

Таким образом из сравнения полученных экспериментальных результатов следует, что изменение механических свойств пленок каучука СКУ-8 при хранении связано с образованием характерной сферолитной структуры в пленках.

Выводы

1. Проведено исследование рассеяния света под малыми углами от невулканизованных пленок уретанового каучука СКУ-8.
2. Показано, что кристаллизация, протекающая при хранении пленок при комнатной температуре, приводит к образованию в пленках надмолекулярной структуры в виде кольцевых сферолитов. Образованием такой структуры в пленках объяснено наблюдаемое сильное изменение при хранении механических свойств пленок.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
15 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Plaza, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **40**, 267, 1959.
2. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., **31**, 1873, 1960.
3. R. S. Moore, C. Gieniewski, J. Appl. Phys., **36**, 3022, 1965.

УДК 66.095.26:678.746-13

ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,5-ДИАРИЛОКСАЗОЛОВ И 2,5-ДИФЕНИЛОКСАДИАЗОЛА-1,3,4 СО СТИРОЛОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская,
В. И. Григорьева, Б. М. Красовицкий, В. Д. Безуглый*

2,5-Диарилоксазолы и 2,5-диарилоксадиазолы-1,3,4 широко используются в качестве активаторов при изготовлении жидкостных и пластмассовых спиритилляторов [1, 2]. Сополимеризацией винильных производных диарилоксазолов и диарилоксадиазолов со стиролом могут быть получены пластмассовые спиритилляторы, в которых люминофор входит непосредственно в полимерные цепи [3].

Ранее нами уже была изучена сополимеризация 2-(4-винилфенил)-5-фенилоксазола со стиролом в толуоле [4]. В настоящей работе проведено полярографическое исследование радикальной сополимеризации винильных производных нескольких 2,5-диарилоксазолов и 2,5-диарилоксадиазола-1,3,4 со стиролом при 70° в диоксане и рассчитаны константы сополимеризации.

Экспериментальная часть

Для сополимеризации использованы мономеры, приведенные в таблице, синтезированные и очищенные по [5, 6], и стирол, очистка которого описана нами ранее [4]. Сополимеризацию винильных производных оксазола и оксадиазола проводили ампульным методом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Техника работы описана в предыдущем сообщении [4].

Общую концентрацию мономеров, не вступивших в реакцию сополимеризации, определяли при помощи ртутноacetатного метода [7], а концентрацию стирола — по разности между общей концентрацией мономеров и концентрацией винильного производного люминофора, найденной полярографическим методом.

Полярографические определения проводили на полярографе «Орион» (Венгрия).

Характеристики ртутного капельного электрода: $m = 1,308 \text{ мг/сек}$, $t = 6,0 \text{ сек}$. при $H = 40 \text{ см}$ и разомкнутой цепи. Анодом являлась донная ртуть. В качестве фонов при полярографировании использовали 0,02 н. раствор $(C_2H_5)_4NI$ в 90%-ном этаноле и

Константы сополимеризации винильных производных 2,5-диарилоксазолов и 2,5-дифенилоксациазола-1,3,4 со стиролом (VI) в диоксане при 70°

Мономер M_1	T, пл. M_1 , °C	r_1	r_2
2-(4-Винилфенил)-5-фенилоксазол (I)	65—67	$3,5 \pm 0,4$	$0,49 \pm 0,08$
2-(4-Винилфенил)-5-(4-бифенилил)оксазол (II)	158—161	$4,6 \pm 0,5$	$0,46 \pm 0,07$
2-(4-Винилфенил)-5-(1-нафтил)оксазол (III)	80—82	$3,8 \pm 0,4$	$0,24 \pm 0,05$
2-(4-Винилфенил)-5-(2-нафтил)оксазол (IV)	117—118	$4,5 \pm 0,5$	$0,36 \pm 0,05$
2-(4-Винилфенил)-5-фенилоксациазол-1,3,4 (V)	82—84	$4,5 \pm 0,4$	$0,17 \pm 0,05$

0,05 н. раствор $(C_2H_5)_4NI$ в диметилформамиде. Для полярографических определений концентрации винильных производных люминофоров в реакционной массе при сополимеризации были использованы первые волны этих соединений, связанные с восстановлением винильной группы и лежащие в области потенциалов — 1,75—1,85 в [8].

