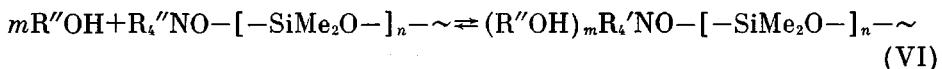


спирта показало, что при введении спирта в реакционную смесь константа скорости расходования гексаметилциклотрисилоксана уменьшается от $7,5 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ до $2,5 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$, но в то же время при изменении концентрации спирта в несколько раз константа практически не изменяется. Так, в присутствии вышеуказанных количеств спирта значения констант составили соответственно $2,8 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$. Тормозящее действие спирта, по-видимому, обусловлено образованием сольватного комплекса с концевой силоксанолятной группой инициатора



Не исключено, что взаимодействие гексаметилциклотрисилоксана со спиртом идет в сольватном комплексе. Отсутствие видимой зависимости константы скорости расходования гексаметилциклотрисилоксана от концентрации спирта указывает, что на образование этого комплекса идет ограниченное число молекул спирта, а так как концентрация спирта более чем на порядок превосходит концентрацию инициатора, то изменение концентрации спирта не оказывает существенного влияния на состав комплекса.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию
15 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, Э. И. Хубулаза, Л. М. Хананашвили, А. И. Ногайдели, Т. Е. Старховская, Докл. АН СССР, 233, 854, 1975.
2. C. L. Lee, O. K. Johansson, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 743, 1976.

УДК 541.64:547.86

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 10-ВИНИЛФЕНТИАЗИНА И 10-ВИНИЛ-2-ХЛОРФЕНТИАЗИНА

*Курев Г. Н., Троценко Л. И., Гайнцева Л. Л.,
Суслова Е. Н., Турчанинов В. К., Скворцова Г. Г.*

Под влиянием реагентов ионного типа 10-винилфентиазин легко образует полимерные продукты [1]. Его активность в гомолитических реакциях до сих пор не изучалась. Задачей настоящей работы было исследование реакционной способности 10-винилфентиазина и нового мономера 10-винил-2-хлорфентиазина в условиях радикальной полимеризации с помощью методов полярографии и ЭПР.

Исходные мономеры 10-винилфентиазин (т. кип. $124^\circ/4 \cdot 10^{-2}$ тор), 10-винил-2-хлорфентиазин (т. кип. $158^\circ/8 \cdot 10^{-2}$ тор) и винилкарбазол (т. кип. $120^\circ/4 \cdot 10^{-2}$ тор), полученные методом винилирования [2, 3], подвергали тщательной очистке путем двукратной вакуумной ректификации с последующей кристаллизацией винилкарбазола из этанола и обработкой 10-винилфентиазина и 10-винил-2-хлорфентиазина *n*-гексаном при комнатной температуре. Чистоту выделенного винилкарбазола (т. пл. 65°) определяли методом ГЖХ на приборе ХРОМ-3; она составляла 99,98%. Чистоту 10-винилфентиазина (т. пл. 78°) и 10-винил-2-хлорфентиазина (т. пл. 72°) исследовали масс-спектрометрическим методом при непосредственном введении образцов в предварительно вакуумированную (10^{-7} тор) ионизационную камеру прибора МХ-1303 при 50° ; она составляла 99,86 и 99,92% соответственно. Инициаторы полимеризации ДАК (т. пл. 103°) и перекись бензоила (т. пл. 106°), а также растворители (этанол, *n*-гексан, нитробензол) очищали и сушили обычными способами. Бензол для кинети-

ческих исследований применяли марки х.ч., после дополнительной осушки и перегонки над металлическим натрием.

Полимеризацию проводили при $65-90^\circ$ в ампулах, содержимое которых перед запаиванием освобождали от кислорода путем двухкратной промывки аргоном на вакуумной ($p_{ост}=5 \cdot 10^{-5}$ тор) установке. Контроль за реакцией проводили полярографическим методом при температуре $20\pm0,05^\circ$ на приборе ОН-102 в интервале $-2-3$ В с использованием трехэлектродной системы. Капельный ртутный электрод без наложения потенциала характеризовался следующими параметрами: $m=-1,727$ мг/сек, $t=4$ сек. Фоном при полярографических исследованиях служил 0,05 н. раствор иодистого тетраэтиламмония в ДМФ. В указанных условиях исследуемые мономеры давали четкие кривые электрохимического восстановления с потенциалами полуволны, равными $-2,645$ В (винилкарбазол), $-2,263$ В (10-винил-2-хлорфентиазин) и $-2,685$ В (10-винилфентиазин).

