

Составы образцов и аннигиляционные параметры кривых угловой корреляции

Образец, №	Состав добавок, вес. ч.			$\Gamma \pm 0,2$	Γ_θ	Γ_N	$I_N \pm 0,010$
	перекись	Щ-31	ГКЖ *				
1	—	—	—	2,46	5,18	1,49	0,573
2	0,5	—	—	2,55	5,16	1,50	0,580
3	0,5	5	—	2,56	5,16	1,47	0,555
4	0,5	10	—	2,60	5,21	1,48	0,528
5	—	—	2	2,56	5,16	1,46	0,541

* ГКЖ — полиалкилгидридилоксановая жидкость. Вулканизация проведена при наличии 0,02 частей платинового катализатора, содержание СКТВ во всех случаях 100 вес. ч.

в первом приближении интенсивность I_N характеризует изменение общей доли свободного объема, можно заключить, что наибольшая концентрация микропор наблюдается в немодифицированных вулканизатах.

Образец 5 с 2 вес. ч. олигомера ГКЖ, относящегося к группе вулканизующих агентов, занимает промежуточное в смысле величины I_N положение между образцами с 5 и 10 вес. ч. олигомера полифункционального назначения Щ-31 при наличии пероксидной вулканизации. Можно сказать, что ГКЖ значительно эффективнее Щ-31 уменьшает долю свободного объема СКТВ. По-видимому, это связано с большой химической активностью и совместимостью ГКЖ, которая существенно уменьшает свободный объем материала путем сшивания цепей полиорганосилоксана. Следует отметить, что олигомер Щ-31 не содержит активных групп и в основном выступает как усилитель, играя малую роль в спивке полиорганосилоксана, главным образом обусловленной перекисью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шетц М. Силиконовые каучуки. М., 1978.
2. Мельник М. А., Сазыкина О. Н., Хананашвили Л. М., Копылов В. М. Сообщ. АН ГССР. 1984. Т. 113. № 3. С. 553.
3. Хазен Л. З., Копылов В. М., Щекина Т. Г., Горшков А. В. А. с. 899604 СССР // Б. И. 1982. № 3.
4. Dekhtyar I. Ya. Phys. Reports. 1974. V. 9. P. 243.
5. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М., 1968. 176 с.
6. Trumper G. Phys. Rev. 1960. V. 118. № 3. P. 668.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
22.08.88

УДК 541.64:547.538.141

О. Ш. Курманалиев, Н. У. Алиев, Е. М. Шайхутдинов

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
СТЕРЕОИЗОМЕРОВ
1,2,5,-ТРИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА-4
СО СТИРОЛОМ**

Изучена радикальная сополимеризация индивидуальных стереоизомеров 1,2,5- trimetil-4-vinil etinililipiperidola-4 со стиролом в растворе. Определены относительные активности стереоизомеров и показано влияние конформационных факторов на константы сополимеризации.

До настоящего времени радикальную со- и полимеризацию индивидуальных стереоизомеров различных мономеров не изучали. Между тем реакционная способность и другие свойства подобных соединений в значительной степени зависят от конформационных факторов [1].

Таблица 1

**Сополимеризация α - и β -стереоизомеров ТМВЭП (M_1) со стиролом (M_2)
в растворе
(здесь и в табл. 2 $[M_1]+[M_2]=2$ моль/л; ДМФА; $[ДАК]=4$ моль/м³; 60°)**

Содержание мономера M_1		Конверсия, %	Содержание углерода, %	$[\eta]$, дл/г
в исходной смеси M_1	в сополимере M_1			
α-Изомер ТМВЭП				
25,0	7,5	4,9	90,2	0,23
50,0	20,0	3,3	86,8	0,20
75,0	41,2	3,0	82,5	0,12
90,0	58,0	3,0	79,6	0,11
β-Изомер ТМВЭП				
25,2	19,0	5,2	87,0	0,32
50,5	41,4	4,7	82,5	0,29
74,5	66,0	4,5	78,2	0,24
90,8	83,2	3,7	76,4	0,20

Таблица 2

Константы и параметры сополимеризации α - и β -стереоизомеров ТМВЭП (M_1) со стиролом (M_2)

M_1	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1
α -Изомер	0,15	2,25	0,337	6,666	0,444	1,02	-1,84
β -Изомер	0,47	1,12	0,526	2,127	0,892	1,69	-1,60
Смесь изомеров	0,26	1,38	0,360	3,846	0,724	1,62	-1,81

Известно, что 1,2,5-тритиометил-4-винилэтинилпиперидол-4 (ТМВЭП), радикальная полимеризация которого хорошо изучена [2], представляет собой смесь различных стереоизомерных форм [3].

