

пей, содержащих одинаковое количество сегментов. Расчет показывает, что в этом случае среднеквадратичное расстояние между концами цепи для изучаемого сополимера должно составлять величину ~ 700 Å, что удовлетворительно совпадает с экспериментально найденным значением.

Если предложенная модель верна, и ответственными за поджатие клубка являются белок-белковые взаимодействия, то нарушение этих взаимодействий должно приводить к разворачиванию полимерной цепи. Действительно, среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекул, полученных в результате ферментативного гидролиза сополимера МСА с акриламидом трипсином в условиях полного отщепления альбумина от полимерной цепи, имеет экспериментально определенную величину 1450–1500 Å.

Таким образом, при радикальной сополимеризации МСА с акриламидом образуется сополимер, строение которого, по-видимому, близко к строению привитых или блок-сополимеров, построенных из химически связанных компонентов, слабо взаимодействующих между собой. В сополимерах такого типа характер распределения белка по цепи полимера носит статистический характер, однако молекулы белка агрегируют между собой, что является одной из причин часто наблюдаемого снижения функциональной активности иммобилизованных на водорастворимых полимерах белков по отношению к высокомолекулярным субстратам [2, 8].

ЛИТЕРАТУРА

- Чазов Е. И., Смирнов В. Н., Мазаев А. В., Торчилин В. П. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 4. С. 365.
- Иммобилизированные ферменты. Т. 1/Под ред. Березина И. В., Антонова В. К., Мартинека К. М., 1976. 201 с.
- Платэ Н. А., Постников В. А., Лукин Н. Ю., Эйсмонт М. Ю., Грудкова Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2326.
- Postnikov V. A., Dobrovolskaya N. V., Volkov A. V., Platé N. A. // Polymer Bull. 1985. V. 13. P. 425.
- Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 137 с.
- Ogston A. G. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. P. 1754.
- Peters T., jr. // Advances Clin. Chem. 1970. V. 13. P. 37.
- Платэ Н. А., Балуев Л. И., Синани В. А., Чупов В. В. // Биотехнология. 1987. Т. 3. № 2. С. 173.
- Zimm B. H., Stockmeyer W. H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1301.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.II.1988

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

УДК 541.64:547.538.141

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРОКСИДЫ КАК ИНИЦИATORЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Похмурская М. В., Носан В. Н., Клим Н. И.

В настоящем сообщении приведены сведения об инициирующей активности ряда пероксидов при полимеризации стирола. Объектами исследования служили: (метилфениламино)метил-*трет*-бутилпероксид, C_6H_5 —

Скорость полимеризации стирола v , константы скорости полимеризации k_p и инициирования k_i при различных температурах и концентрациях инициаторов

Инициатор I	T°	$v \cdot 10^5$ (моль/л·с) при $[I]$, моль/л			$k_p \cdot 10^4$ $\text{л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}\cdot\text{с}$	$k_i \cdot 10^4$
		0,0141	0,0282	0,0565		
I	80	1,34	1,95	2,60	0,14	0,07
	90	3,38	5,38	7,33	0,35	0,33
	100	6,96	7,88	12,10	0,67	0,59
II	80	2,00	3,27	3,77	0,22	0,18
	90	5,07	8,38	11,06	0,55	0,77
	100	8,81	14,35	18,71	1,11	1,41
III	80	2,39	3,47	5,09	0,26	0,25
	90	6,20	9,83	13,50	0,69	1,11
	100	11,58	15,74	23,01	1,34	2,06
VI	80	3,23	4,26	5,94	0,33	0,39
	90	8,26	12,28	17,16	0,98	1,82
	100	19,87	30,01	41,35	2,22	6,71

$-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (I); (метилфениламино)метил-*трет*-амилпероксид, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ (II); (метилфениламино)метил-*трет*-гексилпероксид, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$ (III); *n*-(*N*-метил-*N*-*трет*-бутилпероксиметиламино)-*n'*-нитроазобензол, $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (IV); *n*-(*N*-метил-*N*-*трет*-бутилпероксиметиламино)-*n'*-сульфоазобензол, $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (V); α -гидроксиметил-*трет*-бутилпероксид, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (VI). Чистота исследуемых пероксидов — не менее 95% основного вещества.

Инициирующую активность оценивали по значениям скорости полимеризации, найденным из кинетических кривых начальной стадии процесса в координатах конверсия — время.

Показано (рисунок, таблица), что аминопероксиды I—III несколько менее активны, чем гидропероксид VI, а по убыванию инициирующей активности при различных концентрациях и различных температурах изученные соединения располагаются в последовательности VI>III>II>I.