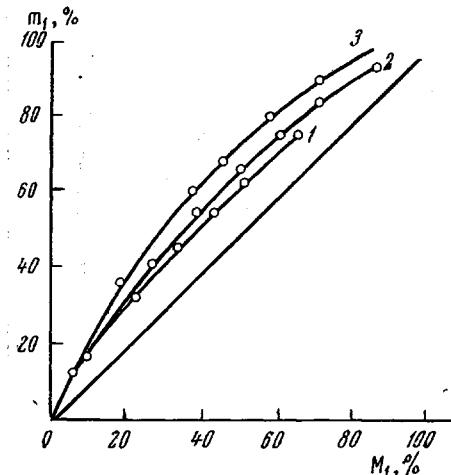
Обсуждение результатов

На рисунке приведены кривые состава сополимеров исследуемых систем. Из формы кривых следует, что $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$, т. е. реакционная способность винильных производных люминофоров M_1 по отношению к полимерным радикалам $\sim M_1^\cdot$ и $\sim M_2^\cdot$ выше, чем мономера M_2 (стирол).

Следовательно, образующиеся сополимеры для всех изученных систем обогащены винильными производными 2,5-диарилоксазолов и 2,5-дифенилоксациазола-1,3,4. Кроме того, очевидно, что данные системы не образуют азеотропных сополимеров. В таблице приведены значения констант сополимеризации изученных систем, рассчитанные из интегрального уравнения состава сополимера [9, 10]; параметр p подбирали графическим путем по методу Штрайхмана [11].

Погрешность в определении констант рассчитывали методом математической статистики [12].

В порядке увеличения активности к полистирольному радикалу мономеры располагаются в ряд: I < II < IV < III < V, соответствующий удлинению цепи сопряжения в молекуле мономера. Действительно, замена фенильного радикала на нафтильные (соединения III и IV), особенно на α -нафтильный, значительно повышает активность мономеров к полистирольному радикалу. При переходе от I ко II этот эффект меньше, вероятно, вследствие сравнительно малого взаимодействия между ароматическими ядрами бифенильного радикала, связанного с некoplanарностью его строения. Наиболее активно к полистирольному радикалу соединение V — винильное производное 2,5-дифенилоксациазола-1,3,4, так как переход от производного оксазола к производному оксациазола (замена $-\text{CH}_2-$ группы на атом N) приводит к повышению поляризуемости молекулы.



Кривые состава сополимеров винилсодержащих производных 2,5-диарилоксазола со стиролом:

1 — система I—VI, 2 — система II—VI, 3 — система V—VI. M_1^0 — Содержание мономера M_1 в исходной смеси мономеров, m_1 — содержание мономера M_1 в сополимере

Выводы

1. Изучена сополимеризация винильных производных 2,5-диарилоксазолов и 2,5-дифенилоксациазола-1,3,4 со стиролом в диоксане; рассчитаны константы сополимеризации.
2. Винильные производные 2,5-диарилоксазолов и 2,5-дифенилоксациазола-1,3,4 более реакционноспособны, чем стирол по отношению к полимерным радикалам обоих типов, т. е. во всех случаях образуется сополимер, обогащенный люминофором.
3. В порядке увеличения активности к полистирольному радикалу мономеры располагаются в ряд, соответствующий удлинению цепи сопряжения в молекуле мономера.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
монокристаллов, спектральных материалов
и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
26 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Hayes, D. Ott, V. Kerr, Nucleonics, 13, 38, 1955; 14, 42, 1956.
2. М. Н. Медведев, В. Н. Матвеева, Л. Я. Жильцов, Изв. АН СССР, сер. физич., 22, 44, 1958.
3. В. И. Григорьева, Б. М. Красовицкий, Р. С. Мильнер, Авт. свид. 182162; Бюлл. изобретений, 1966, № 11.
4. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, В. И. Григорьева, Высокомолек. соед., А9, 889, 1967.
5. В. И. Григорьева, Б. М. Красовицкий, Р. С. Мильнер, Химия гетероциклич. соед., 1966, 633.
6. В. И. Григорьева, Р. С. Мильнер, Химия гетероциклич. соед., 1967, № 6.
7. R. W. Martin, Analyt. Chem., 21, 921, 1949.
8. Т. А. Алексеева, В. Д. Безуглый, Ж. общ. химии, 37, 1943, 1967.
9. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
10. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. I, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1953.
11. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
12. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.