Методом дробного осаждения поли-10-винилфентиазин был расфракционирован из 1,5%-ного раствора его в нитробензоле α -гексаном. Потери при этом составили 6,1%. Выделяли шесть фракций полимера, каждую из которых тщательно экстрагировали кипящим этианолом и сушили при 100° в вакууме (1 тор). Для выделенных фракций в среде нитробензола были найдены изопиестическим методом молекулярные веса и определены характеристические вязкости в вискозиметре Уббелоде при 20° .

Полимеризацию 10-винилфентиазина под действием перекиси бензоила (ПБ) и скорость распада ДАК в присутствии мономеров исследовали методом ЭПР на приборе ТНН-252 в среде бензола при 80° .

Предварительно было установлено, что оптимальные выходы поли-10-винилфентиазина (96%) и поли-10-винил-2-хлорфентиазина (50%) достигаются при полимеризации соответствующих мономеров в бензоле при 80° в течение 100 час. под влиянием 4 вес.% ДАК. На примере 10-винилфентиазина показано, что снижение концентрации ДАК до 2,1 и 0,5% приводило к уменьшению выхода полимера за одинаковый промежуток времени, соответственно, до 86, 59 и 42%. При 70° скорость полимеризации 10-винилфентиазина замедлялась в 2 раза.

Превращение 10-винилфентиазина в полимер под действием ПБ в отличие от ДАК сопровождалось гомолизом молекулы мономера. В этом случае в реакционной среде методом ЭПР наблюдали интенсивное накопление нейтрального фентиазинового радикала, а в качестве конечных продуктов реакции были выделены фентиазин (51%) и низкоплавкий (т. пл. $153-162^\circ$) фентиазинсодержащий полимер с выходом 42%.

Учитывая специфичность данного взаимодействия, все последующие кинетические исследования полимеризации 10-винилфентиазина, 10-винил-2-хлорфентиазина и взятого для сравнения винилкарбазола осуществляли в присутствии ДАК, содержание которого варьировали в пределах $3 \cdot 10^{-3}-3 \cdot 10^{-2}$ моль/л при начальной концентрации мономеров $1,9 \cdot 10^{-1}-2,6 \cdot 10^{-1}$ моль/л. В этих условиях стационарные участки на кривых полимеризации этих мономеров располагаются вплоть до 40–50% конверсии мономеров (рис. 1). Это дает возможность контролировать скорость изучаемых процессов полярографическим методом, обладающим высокой точностью при относительно больших степенях превращения [4].

В указанном выше интервале концентраций 10-винилфентиазина и 10-винил-2-хлорфентиазина константа скорости распада ДАК ($k_{расп}=1,58 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$), найденная по скорости гибели стабильной радикальной метки (2,2', 6,6'-тетраметил-4-оксиридиноксида), и вычисленная на ее основе при эффективности инициирования равной 0,7 [5] скорость инициирования полимеризации ($v_i=13,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек) всех исследованных мономеров оказались величинами постоянными.

Наблюдаемое изменение выхода полимеров от температуры и продолжительности реакции представлено на рис. 2. При стационарных значениях температур и постоянных концентрациях ДАК для всех исследуемых соединений отмечалась линейная зависимость между логарифмом высоты полярографической волны и продолжительностью полимеризационного процесса. Аналогичной закономерностью с тангенсом угла наклона прямой, равным 0,5 (рис. 3), связаны также изменение скорости

конверсии 10-винилфентиазина и 10-винил-2-хлорфентиазина и концентрация ДАК.

Таким образом, радикальная полимеризация указанных мономеров описывается общим с винилкарбазолом [6] уравнением суммарной скорости реакции

$$v = v_{\text{к}}^{0,5} \frac{k_p}{k_o^{0,5}} [\text{M}]$$

Рассчитанные из уравнения и данных о скорости полимеризации значения наблюдаемых констант скоростей реакции $k_{\text{п}}$ свидетельствуют об изокинетичности изучаемых процессов (рис. 4), а отношения кон-

