

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1981

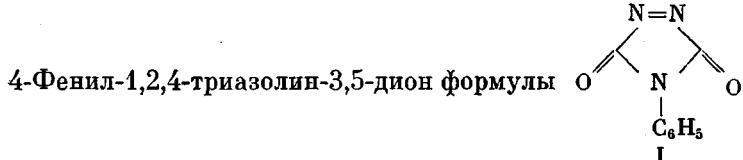
УДК 541.64:547.79

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТРИАЗОЛИНДИОНОВ С ОЛЕФИНОВОЙ СВЯЗЬЮ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ДИЕНОВ И СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Батлер Дж. Б.

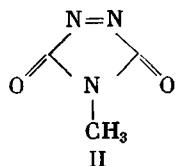
Обзор

Триазолиндионы являются исключительно сильными акцепторами электронов и относятся к наиболее активным реагентам с изолированными C=C-связями. Они вступают в реакции с простыми и сложными виниловыми эфирами, стиролами, β -дикетонами и аллильными соединениями, образуя новые сополимеры. Однако основной целью настоящего обзора является обобщение результатов использования триазолиндионов как низкотемпературных модификаторов диеновых полимеров и рассмотрение их влияния на свойства полимеров. Эти реакции исключительно разнообразны, причем количество реагирующих ненасыщенных звеньев пропорционально количеству триазолиндиона. В зависимости от степени модификации образующиеся полимеры лежат в диапазоне от термопластичных эластомеров до твердых аморфных полимеров с высокими температурами размягчения. Модифицированные полимеры, во-первых, имеют более высокие температуры стеклования и размягчения, во-вторых, обладают тем большей растворимостью в полярных растворителях, чем выше степень модификации, в-третьих, имеют сильно кислый протон, в-четвертых – существенно меньшие размеры клубков. 1,2-Полибутадиен, модифицированный на 5%, имел величины разрывного удлинения, модуля Юнга и предела прочности на разрыв вдвое большие, чем исходный, немодифицированный полимер, причем величина восстановления после снятия нагрузки составляла >90%. Бис-триазолиндионы являются эффективными смяивающими агентами при комнатной температуре.



является чрезвычайно реакционноспособным диенофилом [1–9] и реагентом на C=C-связь – енофилом¹ [6, 9]. Его реакционная способность в реакции Дильса – Альдера с 2-хлорбутадиеном в 1000 раз больше, чем тетрацианэтилена и в 2000 раз больше, чем малеинового ангидрида.

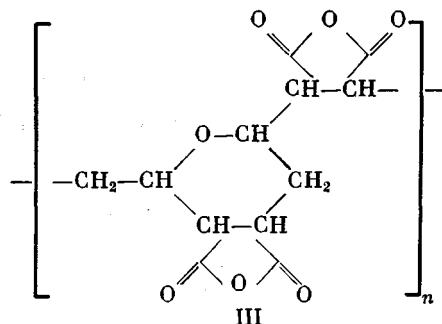
4-Метил-1,2,4-триазолин-3,5-дион формулы



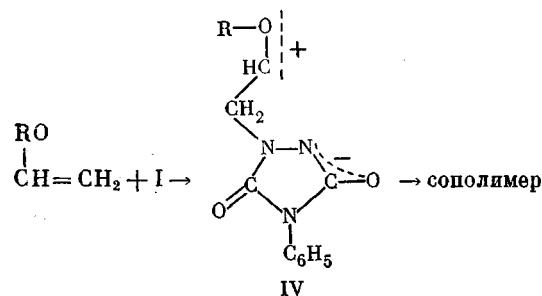
¹ Здесь и далее в тексте автор использует термин «енофил», который в отличие от общепринятого диенофила характеризует реакционноспособность триазолиндионов по отношению к изолированным C=C-связям.

по меньшей мере в 30 000 раз более реакционноспособен по отношению к циклогексену, чем его линейный аналог — этилазодикарбоксилат [6].

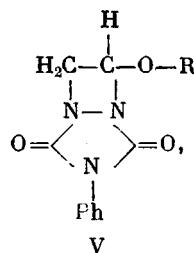
Многие реакции этих электроноакцепторных молекул обычно протекают очень быстро, заканчиваясь за несколько секунд в области температур от нуля до комнатной. Соединение I и его производные представляли интерес для замены малеинового ангидрида с целью получения сополимера, аналогичного по структуре чередующемуся циклосополимеру дивинилового эфира и малеинового ангидрида [10]



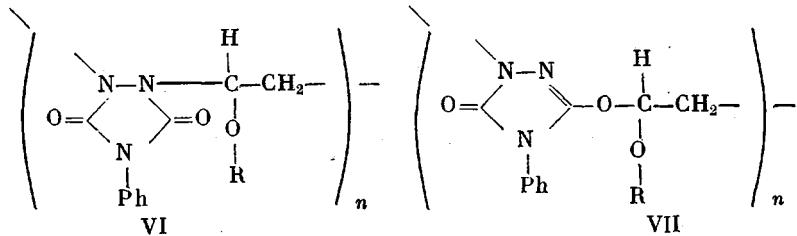
Реакции триазолиндионаов с простыми виниловыми эфирами. Замена малеинового ангидрида на диенофил I в формуле III значительно упрощает ПМР-спектр и открывает возможности для более эффективных структурных исследований. Однако предположение относительно того, что ФТД подобно малеиновому ангидриду будет участвовать в свободнорадикальной циклосополимеризации, оказалось ошибочным. Попытка воспроизвести эту реакцию привела к самопроизвольной сополимеризации дивинилового эфира и диенофила при комнатной температуре в отсутствие радикального инициатора, причем процесс завершался в течение нескольких секунд [11].



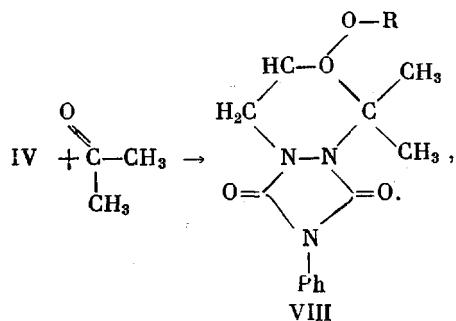
Детальное исследование этого неожиданного явления привело к выводу о том, что соединение I и простые виниловые эфиры самопроизвольно образуют «цвиттер-ионные» или диполярные структуры, которые затем могут либо циклизоваться, образуя диазетидины формулы



либо давать чередующиеся сополимеры



В случае $R=-CH=CH_2$ были выделены как диазетидин (V), так и сополимеры типа VI и VII, а для $R=-C_2H_5$ были получены только сополимеры типа VI и VII. Наиболее убедительное доказательство образования промежуточного цвиттер-иона IV основано на том, что он может вступать в своеобразную реакцию циклизации с алкилкетонами [12], образуя ранее неизвестную циклическую структуру — 1,3,4-тетрагидрооксадиазин

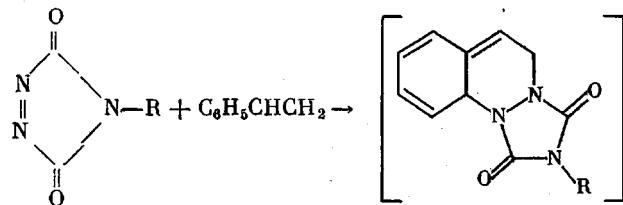


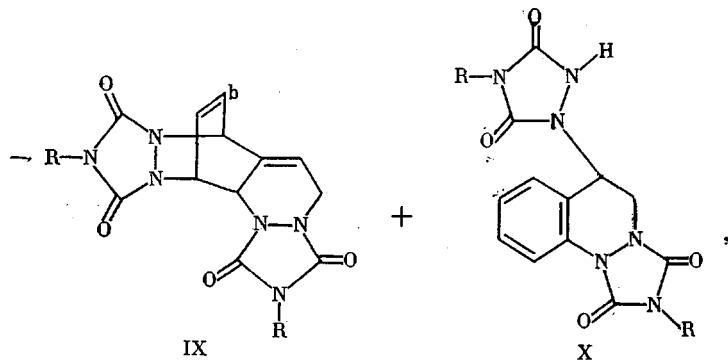
где $R=CH_2CH_3, CH_2CH(CH_3)_2, CH=CH_2$.

Хотя в литературе имеются сообщения о самопроизвольной сополимеризации различных пар алkenов без добавок инициатора [13, 14], указанная реакция представляет собой, по-видимому, первый пример самопроизвольной сополимеризации пары ненасыщенных соединений по цвиттер-ионному или диполярному механизму.

В этом эксперименте был выделен также тройной сополимер винилового эфира, триазолиниона и ацетона, содержащий 12 мол.-% ацетона. Это подтверждает вывод о том, что полимеризация протекает путем статистического объединения 1,4- и 1,6-диполярных ионов.

Реакции триазолинионов со стиролами. В качестве другого мономера для этой реакции был выбран стирол. В литературе сообщалось об исследовании реакции диенофила I со стиролом [2] и указывалось на образование с выходом 33% соединения IX, представляющего собой аддукт реакции Дильса — Альдера, двух молей соединения I с одним молем стирола.

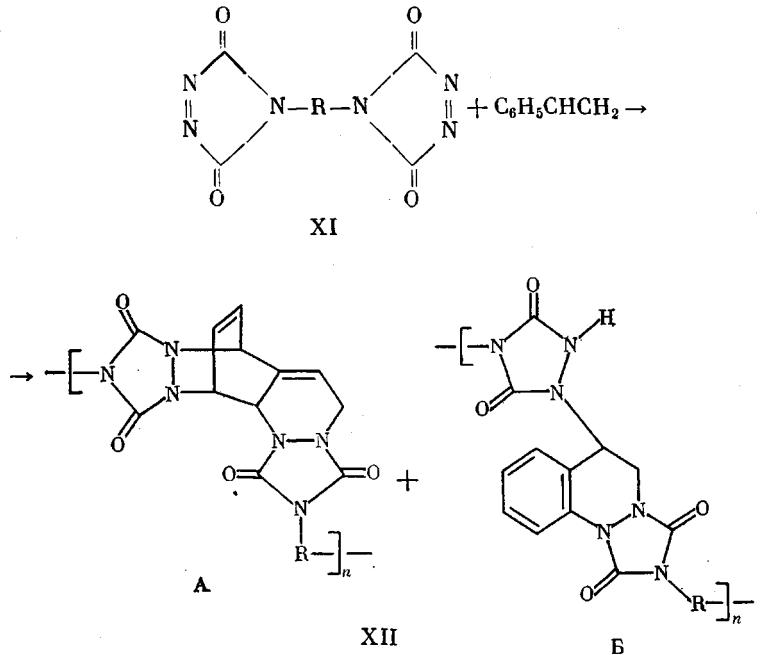




где $R=C_6H_5$ или CH_3 .

Однако при повторном изучении этой реакции в нашей лаборатории было показано [15], что основным продуктом реакции с выходом 67% был аддукт X.

Таким образом, стало очевидно, что эти последовательно протекающие реакции Дильса – Альдера могут быть использованы для синтеза полимеров при взаимодействии стирола, молекулы которого являются бифункциональными, с бифункциональным триазолиндионом

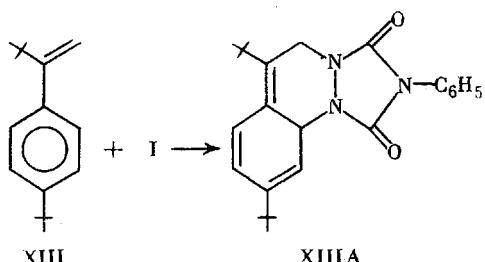


где $R = -\text{C}_6H_4-\text{CH}_2-\text{C}_6H_4-$ или $-(CH_2)_6-$.

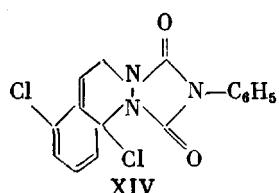
Указанные сополимеры были получены, свойства их исследованы. В концентрированном растворе в ДМФ реакция соединения XI с эквимольным количеством стирола протекает быстро, причем образуется высокомолекулярный полимер XII с $[\eta]=0,33$ дL/g. Методом ГПХ были определены молекулярные массы образца, имеющего $[\eta]=0,12$ дL/g: $M_n=36\,000$, $M_w=120\,000$ и $M_n/M_w=3,34$. Спектральный анализ показал, что полимер состоит из 33% звеньев структуры XIIА и 67% звеньев структуры XIIБ. Разумное объяснение преобладания звеньев типа Б состоит в том, что хотя при образовании первоначального аддукта реакции

Дильса – Альдера со стиролом необходимо преодолеть резонансную энергию стабилизации ароматического кольца, возникновение звеньев типа Б позволяет регенерировать ароматическое кольцо с соответствующей резонансной энергией стабилизации, тогда как в случае звеньев А этого не происходит.

