

Были проверены фунгицидные свойства полимеров согласно требованиям ГОСТ 9.051-75 (метод Б). Минимальная концентрация полимерного вещества, при которой полностью отсутствовал рост грибов на поверхности питательной среды инокулированных чашек Петри, составила 50 мг/1000 мл среды. В связи с этим было интересно определить потерю триэтилстанильных групп, обеспечивающих фунгицидность образцов, при действии воды на полимеры. Опыт показал, что гидролиз образцов полимеров, оцениваемый по выходу окиси триэтилолова, протекает в жестких условиях (100°) лишь на 8% за 10 ч.

Таким образом, в результате радикальной полимеризации ТЭСМИ и сополимеризации его со стиролом получены фунгицидные оловоорганические имидосодержащие полимеры.

Авторы благодарят А. А. Анисимова за помощь в определении фунгицидных концентраций синтезированных полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рзаев З. М., Исаева Ф. Г., Мамедова С. Г., Джабаров В. Д., Гусейнов Д. М. А. с. 648188 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 7.
2. Рзаев З. М., Мейбалиев Т. М., Мамедова С. Г., Джабаров В. Д. Азерб. хим. ж., 1978, № 1, с. 74.
3. Кошкин Д. А., Рзаев З. М., Сухареева Л. А., Зубов П. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 10, с. 2208.
4. Щербаков В. И., Столярова Н. Е., Дьячковская О. С., Чулкова Т. И. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, № 10, с. 2294.
5. Щербаков В. И., Столярова Н. Е., Дьячковская О. С., Разуваев Г. А. В кн.: Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. М., 1979, ч. 1, с. 104.
6. Bezděk M., Hrabák F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 9, p. 2857.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
19.III.1981

---

УДК 541.64:535.32

#### РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-3(5)МЕТИЛПИРАЗОЛА

Гзырян А. Г., Бархударян В. Г., Даниелян В. А.

Ранее была исследована свободнорадикальная полимеризация 1-винил-3(5)метилпиразола (ВМП) [1, 2] и получены новые сополимеры указанного мономера с винилацетатом (ВА) и метакриловой кислотой (МАК) [2].

В настоящей работе исследованы ММ вышеуказанных сополимеров. Исходя из ионогенного характера сополимера ВМП с МАК, исследована также вязкость его растворов в смесях ДМФ с водой, являющейся средой диссоциации для кислотных и осадителем для пирацольных звеньев.

Сополимеры синтезировали в массе, согласно работе [2], при инициировании ДАК при 323 К. Мономеры очищали двукратной перегонкой, инициатор дважды перекристаллизовывали из этанольного раствора. Сополимеры ВМП с ВА и ВМП с МАК двукратно растворяли в метаноле и осаждали водой, осадки были высушены под вакуумом при 323 К до постоянного веса. Турбидиметрические исследования проводили на турбидиметре ФЭТ. Вискозиметрические измерения были выполнены с применением вискозиметра Уббелоде при 298 К. Инкременты показателя преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-23 при 298 К. Рассеяние света растворами сополимеров было исследовано на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3 при длине волны 546 мкм. Растворители и растворы тщательно обеспыливали многократной фильтрацией через стеклянный фильтр № 4.

Образец сополимера ВМП с ВА имел состав 25,7 вес.% ВА (30,3 мол.%) и 74,3 вес.% ВМП (69,7 мол.%) (состав определен ИК-спектральным методом согласно работе [2]). Рефрактометрические и светодисперсионные измерения сополимера

проводили в трех растворителях: метаноле, ацетоне и толуоле. Инкременты показателей преломления гомополимеров и сополимера и соответствующие константы Дебая, рассчитанные для  $\lambda=546$  мкм, приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Инкременты показателей преломления и соответствующие константы Дебая гомополимеров ВМП, ВА и сополимера ВМП с ВА в разных растворителях**

