

полиэлектrolитного эффекта. Дальнейшее увеличение содержания воды приводит к монотонному уменьшению вязкости. Для подтверждения вышесказанного на рис. 2 приведена зависимость $\eta_{уд}/c=f(V_{H_2O}:V_{DMF})$ при концентрации сополимера в растворе 3 кг/м³. 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 $V_{H_2O}:V_{DMF}=0,15-0,20$ происходит конформационный переход звеньев МАК. Что касается появления экстремальных значений в вышеуказанной области $\sim 1,75$ кг/м³, 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., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Муший Р. Я., Мацоян С. Г. Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 9, с. 790.
2. Гзырян А. Г., Даниелян 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. Buschik W., Benoit H. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, № 12, p. 1616.
5. Ташмухамедов С. А., Нурғалиева 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., Даниелян В. А., Бархударян В. Г.,
Киноян Ф. С., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г.*

Известна способность гомополимеров и сополимеров на основе винилпирозолов, в частности 1-винил-3,5-диметилпирозола, к селективному комплексообразованию и ионному обмену [1]. В связи с этим представляют интерес также и полимеры 1-винил-3(5)метилпирозолов (ВМП), 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)метилпирозол (ВМП) ($T_{кип}$ 331 К/1,99·10³ Н/м², n_D^{20} 1,5160, d_4^{20} 983,4 кг/м³), винилацетат (ВА) ($T_{кип}$ 343 К/10,1·10⁴ Н/м², n_D^{20} 1,3953, d_4^{20} 932 кг/м³), метакриловая кислота (МАК) ($T_{кип}$ 343 К/1,99·10³ Н/м², n_D^{20} 1,4314, d_4^{20} 1015 кг/м³) 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.

Гомо- и сополимеризацию проводили в запаянных ампулах после дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием под вакуумом $1,33 \text{ Н/м}^2$. Точность термостатирования при полимеризации $\pm 0,1^\circ$. Полимеры выделяли из растворов двукратным осаждением избытком воды, отфильтровывали и высушивали при температуре не выше 323 К под вакуумом.

Исследованный в данной работе ПВМП был синтезирован радикальной полимеризацией ВМП в массе при 323 К (инициатор — ДАК, $8,8 \text{ моль/м}^3$) до 80% конверсии. Полимер выделяли растворением реакционной массы в ацетоне, осаждением и пересаживанием водой с дальнейшей сушкой до постоянного веса. Методами ДТА и ТГА показано, что ПВМП имеет довольно высокую термостойкость, начало тепловых потерь наступало при 563 К , потеря 70% веса — при 723 К .

Вискозиметрические измерения проводили в метаноле при 298 К в вискозиметре Уббелюде. Рассеяние света растворами ПВМП в метаноле измеряли на приборе ФПС-3 с использованием синей линии с длиной волны $4,36 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Инкремент показателя преломления в метаноле ($0,221 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$) измерен на рефрактометре ИРФ-23; константа Дебая составляла $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{кг}^2 \cdot \text{кмоль}$. ИК-спектры были сняты на спектрофотометре UR-20 в интервале $700\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$.

Сополимеризацию ВМП с МАК проводили в массе при соотношении [ВМП] : [МАК] = 1 : 2 в присутствии $0,1 \text{ мол.}\%$ ДАК при 323 К до 38% конверсии. Сополимер выделяли из реакционной массы осаждением водой из метанольного раствора.

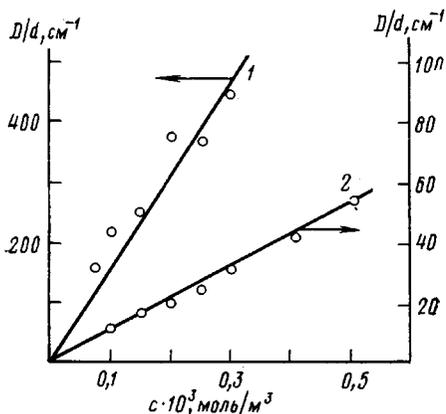


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость оптической плотности $\nu_{\text{C=O}}$ (1730 см^{-1}) для ВА (1) и $\nu_{\text{C=N}}$ (1530 см^{-1}) для ВМП (2) от концентрации растворов гомополимеров в CH_2Cl_2

Рис. 2. Определение характеристик фракций ПВМП методами вискозиметрии (а) и светорассеяния (б) в метаноле при 298 К : 1–6 — номера фракций из таблицы, 7 — нефракционированный полимер