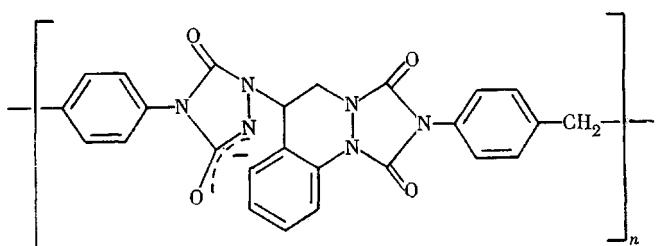
Наши дальнейшие исследования [16] показали, что вероятность участия во второй стадии двух этих последовательных реакций можно изменять, используя эффект заместителя. Так, *n*-трет-бутилстирол подвергается двухстадийной реакции Дильса – Альдера. α -Трет-бутилстирол также вступает в обе стадии реакции Дильса – Альдера, тогда как α -*n*-ди-трет-бутилстирол XIII не дает двойного аддукта



2,6-Дихлорстирол участвует лишь в первой реакции Дильса – Альдера, образуя соединение

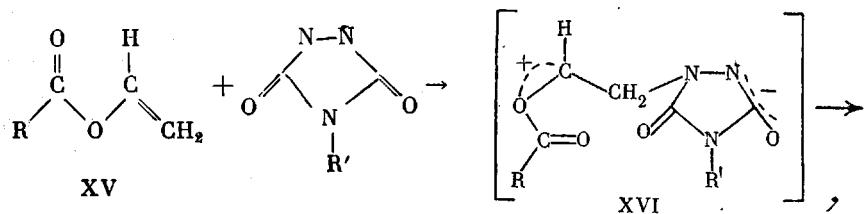


Сополимеры структуры ХІІБ могут взаимодействовать с основаниями, образуя полион

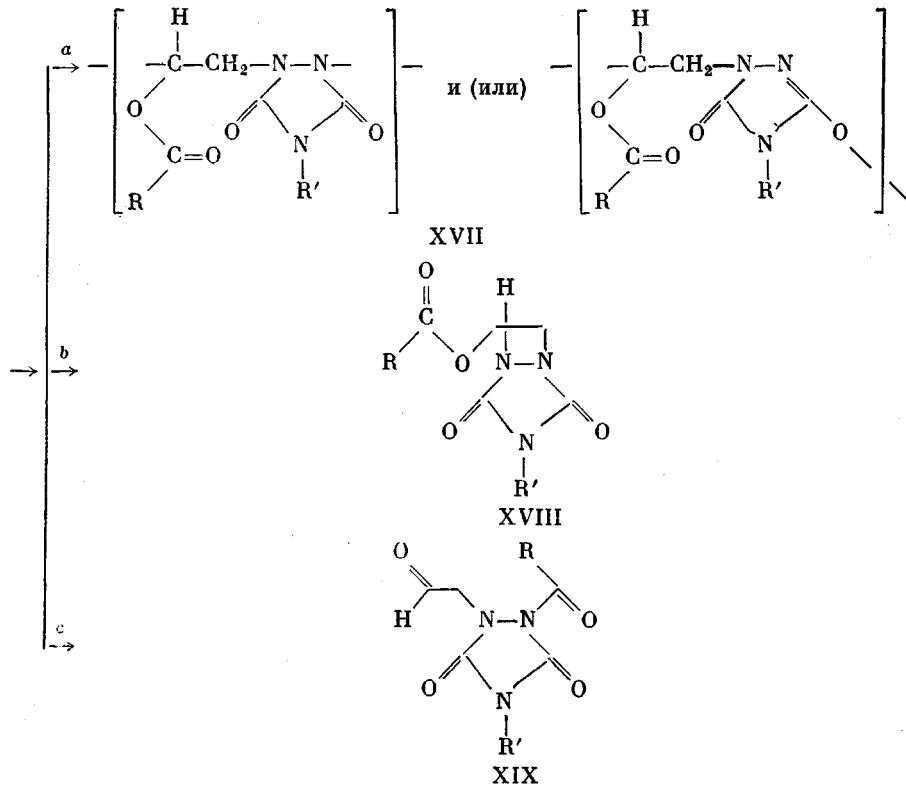


Реакции триазолиндионов со сложными виниловыми эфирами. Механизм реакций триазолиндионов с винилацетатом и другими сложными эфирами оказался несколько необычным. Было предположено, что эта реакция должна приводить к образованию промежуточного цвиттер-иона, точно так же, как это наблюдается в случае простых эфиров, с той лишь разницей, что из-за дестабилизирующего влияния карбонильной группы на образующийся катион реакция должна была протекать с меньшей скоростью. Последнее предположение оказалось справедливым, поскольку для полного завершения этой реакции необходимо было поддерживать температуру выше комнатной (60°). Однако образование продукта реакции с винилацетатом XIX можно удовлетворительно объяснить только

внутримолекулярной перегруппировкой цвиттер-иона — путь реакции с [17–19]



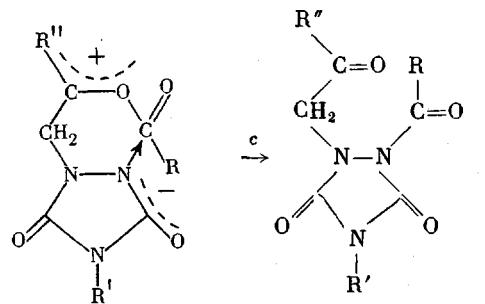
где $R = \text{CH}_3; \text{CH}(\text{CH}_3)_2; \text{C}(\text{CH}_3)_3; \text{C}_6\text{H}_5; \text{CH}_2\text{Cl}$; $R' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.



Хотя реакции 1,4-диполярного присоединения хорошо известны [20, 21], внутримолекулярные перегруппировки таких диполей наблюдались чрезвычайно редко [20]. Действительно, мы не нашли в литературе сообщений о такого рода перегруппировках. Стабилизация вышеупомянутых дипольных частиц путем их внутримолекулярной перегруппировки является, по-видимому, реакцией с наименее низкой энергией активации, по которой реакционные промежуточные продукты могут давать стабильные ковалентные соединения. Однако существует по меньшей мере еще два направления реакции: *a* — межмолекулярная реакция с образованием чередующегося линейного полимера XVII и *b* — внутримолекулярная циклизация с образованием относительно устойчивого диазетидина XVIII.

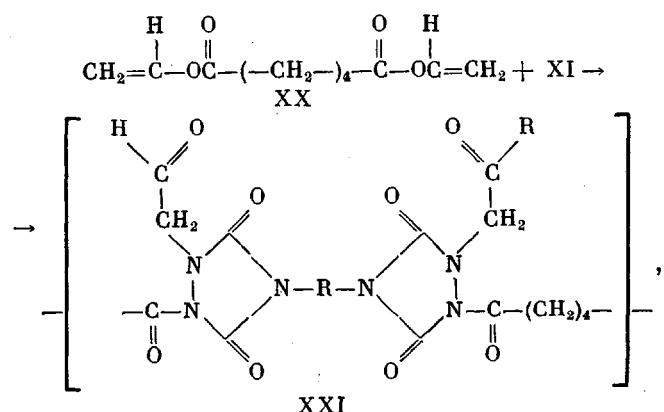
Как было показано, простые виниловые эфиры и 1,2,4-триазолин-3,5-дионы I, II сополимеризуются преимущественно путем *a*. Кинетические исследования реакций разнообразных ненасыщенных сложных эфиров с диенофилом I показали, что распределение продуктов реакции в значительной мере определяется электронным и стерическим строением молекулы эфира [19]. Энергия активации образования цвиттер-иона при

взаимодействии винилацетата с соединением I оказалась равной 50,6 кДж/моль. В этом случае соотношение продуктов реакций, протекающих по путям *a*, *b* и *c*, составило 7, 9 и 84%. При изменении стерического окружения путем введения различных радикалов (винилизобутират, винилпивалат) E_a оставалась постоянной, а выход продуктов реакции, образующихся по путям *a*, *b* и *c*, составлял соответственно 15, 8, 77% и 16, 42, 42%. В случае реакции между диенофилом I и винилбензоатом E_a оказалась немного меньше (46,0 кДж/моль), а распределение продуктов реакции было совершенно другим (87, 7 и 6% соответственно). Если при замене R сильно изменялось электронное строение молекулы, как, например, в случае хлорацетата, то E_a увеличивалась до 58,5 кДж/моль, и продукты реакции с составляли 95% от общего выхода. Реакцию *c* можно представить схемой



Таким образом, можно легко заметить, что если R является дестабилизирующей катион электроноакцепторной группой (например, R=CH₂Cl), то энергия активации образования цвиттер-иона возрастает. Однако если вместо H вводится стабилизирующая катион электронодонорная группа (например, R=CH₃ или C₆H₅), то в этом случае E_a уменьшается. В дальнейшем были исследованы 1,4-диполярные перегруппировки для замещенных сложных виниловых эфиров и сделаны попытки использовать эти реакции для синтеза полимеров. Из схемы реакции, протекающей по пути *c*, можно видеть, что если R очень объемный заместитель, то реакция с затруднена, и тогда превращение цвиттер-иона по путям *a* и *b* становится предпочтительным.

При взаимодействии бис-винилового эфира двухосновной кислоты XX и бис-триазолиндиона XI перегруппировка диполя по пути *c* может привести к образованию полимера, как показано ниже

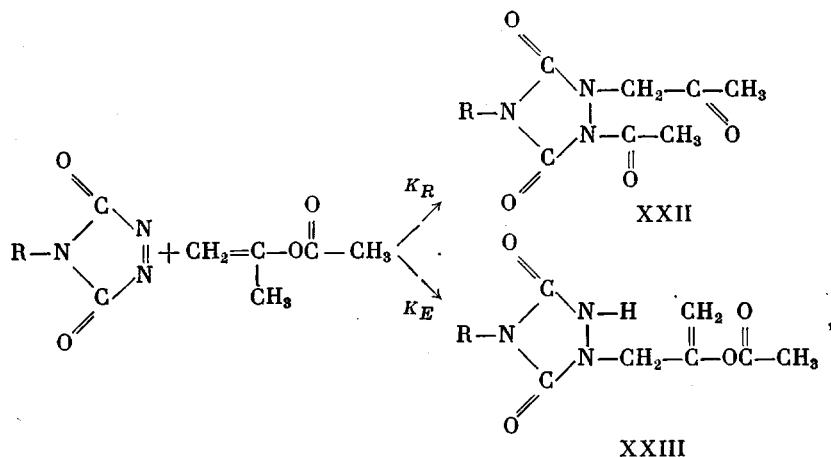


где R = -CH₂- или -(CH₂)₆-.

Реакция между соединениями XX и XI по пути *b* также приводит к образованию полимера, однако он имеет иную структуру и стабильность.

Направление реакции *a* между указанными соединениями XX и XI — это путь образования поперечных сшивок. Поэтому следует подбирать подходящие условия полимеризации (растворитель, температуру, концентрации сомономеров и соотношение между ними) таким образом, чтобы превращение цвиттер-иона протекало преимущественно по пути *c*.

Выход растворимого линейного полимера структуры XXI изменялся от 5 до 70% в зависимости от природы радикала R в соединении XI, растворителя и концентрации мономеров, причем температура оказывала незначительное влияние. В случае, когда использовали ароматические заместители в триазолиндионе XI и не взаимодействующие с соединением II растворители, выход растворимого полимера в реакции составил ~70%, при $M=2000$ и $[\eta]_{\text{ДМФ}}^{25}=0,10$ дл/г. Например, для сополимеризации соединений XX и XI ($R=C_6H_4CH_2C_6H_4$) в метиленхлориде при комнатной температуре выход растворимого полимера с $[\eta]_{\text{ДМФ}}^{25}=0,11$ дл/г составил 69%. Методом ГПХ определено наличие двух фракций с молекулярными массами 2860 и 1680. Анализ спектров ЯМР показал, что полимеры более чем на 80% состоят из звеньев структуры XXI и содержат менее 20% звеньев, образовавшихся по путям *b*. Полимер содержал также небольшое количество нерастворимых фракций — продуктов внутри- и межмолекулярного превращения цвиттер-ионов по путям *b* и *c*. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что разложение как растворимой, так и нерастворимой фракций начинается при $170 \pm 2^\circ$. В том случае, когда особенности структуры сложного эфира не препятствуют, реакция протекает по пути K_E , конкурирующему с реакцией через стадию цвиттер-иона [22]. Например, при использовании изопропенилацетата образуется как продукт перегруппировки цвиттер-иона XXII (путь K_R), так и продукт XXIII (путь K_E), причем константа скорости K_R на порядок больше, чем K_E .

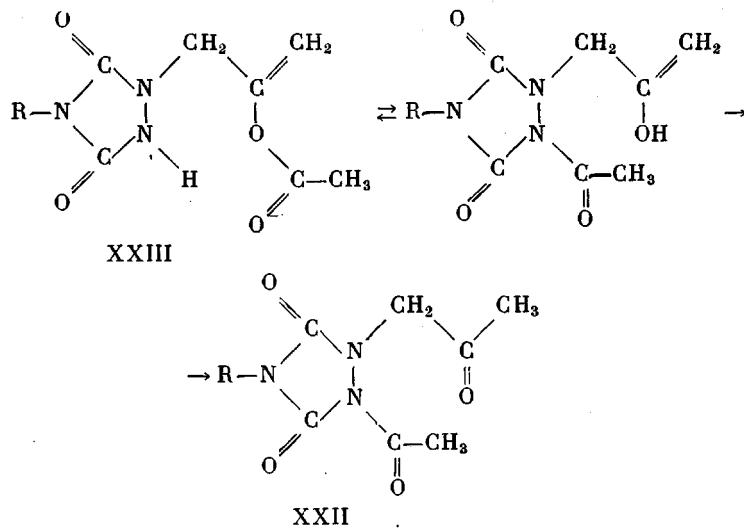


где $R=CH_3$ или C_6H_5 .

Сопоставление константы скорости последней реакции с константой скорости этой же реакции с участием обычных олефинов (например, константа скорости реакции соединения I с 1-гексеном $K_E=2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/с (бензол, 22°)) показывает, что механизмы конкурирующих реакций разные [23]. Если бы обе реакции протекали с образованием промежуточного цвиттер-иона, то сложноэфирная группа должна была бы понижать энергию активации реакции между соединением I и ненасыщенным сложным эфиром по пути K_E вследствие ее стабилизирующего влияния на цвиттер-ион. Как следствие этого константы скоростей реакций между диенофилем I и олефинами должны были бы быть много меньше, что не наблюдается в действительности. Это обстоятельство также свидетельствует о

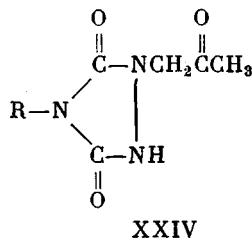
том, что указанная реакция протекает по обращенному или бирадикальному механизму [24].

