

пей, содержащих шарнирные группы только в диангидридов фрагменте.

Значение фактора ориентации макромолекул, оцененные различными методами, согласуются между собой. Ориентация полиимидов с шарнирной группой в диангидридов фрагменте в отличие от полиимидов, где такая группа расположена в диаминном фрагменте [1], столь же высока, как и в изученных ранее соответствующих полипиромеллитимидах без шарнирной группы. Фактор ориентации снижается при введении в диангидридов фрагмент метадиоксифениленовой группы с двумя атомами кислорода (образец 7). Низкая ориентация полимерных цепей свойственна образцу 8 с мета-конфигурацией диаминного фрагмента. Близость значений фактора ориентации в упорядоченных областях полимера и среднего фактора ориентации в образцах 1–6 указывает на высокую ориентацию макромолекул и в менее упорядоченных областях.

Менее ориентированным образцам свойственны значительно более низкие значения прочности и модуля упругости.

Авторы благодарят Ю. Г. Баклагину за ценные замечания по статье и М. В. Шаблыгина за помощь в получении и интерпретации ИК-поляризованных спектров.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

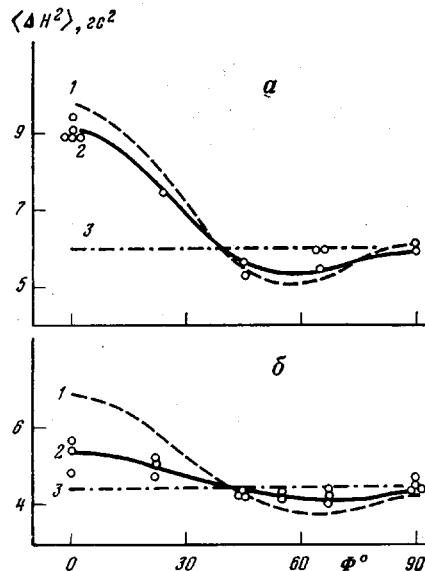
- Г. И. Горяйнов, А. И. Кольцов, Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Высокомолек. соед., Б20, 689, 1978.
- Ю. Г. Баклагина, Г. И. Горяйнов, Н. В. Ефанова, А. И. Кольцов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Н. Р. Прокопчук, Высокомолек. соед., А18, 1298, 1976.
- W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 266, 1960.
- Н. Р. Прокопчук, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1976.
- Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, И. С. Милевская, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 236, 127, 1977.

УДК 541.64:547.781

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Консулов В. Б., Младенов Ив.

При сополимеризации со многими виниловыми мономерами радикал винилбутилового эфира не взаимодействует со своим мономером, т. е. он является не способным к радикальной гомополимеризации. Это обусловлено характером двойной связи простых виниловых эфиров. Авторы работ [1–3] показали, что относительная активность винилбутилового эфира



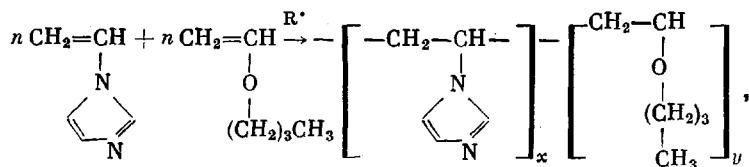
Экспериментальные и теоретические зависимости второго момента сигнала ПМР образцов 3 (а) и 7 (б) (таблица) от угла между осью волокна и магнитным полем при -196° :

1 — теоретические зависимости для идеально ориентированного волокна; 2 — зависимости, рассчитанные для $f_{\text{PMR}} = 0,90$ (а) и 0,50 (б); 3 — второй момент изотропного образца

всегда ниже по сравнению с рядом азотсодержащих виниловых мономеров. В связи с этим представляло интерес исследование реакции сополимеризации винилбутилового эфира с 1-винилимидазолом, который является намного активнее винилацетата [4].

Винилбутиловый эфир дважды перегоняли в токе инертного газа. Чистый продукт имел т. кип. 93°, d_4^{20} 0,780 и n_D^{20} 1,3998. 1-Винилимидазол подвергали двухкратной вакуум-перегонке при 50°/5 tor (n_D^{20} 1,5210 и d_4^{20} 1,0382). Диэтиловый эфир сушили металлическим натрием и перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 34,6°. Метанол очищали обычной перегонкой при т. кип. 64,7°. Динитрил азоизомасляной кислоты перекристаллизовывали из абсолютного этилового спирта (т. пл. 103–104°). Исследование сополимеризации проводили гравиметрическим методом. Расхождения в результатах опытов не превышали ±2,5%. Полученные сополимеры высаждали из метанольного раствора абсолютным диэтиловым эфиром, потом подвергали экстракции в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по содержанию азота, которое определяли полумикрометодом Кельдаля и микрометодом Дюма и контролировали при помощи ИК-спектроскопии [5]. Определение вязкости сополимеров в ДМФ проводили в вискозиметре Убеледе при 30°. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-22 и UR-10.