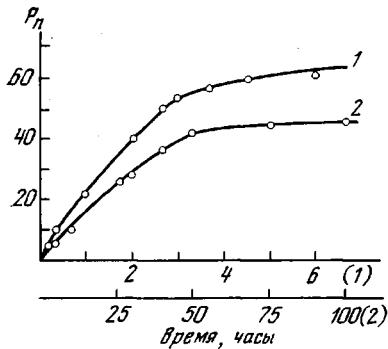


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени полимеризации 10-винилфентиазина (1) и 10-винил-2-хлорфентиазина (2) от времени (80° , $[\text{ДАК}] = 6,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 2,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л)

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации 10-винилфентиазина (а), винилкарбазола (б) и 10-винил-2-хлорфентиазина (в) при температуре 65 (1), 70 (2), 75 (3), 80 (4), 85 (5), 90° (6)

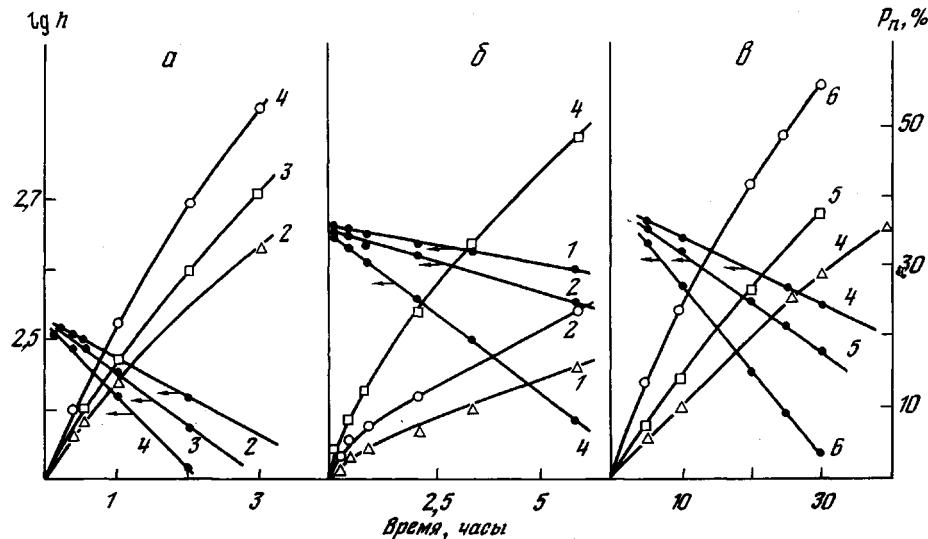


Рис. 2

stant скоростей роста и обрыва $k_p/k_o^{0,5}$ макромолекулярных цепей всех трех мономеров, вычисленные для температуры 80° , прямошлифно связаны с потенциалами электрохимического восстановления E_{v} винильных групп мономеров (рис. 5).

Температурная зависимость $k_{\text{п}}$ удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса, а найденные из него эффективные значения энергий активации E^* находятся в симбатной зависимости с величинами E_{v} (таблица).

Максимальными значениями k_p и наименьшей величиной E^* полимеризации обладает 10-винилфентиазин, характеризующийся более отрицательным потенциалом электрохимического восстановления и сильно выраженным электронодонорными свойствами гетероциклического заместителя [7]. В противоположность ему винилкарбазол [8, 9], имеющий более длинноволновое расположение максимумов основных полос в спектрах электронного поглощения, и, следовательно, больший эффект внутримолекулярного сопряжения [10], полимеризуется менее активно. Электроноакцепторный атом хлора по аналогии с галогенфентиазинами [11] увеличивает, по-видимому, потенциал ионизации 10-винил-2-хлорфенти-

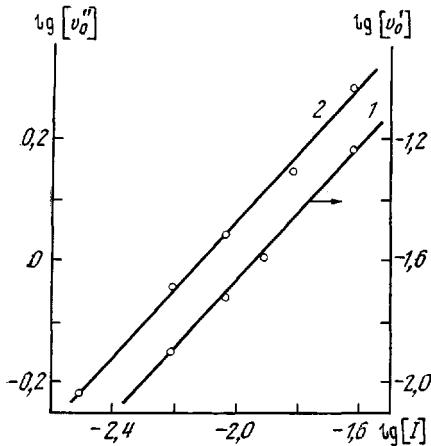


Рис. 3

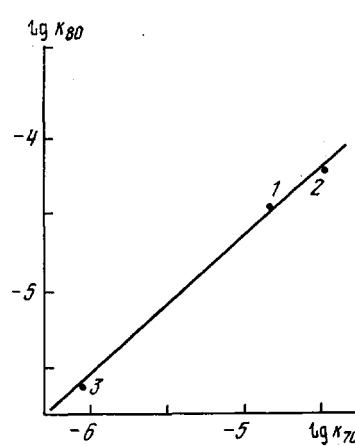


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости конверсии 10-винилфентиазина (1) и 10-винил-2-хлорфентиазина (2) от концентрации ДАК ($n=0,5$)

Рис. 4. Изокинетическая зависимость полимеризации винилкарбазола (1), 10-винилфентиазина (2) и 10-винил-2-хлорфентиазина (3)

азина, снижая вместе с тем электронную плотность и реакционную способность винильной группы этого соединения.