Продукт реакции XXIII термодинамически неустойчив и может медленно переходить в соединение XXII



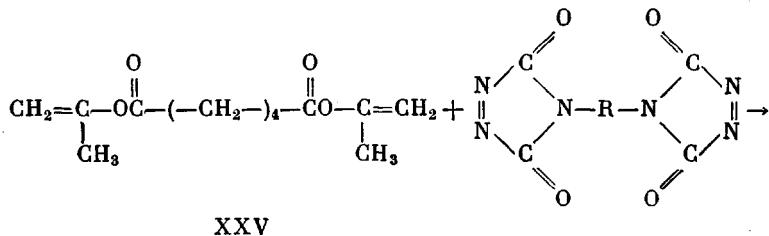
Обратная реакция весьма маловероятна, поскольку 1-ацетилметил-2-ацетил-4-замещенный-1,1,4-триазолин-3,5-дион (XXII), который содержит легко гидролизующуюся сложноэфирную связь в α -положении с двойной связью.

Эта перегруппировка протекает относительно быстро в сильнонеполярных растворителях, таких как ДМСО ($k=2 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ при 22°), и намного медленнее в слабополярном хлороформе ($k=1 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹ при 22°). Добавление силикагеля увеличивает скорость реакции; при проведении ее в неосушенных растворителях получался 1-ацетилметил-2-ил-4-замещенный-1,2,4-триазолин-3,5-дион (XXIV), образующийся при гидролизе XXII

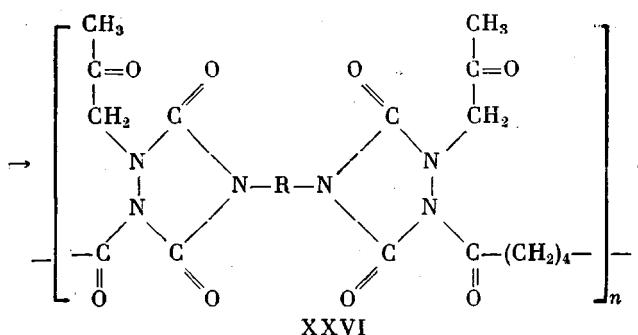


Поскольку переход продукта (XXIII) в соединение (XXII) осуществлялся намного медленнее, чем реакции между диенофилом I и изопропенилацетатом, соотношение XXII:XXIII оставалось практически неизменным во время реакции.

При взаимодействии диизопропениловых эфиров с бис-триазолиндионами XI полимеризация может протекать по двум путям (K_R и K_E)



XXV

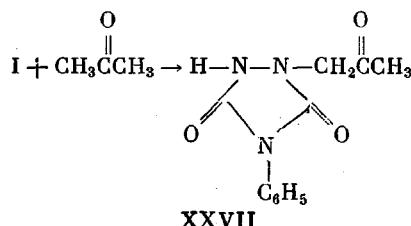


где $\text{R} = -(\text{CH}_2-)_6-, -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-, -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-, -\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_3-$.

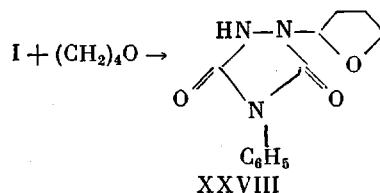
При сополимеризации дизопропенилапидината XXV с бис-триазолиндионам XI [22] были получены полимеры структуры XXVI с молекулярной массой ~ 5000 (ГПХ в ДМФ) и $[\eta]_{\text{ДМФ}}^{25^\circ} = 0,3 \pm 0,1$ дл/г. Эти более высокие молекулярные массы могут быть следствием уменьшения энергии активации перегруппировки цвиттер-иона, что в свою очередь обусловлено стабилизацией катиона метильной группой.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что для всех растворимых полимеров разложение начинается при $190 \pm 50^\circ$ и протекает с максимальной скоростью при $237 \pm 5^\circ$.

Реакции триазолиндиона с β -дикетонами. Обычно довольно трудно подобрать подходящие растворители для сильнополярных и электронодефицитных триазолиндиона. Мы попытались использовать ацетон в качестве растворителя [25], при этом был выделен замещенный продукт XXVII, образующийся по сравнительно медленно протекающей реакции

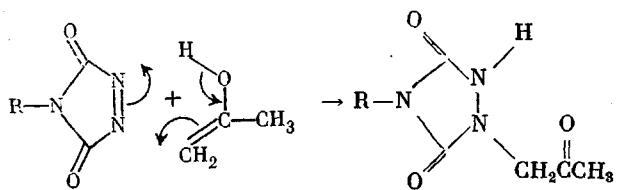


Ранее в литературе имелись указания [2] о характеристиках соединения XXVII. При использовании ТГФ в качестве растворителя также наблюдались медленные побочные реакции. Поэтому достаточно корректные результаты при работе в ТГФ могут быть получены лишь для очень быстрых реакций триазолиндиона. Недавно был идентифицирован продукт реакции I с ТГФ, имеющий структуру [26]

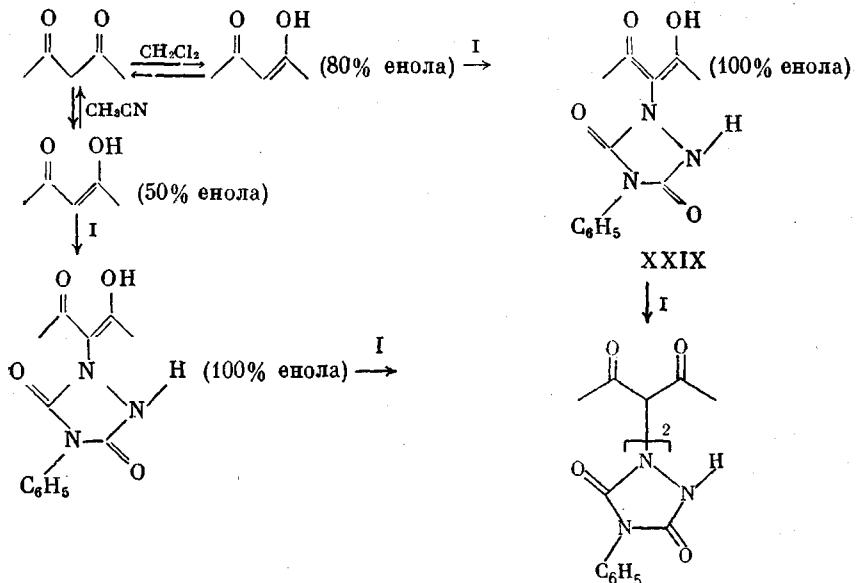


Мы предположили, что реакция с ацетоном может протекать как реакция с двойной связью енольной формы [25]. Исследования, начатые нами с целью использования таких реакций для полимерных синтезов, привели к получению продуктов взаимодействия триазолиндиона с β -дикето-

нами и родственными соединениями [27, 28].

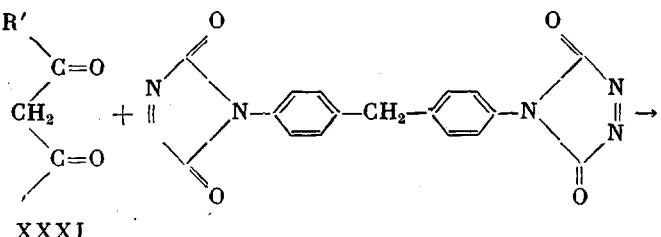


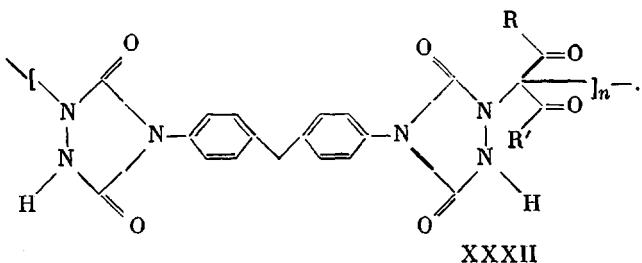
Было показано [28], что 4-замещенные-1,2,4-триазолин-3,5-дионы быстро присоединяются к β -дикарбонилам при комнатной температуре, образуя аддукты составов 1 : 1 (XXIX) и 2 : 1 (XXX).



Аддукты XXX обладают чрезвычайно стабильной енольной формой по сравнению с исходными β -дикарбонильными соединениями. Кинетические исследования свидетельствуют о том, что реакция между триазолиндионом и енольной формой β -дикарбонильного соединения протекает по 1,4-диполярному механизму. Степень енолизации β -дикарбонильных соединений зависит от растворителя. Поскольку аддукт состава 1 : 1 енолизован значительно больше, чем исходные β -дикарбонильные соединения, реакция со второй молекулой I протекает много быстрее. Соединение XXIX во всех изученных растворителях имело степень енолизации 100%.

Таким образом, показано, что в реакциях присоединения к триазолиндионам β -дикарбонильные соединения являются бифункциональными и должны образовывать линейные полимеры при взаимодействии с бистриазолиндионами. Это предположение было подтверждено экспериментально [28].



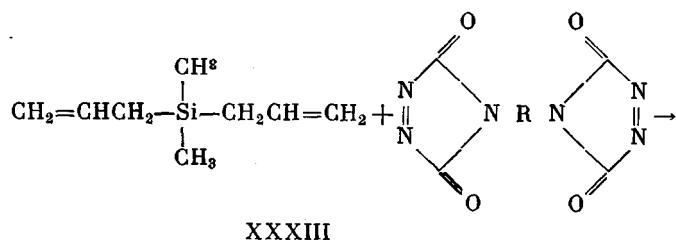


где $R=R'=CH_3$; $R=CH_3$, $R'=OC_2H_5$; $R=R'=C_6H_5$; $R=R'=(CH_2)_3$.

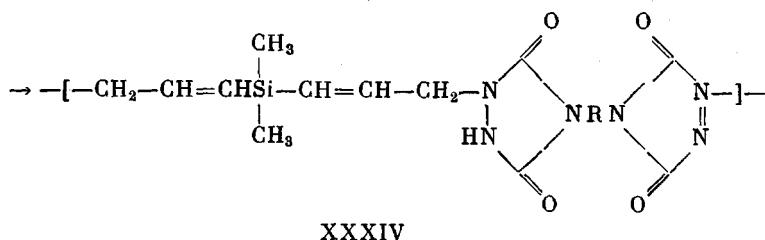
Все β -дикарбонильные соединения, опробованные в настоящей работе, были бифункциональны. Эквимольные количества дикарбонилов и соединения XI вступали в самопроизвольную реакцию при комнатной температуре. Полученные полимеры имели величины характеристических вязкостей $\sim 0,12$ дL/g, что указывало на невысокие значения их молекулярных масс. Однако до настоящего времени работа не имела целью получение высокомолекулярных полимеров.

Молекулярная масса одного из образцов, рассчитанная по интенсивности высокопольного сигнала ЯМР концевых групп, составляла 21 000. Все полимеры были растворимы в 0,8 н. KOH благодаря наличию кислых протонов амидных групп в уразольных звеньях. Температуры стеклования лежали в области 150–227°.

Реакции триазолиндионов с аллилсиланами. Высокая реакционная способность триазолиндионов в реакциях с двойными связями побудила нас к исследованию возможности использования бис-триазолиндионов в качестве одного из компонентов в реакциях синтеза полимеров с соединениями, имеющими две двойные связи. С этой целью был выбран диметилдиаллилсилан XXXIII из тех соображений, что первичный продукт реакции в силу стерических затруднений должен иметь гораздо меньшую реакционную способность во второй стадии процесса с участием двойной связи



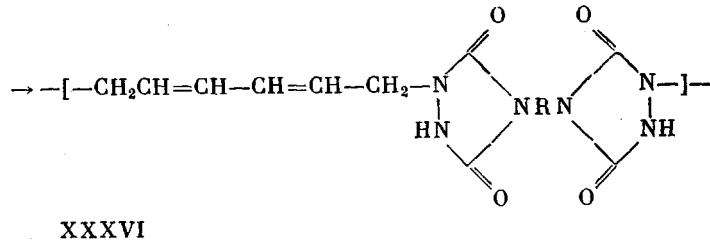
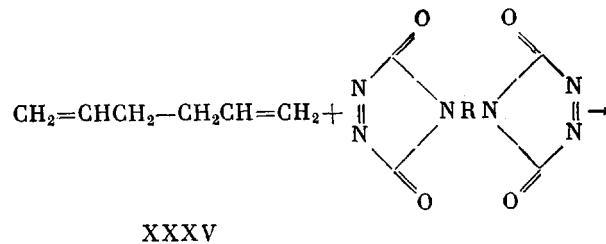
XXXIII



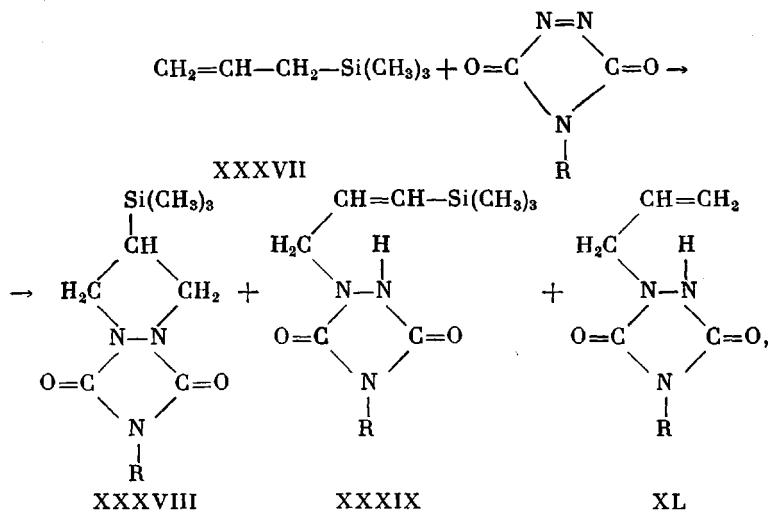
XXXIV

Последующая реакция с двойной связью или реакция Дильса – Альдера могла бы привести к нежелательным процессам образования попечевых спивок при использовании простых диенов, например 1,5-гекса-