Растворитель	$v_{\text{ПВА}} \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$k_{\text{ПВА}} \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /кг <sup>2</sup> ·моль	$v_{\text{ПВМП}} \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$k_{\text{ПВМП}} \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /кг <sup>2</sup> ·моль	$v_c \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$k_c \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /кг <sup>2</sup> ·моль
Метанол	0,144	1,343	0,202	2,64	0,174	1,96
Ацетон	0,088	0,521	0,172	2,00	0,138	1,29
Толуол	-0,008	0,006	0,067	0,37	0,041	0,14

Сополимер ВМП с МАК анализировали методом потенциометрического титрования согласно работе [2]. Состав сополимера 68,4 вес.% МАК и 31,6 вес.% ВМП. Образование сополимеров, а не смеси гомополимеров было доказано турбидиметрическим титрованием и отсутствием гомополимеров при селективной экстракции растворителями гомополимеров — водой (ПМАК) и ацетоном (ПВМП). В ИК-спектре сополимера имеются полосы поглощения  $v_{C=O}$  (1730 см<sup>-1</sup>) и  $v_{OH}$  (3300–3600 см<sup>-1</sup>), характерные для МАК,  $v_{=CH}$  (3120 см<sup>-1</sup>),  $v_{C=N}$  (1550 см<sup>-1</sup>) и  $v_{C=C}$  (1540 см<sup>-1</sup>) — для циразольного кольца ВМП.

Поскольку статистические сополимеры кроме молекулярной обладают также композиционной неоднородностью, однозначное измерение их макромолекулярных параметров в одном растворителе методом рассеяния света невозможно [3]. Независимо от величины и знака инкрементов показателей преломления отдельных гомополимерных звеньев сомономеров А и В в данном растворителе  $v_A = (\partial n / \partial c)_A$  и  $v_B = (\partial n / \partial c)_B$ , вклад последних в константу Дебая  $k$  всегда положителен  $(\partial n / \partial c)^2 \geq 0$ . Поскольку отдельные звенья рассеивают независимо друг от друга, общее рассеяние может быть очень большим даже при очень малых  $v_0$  для сополимера, а измеренные в этих условиях кажущиеся ММ сополимера  $\bar{M}_w$  зависят от природы растворителя. Истинные ММ сополимеров  $\bar{M}_w$  согласно теории, разработанной Бенуа [4], связаны с  $\bar{M}_w$  соотношением

$$\bar{M}_w = \bar{M}_w + 2P \frac{v_A - v_B}{v_0} + Q \left( \frac{v_A - v_B}{v_0} \right)^2,$$

где  $P$  и  $Q$  — параметры, характеризующие композиционную неоднородность сополимера.

При наличии достаточного набора растворителей общих для гомополимеров сомономеров  $\bar{M}_w$  можно определить графически из параболической зависимости  $\bar{M}_w = f \left( \frac{v_A - v_B}{v_0} \right)$ . При ограниченности числа общих

растворителей, как в нашем случае  $\bar{M}_w$ ,  $P$ ,  $Q$  можно определить измерением  $\bar{M}_w$  в трех растворителях и совместным решением соответственно составленных трех вышеуказанных уравнений.  $\bar{M}_w$  сополимера ВМП с ВА в растворителях, определенная методом двойной экстраполяции по Цимму, составляла: в метаноле —  $10^7$ , в ацетоне —  $8,4 \cdot 10^6$ , в толуоле —  $7,5 \cdot 10^6$ . Совместным решением трех уравнений получено:  $\bar{M}_w = 10,8 \cdot 10^6$ ,  $P = 2,9 \cdot 10^6$ ,  $Q = 0,48 \cdot 10^6$ . Как видно из табл. 1,  $v_{\text{ПВА}}$  в толуоле близок к нулю, что позволяет с достаточной точностью считать «невидимыми» звенья ВА в сополимере и значение  $\bar{M}_w$  в толуоле приписать ММ ПВМП в сополимере. И действительно, произведение  $\bar{M}_w$  на мольную долю ПВМП в сополимере  $10,8 \cdot 10^6 \cdot 0,697 = 7,52 \cdot 10^6$  с большой точностью совпадает со значением  $\bar{M}_w$  в толуоле.