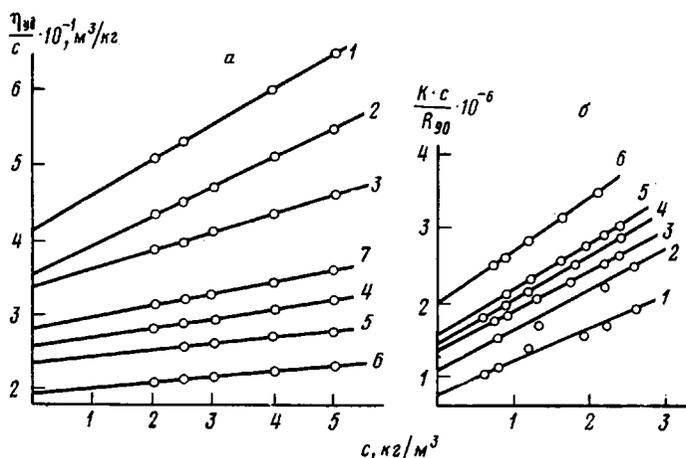


Рис. 2

Отсутствие ПМАК в маточном растворе свидетельствовало об образовании сополимера, а не смеси гомополимеров. Для ТГА использовали дериватограф ОД-102-МОН типа Паулик — Паулик — Эрден, а потенциометрические измерения для определения состава сополимера проводили на потенциометре рН 340. Эквивалентную точку для титрования звеньев МАК $0,2 \text{ н.}$ водным раствором NaOH (рН 11,65) определяли с помощью гомополимера ПМАК. Точность анализа проверяли на искусственных смесях гомополимеров ПМАК и ПВМП.

Сополимеризацию ВМП с ВА осуществляли в аналогичных условиях при соотношении $[ВМП] : [ВА] = 1 : 3$ до конверсии 77% в массе и до 72% в эмульсии. Аминолиз сополимера ВМП – ВА проводили в присутствии $1,95 \cdot 10^3$ моль/м³ этаноламина по методике, аналогичной описанной в работе [4].

ИК-спектральный количественный анализ сополимера ВМП – ВА проводили путем измерения оптических плотностей D растворов полимеров в CH_2Cl_2 при волновых числах 1530 (для ВМП) и 1730 cm^{-1} (для ВА). Градуировочные кривые $D/d = f(c)$ (d – толщина кюветы, см; c – концентрация соответствующего гомополимера, моль/м³) приведены на рис. 1. Разработанная методика была проверена на искусственных смесях гомополимеров в CH_2Cl_2 как общем растворителе. Относительные ошибки измерений составляли $\pm 2\%$.

Известно, что ВМП, являющийся смесью двух изомеров в соотношении 60 : 40, легко полимеризуется по радикальному механизму с разрывом винильных связей [2, 3].

С целью изучения полидисперсности и нахождения коэффициентов уравнения Марка – Куна – Хаувика для ПМВП было проведено фракционирование полимера методом дробного осаждения водой из 2%-ного раствора в ацетоне. Результаты исследования фракций ПМВП методами вискозиметрии и рассеяния света приведены в таблице и на рис. 2. Кон-

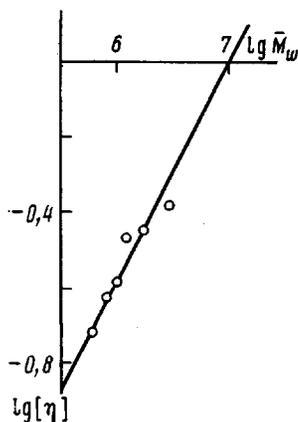


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от ММ ПМВП

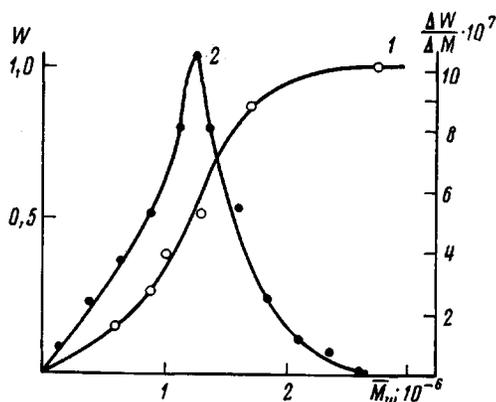


Рис. 4. Интегральная и дифференциальная кривые ММР ПМВП

станты Хаггинса k' вычислены по данным рис. 1, а. Средневесовые молекулярные массы \bar{M}_w , средневесовые кажущиеся молекулярные массы в разных растворителях $\bar{M}_{w \text{ каж}}$ и среднеквадратичные расстояния между