диена XXXV



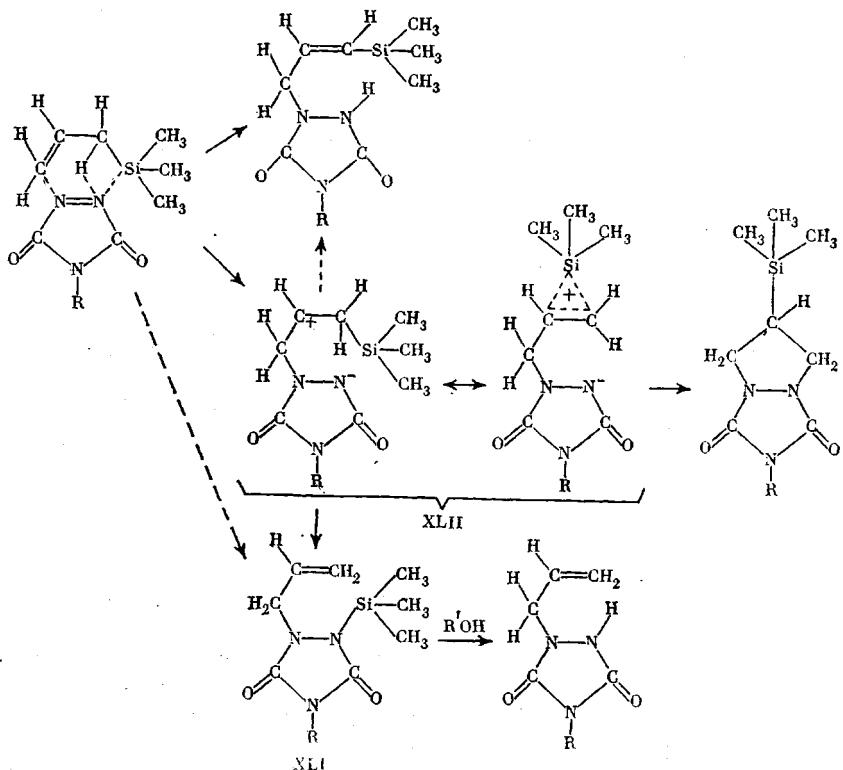
Нами было изучено взаимодействие соединений XI и XXXIII и, хотя условия реакции сохранялись постоянными, было установлено, что процесс образования полимеров, протекающий по упрощенному ступенчатому механизму, приведенному выше, осложнялся разнообразными конкурирующими реакциями [29]. При изучении модельной реакции между аллилтриметилсиланом (XXXVII) и триазолинионами I и II были получены три аддукта: XXXVIII — соединение бициклической структуры, образующееся по неизвестному механизму, XXXIX — продукт реакции I и II с двойной связью и XL — соединение, образовавшееся при гидролизе продукта XLI



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ или CH_3 .

Было высказано предположение о том, что все эти продукты реакции образуются через одну и ту же стадию, включающую участие цвиттериона XLII. Однако это не исключает возможность того, что продукт взаимодействия I и II с двойной связью XXXIX может образовываться по

обычному неполярному механизму



Изменение полярности растворителя и температуры проведения реакции оказывает существенное влияние на соотношение количеств полученных соединений. Было показано, что наиболее предпочтительными условиями образования полимера XXXIV являются проведение реакции в неполярном растворителе, например в бензole, и сравнительно высокие температуры (65°).

Модификация диеновых полимеров и сополимеров по реакции двойной связи $C=C$ с триазолинионами. Модификация полидиенов связана с изменением особенностей электростатических и стерических взаимодействий полимерной цепи и с присоединением к ней новых функциональных групп. Физические свойства полимера могут изменяться при химических превращениях, поскольку при этом изменяются один или все четыре основные фактора, определяющие физическое состояние полимера [30]. Во-первых, изменяется энергия, связанная с вращением относительно $C-C$ -связей; во-вторых, присоединение новых полярных групп приводит к накоплению электростатических зарядов; в-третьих, может происходить ковалентное связывание полимерных цепей; в-четвертых, нарушение относительной стереорегулярности полимера и его способности к кристаллизации приводит к изменению температур переходов полимера из одного физического состояния в другое.

Успешное проведение процесса модификации, а следовательно, и свойства конечного продукта, зависят в основном от четырех причин: 1) температурного режима проведения модификации; 2) гибкости цепи; 3) достижимой степени модификации; 4) специфичности реакции.

Температурный режим. Слишком высокие температуры нежелательны для проведения реакции, так как это может привести к побочным внутри- и межмолекулярным реакциям, например к разрыву и (или) сшиванию цепей.

Гибкость цепи. Реакция модификации считается успешной, если

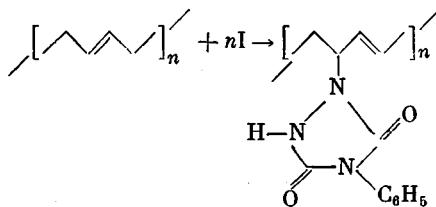
ее можно провести, не затрагивая тех функциональных групп полимера, которые придают ему требуемые физические свойства. Например, функциональная группа полимера может вступать в побочные реакции с модификатором. Это общее представление можно распространить и на потенциальную функциональность модификатора, химические свойства которого могут измениться после реакции с полимером, что может привести скорее к нужному, чем к нежелательному изменению физических свойств.

Достижимая степень модификации. В прошлом модификация физических свойств полидиенов с помощью большинства химических реакций обычно требовала каких-либо нежелательных воздействий температуры и (или) давления и (или) реагентов. Многие реакции были опробованы для модификации полидиенов, но, как правило, все они не обеспечивали высоких степеней конверсии.

Специфичность реакции. При модификации, точно так же как и в случае процессов деполимеризации и спшивания, встречаются серьезные осложнения вследствие одновременного протекания конкурирующих реакций. Химические реакции, склонные протекать по нескольким направлениям, будут приводить к непредсказуемым изменениям физических свойств модифицированных полимеров.

Термическая и инициированная радикалами химическая модификация полидиенов. Различные электроноакцепторы, такие как малеиновый ангидрид, N-метилмалеимид, хлормалеиновый ангидрид, γ -кротоновый циклический эфир (лактон), фумаровая кислота, малеиновая кислота, *n*-бензохинон, акрилонитрил и тетрагидрофталевый ангидрид, были опробованы для прививки к диеновым полимерам с использованием как термического, так и радикального инициирования. Реакции модификации, инициируемые радикалами, более эффективны при низких температурах и позволяют проводить процесс со степенью конверсии до 22%, однако они сопровождаются нежелательными побочными реакциями, такими как разрывы цепей и образование поперечных спивок. Термические реакции, протекающие по механизму циклизации, позволяют получать степени конверсии до 12% и выгодно отличаются селективностью в отношении модификатора. Тем не менее для достижения этой степени прививки необходимы высокие температуры (вплоть до 240°). При дальнейшем повышении температуры увеличивается степень прививки, однако возрастает и доля реакций деполимеризации полимера.

Начало изучению реакций 4-замещенных-1,2,4-триазолин-3,5-дионов с кратными связями полимеров диенов и их сополимеров было положено Батлером и Вильямсом [31] с целью синтеза ряда новых полидиенов. Реакцию проводили при обычных температурах. Степень конверсии изменялась в широких пределах — фактически все повторяющиеся звенья исходной полимерной цепи вступали в реакцию присоединения. Выход модифицированных полимеров при комнатной температуре реакции достигал 90—95% от теории.



Физические свойства полученных полимеров изменялись в широких пределах: от эластичных при низких степенях конверсии до твердых аморфных полимеров с высокими температурами размягчения при высоких степенях конверсии. Для полученных полимеров наблюдалась ожидаемая корреляция между степенью конверсии и температурой размягчения. Аналогичная корреляция имела место между полярностью поли-

меров и глубиной конверсии двойных связей. Полимеры, модифицированные на 45 и более процентов, были растворимы в водных растворах щелочей, а полимеры, имеющие степень конверсии двойных связей 60% и больше, растворялись в водном растворе бикарбоната натрия. Таким образом, в общем случае модифицированные полимеры, во-первых, имели более высокие температуры стеклования, во-вторых, были более полярны, чем исходные полимеры, а следовательно, растворялись в полярных растворителях, и, в-третьих, содержали умеренно кислый протон и могли образовывать соли. *Бис*-триазолиндионы при комнатной температуре вызывали образование спивок. Кинетические исследования, выполненные на модельных соединениях, показали, что скорость реакции может изменяться в зависимости от электронного строения заместителя при атоме азота в положении 4. Скорость реакции с фенилтриазолиндионом на

Таблица 1
Характеристика полимеров, модифицированных триазолиндионами
(Время проведения реакции 48 ч *)

Модифицируемый полимер	Растворитель	Модификатор	Модифицированный полимер	Содержание модификатора, % к исходному полимеру	Количество введенного в полимер модификатора, %	T° размяг **
XLIV	ТГФ	I	XLVIII	100	85	185
XLVI	»	I	XLIX	100	78	175
XLVII	»	I	L	100	93	195
XLIII	ТГФ	I	LI	100	92	210
XLIII	Бензол	I	LII	100	87	210
XLIII	»	I	LIII	75	75	190
XLIII	»	I	LIV	47	45	145
XLIII	»	I	LV	20	20	49
XLIII	»	I	LVI	10	11	**
XLIII	»	II	LVII	75	63	175
XLIII	»	II	LVIII	50	47	150
XLIII	»	II	LIX	25	23	***

* В течение этого времени реакция либо заканчивалась, либо прекращалась.

** Температура размягчения определена приближенно на стандартном приборе Фишера — Джонса.

*** Температура размягчения ниже комнатной.

~50% большие скорости реакции с соответствующим метильным производным. Скорость реакций *n*-нитрофенилтриазолиниона более чем вдвое превышает скорость реакций *n*-метоксифенилтриазолиниона, а в ТГФ протекает в ~13 раз быстрее, чем в CHCl₃.

Химические превращения полидиенов. Первоначально были выбраны следующие полидиены: полибутиадиен со смешанной *цис*-*транс*-структурой XLIII, *цис*-полибутиадиен XLV, *цис*-полизопрен XLVI и статистический сополимер стирола с бутадиеном, содержащий 45% стирола XLVII. Растворителями служили обычно ТГФ или бензол.

Полимеры, содержащие более 6% триазолиндионовых звеньев, не растворялись в бензole. Однако эти полимеры оставались набухшими в растворителе, и реакция продолжалась длительное время после расслоения. Некоторые свойства модифицированных полимеров приведены в табл. 1.

Триазолиндионы могут иметь самые разные заместители в положении 4. Теоретически можно получить триазолиндионы с любыми алкильными или ароматическими заместителями, имеющими соответствующую реакционноспособную группу. Вполне естественно предположить, что заместитель у азота будет оказывать существенное влияние на скорость реакции присоединения к полидиенам. Кинетические исследования проводили на модельной системе с использованием ряда замещенных соеди-

нений со структурой, моделирующей ряд ожидаемых электронных эффектов.

Электроноакцепторные заместители приводили к увеличению, а электронодонорные и алифатические — к уменьшению реакционной способности триазолиндионов. Как отмечено выше, влияние растворителя было невелико.

Количественное определение содержания азота в полученных полимерах показало, что присоединяется от 10 (произвольно выбранный нижний предел модификации) до 93 мол.% реагента в расчете на мономерное звено полимера. Эти 93% являются максимальной величиной присоединения для данных условий реакции. Теоретически возможно присоединение четырех молей реагента на каждое повторяющееся звено цепи, однако, как показали последующие исследования, реакционная способность данной аллильной системы быстро убывает с ростом степени замещения.

Специфичность реакции. Было показано, что триазолиндионы реагируют с аллильными системами исключительно по двойной связи. Материальный баланс модельных реакций показал, что процесс протекает до конца. Анализ спектра ЯМР продуктов реакции свидетельствует о присутствии только ожидаемых продуктов реакции присоединения по двойным связям. ИК-спектры полученных аддуктов содержат интенсивную полосу поглощения амидной группы, что также подтверждает образование ожидаемых продуктов. Образования поперечных спивок не наблюдалось, поскольку все модифицированные полимеры были растворимы в соответствующих растворителях.

Все реакции проводили при комнатной температуре, максимальное время реакции составляло 48 ч. Несмотря на то что этот интервал не является необходимым, такая продолжительность реакции выбрана для того, чтобы гарантировать полноту завершения реакции в тех случаях, когда необходимо получить высокие степени замещения. Продукт выпадал из раствора перед завершением реакции.

Контроль реакции с помощью УФ-спектроскопии показал, что сначала (в условиях гомогенного раствора) реакция идет быстро, но затем (при выпадении полимера) скорость процесса резко уменьшается.

Температуры размягчения модифицированных полимеров LI—LIX (табл. 1) находятся в ожидаемой корреляции со степенью модификации. Те полимеры, для которых не приведены данные, представляли собой каучуки, немного более жесткие, чем исходные полимеры. Полимеры с наиболее низкими степенями конверсии обладали эластичностью вследствие протекания вторичных реакций спшивания с участием высокополярных молекул модификатора. Полимеры, имеющие $T_{\text{размягч}}$ выше комнатной, были мягкими, белыми, пушистыми порошками.