Светорассеяние сополимера ВМП с МАК измеряли в растворителях — метаноле, ДМФ и ДМСО методом асимметрии. Полученные данные приведены в табл. 2. Совместное решение трех уравнений привело к значениям  $\bar{M}_w = 1,6 \cdot 10^5$ ,  $P = -1,61 \cdot 10^6$ ,  $Q = 3,47 \cdot 10^6$ . Отрицательная величина  $P$  свидетельствует о преобладании одного из компонентов сополимера в области высоких ММ. Кроме того, близость значений  $\eta_{\text{ппмп}} \approx \eta_{\text{ппмак}}$  в метаноле и их большие величины позволяют с достаточной высокой точностью определить средневесовые ММ этого сополимера только в одном растворителе — метаноле.

Для изучения полизелектролитных свойств сополимера ВМП с МАК были проведены вискозиметрические измерения в ДМФ и в смесях ДМФ с водой. На рис. 1

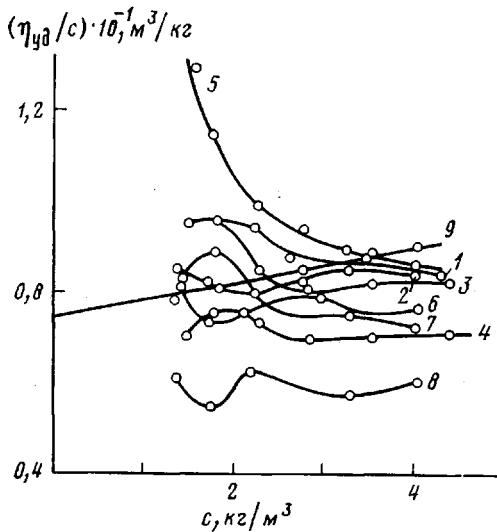


Рис. 1

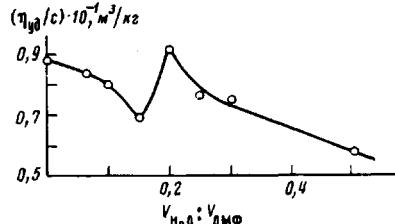


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов сополимера ВМП — МАК в смесях ДМФ — вода от концентрации растворов при объемных отношениях компонентов смеси  $V_{\text{H}_2\text{O}}$ :  $V_{\text{ДМФ}}$ : 1 — 0 (ДМФ); 2 — 0,06; 3 — 0,1; 4 — 0,15; 5 — 0,20; 6 — 0,25; 7 — 0,30; 8 — 0,50; 9 — 0,50+1 н. HCl

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов сополимера ВМП с МАК в смесях ДМФ — вода от объемного отношения компонентов смеси при концентрации сополимера в растворе 3 кг/м<sup>3</sup>

приведены зависимости  $\eta_{\text{пп}}/c = f(c)$ . Как видно, они носят довольно сложный характер и представляют нормальный прямолинейный вид только при полном подавлении ионизации звеньев МАК добавлением 1 н. HCl к

Таблица 2

Инкременты показателей преломления гомополимеров ВМП, МАК и сополимера ВМП с МАК и светодисперсионные параметры сополимера в разных растворителях

Растворитель	$\eta_{\text{ппВМП}} \cdot 10^3, \text{м}^2/\text{кг}$	$\eta_{\text{ппМАК}} \cdot 10^3, \text{м}^2/\text{кг}$	$v_c \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$	$k \cdot 10^3, \text{м}^2/\text{кг}^2 \cdot \text{моль}$	$(k_c/R_{90})_{c=0} \cdot 10^3$	$(Z)$	$\frac{1}{P(90^\circ)}$	$\bar{M}_w \text{ как } 10^{-5}$
Метанол	0,221	0,213	0,215	14,8	0,825	1,42	1,30	1,57
ДМФ	0,109	0,071	0,083	2,5	0,505	2,82	2,62	5,24
ДМСО	0,055	0,073	0,067	1,8	0,350	2,56	2,35	6,72

