

**ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ КОНСТАНТЫ РОСТА
И ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛОВ**

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

Ранее [1] при исследовании радикальной полимеризации винилэтилпиперидолов (ВЭП) в присутствии различных количеств воды обнаружено, что вода существенно влияет на скорость полимеризации и ММ образующихся полимеров. Было показано, что увеличение скорости полимеризации связано не с повышением скорости инициирования [2], а ростом $k_p/k_o^{1/2}$. Однако какая из элементарных констант k_p или k_o ответственна за возрастание скорости полимеризации оставалось неясным, так как из величины $k_p/k_o^{1/2}$ невозможно определить индивидуальные параметры.

В настоящей работе для более глубокого понимания механизма влияния воды, а также для количественной оценки вклада элементарных констант проведена фотополимеризация 2,5-диметил-(I) и 1,2,5- trimetil-4-винилэтинилпиперидолов-4 (II) в метаноле и 50%-ном водном метаноле в присутствии ДАК в качестве фотосенсибилизатора.

Синтез и очистка исходных мономеров приведены в работе [3]. Фотополимеризацию осуществляли в присутствии ДАК под действием УФ-облучения в интервале температур 289–313 К при длине волны 365 нм (рутная лампа высокого давления ДРШ-250). Исходные концентрации мономеров взяты в количестве 1700 моль/м³, а концентрация сенсибилизатора 1 моль/м³. Для получения света нужной длины волны УФ-лучи пропускали через монохроматический светофильтр, которые, проходя через всю систему кварцевых линз, попадают на реакционный сосуд-дилатометр, помещенный вплотную к кварцевому окну термостата. Дилатометр представляет собой кварцевый сосуд емкостью ~6–8 мл, соединенный с капилляром диаметром ~0,7–1,2 мм. Все кинетические исследования проводили дилатометрическим методом при низких степенях превращения, не превышающих ~3%. Реакцию полимеризации контролировали по смещению уровня жидкости в капилляре через горизонтальный микроскоп «Мир-2». Среднюю продолжительность жизни свободных радикалов определяли методом врачающегося сектора [4]. Интервалы освещения и затемнения для всех дисков были равны и варьировались от 0,46 до 15 с. Элементарные константы рассчитывали с учетом порядков реакции [5, 6]. Скорость инициирования определяли методом ингибиции с использованием 2,2,6,6-тетраметил-4-оксибензоилпиперидин-N-оксида.

С целью проверки применимости метода врачающегося сектора к исследуемым системам были найдены кинетические порядки радикальной фотохимической полимеризации для обоих мономеров как по концентрации инициатора, так и по интенсивности падающего УФ-света. Согласно этим данным, порядок реакции по концентрации инициатора равняется в метаноле 0,53 и 0,61, 50%-ном водном метаноле 0,51 и 0,54 для соединений I и II соответственно.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением температуры скорости полимеризации в изученных системах закономерно возрастают. Секторной методикой при тех же условиях и температурах найдены средние времена жизни полимерных радикалов (рис. 1, 2) и определены величины k_p/k_o . Совместным решением отношений k_p/k_o и $k_p/k_o^{1/2}$ вычислены k_p и k_o , значения которых представлены в табл. 2.

Значения абсолютных констант свидетельствуют о том, что вода существенно влияет практически на все элементарные стадии (табл. 2) радикальной полимеризации ВЭП, однако увеличение общей скорости полимеризации в водно-органическом растворе в основном связано с повышением k_p , что является прямым доказательством большей реакционной

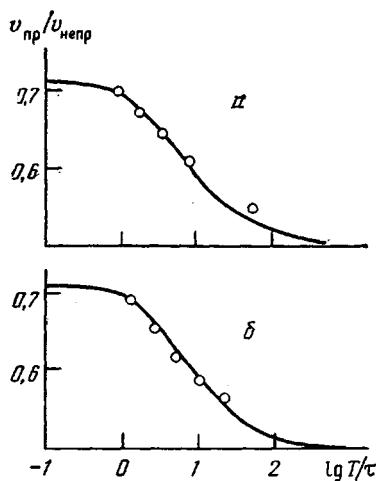


Рис. 1

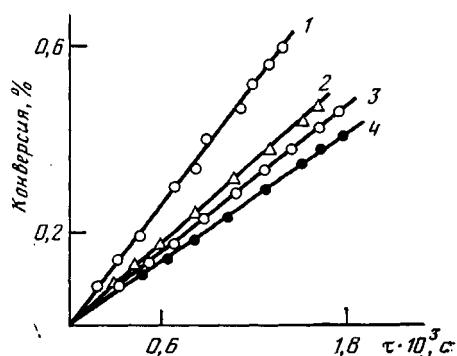


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость v_{pp}/v_{nep} от $\lg T/\tau$ для фотополимеризации мономера I в метаноле (а) и в смеси метанол – вода (б). $T=289,9$ К. Кривые – теоретические данные, точки – экспериментальные

Рис. 2. Кинетика фотополимеризации мономера I при непрерывном (1) и прерывистом освещении в метаноле в течение 0,938 (2); 3,750 (3) и 15 с (4). $T=303$ К

способности пиперидолов в водно-органической среде по сравнению с органической. На это указывает также заметное падение энергии активации реакции роста цепи E_p . Константа обрыва цепи k_0 незначительно снижается за счет увеличения вязкости среды.