Характеристическая вязкость полимера XLIII в бензоле равна 1,46 дл/г. Полимеры со степенью присоединения более 80% имели значительно меньшие характеристические вязкости (~0,35 дл/г). Хотя для измерения вязкостей применяли широкий круг различных растворителей, наблюдаемое уменьшение значений характеристической вязкости не может быть объяснено только различием свойств растворителей. Было установлено, что этот эффект связан со значительным изменением гидродинамического объема модифицированных полимеров из-за преимущественной сольватации растворителя на полярных уразольных группах цепи. Возможно также, что вязкостные константы в уравнении для характеристической вязкости существенно изменились из-за значительного увеличения молекулярной массы повторяющегося звена цепи — на 380% для полимера с 90%-ной степенью модификации. Разрывы цепей во время проведения химической реакции были исключены.

Анализ полимеров, растворимых в ДМФ, методом ГПХ (табл. 2) показал, что числа счета равны 12–16. Это соответствует молекулярным

размерам $4 \cdot 10^4$ Å и молекулярным массам в области от $2 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6$ (для калибровки использовали раствор в ДМФ моноодисперсного ПС известной молекулярной массы). Полимер XLIII в бензole элюируется при счете 18. Поскольку предполагалось, что модифицированные полимеры будут иметь большие молекулярные размеры, наблюдаемое понижение чисел счета весьма существенно. Для каждого образца хроматограмма имела бимодальный характер. Например, для полимера LIII, на 75% модифицированного обработкой соединением I ($T_{\text{разм}}=190^\circ$), получен широкий пик и число элюирования, равное 15 ($M_w/M_n=2,5$), а также узкий

Таблица 2
Результаты анализа методом ГПХ некоторых модифицированных полимеров *

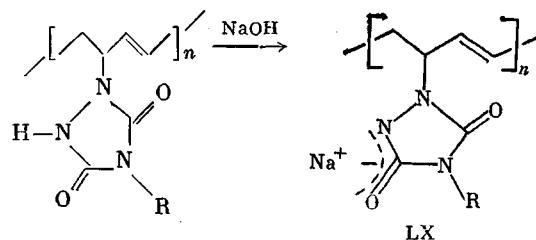
Модифицированный полимер	Число элюирования	M_w/M_n	Модифицированный полимер	Число элюирования	M_w/M_n
LII	12,5	1,5	LIV	12,5	1,2
	15,5	1,3		14,5	1,6
L	16,0	1,9	LIII	12,5	1,2
	12,5	1,4		15,0	2,5
LI	16,0	1,6	LVII	12,0	—
				14,0	6,6

* В диметилформамиде.

пик при счете 12,5 ($M_w/M_n=1,2$). Поскольку исходные полимеры были совершенно нерастворимы в ДМФ, мало вероятно, чтобы один из пиков соответствовал непрореагировавшему полимеру. Это не подтверждается также и получеными значениями счета. Исходный полибутиадиен XLIII был относительно полидисперсным ($M_n=60\,000$ и $M_w=360\,000$). Для этого полимера пик гель-хроматограммы в бензole был широким с размытой частью в области высоких молекулярных масс и скорее всего имел бимодальный характер. Можно было предположить, что химическая модификация способствовала разделению бимодальных компонент.

Полимеры со степенью конверсии более 45% были растворимы в N-метилпирролидоне, гексаметилфосфотриамиде, ДМФ, ДМСО и диметиланилине. Полимеры с низкими степенями конверсии растворялись только в смеси растворителей, один из которых был растворителем для исходного полимера. В среде проведения реакции (в бензole) растворялись только полимеры с предельно низкими степенями конверсии.

Полимеры со степенью конверсии более 45% быстро солюбилизировались в 0,8 н. KOH, а со степенью конверсии более 60% переходили в раствор в 1,0 М бикарбонате натрия с медленным выделением углекислого газа. Растворимость указанных полимеров в присутствии оснований обусловлена образованием резонансно-стабилизированной соли сравнительно кислой амидной группы.



XLIV

Лионг и Батлер [32] продолжили исследования, распространив их на широкий круг полимеров и сополимеров 1,3-диенов. В качестве объектов исследования были выбраны блок-сополимеры стирола с бутадиеном (СБС) и стирола с изопреном (СИ), статистические сополимеры стирола с бутадиеном (СБ) и акрилонитрила с бутадиеном (АБ), а также гомополимеры — *цикло-транс*-полибутадиен (*цикло-транс*-ПБ), 1,2-полибутадиен (1,2-ПБ) и *цикло*-полиизопрен (ПИ). Эти полимеры модифицировали реакцией с триазолиндионами I и II при комнатной температуре. Полученные модифицированные полимеры исследовали методами ИК-спектроскопии, ЯМР, ГПХ и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для них были измерены также характеристические вязкости, параметры растворимости и деформационные свойства при растяжении. Изучение физических свойств показало, что сильнополярные уразольные группы модифицированных полимеров образуют внутри- и межмолекулярные водородные связи, что, в свою очередь, наделяет модифицированные полимеры свойствами термоэластопластов. Изменение характера растворимости, термического поведения и деформационных свойств полимеров подтверждало это предположение. Поскольку ассоциация между макромолекулами обусловлена взаимодействиями физической природы, модифицированные полимеры сохраняли способность растворяться в соответствующих растворителях. Было обнаружено сильное уменьшение молекулярных размеров при модификации. Например, средние молекулярные размеры полимеров со степенью модификации 1% были в 10 раз меньше, чем размеры исходных немодифицированных макромолекул благодаря сильным внутримолекулярным взаимодействиям, т. е. уменьшение в размерах при модификации имело тот же порядок величины, что и при химическом спшивании макромолекул. 1,2-Полибутадиен со степенью модификации 5% имел величины разрывного удлинения, модуля Юнга и предела прочности при растяжении вдвое большие, чем исходный полимер, причем значение упругого восстановления формы после растяжения для модифицированного полимера составляло более 90%.

В общем случае скорость реакции настолько велика, что не может быть измерена обычными методами, такими как УФ-спектроскопия. Однако для сополимера АБ с содержанием акрилонитрила 45% реакция протекала довольно медленно. Стерические затруднения, обусловленные присутствием звеньев акрилонитрила, не должны быть больше, чем в случае сополимера СБ, содержащего в цепи стирольные звенья. Однако было найдено, что скорость реакции присоединения к сополимеру АБ (при 25° в CH_2Cl_2) очень мала по сравнению с СБ. Очевидно, характерным свойством сополимера АБ, определяющим его реакционную способность, является электронное строение группы $-\text{C}\equiv\text{N}$. Были найдены значения константы скорости $k_2=1,2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с в реакции АБ с соединением I и $k_2=5,8 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с в реакции АБ с соединением II. Для оценки реакционной способности различных полимеров по отношению к триазолиндиону как модификатору использовали величину периода времени, необходимого для полного исчезновения красного цвета триазолиндиона при комнатной температуре. Для сополимеров СБС, СИ и ПИ наблюдалось мгновенное исчезновение окраски, для полимера *цикло-транс*-ПБ требовалась примерно минута, для СБ ~5 мин, для полимера 1,2-ПБ 1–2 ч и для АБ 6 ч.

Доказательство внутри- и межмолекулярной ассоциации в полимерах, модифицированных фенилтриазолиндионом и метилтриазолиндионом.

Инфракрасная спектроскопия. В ИК-спектрах модифицированных полимеров присутствовали характеристические полосы поглощения валентных и деформационных колебаний N—H-связей уразольных групп, валентных колебаний карбонильных групп и полосы валентных колебаний N—H-групп, образовавших водородные связи. Предполагается, что у тройных блок-сополимеров СБС стирольные сегменты, образуя

стеклообразную фазу, подтягивают бутадиеновые сегменты один к другому, в результате чего образуются водородные связи между уразольными группами. Так, для образцов сополимеров СБС с низкими степенями модификации не наблюдалось полос валентных колебаний «свободных» (не образовавших водородные связи) N—H-групп. При высоких степенях модификации стерические эффекты и конформационные перестройки, обусловленные присутствием большого числа уразольных групп, приводят к заметному изменению эффективной внутримолекулярной ассоциации. Например, в случае, когда ПИ был модифицирован реакциями с соединениями I и II на 50%, продукт модификации становился очень хрупким, и оценка по ИК-спектрам количества «свободных» N—H-связей и N—H-связей, образовавших водородные связи, показала, что их отношение приближается к 1 : 1.

Таблица 3
Изменение характеристической вязкости полимеров в зависимости от степени модификации

Полимер	Растворитель	[η] немодифицированного полимера, дл/г	[η] полимера (дл/г), модифицированного соединением			
			I		II	
			1 %	5 %	1 %	5 %
СБС	Бензол	1,05	1,07	—	1,05	—
СБС	Диэтиламин	0,78	—	0,64	—	—
СИ	Пиридин	0,53	0,28	0,19	—	—
<i>чис-транс</i> -ПБ	Бензол	2,18	1,33	—	2,09	—
	Хлороформ	4,10	1,31	0,60	1,36	0,30
СБ	Бензол	2,60	2,25	1,47	2,50	1,75

Анализ спектров ЯМР. Метод ЯМР нельзя считать очень точным для определения степени модификации полимеров. Так, по интегральной интенсивности сигнала ЯМР обнаруживается лишь 80—85% уразольных групп от их числа, определенного по содержанию азота. Хотя каждая из аллильных групп может участвовать в нескольких реакциях с триазолиндионами, недавние исследования на модельных соединениях [33, 23] показали, что эти реакции либо достаточно медленны, либо не идут совсем.

Вязкостные измерения. Были построены графические зависимости характеристической вязкости модифицированных полимеров от количества введенных триазолиновых групп. Например, для образцов полимера СБС, модифицированного реакцией с соединением I, наблюдается линейное уменьшение характеристической вязкости, измеренной в пиридине при температуре 31,2°, от 0,72 (для немодифицированного полимера) до 0,1 дл/г (при степени модификации 50%) и затем незначительное постепенное увеличение до 0,2 дл/г при 100%-ной модификации. Для того же полимера СБС в другом растворителе (диэтиламине) наблюдалось довольно резкое падение [η] от 0,79 дл/г (для немодифицированного СБС) до 0,45 дл/г (при 0,1%-ной модификации) и постепенный рост до первоначальной величины при 1%-ной модификации.

Подобные зависимости характеристической вязкости от степени модификации наблюдались для полимера СИ, модифицированного реакцией с соединением I. Характеристическая вязкость в пиридине резко уменьшалась (от 0,55 дл/г для немодифицированного полимера до 0,1 дл/г при 20%-ной степени модификации), после чего значение [η] оставалось неизменным вплоть до 100%-ной модификации. Аналогичное понижение характеристической вязкости в CHCl_3 имело место для полимера ПИ, модифицированного реакцией как с соединением I, так и с соедине-

нием II, однако наиболее значительные изменения характеристической вязкости наблюдались в обоих случаях при степени модификации ~1%. В общем случае уменьшение характеристической вязкости, заметное даже при степени модификации ~1%, обусловлено, по-видимому, сильным внутримолекулярным взаимодействием боковых уразольных групп. Модифицированные полимерные цепи при растворении в неассоциированных растворителях, таких как бензол или хлороформ, образуют плотные клубки, имеющие небольшие размеры. В табл. 3 для сравнения приведены характеристические вязкости исходных полимеров и полимеров со степенью модификации 1 и 5%. Теоретически водородные связи между уразольными группами могут разрушаться диэтиламином, который является довольно сильным основанием и сильноизополярным растворителем. В отсутствие же внутримолекулярных взаимодействий модифицированный полимер должен был бы иметь более высокие значения характеристической вязкости из-за увеличения его молекулярной массы. Однако даже в диэтиламине характеристическая вязкость полимера СБС, модифицированного на 5%, оказалась меньше, чем исходного (немодифицированного) СБС.

В большинстве случаев характеристическая вязкость уменьшалась еще значительно при увеличении количества введенного в полимер триазолиниона. Небольшие изменения характеристической вязкости наблюдались лишь для полимеров СБС и СБ, поскольку эти полимеры и без добавки триазолиниона ассоциированы благодаря сильным «физическим» взаимодействиям между полимерными блоками. Полистирольные сегменты даже в разбавленных растворах взаимодействуют между собой по гидрофобному механизму. В результате при небольших степенях модификации влияние малого числа водородных связей было незначительным.

По данным об изменении характеристической вязкости можно сделать некоторые выводы о способности к образованию водородных связей фенил- и метилуразольными группами. В общем случае фенилуразольные группы вызывают несколько большее уменьшение характеристической вязкости по сравнению с метилуразольными. Это означает, что тенденция к образованию водородных связей больше в фенил-, чем в метилуразольных группах. Фенильные группы способны участвовать в гидрофобных взаимодействиях друг с другом, и это может усиливать эффекты внутримолекулярных водородных связей.

Гель-проникающая хроматография. Поскольку гидродинамический объем V_n пропорционален уделяемому объему или объему элюирования V_r , любые изменения первого, обусловленные внутримолекулярными взаимодействиями, должны привести к увеличению или уменьшению последнего ГПХ. Боковые уразольные группы образуют водородные связи внутри полимерной цепи, и как следствие этого гидродинамический объем полимера в аprotонных растворителях должен уменьшаться, вызывая уменьшение и уделяемого объема. Это наблюдалось для всех полимеров, модифицированных реакциями с соединениями I и II. Некоторые типичные результаты представлены в табл. 4; там же приведены для сравнения молекулярные массы полимеров, определенные методом ГПХ. Выражение V_n через молекулярные размеры в Å позволяет получить более наглядное представление об их уменьшении вследствие образования внутримолекулярных водородных связей между боковыми уразольными группами. Наибольшие изменения молекулярных размеров наблюдались для полимеров СИ, *цис-транс*-ПБ, ПИ и АБ. Средние размеры молекул полимеров, модифицированных всего на 1%, составляли ~0,1 от этой величины для немодифицированных полимеров, что сравнимо с уменьшением размеров макромолекул при их химическом спшивании.