смеси ДМФ с водой. Отвлекаясь в первом приближении от экстремальных значений  $\eta_{\text{пп}}/c$  при концентрациях  $\sim 1,75 \text{ кг/м}^3$ , при больших концентрациях сополимера добавление воды приводит к уменьшению вязкости до отношения  $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{ДМФ}} = 0,15$ , а в интервале этого отношения 0,15—0,20 происходит резкое увеличение вязкости с появлением отчетливого

полиэлектролитного эффекта. Дальнейшее увеличение содержания воды приводит к монотонному уменьшению вязкости. Для подтверждения вышесказанного на рис. 2 приведена зависимость  $\eta_{уд}/c = f(V_{H_2O}: V_{ДМФ})$  при концентрации сополимера в растворе 3 кг/м<sup>3</sup>. Вид кривой на рис. 2 позволяет сделать вывод о том, что на фоне общего уменьшения вязкости при добавлении возрастающих количеств воды к раствору сополимера в ДМФ вследствие ухудшения растворимости ВМП звеньев в интервале  $V_{H_2O}: V_{ДМФ} = 0,15 - 0,20$  происходит конформационный переход звеньев МАК. Что касается появления экстремальных значений в вышеуказанной области ~1,75 кг/м<sup>3</sup>, по-видимому, они обязаны вторичным эффектам разрушения ассоциатов макромолекул. Подобные аномалии и экстремальные зависимости вязкости от состава бинарного растворителя, компоненты которого селективны по отношению к сомономерам дифильных сополимеров или к сополимерам, включающим ионогенный мономер (в частности, метакриловую кислоту), наблюдали и другие исследователи (например, в работах [5, 6]).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дарбинян Э. Г., Элизаян Г. А., Абрамян Т. Г., Муший Р. Я., Мацоян С. Г. Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 9, с. 790.
2. Гзырян А. Г., Данчелян В. А., Бархударян В. Г., Киноян Ф. С., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7.
3. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 209.
4. Buschuk W., Benoit H. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, № 12, p. 1616.
5. Тащухамедов С. А., Нургалиева Ф. Ф., Хасанова Ф. Г., Тиллаев Р. С. Узб. хим. ж., 1973, № 4, с. 58.
6. Yuko Shimura. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 3, p. 423.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
23.III.1981

УДК 541.64:547.771

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОПОЛИМЕРА И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-3(5)МЕТИЛПИРАЗОЛА

*Гзырян А. Г., Данчелян В. А., Бархударян В. Г.,  
Киноян Ф. С., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г.*

Известна способность гомополимеров и сополимеров на основе винилпирацолов, в частности 1-винил-3,5-диметилпирацола, к селективному комплексообразованию и ионному обмену [1]. В связи с этим представляют интерес также и полимеры 1-винил-3(5)метилпирацолов (ПВМП), получение которых в промышленных масштабах не представляет трудностей [2, 3]. Эти полимеры, однако, мало изучены, и анализ перспектив их практического и целенаправленного применения требует подробного изучения кинетических закономерностей их полимеризации, макромолекулярных параметров и свойств гомополимеров, а также получения и изучения новых сополимеров. Некоторые из этих задач – предмет данной работы.

1-Винил-3(5)метилпирацол (ВМП) ( $T_{кип}$  331 К/1,99·10<sup>3</sup> Н/м<sup>2</sup>,  $n_D^{20}$  1,5160,  $d_4^{20}$  983,4 кг/м<sup>3</sup>), винилацетат (ВА) ( $T_{кип}$  343 К/10,1·10<sup>4</sup> Н/м<sup>2</sup>,  $n_D^{20}$  1,3953,  $d_4^{20}$  932 кг/м<sup>3</sup>), метакриловая кислота (МАК) ( $T_{кип}$  343 К/1,99·10<sup>3</sup> Н/м<sup>2</sup>,  $n_D^{20}$  1,4314,  $d_4^{20}$  1015 кг/м<sup>3</sup>) очищали двукратной перегонкой. Инициатор – ДАК дважды перекристаллизовывали из раствора в этаноле. Использовали растворители марки ч. и ч.д.а. В качестве эмульгатора использовали пальмитат натрия.