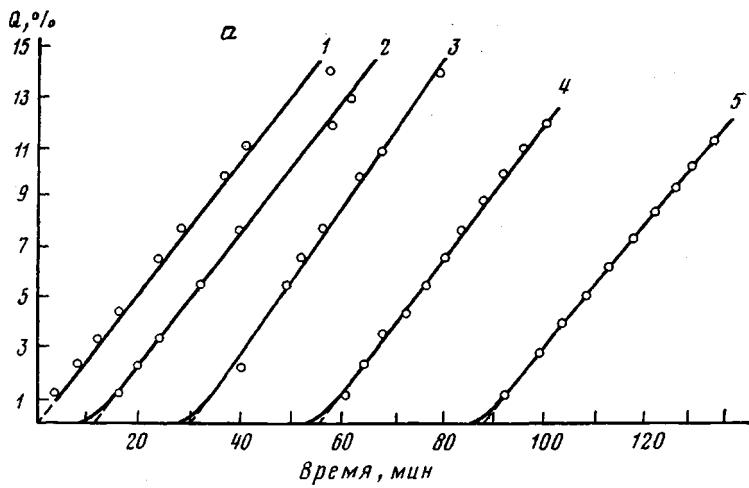


Рис. 2а

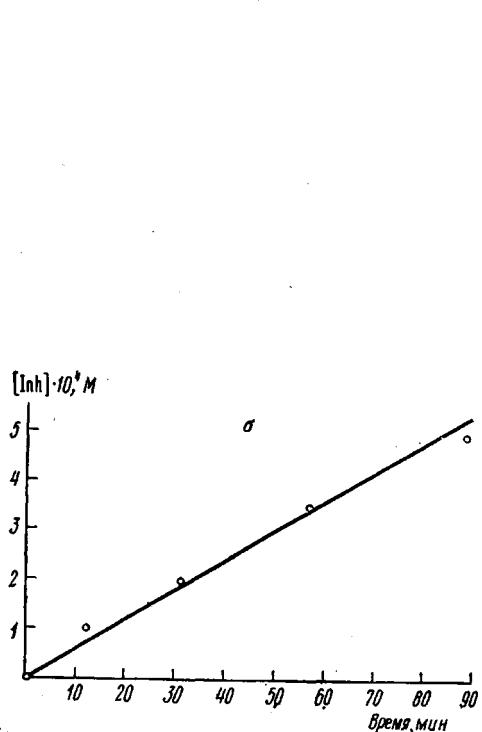


Рис. 2б

Рис. 2. Зависимость конверсии (а) от продолжительности полимеризации I в присутствии различных количеств ингибитора — 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-гидрокси-1-оксила и индукционного периода (б) от исходной концентрации эффективного ингибитора:

[Inh]: 0 (1), $1 \cdot 10^{-4}$ (2), $2 \cdot 10^{-4}$ (3), $3,5 \cdot 10^{-4}$ (4), $5 \cdot 10^{-4}$ М (5); [M]=1 М; [ПСА]= $5 \cdot 10^{-3}$ М; 60°
Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации I (1) и II (2) от исходной концентрации мономера; [ПСА]= $5 \cdot 10^{-3}$ М; 60°

и при помощи дилатометрического метода проведены кинетические измерения. Для инициирования использовали персульфат аммония (ПСА) и ДАК. Найдено, что в случае ДАК полимеризация мономера I протекает с заметной скоростью лишь в нейтральной и щелочной областях pH (pH 6–10); в исследованном интервале pH скорость полимеризации практически постоянна (рис. 1).

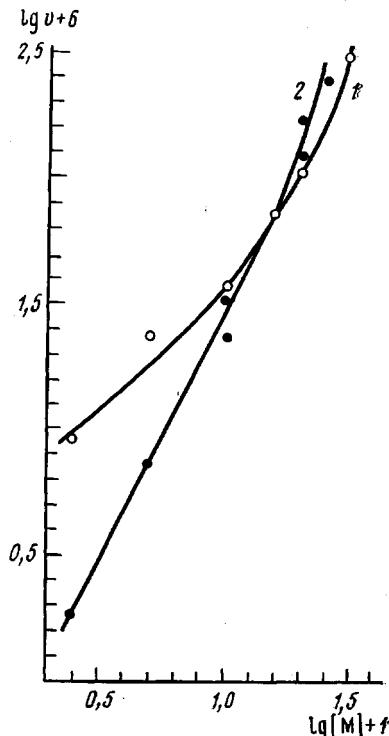


Рис. 3

В случае ПСА полимеризацию мономера I с заметной скоростью удается осуществить также и в кислой среде ($\text{pH } 3$). Известно, что при полимеризации аллиловых мономеров скорость полимеризации, а точнее, скорость расхода мономера, постоянна до глубокой конверсии (60% и выше), что обусловлено нулевым порядком реакции полимеризации по мономеру [6–8]. В данном случае, так же как и для обычных виниловых мономеров, реакция характеризуется небольшим индукционным периодом и линейным участком кинетической кривой до конверсии 10–15%. Полимеризация полностью ингибируется эффективными радикальными ингибиторами. Для обоих использованных инициаторов при полимеризации мономера I в водных растворах наблюдается половинный порядок реакции по инициатору. Определение скорости инициирования полимеризации мономера I (инициатор ПСА при концентрации $5 \cdot 10^{-3} M$) в водных растворах при помощи метода ингибирования при 60° привело к значению $v_{\text{ин}} = -1 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с (рис. 2 а, б).

Исследовалась также зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономера I и II. Как видно из рис. 3, эта зависимость не тривиальна: скорость реакции резко и нелинейно растет с концентрацией мономера. Не исключено, что причиной обнаруженного эффекта являются ассоциативные взаимодействия молекул мономера; этот вопрос требует дальнейшего изучения. Показано, что при полимеризации мономеров II, III и IV в аналогичных условиях скорость полимеризации и молекулярные массы образующихся полимеров заметно ниже, чем в случае мономера I. Эти данные подтверждают соображения, высказанные в работах [9, 10], о влиянии специфики аллилового мономера — природы алкильной группы при азоте и противоиона — на реакцию передачи цепи на мономер и на процесс полимеризации аллиловых мономеров в целом.

На основании полученных кинетических данных синтезированы полимерные продукты с молекулярными массами, существенно превосходящими описанные в литературе. Так, получен полимер на основе мономера I со значением характеристической вязкости $\sim 4,0 \text{ дл/г}$ (в 0,8 н. в водном растворе NaCl при 25°).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Fred Hoover, J. Macromol. Sci., A-4*, 1327, 1970.
2. *J. E. Boothe, Pat. USA*, 1969.
3. *G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3128, 1957.
4. *J. Nedi, S. Harada, O. Ishizuka, J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 1951, 1967.
5. *D. H. Solomon, J. Macromol. Sci.*, A-9, 95, 1975.
6. *С. А. Долматов, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР*, 1964.
7. *В. П. Зубов, Докторская диссертация, МГУ*, 1970.
8. *В. И. Володина, А. Н. Тарасов, С. С. Спасский, Успехи химии*, 39, 276, 1970.
9. *С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян, Высокомолек. соед.*, 5, 354, 1963.
10. *Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, Ю. И. Горлов, Высокомолек. соед.*, A12, 2042, 1970.