

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ибрагимова З. Х., Касаукин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
2. Иевлева Е. М., Ибрагимова З. Х., Бородулина Т. А., Павлова Н. В., Касаукин В. А., Ефремов В. А. // Интерполимерные комплексы. Рига, 1989. С. 143.
3. Третьякова А. Я., Богдашова С. А., Новикова И. Р. // Интерполимерные комплексы. Рига, 1989. С. 127.
4. Рябина В. Р., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
5. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Литманович Е. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1408.
6. Рогачева В. Б., Превыш В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
7. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Превыш В. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 399.
8. Бородулина Т. А., Кабанов Н. М., Ефремов В. А. // Интерполимерные комплексы. Рига, 1989. С. 88.
9. Ilavsky M., Hrouz J. // Polymer. Bull. 1982. V. 8. № 9/10. P. 387.
10. Ilavsky M., Hrouz J. // Polymer Bull. 1983. V. 9. № 1-3. P. 153.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
04.04.90

УДК 541.64 : 542.952 : 547.322

© 1990 г. С. П. Абдусаттарова, У. А. Сафаев, А. Т. Джалилов

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛОВОГО МОНОМЕРА НА ОСНОВЕ БРОМИСТОГО АЛЛИЛА И ПИПЕРИДИНА

Исследованы кинетические особенности радикальной полимеризации N,N-диаллилпиперидинийбромида. Определены порядки реакции по мономеру и по инициатору. Данные кинетических исследований свидетельствуют об отсутствии деградационной передачи цепи на мономер. Отмечено уменьшение скорости полимеризации при добавлении к водному раствору мономера этилового спирта.

В последнее время уделяется большое внимание исследованию водорастворимых полимеров с функциональными группами. Полимеры и сополимеры данного типа используют в различных отраслях науки и техники [1, 2]. В этом плане перспективен направляемый синтез полимеров на основе четвертичных солей, получаемых взаимодействием аллилгалогенидов с различными азотсодержащими соединениями.

Синтез мономеров ряда диалкилдиаллиламмонийгалогенидов известен из работ [3, 4]. Нами предложена методика синтеза диаллилпиперидинийбромида (ДАПБ), отличающаяся от указанных выше более низким температурным режимом.

В работе [5] сообщается о циклополимеризации, в результате которой образуется линейный полимер, содержащий четвертичные пиперидиновые циклы в основной цепи. Представлял интерес синтез мономерной четвертичной соли, в структуре которой содержался бы один гетероциклический радикал вместо двух алкильных.

Подготовку реагентов и растворителей проводили следующим образом. Аллилбромид ($T_{кип} = 71,3^\circ$, $n_D^{20} = 1,4659$) перегоняли, отбирая нужную фракцию. Пиперидин, ацетон, этиловый спирт подвергали очистке по методике [6]. Инициатор (пероксосульфат калия) очищали перекристаллизацией из горячей воды.

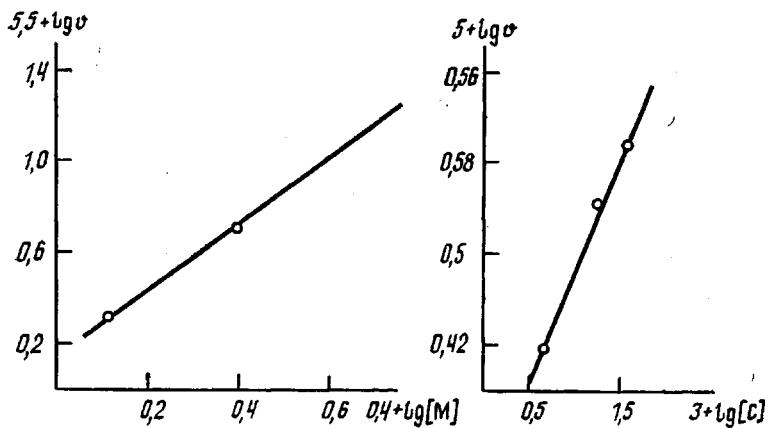


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ДАПБ от концентрации мономера (а) и концентрации инициатора (б) при 60°