Дифференциальная сканирующая калориметрия.

Любые изменения межмолекулярного взаимодействия должны приводить к изменению температуры стеклования T_c и температуры плавления $T_{\text{пп}}$, причем T_c более чувствительна к таким изменениям. Усиление внутри- и межмолекулярных взаимодействий, в сущности, заключается в повышении энергетических барьеров свободного вращения полимерной цепи и в уменьшении свободного объема, что должно приводить к возрастанию температуры стеклования. Как правило, это и наблюдалось для полимеров, модифицированных реакциями с соединениями I и II. Температура стеклования повышалась с увеличением количества боковых уразольных групп в полимерных сегментах. Например, для образцов СБС, модифицированных как соединением I, так и II при степенях модификации до 10% T_c понижалась на 10° (от 228 до 218К). Она оставалась постоянной до

Таблица 4

Данные ГПХ для модифицированных полимеров *

Полимер	M_w	$V_n, \text{\AA}^3$	M_w	$V_n, \text{\AA}^3$	M_w	$V_n, \text{\AA}^3$
	немодифицированный полимер	полимер, модифицированный соединением I (1%)	полимер, модифицированный соединением II (1%)			
СБС	224 000	4,677	178 000	4,467	148 000	3,631
СИ	29 500	0,708	2510	0,063	2510	0,063
<i>cis-trans</i> -ПБ	126 000	3,162	14 800	0,355	22 400	0,537
ПИ	74 100	1,778	7940	0,178	9330	0,224
1,2-ПБ	196 000	5,129	200 000	5,623 **	132 000	3,388 **
СБ	66 100	1,995	56 200	1,413	41 700	1,000
АБ	1 122 000	26,920	794 300	19,050	63 100	1,349

* Измерения выполнены в CH_2Cl_2 при 25°; для калибровки использовали стандартный ПС с узким ММР.

** При степени модификации 5% молекулярные размеры 1,2-ПБ уменьшились до 2,399 (модификатор I) и до 2,690 Å (модификатор II).

степеней модификации 50% и затем постепенно возрастала примерно до начальной величины при степени модификации, близкой к 100%. Для сополимера СИ значение T_c сохранялось постоянным при модифицировании соединением I при всех степенях модификации, а при введении модификатора II она возрастала в области степеней модификации от 5 до 75% и вновь понижалась при больших значениях последней.

Для полимера СБ наблюдали постепенное повышение T_c от 208 до 217К в области степеней модификации до 5%; при больших степенях модификации наблюдались две температуры стеклования: 210 и 230К (для модификатора II) и 207 и 233К (для модификатора I). Для полимеров АБ и 1,2-ПБ было отмечено постепенное повышение T_c в области степеней модификации до 10 (1,2-ПБ) и до 15% (АБ) при использовании как модификатора I, так и II.

Авторы отметили несколько интересных особенностей температурного поведения исследованных полимеров. Во-первых, для сополимера СБ при введении более 5% модификатора наблюдались две температуры стеклования. Во-вторых, при модификации сополимера АБ фенилтриазолипидоном I до 5%-ной степени замещения вместо повышения T_c имело место понижение. Наблюдаемые закономерности были объяснены в случае сополимеров СБ тем, что, несмотря на случайное распределение стирольных и бутадиеновых звеньев, они могут рассматриваться как статистические сополимеры, состоящие из микроблоков обоих мономеров. При исследовании кинетики реакций этого сополимера с триазолиндионами было показано, что существуют некоторые стерические препятствия для диффузии молекул модификатора к двойным связям бутадиена из-за наличия

фенильных групп, что приводит к нарушению условий гомогенизации реакции. Возможно, что немодифицированные сегменты сополимера СБ настолько отделены от остальных (модифицированных сегментов), что образуют отдельную фазу. Это и служит причиной появления двух областей температуры стеклования на термограммах. Более высокая T_c может быть отнесена к фазе модифицированных сегментов, тогда как меньшее значение T_c характерно для фазы немодифицированных сегментов сополимера.

Наблюдаемое в случае сополимеров АБ начальное уменьшение T_c было объяснено изменением свободного объема полимера. Хорошо известно, что введение нереакционноспособных разветвлений или боковых ответвлений в полимерные цепи приводит к увеличению свободного объема полимера и к соответствующему понижению T_c . При низких степенях модификации вероятность взаимодействия между уразольными группами невелика, и можно пренебречь внутримолекулярным взаимодействием вследствие образования водородных связей. Поэтому преобладающим эффектом становится увеличение свободного объема из-за введения уразольных боковых групп, что и приводит к наблюдаемому понижению T_c . По мере увеличения числа уразольных групп вероятность взаимодействия между ними возрастает, и когда силы притяжения, обусловленные образованием внутримолекулярных водородных связей, становятся больше, чем силы отталкивания из-за присутствия боковых групп, T_c снова возрастает. Таким образом, авторы полагают, что изменение T_c с изменением степени модификации полимеров СБС и СИ можно объяснить увеличением и уменьшением свободного объема этих полимеров при их модификации.

Как уже упоминалось выше, температура текучести нечувствительна к изменению молекулярной подвижности в аморфных полимерных системах. Однако авторы обнаружили несколько необычное изменение температуры разложения образцов T_p с увеличением степени модификации.

Для полимера ПБ, модифицированного реакцией с соединением I, наблюдалось экстремальное изменение T_p в области степеней модификации от 0 до 1%: T_p понижалась от 213° до минимального значения (205°) при 0,6–0,7%-ной модификации, а затем снова возрастила, приближаясь к начальной величине при 0,9%-ной модификации. В той же области степеней модификации в случае соединения II T_p не так значительно изменяется с температурой. В противоположность этому для полимера ПИ при модификации триазолином I до ~7% наблюдался спад T_p от 183 до 146°; если тот же полимер модифицировали соединением II, то имел место переменчивый, но все же значительный рост T_p (от 183 до 201°).

Полимер 1,2-ПБ имел симбатный ход зависимостей T_p от степени модификации для обоих модификаторов (I и II). Оба модификатора понижали T_p от 238 до 165° при степени модификации до 5%, после чего наблюдался постепенный рост T_p в области модификации до 10% от 165 до 180° для модификатора I и до 189° для модификатора II.

На первый взгляд, эти изменения температур разложения не подчиняются никаким закономерностям. По-видимому, при достаточно высоких степенях модификации уразольные группы придают полимеру дополнительную термическую устойчивость, а при низких степенях модификации (ниже 10%) они оказывают дестабилизирующее влияние. Метилуразольные группы, очевидно, повышают термостабильность полимера ПИ, но уменьшают ее в случае полимеров *цис*-*транс*-ПБ и 1,2-ПБ. Фенилуразольные группы уменьшают термическую стабильность при низких степенях модификации, тогда как при высоких степенях модификации они стабилизируют полимер. Авторами высказано предположение о том, что это необычное поведение фенилуразольных групп связано с увеличением при нагревании тепловых колебаний за счет присутствия объемных фенильных групп. При небольшой концентрации водородных связей между фе-

фениуразольными группами эти связи легко могут быть разорваны, поскольку прочность водородной связи составляет $\sim 20,9$ кДж/моль. При высоких концентрациях уразольных групп суммарный эффект водородных связей в сочетании с гидрофобными взаимодействиями за счет фенильных групп становится соизмеримым с термическим воздействием.

По мере роста содержания полярных групп образцы модифицированных полимеров теряют термопластичность, т. е. способность плавиться или размягчаться без разложения. Максимальные степени модификации полимеров, при которых сохраняется термопластичность, приведены в табл. 5.

Таблица 5
Максимальные степени модификации полимеров до потери термопластичности

Полимер	Степень модификации, %		Полимер	Степень модификации, %	
	модификатор I	модификатор II		модификатор I	модификатор II
СВС	1,0	1,0	1,2-ПБ	0,3	0,2
СИ	15,0	5,0	СБ	1,0	1,0
<i>цис</i> - <i>транс</i> -ПБ	1,0	1,0	АБ	1,0	1,0
ПИ	7,0	7,0			

Испытания на растворимость. Межмолекулярное взаимодействие количественно может быть охарактеризовано величиной плотности энергии когезии или параметром растворимости δ . Растворимость макромолекул увеличивается, если в цепочку вводятся ответвления, и уменьшается при введении полярных групп. В общем случае растворимость исходного полимера в данном растворителе должна уменьшаться с введением в полимер полярных групп, поскольку при этом увеличиваются взаимодействия полимер — полимер. В настоящей работе полимеры начинали терять растворимость в реакционной смеси при достижении степеней модификации более 20%. Сильные водородные связи между уразольными группами препятствуют проникновению растворителя в полимерные клубки. При увеличении количества боковых уразольных групп в полимерной цепи сначала достигалась растворимость модифицированных полимеров в органических и неорганических основаниях, в которых исходные полимеры лишь набухали, а затем и растворимость в воде. При дальнейшем увеличении степени модификации образцы, кроме воды, становились растворимыми также и в спирте, а затем в органических растворителях, таких как ДМФ и ДМСО. Другими словами, параметр растворимости полимера возрастает при увеличении содержания уразольных групп. Некоторые типичные характеристики растворимости полимеров, модифицированных реакциями с соединениями I и II, приведены в табл. 6. Образец *цис*-*транс*-ПБ, модифицированный на 75% триазолинидоном I, был превращен в калиевую соль, растворимую в метиловом спирте, ДМФ, ДМСО и воде. Этот очень хрупкий полимер имел температуру разложения 255°.

Прочностные и деформационные свойства при растяжении. Результаты изучения поведения модифицированных полимеров при растяжении представлены в табл. 7. Наиболее заметно влияние уразольных групп на свойства полимера в случае 1,2-ПБ (образцы 20 — 24). При степени модификации 5% вдвое возрастает величина разрывного удлинения, модуль Юнга и величина предела прочности при растяжении. Становится измеримой величина спада напряжения, а упругое восстановление формы образца после растяжения превышает 90%.

Введение уразольных групп в полимер *цис*-*транс*-ПБ (образцы 7 — 11) улучшает механические свойства полимера при степени модификации всего 1%. В случае полимера ПИ (образцы 12 — 14, 18, 19) трудно было

приготовить пленки, поскольку образцы или не растворялись, или же пленки оказывались клейкими и непрочными.

Для сополимера АБ (образцы 15–17) не наблюдали изменения физических свойств полимера при модификации. Это связано, очевидно, с тем, что для данного сополимера характерно сильное взаимодействие между звеньями акрилонитрила.

Для полимера СБС (образцы 1–3) и СИ (образцы 4–6 и 25–27) изменения физических свойств не так наглядны, хотя, несомненно, в данном случае также образуются межмолекулярные водородные связи. Однако явление смешения фаз все же заметно. Образцы, модифицированные триазолиндионом II, не слишком отличались по своим свойствам от немодифи-

Таблица 6

Максимальная степень модификации полимеров, при которой сохраняется их растворимость в различных растворителях

Растворитель	δ , (кал./см ³) ^{1,2}	Степень модификации, %					
		СБС	СИ	ПИ	цикло-ПВ	1,2-ПВ	СВ
Бензол	9,2	—	—	—	—	—	—
CHCl ₃	9,3	<20	<20	<40	<15	<15	<10
CH ₂ Cl ₂	9,7	—	—	—	—	—	—
Пиридин	10,7	0–100	0–100	>90	—	—	—
ДМФ	12,1	—	—	—	—	—	—
Этанол	12,7	—	—	—	—	—	—
ДМСО	12,9	>80	>70	—	>45	—	—
Ацетон	14,5	—	—	—	—	—	—
Вода	23,4	—	—	—	—	—	—
10%-ный NaOH	—	>40	>40	>40	>45 *	—	—

* Раствор в 0,8 М KOH; при модификации выше 60% образцы были растворимы в 1,0 М NaHCO₃.

фицированного полимера, поскольку исходные полимеры имели достаточно сильную физическую ассоциацию стирольных звеньев. Незначительное увеличение сил межмолекулярного взаимодействия при введении метилуразольных групп могло остаться за пределом чувствительности описанных методов. Образцы полимеров, модифицированных триазолиндионом I, имели меньшие величины упругого восстановления формы после растяжения и большие величины спада напряжения, что, возможно, является следствием смешения фаз или нарушения границы поверхности раздела фаз. Взаимопроникновение фаз может быть следствием увеличения их взаимной растворимости после введения фенилуразольных звеньев.

Чен и Батлер [34] продолжили исследования реакций триазолиндионов I и II с олефиновыми связями диеновых полимеров. Были изучены полипентамер (ППМ), цис-1,4-полипиперилен (цис-ППЛ), полибутадиен с высоким содержанием 1,2-звеньев (ВВПБ) и полибутадиен со средним содержанием 1,2-звеньев (СВПБ).

