

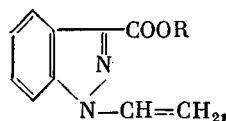
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭФИРОВ ИНДАЗОЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Шаталов Г. В., Преображенский С. А., Михантьев Б. И.,
Позина Е. Н.*

Из карбоцепных высокомолекулярных соединений с азольными циклами менее всего изучены полимеры с индазольным циклом в боковой цепи. Существующие ограниченные сведения [1] не дают представления о закономерностях образования этих полимеров и их свойствах.

Как было показано в работе [2], применение мономеров на основе азолов со сложноэфирными заместителями позволяет изменить многие характеристики таких полимеров, ограничивающие их использование.

Цель настоящей работы — изучение полимеризации гомологического ряда эфиров 1-винил-3-индазолкарбоновой кислоты



где R=CH₃—C₄H₉ нормального и изо-строения. При этом рассмотрено влияние условий полимеризации, а также строения сложноэфирной группы на процесс и некоторые свойства образующихся полимеров.

Мономеры I—V, полученные взаимодействием алкиловых эфиров 3-индазолкарбоновой кислоты с винилацетатом по известному способу [3], охарактеризованы в табл. 1.

Таблица 1
Константы эфиров 1-винил-3-индазолкарбоновой кислоты

Мономер	R	Т. кип., °C/tor	n_D^{20}	d_4^{20}
I	CH ₃	145/1,00 *	—	—
II	C ₂ H ₅	123/0,70 **	—	—
III	н-C ₃ H ₇	136/0,75	1,5810	1,1452
IV	изо-C ₃ H ₇	127/0,85	1,5899	1,1367
V	н-C ₄ H ₉	119/0,80	1,5371	1,0950

* Т. пл. 76°; ** Т. пл. 53°.

Полимеризацию осуществляли в ампулах в атмосфере аргона. Применяли свежеочищенные мономеры с концентрацией 1,1 моль/л в абс. диоксане, инициатор — азодиизобутиронитрил (АИБН) в количестве 4,8·10⁻³ моль/л. Процесс проводили при 70°; полимеры высаживали петролейным эфиром, им же отмывали в экстракторе и сушили при 70–80° в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли при 20° в бензоле. Величины молекулярной массы для метилового и этилового эфиров поливинил-3-индазолкарбоновой кислоты рассчитывали соответственно из уравнений $[\eta]=2,75 \cdot 10^{-4} M^{0,59}$ и $[\eta]=5,13 \cdot 10^{-4} M^{0,50}$, константы которых определены методом светорассеяния на приборе ФПС-3М при 20°.

Термограммы получены на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин. Электрофизические характеристики найдены в условиях, аналогичных описанным в работе [4].

ИК-спектры сняты на приборе ИКС-14А в нуйоле.

Радикальная полимеризация эфиров 1-винил-3-индазолкарбоновой кислоты с алифатическими радикалами нормального и изо-строения показала, что скорость процесса, характеристическая вязкость и соответствующие ей величины молекулярной массы полимеров, а также некоторые дру-

гие их характеристики зависят от строения сложноэфирного фрагмента. Как следует из результатов, приведенных в табл. 2, с увеличением числа атомов в COOR в общем случае уменьшается скорость полимеризации, о чем можно судить по выходу полимеров и величине $[\eta]$.

Таблица 2
Влияние сложноэфирной группы производных 3-индазолкарбоновой кислоты на полимеризацию в диоксане (время 75 мин.)

Мономер	Выход, %	$[\eta]$, дЛ/г	$T_{\text{разм}}$, °С
I	83	1,03	207–213
II	83	0,85	190–194
III	42	0,28	162–168
IV	17	0,16	177–183
V	25	0,23	123–128

Подобное изменение скорости и величины $[\eta]$ наблюдали и в случае полимеризации эфиров N-винил-1,2,3-триазолкарбоновой кислоты [2], где с удлинением цепи алкильного радикала в COOR у гетероцикла понижается выход и $[\eta]$ полимеров. Отсюда следует, что увеличение объема и без того больших боковых групп в макроцепи создает значительные стерические препятствия, уменьшающие общую скорость процесса. Поскольку при глубоких степенях превращения увеличение размеров заместителей в макроцепи понижает скорость обрыва [5], то наблюдаемое в таких случаях увеличение ММ по мере превращения мономеров в полимер будет коррелировать с величиной заместителя. В то же время из сравнения кинетических данных по полимеризации винильных производных I и II следует, что мономер с этильным радикалом в сложноэфирной группе полимеризуется на начальных стадиях с большей скоростью, хотя величина его ММ изменяется во времени значительно медленнее (рис. 1).