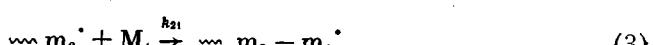
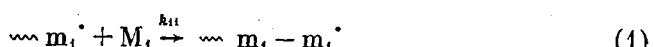
Сополимеризацией 1-винилимидазола (ВИ) с винилбутиловым эфиром (ВБ), инициированной ДАК, при 60° нами впервые получены сополимеры, которые представляют собой светло-желтые порошки, растворимые в спирте. Реакция в метаноле (концентрация мономеров 4,0 моль/л) проходит в гомогенных условиях и ингибируется гидрохиноном и CO₂. В указанных условиях гомополимеризация ВБ не происходит, хотя может образоваться поли-1-винилимидазол [6]. В ИК-спектрах сополимеров наблюдается интенсивная полоса при 1200 см⁻¹, характерная для простых эфиров и обусловленная асимметричными валентными колебаниями C—O—C, и все полосы имидазольной группы: 660, 737, 818, 909, 1080 и 1495 см⁻¹. По растворимости продуктов убеждались, что они представляют собой истинные сополимеры. Из вышесказанного следует, что макромолекулы сополимеров построены из звеньев обоих мономеров и реакция протекает по свободно-радикальному механизму



где $x = 0,75$ и $y = 0,25$ при $n = 0,5$.

Относительная активность сомономеров была определена на основании серии опытов их сополимеризации в разных соотношениях (таблица). Видно, что увеличение содержания ВБ в исходной смеси приводит к снижению скорости реакции и характеристической вязкости. С возрастанием степени превращения мономеров от 0,2 до 0,3 скорость убывает в 2 раза. Кривая зависимости состава сополимеров (при конверсии 0,1) от состава исходной смеси (рис. 1) иллюстрирует азеотропный характер сополимеризации, что указывает на тенденцию чередования мономерных звеньев в макромолекуле. Точка азеотропа соответствует составу ВИ: ВБ=3:1.

В данном случае должно отсутствовать присоединение ВБ к «своему» радикалу, т. е. становятся возможными три элементарные реакции присоединения к растущему макрорадикалу



Таким образом, сополимеризация ВИ с ВБ описывается частным уравнением

$$\frac{m_1}{1-m_1} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (4)$$

Обработка данных по составам продуктов сополимеризации при различных соотношениях мономеров в координатах Файнемана — Ресса [7] дает следующие значения констант сополимеризации: $r_{\text{ви}}=0,72 \pm 0,03$ и $r_{\text{вб}}=0,02 \pm 0,02$. Константа $r_{\text{вб}}$ близка к нулю, что характеризует ВБ как

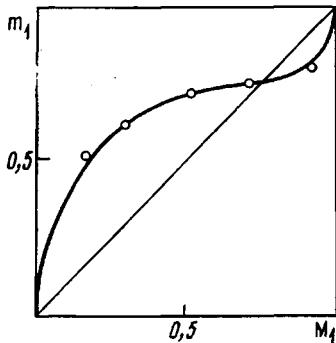


Рис. 1

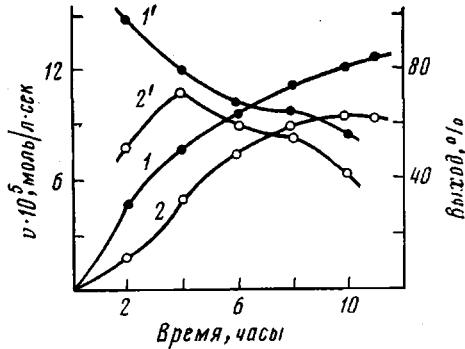


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость «мгновенного» состава (конверсия 0,1) сополимеров от состава исходной смеси мономеров. M_1 и m_1 — мольная доля 1-ванилилимидазола в исходной смеси и в сополимере

Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации 1-ванилилимидазола с винилбутиловым эфиром в мольном соотношении 75 : 25 (1) и 50 : 50 (2); 1, 2 — выход сополимера, 1', 2' — скорость сополимеризации

малоактивный мономер. При помощи уравнения $f_1=(1-r_2)/(2-r_1-r_2)$, представляющего математическое условие, при котором протекает азеотропная сополимеризация [8], была уточнена точка азеотропности; в рамках погрешности метода она отвечает мольной доле 1-ванилилимидазола $f_1=0,75 \pm 0,03$.