Цель настоящей работы — изучение радикальной сополимеризации стереоизомерных форм ТМВЭП со стиролом для выяснения зависимости состава сополимеров, относительной активности мономеров от конформационных факторов.

ТМВЭП был синтезирован и очищен по методике [3]. Смесь стереоизомеров разделяли дробной перекристаллизацией из изооктана. Получено три стереоизомера: α -изомер (2e, 4a, 5e) с т. пл. 82–83°, β -изомер (2e, 4e, 5e) с т. пл. 96–97° и γ -изомер (2e, 4a, 5a) с т. пл. 112–113°. Индивидуальность каждой стереоизомерной формы охарактеризована данными ИК-, КР-спектроскопии, элементного анализа и с помощью ТСХ на пластинке «Silufol-150».

Стирол, перегнанный в вакууме, имел т. кип. 61°/133 Па; $d_4^{20}=0,9060$; $n_D^{20}=1,5469$.

Использованные растворители и ДАК очищены по известным методам.

Радикальную сополимеризацию проводили в присутствии ДАК (4 моль/м³) при 333° в среде ДМФА в запаянных ампулах в атмосфере очищенного азота при степенях превращения до 5–7%. Полученные продукты высаждали диэтиловым эфиром, переосаждали и сушили до постоянного веса в вакууме при 50°.

Состав сополимеров вычисляли по данным элементного анализа на содержание углерода и азота. Константы сополимеризации находили графическим [4] и аналитическим [5] методами.

Вязкость разбавленных растворов определяли в вискозиметре Уббелоде при 25° в растворе ДМФА с 0,1 н. КВг.

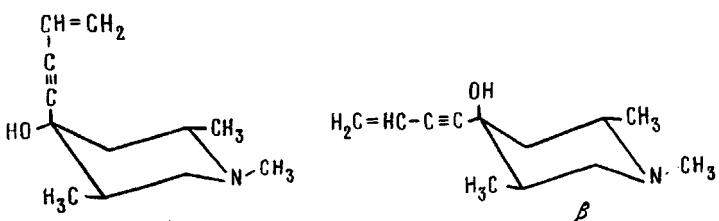
Из данных табл. 1 следует, что α - и β -стереоизомеры ТМВЭП легко вступают в реакцию со стиролом, образуя сополимеры, в основном обогащенные звеньями последнего. При одинаковом исходном соотношении

вхождение в состав сополимера звеньев β -изомера значительно выше, чем α -изомера ТМВЭП. Так, если при эквимольном исходном соотношении количество α -изомера в сополимере 20 мол.%, то содержание β -изомера составляет 41,4 мол.%.

На основании данных состава сополимеров по известным уравнениям [4, 5] были вычислены константы сополимеризации r_1 и r_2 , параметры Q_1 и e_1 (табл. 2).

Из анализа значений r_1 и r_2 видно, что при сополимеризации стирол более активен, чем α - и β -и смесь изомеров ТМВЭП. Сравнение относительных активностей α - и β -изомеров и смеси изомеров ТМВЭП показывает, что по своей активности они располагаются в следующий ряд: β -изомер > смесь изомеров > изомер.

Более высокую относительную активность β -изомера, по-видимому, можно объяснить экваториальным расположением винилэтинильной группы, создающей более благоприятную и выгодную ориентацию реакционных центров.



В случае α -изомера винилэтинильная группа расположена аксиально и с одной стороны экранируется шестичленным кольцом с объемным заместителем, что создает значительные пространственные затруднения при реакциях роста цепи.

α - и β -Изомеры, как и смесь изомеров ТМВЭП, при сополимеризации со стиролом не проявляют склонности к чередованию. Распределение звеньев в цепи носит статистический характер.

Величины Q_1 стереоизомеров типичны для мономеров, содержащих сопряженные связи (табл. 2). По реакционной способности они близки ко многим винилгетероциклам.

Сополимеры α - и β -изомеров в зависимости от состава растворяются в различных растворителях (ДМФА, спирты) и проявляют полизелектролитные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Камерницкий А. В., Ахрем А. А. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 2. С. 45.
2. Шайхутдинов Е. М., Тульбаев Ш. С., Курманалиев О. Ш. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. наук. 1980. № 4. С. 79.
3. Назаров И. Н., Райгородская В. Я., Руденко В. А. // Изв. АН СССР. ОХН. 1949. № 5. С. 504.
4. Хэм Д. Сополимеризация. М., 1971.
5. Joshi R. M. // J. Macromol. Sci. A. 1973. V. 7. № 6. P. 1231.

Карагандинский государственный
университет

Поступила в редакцию
5.09.88