Различие в скоростях полимеризации соединений I и II обусловлено неодинаковой степенью поляризации их непредельных радикалов, которая определяется строением сложноэфирных фрагментов. Поскольку группа COOR с R=CH₃ имеет электроноакцепторную способность ниже за счет сверхсопряжения по сравнению с COOC₂H₅ [6], то в мономере II винильная группа будет более поляризована, а следовательно, будет проявлять большую активность. Приведенные данные указывают также на то, что на процесс влияет не только число атомов С в группе COOR, но и разветвленность цепи мономерного звена, приводящая к стерическим затруднениям, которые, в свою очередь, понижают выход и $[\eta]$ полимера. Последнее видно из результатов по полимеризации соединений III и IV.

Установлено, что процесс не идет в условиях термополимеризации до 100° и под влиянием ионных катализаторов – BF₃·O(C₂H₅)₂ и n-C₄H₉Li.

ИК-спектры синтезированных полимеров указывают на протекание процесса за счет связей $\text{C}=\text{C}$ винильного радикала, что подтверждено исчезновением полос поглощения при 1635–1650 и 3100 см⁻¹, которые проявляются в спектрах мономеров [7].

Полимеры — желтые порошки, растворимые в бензоле, толуоле, диоксане, хлороформе и нерастворимые в предельных углеводородах и спиртах. Их удельный вес, как и другие свойства, определяется радикалом в группе COOR.

Мономер	I	II	III	IV	V
Уд. вес полимера, г/см ³	0,850	0,759	1,093	0,979	0,773

Как видно, для этих величин имеет место альтернация, связанная с четностью или нечетностью числа атомов С в алкильном радикале нормального строения сложноэфирной группы.

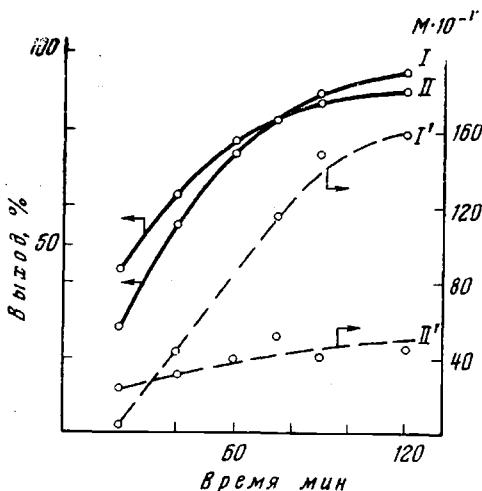


Рис. 1

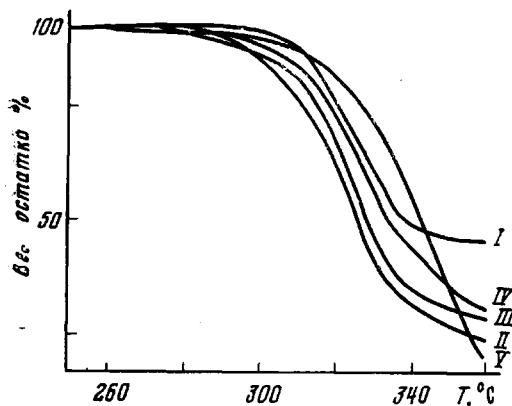


Рис. 2

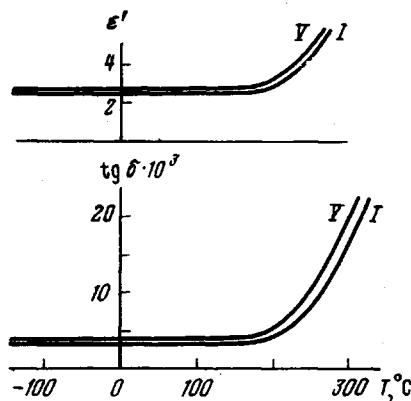


Рис. 3

Температура стеклования полученных полимеров лежит, по данным ДТА, в интервале 165–180°.