Результаты исследования фракций ПМВП методами светорассеяния и вискозиметрии (метанол, 298 К)

Фракция, №	Вес фракции, вес. доли	$[\eta]$, дл/г	$K' \cdot 10^3$	$\bar{M}_{w \text{ каж}} \cdot 10^{-3}$	$[Z]$	$\frac{1}{P(90^\circ)}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$(\bar{r}^2)^{1/2}$, Å
1	0,134	4,08	3,25	12,80	2,43	2,15	27,5	1570
2	0,361	3,52	3,12	9,08	2,13	1,85	16,8	1374
3	0,117	3,33	2,26	7,65	1,96	1,70	13	1275
4	0,121	2,54	2,19	7,05	1,55	1,40	9,87	985
5	0,123	2,33	2,07	6,40	1,50	1,38	8,83	902
6	0,141	1,92	1,74	5,00	1,36	1,25	6,25	736

концами цепей $(\bar{r}^2)^{1/2}$ определены из асимметрии индикатрисы светорассеяния по характеристической асимметрии $[Z]$ с использованием значений фактора внутренней интерференции $1/P(90^\circ)$ для гауссовых клуб-

ков [5]. На основании данных таблицы получена зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ (рис. 3) и рассчитаны коэффициенты в уравнении Марка — Куна — Хаувика, которое имеет в данном случае вид: $[\eta] = 0,85 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,575}$ (метанол, 298 К). Рассчитанная по этому уравнению для нефракционированного полимера $\bar{M}_w = 1,3 \cdot 10^6$ ($[\eta] = 0,28$ (рис. 2, а)). Интегральная и дифференциальная кривые распределения приведены на рис. 4.

В работе [3] описана сополимеризация ВМП со стиролом. Нами была исследована возможность сополимеризации ВМП с другими винильными мономерами, в частности с ВА и МАК. Сополимер ВМП — МАК представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в метаноле и ацетоне. В ИК-спектре продукта отсутствуют полосы поглощения, характерные для винильной группы, но сохраняются полосы $\nu_{C=O} = 1750$ (карбоксильная группа МАК) и $\nu_{C=N} = 1550 \text{ см}^{-1}$ (пиразольное кольцо). При указанном соотношении сомономеров определенный потенциометрическим титрованием состав сополимера (26, 86 и 73,14 мол. % ВМП и МАК соответственно) свидетельствует о несколько большей активности МАК при сополимеризации. При сополимеризации ВМП с ВА в массе и в эмульсии был получен белый волокнистый сополимер, растворимый в ацетоне, метаноле, толуоле и нерастворимый в воде и петролейном эфире. В ИК-спектре сополимера отсутствуют полосы поглощения винильной группы; полосы 1730 (карбонил ацетатной группы ВА) и 1530 см^{-1} (пиразольное кольцо) использованы для определения состава сополимера, содержащего 42,8% ВМП и 57,2% ВА. Как показывают эти данные, ВА при сополимеризации менее реакционноспособен, чем ВМП.

Особый интерес представляет омыление сополимера ВМП с ВА, которое должно приводить к модифицированному винилпиразольными звеньями ПВС, что позволит получить окрашиваемый полимер. Были омылены сополимеры, полученные как в массе, так и в эмульсии. Щелочной и кислотный метанолиз приводил к сшитому продукту. В отличие от этого аминолизом в метаноле в гомогенных условиях был получен модифицированный ПВС, в ИК-спектре которого при отсутствии полос поглощения ацетатных групп имела широкая полоса поглощения гидроксидов в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. При сохранении вышеуказанного состава сополимера (42,8 мол. % ВМП) содержание звеньев ПВС недостаточно для растворимости продукта в воде. Белый волокнистый сополимер растворяется в метаноле и ацетоне. Очевидно также, что растворимый в воде сополимер можно получить при уменьшении содержания ВМП в нем. На наш взгляд, модифицированные таким образом ПВС с разным содержанием ВМП могут представлять практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников Г. С., Тевлина А. С., Грандберг И. И., Васюков С. Е., Шарова Г. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2492.
2. Дарбинян Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Муший Р. Я., Мацоян С. Г. Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 9, с. 790.
3. Кармазина Л. В., Починок В. Я., Гураш Г. В., Анищенко Г. Н., Муший Р. Я., Серай В. И. Укр. хим. ж., 1976, т. 42, № 8, с. 850.
4. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 345.
5. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 87.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
23.III.1981