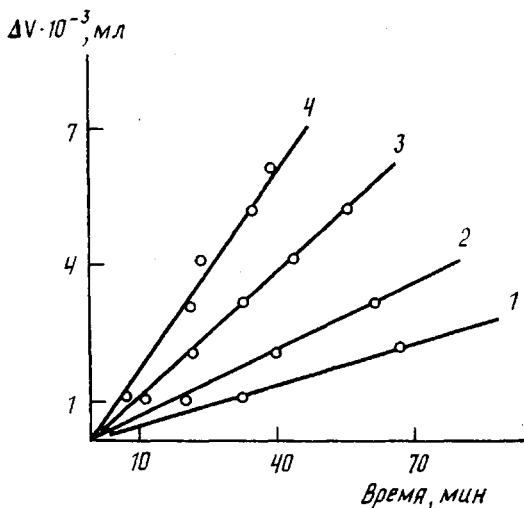


Рис. 2. Полимеризация ДАПБ в системе этанол - вода. Содержание воды 30 (1), 50 (2), 70 (3) и 100% (4)

Строение исходного ДАПБ подтверждено элементным и спектроскопическими анализами.

Полимеризацию проводили в присутствии перокксульфата калия в интервале температур 40—60°.

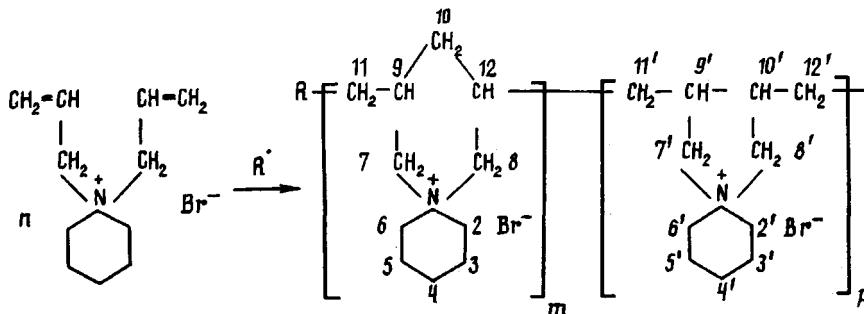
Установлен единичный порядок реакции по мономеру и половинный — по инициатору (рис. 1). Найденный порядок реакции по мономеру, как и в случае полимеризации диалкилдиаллиламмонийгалогенидов, свидетельствует об отсутствии или существенном подавлении деградационной передачи цепи [7].

Известно [8], что добавление уже небольших количеств органического растворителя к водному раствору мономера приводит к уменьшению скорости полимеризации. Такое же поведение наблюдалось при полимеризации ДАПБ в водно-этанольных растворах (рис. 2). Это, вероятно, связано с имеющим место при полимеризации в воде гидрофобным взаимодействием.

В работе [9] сообщено, что в результате циклополимеризации диаллиламинов образуются линейные полиэлектролиты с преимущественным содержанием полимера с пятичленными циклами. В этой же работе есть данные об образовании полимера как с пяти-, так и с шестичленными

циклическими структурами. Другими же авторами [5] указывается на полимеризацию диалкилдиламмонийгалогенидов, приводящую в основном к шестичленным циклам.

ЯМР ^{13}C -спектроскопические исследования полимеров, полученных радикальной полимеризацией ДАПБ, свидетельствуют о наличии в цепях макромолекул как пяти- (48%), так и шестичленных циклов (52%), которые вычислены из соотношения интенсивности сигналов атомов углерода в положении 9,10 к 9', 10':



В работе [9] приведено соотношение пятичленных циклов к шестичленным как 19 : 1. Изменение этого соотношения при полимеризации ДАПБ связано, вероятно, со структурой последнего, т. е. наличием в мономере пиперидинового кольца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Девлин П. А. Пат. 3057833 США // РЖХим. 1964. № 8. С. 51.
- Кида Ясудзи, Танака Пакаси. Пат. 59-204127 Япония // РЖХим. 1987. № 4. С. 65.
- Nedi J., Harada S., Jhizuka O. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. № 8. P. 1808.
- Айнер Р., Блашке Г., Мюллер Г. Пат. 3528985 ФРГ // РЖХим. 1988. № 4. С. 58.
- Butler G. B., Ahgelo R. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3128.
- Гордон А. Спутник химика. М., 1976. 539 с.
- Топчев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Карташевский А. И., Нечаева А. В., Кабанов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2232.
- Громов В. Ф., Телешов Э. Н. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 189.
- Топчев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Крапивин А. М., Шрейдер В. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 473.

Ташкентский политехнический
институт им. Беруни

Поступила в редакцию
09.04.90