Полученные модифицированные полимеры изучены методами ИК-спектроскопии, ЯМР, дифференциальной сканирующей калориметрии и испытаны на растворимость. ИК-спектроскопию использовали для качественной характеристики межмолекулярных взаимодействий при образовании водородных связей. В ИК-спектрах в основном наблюдали полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп и валентным и деформационным колебаниям N–H-связей. Последнее обстоятельство указывало на образование межмолекулярных водородных связей. Для определения количества триазолиниона, связанного с полимером, была использована ЯМР-спектроскопия. Пики протонов ме-

Таблица 7

Деформационные и прочностные характеристики модифицированных полимеров^a

Образец, №	Полимер (модификатор)	Растворитель, из которого готовили пленки ^b	Толщина образца, мм	Удлинение до разрыва ^c , %	Модуль Юнга, МПа	Приложенная сила ^d , МПа	Упругое восстановление формы, %	Спад напряжения ^e , %
1	СБС	Толуол	4,2(0,3)	648(30)	21,8(95,0)	13,8(37,0)	95(0,2)	20(2,7)
2 ^d	СБС (1% I)	»	3,8(1,0)	879(167)	75,8(82,0)	7,7(13,0)	87(0,9)	45(4,5)
3	СБС (1% II)	»	4,1(0,7)	794(38)	103,8(142,0)	22,6(52,0)	94(0,2)	23(0,2)
4	СИ	»	3,0(0,4)	1245(20)	2,5(1,3)	23,4(21,0)	97(0,4)	15(0,4)
5	СИ (1% I)	»	2,1(0,4)	788(46)	2,2(1,8)	22,0(1,3)	90(1,4)	32(0,9)
6	СИ (1% II)	»	3,2(0,7)	1361(48)	1,6(2,4)	8,0(7,1)	94(0,4)	43(0,5)
7	цис-транс-ПБ	»	1,3(0,3)	1453(167)	3,2(2,0)	1,4(0,7)	82(2,2)	44(1,1)
8	цис-транс-ПБ (1% I)	»	3,3(0,5)	1782(58)	2,2(5,0)	2,8(2,7)	88(0,9)	28(0,8)
9	цис-транс-ПБ (1% II)	»	3,0(0,9)	1680(216)	2,0(43,0)	2,3(3,9)	89(0,5)	28(1,4)
10	цис-транс-ПБ (75% I)	Пиридин	—	—	—	—	—	—
11	цис-транс-ПБ (75% I) калийная соль	Вода	—	—	—	—	—	—
12	ПИ	Толуол	—	—	—	—	—	—
13	ПИ (1% I)	»	—	—	—	—	—	—
14	ПИ (1% II)	»	—	—	—	—	—	—
15	АБ	Хлороформ	3,2(0,3)	1124(35)	6,2(3,4)	3,9(1,7)	64(2,0)	40(1,8)
16	АБ (1% I)	То же	3,4(0,2)	1286(47)	6,1(5,5)	2,7(2,8)	66(1,4)	39(2,3)
17	АБ (1% II)	»	3,3(0,3)	1028(58)	6,0(9,2)	3,6(6,7)	63(1,4)	38(2,0)
18	ПИ (5% I)	»	—	—	—	—	—	—
19	ПИ (5% II)	»	—	—	—	—	—	—
20	1,2-ПБ	»	3,3(0,5)	136(13)	4,6(8,9)	9,7(21,3)	—	—
21	1,2-ПБ (0,5% I)	»	3,4(0,3)	126(8)	4,5(3,4)	10,7(9,7)	—	—
22	1,2-ПБ (0,5% II)	»	3,2(0,6)	150(11)	4,0(5,3)	11,1(11,0)	—	—
23	1,2-ПБ (5,0% I)	»	3,4(0,1)	367(17)	11,2(3,0)	26,7(32,0)	92(0,5)	52(1,0)
24	1,2-ПБ (5,0% II)	»	3,2(0,2)	394(24)	9,6(12,0)	22,9(49,0)	93(0,2)	43(1,7)
25	СИ (5% I)	»	3,8(0,5)	650(65)	5,9(4,4)	8,2(11,0)	76(0,2)	61(0,2)
26	СИ (5,0% II)	»	3,1(0,2)	773(52)	2,5(2,7)	13,3(14,0)	86(0,4)	42(0,3)
27	СИ (15% I)	»	3,8(0,5)	650(65)	5,9(4,4)	8,2(11,0)	65	69

^a Цифры в круглых скобках означают величины стандартных отклонений. Как правило, проводили по пять измерений для определения толщины образца, величины растяжения до разрыва, модуля Юнга и величины приложенной силы; по три измерения были сделаны для определения величины упругого восстановления формы и спада напряжений.

^b 4 г полимера растворяли в 400 мл растворителя (800 мл для образцов 7, 8 и 9).

^c Скорость растяжения образцов составляла 50 см/мин.

^d Образцы растягивали со скоростью 50 см/мин до $\frac{1}{2}$ величины их разрывного удлинения, затем измеряли величину спада напряжения в течение 1,5 мин, после чего нагрузку снимали и измеряли величину упругого восстановления формы.

^e Для определения толщины образца, разрывного удлинения, модуля и величины приложенной силы было сделано по 15 измерений. Для определения величин спада напряжения и упругого восстановления формы сделано по пять измерений.

Примечание. Образцы 10 и 11 оказались слишком хрупкие для испытаний; рентгеновский анализ показал, что полимер аморфен. Образцы 12 — 14, 18, 19 не дают удовлетворительных пленок. Образцы 20 — 22 разрушаются менее чем за 1 мин.

тильной и фенильной групп триазолиндионов были хорошо разрешены от остальных сигналов исходных полимеров. Степень модификации определяли, сравнивая количества протонов уразольных групп и протонов основной полимерной цепи. Для определения T_c был применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Температуру стеклования определяли как точку пересечения экстраполированной низкотемпературной базисной линии термограммы с касательной к эндотермической кривой возрастания теплоемкости. Температуры разложения определяли как точки максимального удаления экзотермических пиков от основной линии.

Относительную реакционную способность различных полимеров по отношению к триазолиндионам качественно оценивали из сравнения периодов времени, необходимого для полного исчезновения красной окраски триазолиндиона в реакционной смеси. Эти данные приведены в табл. 8.

Таблица 8
Относительная реакционная способность различных полимеров в реакции модификации с ФТД *

Полимер	Время завершения реакции (мин) для степеней модификации		
	1%	5%	10%
ППМ	6	7	8
цис-ППЛ	12	13	14
БВПБ	8	10	12
СВПБ	5	6	7

* Полимеры использовали в виде 5%-ного раствора в бензоле.

Таблица 9
Максимальная степень модификации, при которой полимеры не теряют свойства термопластичности

Полимер	Степень модификации, %	
	модификатор I	модификатор II
ППМ	1	1
цис-ППЛ	12	5
БВПБ	1	1
СВПБ	5	5

Как уже указывалось выше, температура стеклования должна возрастать с увеличением внутри- или межмолекулярных взаимодействий. Экспериментальные результаты настоящего исследования подтверждают это для полимеров, модифицированных триазолиндионами I и II: T_c возрастила пропорционально количеству введенных в полимеры уразольных групп. При введении модификатора I в количествах до 10% T_c линейно возрастала от -63 до -34° . Температура разложения для цис-ППЛ повышалась от 219° до максимального значения 237° при 4,5%-ной модификации реакцией с соединением I, после чего T_p линейно уменьшалась до 232° при увеличении степени модификации до 12%. Для того же полимера, модифицированного реакцией с соединением II, наблюдалась близкая зависимость T_p от степени модификации. Однако максимальная T_p составляла 237° при степени модификации 10% и при дальнейшем увеличении последней до 14% она уменьшалась до 230° .

При увеличении количества боковых уразольных групп образцы полимеров теряли свойство термопластичности. Значения степени модификации, ниже которой полимеры не теряют термопластичности, приведены в табл. 9.

Растворимость полимеров изменялась аналогично тому, как это было установлено в предыдущих исследованиях [31]. Типичные примеры растворимости модифицированных полимеров приведены в табл. 10.

Суммируя все вышеприведенные данные, можно прийти к заключению, что описанный метод модификации полидиенов достаточно прост и эффективен. Триазолиндионы как реагенты на изолированные C=C-связи имеют существенные преимущества вследствие их высокой реакционной способности. В молекулах триазолиндионов могут быть самые различные заместители, что позволяет получать промышленные полимеры с заданными свойствами, соответствующими специфике их применения.

Степень модификации можно варьировать в любых желаемых пределах, и реакция легко протекает при комнатной или более низкой температуре. Сильнополярные группы модификатора образуют водородные связи, что существенно влияет на температуру стеклования, растворимость, вязкостные и деформационные свойства модифицированных полимеров.

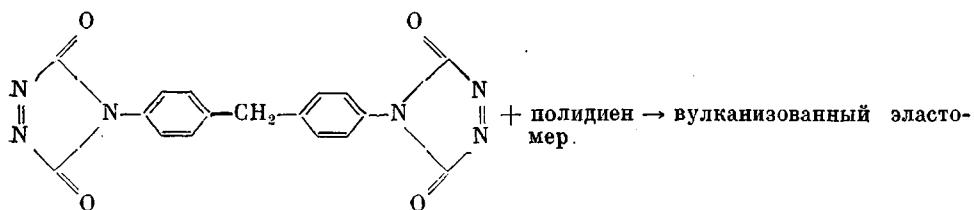
Недавно Рут и Батлер [35] исследовали реакции *бис*-триазолиндионов (БТД) с полидиенами с целью получения вулканизированных полидиенов. БТД оказались эффективными сивающими агентами при комнатной температуре. Поскольку спицые полимеры набухали в бензоле, плотность их сшивок и расстояния между узлами сетки определяли по уравнению Флори — Ренера.

Таблица 10

Максимальная степень модификации, при которой полимеры сохраняют растворимость в различных растворителях

Растворитель	δ , (кал/см ³) ^{0,5}	Степень модификации соединением I, %			
		ППМ	<i>цис</i> -ППЛ	ВВПВ	СВПВ
Ксиол	8,8	5	5	10	5
Бензол	9,2	<12	<15	<15	<12
Хлороформ	9,3	12	5	12	10
Хлорбензол	9,5	12	10	15	5
Дихлорметан	9,7	10	5	5	5
Пиридин	10,7	10	12	10	5

Вильямс и Батлер [3] показали, что *бис*-триазолиндионы намного более реакционноспособны, чем триазолиндионы. Реакция модификации легко шла при комнатной температуре, причем наблюдалось исчезновение характерного розового окрашивания *бис*-триазолиндиона. В первой публикации Сейвилла [36] о реакции БТД с полидиенами сообщалось о неудачных попытках осуществить вулканизацию натурального каучука. Тем не менее Рут и Батлер [35] нашли, что образование трехмерной сетки при реакциях полидиенов с БТД вполне возможно, причем модифицированные полимеры оставались набухшими в реакционной среде (бензол), и реакция протекала чрезвычайно быстро. Отсутствие характеристических полос поглощения N=N-групп указывало на полное завершение реакции



По данным Батлера и Вильямса [31], образование сетки в статистическом *цис*-*транс*-ПВ при взаимодействии с БТД протекает так же эффективно, как и при комбинации БТД с триазолиндионом I (табл. 11). Введение 25 мол. % БТД либо смеси 6 % БТД с 50 % I приводило к образованию гелей полимера, способных набухать в большинстве растворителей и в 0,8 М KOH. Полимеры при степени реакции с БТД 6 и 15 % были растворимы в реакционной среде (бензол), и, следовательно, в данном случае протекали лишь реакции циклизации, так как при таких высоких содержаниях сивающего агента должны были бы образовываться гели. Присутствие непрореагировавших N=N-групп исключено, так как отсутство-

вали характеристические полосы поглощения для этих групп. Скорости реакции полидиенов с БТД были больше, чем с триазолиндионом I.

В упомянутом предварительном исследовании было проведено низкотемпературное спшивание с помощью БТД различных полидиенов, полученные полимеры охарактеризованы методом ИК-спектроскопии с применением многократного внутреннего отражения.

Определение плотности спшивания методом равновесного набухания. Число спивок, определяемое методом набухания, зависит от природы рас-

Таблица 11

**Реакции полидиена с бифункциональным
триазолиндионом БТД**
(Температура комнатная; время проведения
реакции 8 ч, растворитель бензол)

Количество БТД, %	Количество введенного в полимер БТД, % (N, %)
6	—
15	—
25	21(12,04)
6 + 50% I	53(15,06)

творителя. Плотность спшивания может быть рассчитана с использованием уравнения Флори — Ренера [37] в следующей форме:

$$\frac{v}{V} = \frac{-\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_0 \left(V_r^{1/2} - \frac{V_r}{2} \right)},$$

где v/V — эффективная плотность спшивания, моль/см³; V_r — объемная доля полимера в набухшем образце; χ — параметр взаимодействия полимер — растворитель и V_0 — мольный объем растворителя. Зная величину v/V , можно рассчитать среднюю молекулярную массу полимера между узлами сетки в г/моль

$$\bar{M}_e = \frac{\rho}{v/V},$$

где ρ — плотность полимера.

Чтобы рассчитать плотность спшивания и молекулярную массу полимера между узлами сетки, нужно знать величину параметра взаимодействия χ . В настоящей работе для определения этого параметра использовали метод Рутковской и Квятковского [38]. Изменение степени набухания с изменением температуры для всех образцов описывалось уравнением Флори — Ренера в форме

$$\frac{-dV_r}{dT} = \frac{\chi V_r / I}{\frac{5}{3} \chi V_r + \frac{2}{3} - \left[\frac{1}{1-V_r} \right] - \left[\frac{\ln(1-V_r)}{3V_r} \right]}$$

Присутствие уразольных групп в модифицированных полимерах подтверждало соответствующими полосами поглощения в ИК-спектрах, а наличие в системах водородных связей — полосами поглощения с частотами валентных колебаний N—H-групп, образующих водородные связи.