Полученные результаты, таким образом, свидетельствуют о том, что, подобно другим гетероциклическим мономерам [10], активность изученных трех мономеров в радикальной полимеризации повышается с увеличением полярности их молекул. Высокая электронодонорная способность гетероциклического фрагмента [7] в 10-винилфентиазине создает, вероятно, более благоприятные по сравнению с винилкарбазолом и 10-винил-

Кинетические параметры полимеризации изученных мономеров

Мономер	T, °К	$k_p \cdot 10^6$, сек ⁻¹	E^* , ккал/моль	$E_{1/2}$, В
10-Винилфентиазин	343	3,26±0,07	17,1±0,4	-2,685
	348	4,66±0,21		
	353	6,64±0,40		
Винилкарбазол	338	0,89±0,06	21,4±0,6	-2,645
	343	1,42±0,07		
	353	3,46±0,16		
10-Винил-2-хлорфентиазин	353	0,30±0,03	22,0±0,4	-2,263
	358	0,46±0,03		
	363	0,71±0,04		

2-хлорфентиазином энергетические возможности для свободно-радикальной атаки связанный с ним винильной группы и в значительной мере дестабилизирует образующийся при этом α -радикал.

Вычисленные из эффективных значений E^* разности энергий активации роста и обрыва цепи ($E_p^* - 1/2E_o^*$) [12] подтверждают большую реакционность растущего радикала 10-винилфентиазина (2,1 ккал/моль) по сравнению с макрорадикалами винилкарбазола (6,4 ккал/моль) и 10-винил-2-хлорфентиазина (7,0 ккал/моль). Кинетические свойства 10-винилфентиазина и его макрорадикала в совокупности со стерическими особенностями фентиазинового цикла [13] должны способствовать образованию низкомолекулярного, в основном узкодисперсного поли-10-винилфентиазина.

Действительно, все попытки достичь высокую степень полимеризации у поли-10-винилфентиазина в обычных и в специально разработанных

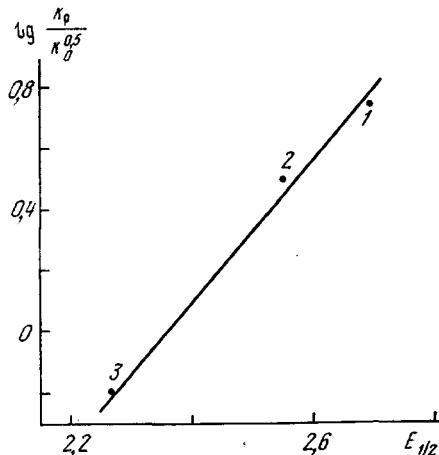


Рис. 5

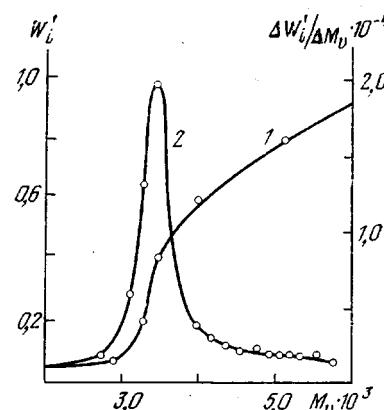


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость логарифма отношения констант роста и обрыва цепи от $E_{1/2}$ 10-винилфентиазина (1), винилкарбазола (2) и 10-винил-2-хлорфентиазина (3)

Рис. 6. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР 10-винилфентиазина

условиях синтеза высокомолекулярного поливинилкарбазола [14] не имели успеха. Выделенные полимеры характеризовались плохой растворимостью и имели низкий молекулярный вес ($M_n=3600$).