На наш взгляд, наиболее вероятными причинами возрастания скорости полимеризации ВЭП в присутствии добавок воды в реакционной системе являются следующие факторы: с одной стороны, в водно-органическом растворе происходит сольватация растущих макрорадикалов, предотвращающая реакцию обрыва цепи. Однако такая сольватация из-за наличия гидрофобного взаимодействия (пиперидолы не растворяются в

Таблица 1

Кинетические параметры фотополимеризации ВЭП

Мономер	$T, \text{ К}$	$v_p \cdot 10^3$	$v_u \cdot 10^6$	$k_p/k_0^{1/2} \cdot 10^4, (\text{м}^3/\text{моль})^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$	$\tau, \text{ с}$	$k_p/k_0 \cdot 10^6$
		МОЛЬ/М ³ · С				
Метанол						
I	289,9	0,43	4,28	3,63	1,07	2,46
	303,0	0,74	4,53	5,94	1,00	3,98
	312,1	1,14	4,76	8,85	0,96	5,90
II	293,3	0,15	0,63	3,16	1,69	2,21
	303,0	0,23	0,64	4,81	1,65	3,31
	312,8	0,41	0,69	8,26	1,57	5,56
50 % -ный водный метанол						
I	289,9	1,10	3,45	10,9	1,34	8,29
	303,0	1,67	3,52	15,8	1,19	11,2
	312,1	2,19	3,93	19,6	1,08	13,4
II	293,3	0,47	0,48	11,9	3,04	9,68
	303,0	0,76	0,49	19,0	2,75	14,1
	312,8	1,10	0,53	26,5	2,59	19,2

воде) может осуществляться только посредством полярных растворителей, которые, связываясь с водой путем образования водородных «мостиков», способствуют благоприятной ориентации и повышению концентрации мономеров в микрообластях, окружающих активные центры. С другой стороны, вода может существенно влиять на константу скорости роста цепи за счет химической активации мономера (радикала), приводящей к перераспределению электронной плотности внутримолекулярных связей

Таблица 2

Параметры фотохимической полимеризации ВЭП

Мономер	T, K	$k_p \cdot 10^3$, м³/моль·с	E_p , кДж/моль	$k_o \cdot 10^{-4}$, м³/моль·с	E_o	$E_p - 1/E_o$
						кДж/моль
Метанол						
I	289,9	55		2,2		
	303,0	86	31,8	2,2	1,80	30,9
	312,1	133		2,3		
II	293,3	45		2,1		
	303,0	70	38,5	2,1	2,51	37,2
	312,8	121		2,2		
50%-ный водный метанол						
I	289,9	146		2,2		
	303,0	225	24,7	2,0	4,20	22,6
	312,1	287		2,1		
II	293,3	148		1,5		
	303,0	255	35,1	1,8	8,36	30,9
	312,8	366		1,9		

и большей организованности химически активированных молекул. Кроме того, при добавлении воды в силу возрастания полизелектролитных свойств макромолекул происходит разворачивание полимерного клубка [7], в результате которого облегчается подход мономера к макрорадикалу.

Таким образом, более высокая активность изученных мономеров в реакции полимеризации в присутствии воды в основном обусловлена повышением k_p .

ЛИТЕРАТУРА

1. Курманалиев О. Ш., Шайхутдинов Е. М., Тульбаев Ш. С., Ермаганбетов М. Е., Бейсенова Р. У. В кн.: Материалы междунар. симпоз. по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978, т. 2, с. 76.
2. Курманалиев О. Ш., Шайхутдинов Е. М., Ермаганбетов М. Е. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1981, № 3, с. 51.
3. Курманалиев О. Ш., Тульбаев Ш. С., Шайхутдинов Е. М., Ермаганбетов М. Е. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 79.
4. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 174.
5. Burnett G. M., Wright W. W. Proc. Roy. Soc. A, 1954, v. 221, № 1144, p. 37.
6. Георгиева В. Р., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 162.
7. Bekturov E. A., Kudaibergenov C. E., Kanaryanova G. Makromolek. Chem. Rapid. Commun., 1983, B. 4, S. 653.

Казахский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10.XI.1985