

При исследовании диэлектрической релаксации под давлением [5] в таких полимерах, как ПВХ, ПЭТФ, полиалкилметакрилат и других в β -релаксации участвует несколько групп атомов. В нашем случае для ПМФИА в β -процессе принимает участие 1,8 мономерного звена.

Для ПМФИА значения T_g , определенные по Лазуркину [1, 6], равны -70° , что хорошо совпадает с температурой β -перехода на крутильном маятнике. Такая корреляция неслучайна. Наличие молекулярных движений, обнаруживаемых динамическим механическим методом, приводит к тому, что они предотвращают хрупкое разрушение образцов при нагружении их механическими напряжениями (при низких температурах). Это объясняет низкое значение T_g у ПМФИА [1]. К сожалению, метод ЯМР не обнаруживает в ПМФИА интенсивных молекулярных движений от -140 до 200° . В области низких температур второй момент только плавно снижается, не претерпевая излома.

Следует отметить, что значения T_c , определенные разными методами для ПМФИА, хорошо совпадают. Объемная ртутная дилатометрия, термомеханический метод, крутильный маятник дают 270° . По данным ЯМР, интенсивная молекулярная подвижность сегментов начинается в области $280 - 290^\circ$. Значит, в нашем случае метод ЯМР обнаруживает сегментальную подвижность, лежащую выше T_c .

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М.: Химия, 1975, с. 252.
2. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 295.
3. Домкин В. С., Кузнецов Г. А., Никифоров Н. М., Фоменко Л. Н., Шишенкова Т. Е. Исследование молекулярной подвижности некоторых ароматических полiamидов. — Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1341.
4. Глестон Е., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
5. Sasabe H. Study on the Relaxation Phenomena in Solid Polymers under High Pressure.— Res. Electrochem. Lab., 1971, № 721.
6. Лазуркин Ю. С. Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии: Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: ФИАН АН СССР, 1954.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
9.VI.1980

УДК 541.64:547.799

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-2-ОКСИМЕТИЛИМИДАЗОЛА

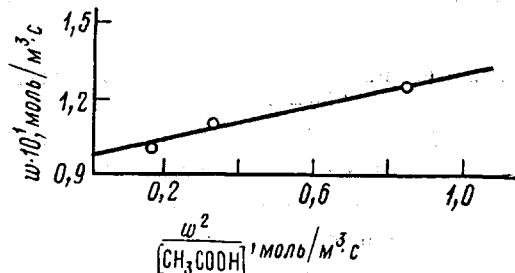
Скушиникова А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г.

Функциональный заместитель в имидазольном кольце может оказывать значительное влияние на кинетические закономерности радикальной полимеризации его N-винильного производного. С этой целью нами исследована кинетика радикальной полимеризации 1-венилимида зола, имеющего во втором положении цикла оксиметильную группу. Синтез нового мономера и способность его к полимеризации под влиянием радикальных инициаторов описаны в работе [1].

1-Винил-2-оксиметилимида зол (ВОМИ) очищали перегонкой в вакууме, т. кип. 416К/666,6 Па. При стоянии он дает белые кристаллы с т. пл. 375–377К. Кинетику радикальной полимеризации ВОМИ исследовали дилатометрическим методом под действием ДАК в этаноле, в присутствии добавок CH_3COOH в связи с плохой рас-

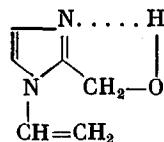
творимостью поли-1-винил-2-оксиметилимидазола в этаноле. Коэффициент контракции K для ВОМИ при 333 К равен 0,1227. Полимер выделяли высаживанием в ацетон. ДАК и используемые растворители очищали по общепринятым методикам.

Исследованием зависимости скорости полимеризации ВОМИ от концентрации мономера и инициатора при 333 К показано, что кинетический порядок реакции по мономеру в интервале его концентраций $0,5 \cdot 10^3 - 2,0 \cdot 10^3$ моль/м³ равен единице, порядок по инициатору $I = 0,6$. Порядок реакции по мономеру, равный единице свидетельствует об отсутствии взаимодействия мономера с растворителем через межмолекулярную водородную



Зависимость w от $w^2 / [CH_3COOH]$ при радикальной полимеризации ВОМИ при 333 К. $[M] = 0,95 \cdot 10^3$, $[I] = 5,0 \cdot 10^1$ моль/м³