Образец такого полимера был расфракционирован, для выделенных фракций исследована зависимость $\lg M$ от $\lg [\eta]$ и выведено уравнение Марка—Куна—Хаувинка ($[\eta]=3,65 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,05}$). Данные ММР для поли-10-винилфентиазина, представленные на рис. 6 в виде интегральной и дифференциальной кривых, подтвердили сделанное выше предположение о тенденции 10-винилфентиазина к образованию монодисперсных полимеров.

В отличие от ПВФ полидисперсность образцов поли-10-винил-2-хлорфентиазина, оцененная отношением $M_v/M_n=1,59$, свидетельствует о их более широком ММР. Это может быть обусловлено меньшей активностью 10-винил-2-хлорфентиазина и дополнительными стерическими трудностями его молекулы, которые снижают скорость роста макроцепи и наряду с рекомбинацией способствуют, по-видимому, протеканию процессов диспропорционирования.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
30 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Г. Скворцова, М. Ф. Шостаковский, Г. Н. Куров, Ж. органич. химии, 8, 382, 1972.
- Г. Н. Куров, Г. Г. Скворцова, Авт. свид. 196859, 1966; Бюлл. изобретений 1967, № 12.
- Брит. пат. 641437, 1950; Chem. Abstrs., 45, 8044, 1951. Герм. пат. 642939, 1937; Chem.

- Abstrs*, 31, 5816, 1937. Амер. пат. 2066160, 1936; *Chem. Abstrs*, 31, 1040, 1937.
4. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968, стр. 165.
 5. G. Ayrey, F. Levitt, R. Mazza, *Polymer*, 6, 157, 1965.
 6. В. М. Суглягин, В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, В. И. Берзин, Высокомолек. соед., 516, 452, 1974.
 7. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, «Мир», 1965.
 8. А. В. Чернобай, А. И. Шепелева, В. С. Зубкова, Высокомолек. соед., 57, 1080, 1965.
 9. Н. И. Шергина, Г. Г. Скворцова, Г. Н. Курлов, Д. Д. Таряшнова, Ж. прикл. спектроскопии, 13, 845, 1970.
 10. А. В. Чернобай, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятинская, Высокомолек. соед., 49, 364, 1967.
 11. Д. Симов, Л. Каменов, Ст. Стоянов, Химия гетероциклич. соед., 1973, № 4, 497.
 12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
 13. J. P. Malrin, B. Pullman, *Theor. chim. acta*, 2, 293, 1964; M. Azzaro, A. Cambon, F. Gouero, R. Guéds, *Bull. Soc. chim. France*, 1967, № 6, 1977.
 14. Франц. пат. 1311231, 1962; РЖХим, 1964, 8C241П.
-

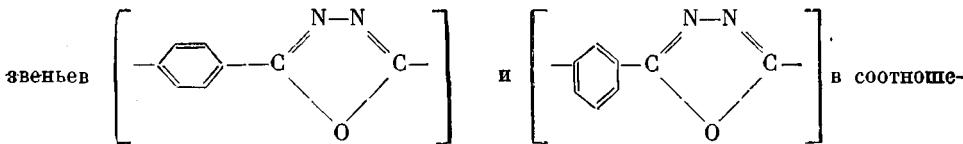
УДК 541.64:536.4

О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПОЛИФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

*Калашник А. Т., Романко О. И., Семенова А. С.,
Андреева И. Н., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И.,
Папков С. П.*

Изучение полифенилен-1,3,4-оксадиазолов (ПОД) приобретает в последнее время большое практическое значение. В настоящей работе методами ДТА, ТГА и масс-спектрометрии исследованы особенности поведения ПОД при температурных воздействиях.

Для исследований были взяты ПОД в виде пленок и волокон, полученные из гидразинсульфата и терефталевой (ТФК) и изофтальевой кислот (ИФК) с чередованием



На кривых ДТА образцов ПОД, представленных на рис. 1, можно видеть несколько характерных пиков, появление которых обусловлено следующими процессами. Эндотермический пик в области 100–180° связан с удалением влаги из полимера. Этот пик исчезает у образцов, прошедших термообработку. Изгибы, наблюдавшиеся в области 315–335° в зависимости от соотношения остатков ТФК и ИФК в сополимерах, можно отнести к процессам расстекловывания, так как они не сопровождаются потерей в весе. В области температур 470–520° наблюдаются интенсивные экзотермические пики при различных температурах, положение которых по температурной шкале зависит от состава сополимеров. Эти экзотермические пики сопровождаются потерей в весе (рис. 2).