Скорость полимеризации стирола, инициированной диалкиламинометил-*трет*-алкилпероксидами, определяется в основном природой аминного остатка пероксида, а атом азота в значительной степени уменьшает электронную плотность на кислородном мостике $>\text{N}-\text{CH}_2-\text{OO}-$. Скорость полимеризации стирола с увеличением размера третичного алкилпероксидного радикала исследуемых аминопероксидов в ряду *трет*-бутил, *трет*-амил, *трет*-гексил — возрастает; соотношение скоростей равно 1 : 1,6 : 1,7 : 2,0 (таблица). Стабильность алcoxирадикалов, образующихся при термическом распаде аминопероксидов, убывает в ряду $\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_3 > \cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5 > \cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$, что согласуется с рядом инициирующей активности (III>II>I).

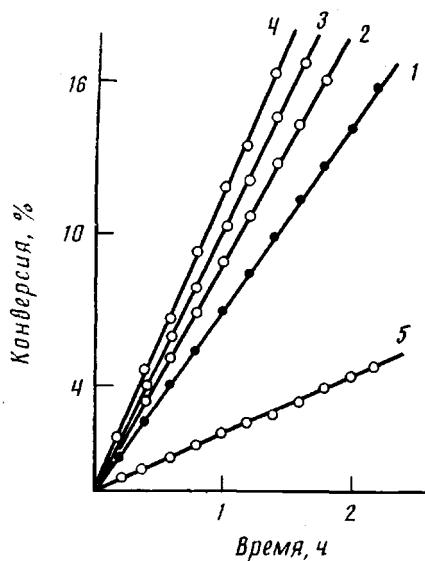
Следует отметить, что из-за ухудшения растворимости в мономере азо-соединения IV и V исследовались при концентрациях, на порядок меньших, чем указанные в таблице. Более активным оказался инициатор, содержащий нитрогруппу, менее активным — содержащий сульфогруппу. Так, при 90° и концентрации $5,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л за 1 ч конверсия в присутствии соединения IV равна 4,2%, а в присутствии соединения V — 3,2%. Заметное понижение инициирующей активности азопероксидов IV, V по сравнению с аминопероксидом I связано, по-видимому, со стабилизацией пероксидной группировки за счет уменьшения ее электронной заселенности.

сти при введении в *пара*-положение бензольного ядра соединения I электроноакцепторной *пара*-замещенной азофениленовой группировки, а также усложнением структуры и уменьшением активности образующихся радикалов.

Из зависимости скорости полимеризации от температуры определены значения эффективной энергии активации полимеризации, которые при

Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии пероксидов I (1), II (2), III (3) и VI (4) при концентрации 0,0282 моль/л и температуре 90°;

5 — термополимеризация стирола



инициировании аминопероксидами I—III лежат в пределах 85,2—89,0 кДж/моль.

Значения средних ММ полистирола составляют $5 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^5$ и находятся в обратной зависимости от инициирующей активности пероксидов, их концентрации и температуры.

В присутствии соединений IV и V получен структурноокрашенный ПС, окраска которого не исчезает при многократном переосаждении из толуольного раствора метанолом. Структура окрашенного ПС подтверждена ИК-спектроскопически. Так, в ПС, полученном в присутствии азопероксида IV, найдены группировки, входящие в виде фрагментов инициатора в структуру полимера: $-\text{N}=\text{N}-$ (1577 см^{-1}); $n-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (1550 см^{-1}), $-\text{NO}_2$ (1370 см^{-1}) и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мироненко Н. И., Машненко О. М., Батог А. Е., Романцевич М. К. // Высокомолек. соед. Б, 1967. Т. 9. № 8. С. 631.
2. Батог А. Е., Бочарова Ю. Е., Романцевич М. К. // Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М. 1969. С. 113.
3. Лапшин Н. М., Разуваев Г. А., Рябов А. В., Хоршев С. Я. // Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М., 1969. С. 108.
4. Кучер Р. В., Туровский Л. А., Дзумедзей Н. В., Батог А. Е. // Журн. орган. химии. 1971. № 7. С. 2503.
5. Носан В. Н., До Тинь Занг, Влязло Р. И. // Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение. Львов, 1982, № 163. С. 92.
6. Носан В. Н., Карпенко А. Н., Исаева С. А. // Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия и технология орган. веществ. Львов, 1977. № 112. С. 13.
7. Нонхабел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М. 1977. 606 с.
8. Ефремова Е. П., Чихачева И. П., Старкова С. Д., Богачев Ю. С., Журавлева И. Л., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 532.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
22.II.1988