Сополимеризация 1-ванилилимидазола (M_1) с винилбутиловым эфиром (M_2) в метаноле
(Концентрация мономеров 4,0 моль/л; $[\text{ДАК}] = 3,45 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $60 \pm 0,1^\circ$)

Соотношение мономеров в исходной смеси, мол. %		Конверсия, %	$v \cdot 10^5$, моль/л·сек	Содержание азота, %	Состав сополимеров, мол. %		$[\eta]$, д.л./г
M_1	M_2				m_1	m_2	
90,55	9,45	20,77	9,23	24,22	82,34	17,66	0,23
90,55	9,45	30,99	6,66	24,75	83,99	16,01	0,25
71,29	28,71	19,45	8,33	22,80	77,71	22,29	0,20
71,29	28,71	34,62	6,38	22,83	77,76	22,24	0,21
51,55	48,45	21,73	6,94	22,17	75,67	24,33	0,19
51,55	48,45	31,75	5,08	20,30	69,54	30,46	0,19
31,32	68,68	17,18	3,88	19,25	66,09	33,91	0,18
31,32	68,68	30,21	3,33	17,68	60,89	39,11	0,18

На рис. 2 изображены кинетические кривые сополимеризации ВИ с ВБ в мольных соотношениях 75 : 25 и 50 : 50. При эквимольном соотношении мономеров сополимеризация прекращается после израсходования более активного ВИ, а в случае азеотропной смеси реакция протекает до глубоких степеней превращения мономеров. На начальной стадии скорость

реакции в азеотропной смеси в 2 раза больше, чем скорость сополимеризации мономеров при их эквимольном соотношении. Далее скорости становятся близкими и уменьшаются во времени. Такой ход зависимости можно объяснить, во-первых, азеотропным характером сополимеризации и, во-вторых, концентрационным и диффузионным факторами, которые оказывают существенное влияние при радикальной полимеризации.

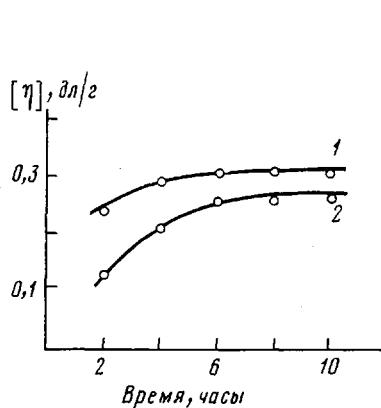


Рис. 3

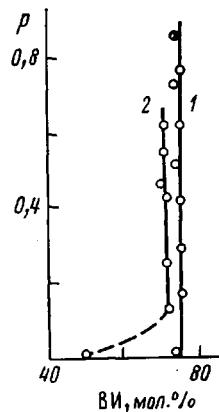


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости сополимера от продолжительности сополимеризации 1-ванилилмидазола с винилбутиловым эфиром в мольном соотношении 75 : 25 (1) и 50 : 50 (2)

Рис. 4. Содержание звеньев ВИ в сополимере в зависимости от степени конверсии мономеров *p*

Интересно отметить, что характеристическая вязкость сополимеров увеличивается до определенного предела и дальше остается постоянной (рис. 3). Сополимеры, полученные из азеотропной смеси мономеров при разных степенях превращения, не отличаются по химическому составу (рис. 4). При этом чем начальный состав ближе к азеотропному, тем сополимеры более однородны по составу. Кривая 2 рис. 4 показывает, что и в случае сополимеризации при эквимольном соотношении мономеров в исходной смеси химический состав сополимеров отличается от азеотропной смеси только на начальных стадиях превращения, а дальше становится постоянным и отвечает соотношениям мономерных звеньев ВИ : ВБ = 3 : 1.

Высший педагогический институт, Шумен
Высший химико-технологический
институт, София

Поступила в редакцию
17 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., A10, 502, 1968.
2. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. И. Кошаева, Высокомолек. соед., B11, 726, 1969.
3. Б. А. Жубанов, Е. И. Шайхутдинов, В. М. Макарская, В сб. Химия и химическая технология, Алма-Ата, 1971, вып. 12, стр. 85.
4. В. Б. Консулов, Н. В. Швец, Л. А. Вольф, В. В. Котецкий, Химия и индустрия, 48, 63, 1976.
5. Е. И. Краснова, В. Б. Консулов, И. Б. Клименко, А. Н. Савицкая, Л. А. Вольф, Ж. прикл. химии, 39, 903, 1976.
6. В. Б. Консулов, Л. А. Вольф, Н. В. Швец, Е. С. Домнин, Г. Г. Скворцова, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 19, 1263, 1976.
7. H. Fineman, D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
8. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974.