связь вследствие имеющейся у него внутримолекулярной водородной связи между протонодонорной группой и атомом азота в положении 3 цикла [1]



Кинетическое уравнение скорости радикальной полимеризации ВОМИ имеет вид

$$w = k \cdot [I]^{0,6} \cdot [M],$$

где k — эффективная константа скорости полимеризации, равная соответственно $3,1 \cdot 10^{-7}$ (323 К); $6,8 \cdot 10^{-7}$ (333 К); $1,9 \cdot 10^{-7}$ м³ моль⁻¹·с⁻¹ (343 К). Введение в положение С-2 имидазольного кольца оксиметильной группы приводит к уменьшению энергии активации полимеризации ВОМИ до величины $7,7 \cdot 10^{-4}$ Дж/моль по сравнению с энергией активации радикальной полимеризации незамещенного 1-венилимида, равной $1,0 \cdot 10^5$ Дж/моль [2].

Изучена ингибиция *n*-бензохиноном радикальная полимеризация ВОМИ и определены скорость инициирования и величины отношения $k_p/k_o^{1/2}$

Таблица 1
Полимеризация ВОМИ при 333 К в присутствии *n*-бензохинона

$[M] \cdot 10^{-3}$ моль/м ³	$[I] \cdot 10^{-1}$	$w_{ст} \cdot 10^4$, моль/м ³ ·с	$t_{инд} \cdot 10^{-3}$, с	$[X]_0 \cdot 10^{-3}$, моль/м ³	$w_{ин} \cdot 10^4$, моль/м ³ ·с	$k_p/k_o^{1/2} \cdot 10^5$, м ³ /моль ^{1/2} ·с ^{1/2}	\bar{v} *
0,9	4,9	1,07	3,0	7,4	24,6	7,7	32,0
0,9	5,0	1,14	5,6	13,5	24,1		

* — \bar{v} — средняя длина кинетической цепи.

Примечание. ст — стационарный, инд — индукционный, ин — инициирования.

при 333 К (табл. 1). Полученные кинетические данные, а именно эффективная константа скорости полимеризации k , величина отношения k_p/k_o^n , свидетельствуют о большей активности ВОМИ по сравнению с 1-винилимидазолом в радикальной полимеризации под действием ДАК [2].

Исследование влияния добавок уксусной кислоты различной концентрации на скорость полимеризации ВОМИ в этаноле (рисунок), а также уменьшение средней длины кинетической цепи (табл. 1) свидетельствуют о передаче цепи на уксусную кислоту, присутствующую в реакционной смеси в виде добавок. Аналогичную передачу цепи ранее наблюдали Кабанов [3], а также Рябов [4] с сотрудниками при исследовании полимеризации винилпиридинов в присутствии жирных кислот. Однако в нашем

Таблица 2

Влияние концентрации CH_3COOH на скорость полимеризации ВОМИ при 333К

$[M] \cdot 10^{-3}$	$[I] \cdot 10^{-1}$	$[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot 10^{-3}$	$w \cdot 10^1$ моль/ $\text{м}^3 \cdot \text{с}$
моль/ м^3			
0.95	5,0	0	1,6
0,93	5,0	1,87	1,2
0,93	5,0	3,91	1,1
0,97	5,0	6,12	1,0

случае с увеличением содержания уксусной кислоты в растворителе скорость полимеризации ВОМИ уменьшается (табл. 2), в то время как в подобных условиях в присутствии жирных кислот скорость полимеризации винилпиридинов увеличивается [3, 5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Байкарова Л. В., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. 1-Винил-2-оксиметилимидазолы и их некоторые превращения.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1977, № 5, с. 1158.
2. Скушникова А. И., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. Кинетика гомополимеризации 1-винилимидазола в зависимости от природы растворителя.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 372.
3. Савинова И. В., Зубов В. П., Кабанов В. А., Каргин В. А. Радикальная полимеризация 2-винилпиридинина в присутствии жирных кислот.— Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 5, с. 1177.
4. Семчиков Ю. Д., Рябов А. В., Кашаева В. Н. Влияние комплексообразования на реакции ограничения материальных цепей при полимеризации винилпиридинов.— Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 7, с. 489.
5. Савинова И. В., Курилова А. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Радикальная полимеризация 2-метил-5-винилпиридинина в присутствии предельных монокарбоновых кислот.— Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 2, с. 355.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1980