Хотя имеется несколько методов исследования структуры сеток [39], однако все они не столь надежны, как обычные методы определения молекулярной массы линейных растворимых полимеров. Наиболее точным и подходящим для характеристики структуры спитого полимера является химический метод. Если известна концентрация спивающего агента и

реакция протекает до конца, то можно достаточно надежно определить молекулярную массу полимера между узлами сетки.

Для реакций диеновых полимеров с бис-триазолиндионами было принято, что процесс протекает до полного завершения, поскольку наблюдалось исчезновение характерной розовой окраски БТД.

Образец спитого полимера должен набухать в том растворителе, в котором исходный полимер был растворим до вулканизации. Это использовалось для определения плотности сшивания и молекулярной массы полимера между узлами сшивок для модифицированных диеновых полимеров. Как было ранее показано Нергенротером [40], для процесса сшивания

Таблица 12
Плотность сшивания и молекулярная масса полимера между узлами сетки, определенные методом равновесного набухания

Полимер	БТД, мол. %	κ	Плотность сшивания при 25°, $\frac{V}{V} \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	\bar{M}_c
ПН	1	0,507	8,75	1038
	3	0,507	10,85	860
	5	0,507	12,34	737
<i>цис-транс</i> -ПВ	1	0,509	12,69	708
	3	0,509	14,63	615
	5	0,509	17,26	521
СВС	1	0,512	13,63	684
	3	0,512	17,50	533
	5	0,512	21,58	432

полибутадиена, инициированного перекисью, уравнение Флори – Ренера применимо вплоть до значения, равного $63\bar{M}_c$, что соответствует густоспиральной сетке. Недавно Гейнкарз и Касковский [41] показали, что уравнение Флори–Ренера может быть использовано для определения плотности сшивания низкомолекулярных полидиенов.

В настоящей работе в качестве растворителя для набухания образцов спитых полимеров использовали бензол.

Величины, характеризующие плотность сшивания, средние молекулярные массы полимера между узлами сетки, а также величины параметра взаимодействия полимер – растворитель для полимеров, модифицированных БТД, приведены в табл. 12.

График зависимости плотности сшивания от количества введенного БТД (мол. %) имеет линейный характер. Таким образом, увеличивая степень модификации полидиенов с помощью БТД, можно получать при комнатной температуре густые пространственные сетки.

Было отмечено, что при введении модификатора в количестве более 5% происходило немедленное гелеобразование. При небольших количествах введенного модификатора образуются сетки, параметры которых приведены в табл. 12.

Величина средней молекулярной массы полимера между сшивками оказалась обратно пропорциональной количеству введенного модификатора. Таким образом, при увеличении количества вводимого БТД равномерно возрастает и степень модификации, а следовательно, уменьшается молекулярная масса полимера между узлами сетки. Поэтому густоту образующейся сетки можно задавать количеством вводимого реагента.

Действительно, графические зависимости степени модификации БТД от величины, обратной \bar{M}_c , представляли собой прямые линии.

Подводя итог проведенным исследованиям, можно заключить, что бис

триазолиндионы являются эффективными вулканизаторами диеновых полимеров при комнатной температуре. Предполагаемые параметры сеток оказались в хорошем соответствии с полученными экспериментально. Показано, что средняя молекулярная масса полимера между узлами сетки обратно пропорциональна степени модификации полимера.

Биологическая активность полимеров, модифицированных триазолиндионами. Несколько типов полимеров, полученных с использованием триазолиндионов в качестве сомономеров или модификаторов, так же как продукты реакций со стиролами, β -дикетонами, диаллилсиланами и диеновыми полимерами и сополимерами, содержат в цепях монозамещенные

Таблица 13

Среднее время выживания мышей-носителей лимфомы Р388 при введении им полиуразолов [42]

Вводимый реагент	Доза, мг/кг	N	Среднее время выживания, сут	Примечание
Физиологический раствор	—	16	98±0,3	—
Полимер 1	25	6	11,0±0,5	2 погибли на пятый день
	50	8	Токсичен	—
	75	8	То же	—
Полимер 3	25	8	10,0±0,7	—
	50	8	9,5±0,7	—
	75	8	8,9±0,6	—
Полимер 5	25	8	10,9±0,4	—
	50	6	11,3±0,4	2 погибли на пятый день
	75	7	11,4±0,4	2 погибли на пятый день
Полимер 10	25	8	11,3±0,4	—
	50	8	11,3±0,4	—
	75	0	—	Все погибли на второй день

уразольные звенья. Как было показано, такие уразолы обладают кислотными свойствами, и полимеры, содержащие в цепи уразольные группировки, способны существовать в форме полианионов. Поскольку было установлено, что полианионы на основе сополимеров дивинилового эфира и малеинового ангидрида обладают ярко выраженной биологической активностью, ряд полиуразолов обследовали с точки зрения их потенциальной биологической активности [42].

Влияние полиуразолов на лимфому Р388. Результаты биологических испытаний уразолов по отношению к мышам-носителям лимфомы Р388 представлены в табл. 13. Мышам линии CDF₁ прививали по $1 \cdot 10^6$ клеток лимфомы Р388. Затем в течение 10 дней внутрибрюшинно вводили полимеры (полимер 1 — полизопрен, на 100% модифицированный N-фенилтриазолиндионом; полимер 3 — полизопрен, на 100% модифицированный N-метилтриазолиндионом; полимер 5 — сополимер стирола с изопреном, на 100% модифицированный N-фенилтриазолиндионом; полимер 10 — блок-сополимер стирола с бутадиеном (25 : 75), также на 100% модифицированный N-фенилтриазолиндионом).

Влияние полиуразолов на мышей-носителей легочной карциномы Льюиса. Результаты оценки биологической активности полиуразолов (полианионы) по отношению к мышам-носителям легочной карциномы

Таблица 14

Среднее время выживания мышей-носителей легочной карциномы Льюиса при введении им полимеров [42]

Вводимый реагент	Доза, мг/кг	Среднее время выживания, сут
Физиологический раствор	—	28,1±1,9
Полимер 1	25	29,1±2,1
	50	Токсичен
	75	То же
Полимер 3	25	30,2±2,2
	50	33,3±1,1
	75	36,9±3,1 *
Полимер 5	25	34,1±1,2
	50	33,3±2,8
	75	36,4±3,3 *
Полимер 10	25	29,9±2,9
	50	Токсичен
	75	То же

* $p < 0,05$.

Таблица 15

Антивирусная активность полиуразолов [42]

Полимер, N	Доза, мг/кг	Число погибших особей (число особей в группе)	
		концентрация ви- руса $\cdot 10^{-5,5}$	концентрация ви- руса $\cdot 10^{-6,5}$
—	—	12/12(100)	7/11(64)
1	25	6/10(60)	4/11(36)
3	25	10/10(100)	3/11(27)
	25		
5	25	8/8(100)	0/11(0) *
10	25		
	25	8/8(100)	4/9(44)
Сополимер пирана	25	0/10(0) *	0/11(0) *

* $p < 0,05$.

Льюиса показаны в табл. 14. Мужским особям мышей линии BDF₁ были введены по $5 \cdot 10^5$ клеток карциномы Льюиса в правую ягодичную мышцу. Указанные полимеры вводили внутрибрюшинно ежедневно, в течение 10 дней.

Антивирусная активность полиуразолов. Результаты оценки фармакологического действия некоторых полиуразолов на вирус энцефаломиокарда показаны в табл. 15. Группам мужских особей мышей линии Balb/c полимерные препараты вводили внутривенно дозами 25 мг/кг. Вирус энцефаломиокарда вводили также внутривенно через 24 ч, концентрация вируса $10^{-5,5}$ и $10^{-6,5}$. Время выживания определяли в течение 14-дневного периода наблюдения ($p < 0,05$, определено методом χ^2 с поправочным фактором Ейта).

Автор выражает благодарность своим коллегам С. Р. Тарнер, Л. Дж. Гилболт, К. Б. Вагенер, Ю-Чинг Лей, К. А. Матязевски, Чиниши Охаси, А. Г. Вильямс, К.-В. Лионг, Т. К. Чин, С. П. Рут за исследования, которые легли в основу этого обзора, в частности П. А. Хикерсон за помощь при подготовке рукописи к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cookson R. C., Gilani S. S. H., Stevens I. D. R. *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 615.
2. Cookson R. C., Gilani S. S. H., Stevens I. D. R. *J. Chem. Soc. C*, 1967, p. 1905.
3. Gilani S. S. H., Triggle D. J. *J. Organ. Chem.*, 1966, v. 31, p. 2397.
4. Solo A. J., Sachder H., Gilani S. S. H. *J. Organ. Chem.*, 1965, v. 30, p. 769.
5. Sauer J. *Angew. Chemie Internat. Edn.*, 1967, B. 6, S. 16.
6. Pirkle W. H., Stickler J. C. *Chem. Commun.*, 1967, p. 760.
7. Stickler J. C., Pirkle W. H. *J. Organ. Chem.*, 1966, v. 31, p. 3444.
8. Sauer J., Schroder B. *Angew. Chemie Internat. Edn.*, 1965, B. 4, S. 71.
9. Hoffmann H. M. R. *Angew. Chemie Internat. Edn.*, 1969, B. 8, S. 556.
10. Butler G. B. *J. Polymer Sci.*, 1960, v. 48, p. 279.
11. Butler G. B., Guibault L. J., Turner S. R. *Polymer Letters*, 1971, v. 9, p. 115.
12. Turner S. R., Guibault L. J., Butler G. B. *J. Organ. Chem.*, 1971, v. 36, p. 2838.
13. Pat. 569, 262 (Canada) / Miller F. F., Gilbert H., 1959.
14. Yang N. C., Gaonie Y. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 5023.
15. Wagener K. B., Turner S. R., Butler G. B. *Polymer Letters*, 1972, v. 10, p. 805.
16. Lai Y. C. *Ph. D. Dissertation. University of Florida*, 1980.
17. Wagener K. B., Turner S. R., Butler G. B. *J. Organ. Chem.*, 1972, v. 37, p. 1454.
18. Wagener K. B., Butler G. B. *J. Organ. Chem.*, 1973, v. 38, p. 3070.
19. Matyjaszewski K. A., Wagener K. B., Butler G. B. *Polymer Letters*, 1979, v. 17, p. 129.
20. Huisgen R. *Z. Chem.*, 1968, B. 8, S. 290.
21. Von Gustorf E. K., White D. V., Kim B., Hess K., Leitich J. J. *Organ. Chem.*, 1970, v. 35, p. 1155.
22. Matyjaszewski K. A., Wagener K. B., Butler G. B. *Polymer Letters*, 1979, v. 17, p. 65.
23. Ohashi S., Butler G. B. *J. Organ. Chem.*, in press.
24. Hoffmann H. M. R. *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.*, 1969, B. 8, S. 556.
25. Ruch W. E., *Thesis M. S. University of Florida*, 1973.
26. Wamhoff H., Wald K. *Chem. Ber.*, 1977, B. 110, S. 1699.
27. Williams A. G., Butler G. B. *J. Organ. Chem.*, 1980, v. 45, p. 1232.
28. Williams A. G., Butler G. B. *Polymer Letters*, 1980, v. 18, p. 1232.
29. Ohashi S., Ruch W. E., Butler G. B. *J. Organ. Chem.*, in press.
30. Fettes E. *Chemical Reactions of Polymers*. N. Y.: Wiley — Interscience, 1964.
31. Butler G. B., Williams A. G. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1979, v. 17, p. 1117.
32. Leong K. W., Butler G. B. *J. Macromolec. Sci. A*, 1980, v. 14, № 3, p. 287.
33. Ohashi S., Leong K. W., Matyjaszewski K., Butler G. B. *J. Organ. Chem.*, in press.
34. Chen T. C. S., Butler G. B. *J. Macromolec. Sci. A*, in press.
35. Rout S. P., Butler G. B. *Polymer Bull.*, 1980, v. 2, p. 513.
36. Saville B. J. *Chem. Soc. D*, 1971, № 12, p. 635.
37. Flory P. J., Rehner J. J. *Chem. Phys.*, 1943, v. 11, p. 521.
38. Rutkowska M., Kwiatkowski A. J. *Polymer Sci. Polymer Symp.*, 1975, № 53, p. 141.
39. Nielsen L. E. *J. Macromolec. Sci. C*, 1969, v. 3, № 1, p. 69.
40. Hergenrother W. L. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1972, v. 16, p. 2611.
41. Gancarz I., Kaskawski W. J. *Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1979, v. 17, p. 1523.
42. Albert Dr., Munson E. *Department of Pharmacology, Medical College of Virginia, Virginia Commonwealth University; Richmond, Virginia, 23298.*

Центр макромолекулярной химии,
Университет, Гейнсвилл, Флорида

Поступила в редакцию
23.XII.1980

COPOLYMERS AND MODIFIED DIENIC POLYMERS VIA REACTIONS OF TRIAZOLINEDIONES WITH ALKENES

Butler G. B.

Summary

Triazolinediones are exceptionally strong electron-acceptors, and thus are among the most powerful enophiles known. They react with vinyl ethers and esters, styrenes, β -diketones, and allyl compounds to yield novel copolymers. However, the major objective of this report is to review the use of triazolinediones as low-temperature modifiers for diene polymers and to report their effects on polymer properties. The reaction is exceptionally versatile, the number of diene units undergoing reaction being proportional to the triazolinedione ratio. Properties vary widely from thermoplastic elasticity at low conversion to rigid, amorphous polymers with high softening points at high conversion. The modified polymers have higher T_g , become increasingly soluble in polar solvents with increasing conversion, posses a remarkably acidic proton and show dramatic decreases in molecular size. Poly-(1,2-butadiene), 5% modified, gave values for elongation-to-break, Young's modulus, and tensile strength twice those for the parent polymer, and tensile recoveries were >90%. Bistriazolinediones result in efficient crosslinking at room temperature.