Данные динамического ТГА на воздухе показывают, что строение алифатического радикала сложноэфирной группы в полимере оказывает заметное влияние на начало его термоокислительной деструкции (рис. 2). Так, наибольшей термостойкостью обладает полимер соединения I, а продукты полимеризации мономеров II–V деструктируют при более низких температурах.

Синтезированные полимеры являются среднечастотными диэлектриками. Структура заместителя COOR существенно не влияет на их электрофизические параметры, что следует из некоторых данных, приведенных на рис. 3.

Воронежский государственный
университет им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
14 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hoff, P. Perlstein, Makromolec. Chem., 125, 247, 1969.
2. Б. И. Михантьев, Г. В. Шаталов, В. Д. Галкин, В. С. Воищев, О. В. Воищева, Высокомолек. соед., B17, 467, 1975.
3. Г. В. Шаталов, С. А. Преображенский, Б. И. Михантьев. Изв. вузов, Химия и химич. технология, 21, 656, 1978.

4. Г. В. Шагалов, К. Хусейнов, Б. И. Михантьев, Е. Н. Позина, Высокомолек. соед., Б19, 294, 1977.
5. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 50.
6. М. Дьюар, Сверхсопряжение, «Мир», 1965.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 54.

УДК 541(64+126):536.46

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫГОРАНИЯ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ ПО ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Лалаян В. М., Товмасян Ю. М., Халтуринский Н. А.,
Берлин Ал. А.*

При горении полимерных материалов одной из основных характеристик, определяющих скорость распространения пламени по поверхности, является количество тепла, выделяемое в области фронта пламени. Это тепло образуется в результате окисления газообразных продуктов разложения полимера и, следовательно, связано со скоростью их выделения. Однако в литературе практически отсутствуют данные по непосредственному измерению массовой скорости выгорания при распространении пламени [1], что связано со значительными экспериментальными трудностями. В настоящей работе использован косвенный метод измерения по профилю поверхности выгорания погашенного образца.

Эксперименты проводили на установке, аналогичной описанной ранее [2]. Методика гашения состояла в следующем: в режиме установившегося горения (на расстоянии не менее 50 мм от места поджига) на пламя быстро надвигали медную пластину, при этом пламя мгновенно гасло и полимер быстро охлаждался. В каждом опыте также измеряли и величину скорости распространения пламени. Анализ профиля поверхности проводили при помощи профилометра.

На рис. 1 приведен характерный профиль поверхности ПММА при $[O_2] \sim 75\%$. Перед фронтом пламени образуется наплыв, размеры которого могут быть использованы для косвенной оценки величины прогретой области. Величина l пропорциональна размеру δ -области полимера. Характер изменения l с концентрацией кислорода (рис. 2, а) подтверждает полученные ранее данные [3], что δ -область уменьшается при увеличении $[O_2]$ до 40% и далее практически не меняется. Высота наплыва H характеризует толщину прогретого слоя и меняется, как следует из рис. 2, б, обратно пропорционально скорости распространения.

Под фронтом пламени начинается интенсивное выгорание полимера. Для определения величины массовой скорости выгорания по профилю поверхности использовано соотношение: $\dot{m} = \rho V \operatorname{tg} \alpha$, где \dot{m} , $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ — массовая скорость выгорания; ρ , $\text{г}/\text{см}^3$ — плотность полимера; V , $\text{см}/\text{сек}$ — скорость распространения пламени; α — угол наклона кривой выгорания.

В области фронта пламени можно выделить две характеристики процесса выгорания: начальную скорость, определяемую соотношением $\dot{m}_1 = -\rho V \operatorname{tg} \alpha_1$ и стационарную $\dot{m}_2 = -\rho V \operatorname{tg} \alpha_2$, где α_1, α_2 — угол наклона касательной к кривой выгорания на начальном участке и на участке постоянного наклона (рис. 1). На рис. 3 приведена зависимость \dot{m}_1 и \dot{m}_2 от концентрации кислорода. При низких концентрациях ($Y_0 < 0,4$) на большом участке под пламенем, около 5 мм, скорость выгорания практически не меняется $\dot{m}_1 \approx \dot{m}_2 \approx 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и не зависит от концентрации кислорода. При высоких концентрациях ($Y_0 > 0,4$) \dot{m}_2 остается постоянной, а \dot{m}_1 возрастает, причем разность $\dot{m}_1 - \dot{m}_2$ пропорциональна V^2 .

Полученные данные позволяют оценить одно из критических условий распространения пламени по поверхности ПММА. Используя постоянство