

Таблица 2

**Межплоскостные расстояния  $d$  терефталоил-бис-(4-оксибензосатов) в твердом состоянии и в расплаве**

Полимер	Значение межплоскостного расстояния $d \cdot 10^{10}$ м	
	исходное состояние при 293 К	расплав
I	38,9; 23,9; 6,60; 5,70; 5,33; 4,89; 4,59; 4,23; 3,78	26,5; 13,1; 8,9 (гало); 4,9 (гало) ( $T=538$ К)
II	47,8; 25,8; 13,0; 8,80; 6,38; 5,61; 4,76; 4,44; 4,00; 3,78; 3,48; 3,18; 3,02	30,5; 15,1; 8,7 (гало); 4,9 (гало) ( $T=518$ К)
III	31,4; 5,30; 4,55; 4,20; 3,88; 3,23; 3,05 27,4; 14,3; 9,13; 7,99; 5,36; 4,58; 4,14; 3,88; 3,27; 3,12; 3,01	24,3; 11,9; 9,3 (гало); 5,0 (гало) ( $T=553$ К)
IV	42,5; 5,16; 4,50; 3,89	27,7; 13,9; 9,1 (гало); 4,8 (гало) ( $T=490$ К)
V	44,0; 5,21; 4,55; 3,90	34,8; 8,7 (гало); 4,6 (гало) ( $T=383$ К)
VI		8,7 (гало); 4,6 (гало) ( $T=388$ К)

повторяющихся участков цепи в макромолекулах и сопоставить их с расстояниями, рассчитанными для полностью вытянутых макромолекул  $d_p$  (табл. 1), можно отметить, что разница между  $d_p$  и  $d$  увеличивается с ростом длины гибкоцепной части макромолекулы. Это свидетельствует о сворачивании гибкой связки и является причиной образования менее упорядоченной мезофазы у полимеров с большой длиной гибкой связки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Билибин А. Ю., Савинова Т. Е., Шепелевский А. А., Скороходов С. С. А. с. 792834 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 12.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1086.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.V.1983

УДК 541(64+13):542.952

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Лопырев В. А., Кашик Т. Н., Протасова Л. Е.,  
Ермакова Т. Г., Воронков М. Г.

Электрохимическое инициирование процессов полимеризации (ЭХИП)— сравнительно новая и быстро развивающаяся область химии высокомолекулярных соединений. Среди многочисленных исследований, проведенных за последние годы в этой области [1–3], данные по ЭХИП винильных производных азотсодержащих гетероциклов представлены весьма скучно [4–6]. В работах [4, 5] приведены данные по ЭХИП N-венилкарбазолу. Отмечалось, что при электролизе N-вениллимидазола [6] в условиях высокого напряжения на электродах (~1200 В) наряду с обычной винильной полимеризацией происходит раскрытие имидазольного цикла. Продолжая изучение полимеризации N-венилазолов [7–9], мы провели ЭХИП 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ).

ВТ, полученный по методике работы [10], очищали ректификацией, т. кип. 43–44° (1,33 г Па,  $n_D^{20}$  1,5100). ДМФ очищали по стандартным методикам. Электролиз проводили в электролизерной двухкамерной ячейке с разделенным анодным и катодным пространством в инертной атмосфере при интенсивном перемешивании электролита в потенциостатическом режиме. Катодом служила донная ртуть, ано-

дом — насыщенный каломельный электрод. Анодное пространство заполняли насыщенным раствором хлористого калия. Сообщение анодной и катодной камер осуществлялось солевым мостиком. Раствор после электролиза концентрировали в вакууме (0,001 г Па). Полимер осаждали ацетоном, отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянного веса. Найдено: С 50,5; Н 5,2; N 44,2%.  $C_4H_5N_3$ . Вычислено: С 50,2; Н 5,2; N 42,9%.

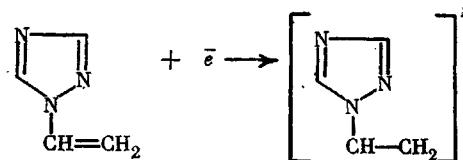
Поляграфическое исследование проводили на поляографе LP-7 с использованием ртутного капающего катода с характеристиками  $m=1,46$  мг/с,  $t=4,47$  с в терmostатированной ячейке при  $25^\circ$  в среде аргона. Фоновым электролитом служил тетрабутиламмония перхлорат ( $Bu_4NClO_4$ ).

ИК-спектры полимеров снимали на спектрометре UR-20 в таблетках KBr в области  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ .

ПМР-спектры получены на приборе «Tesla BS-4878» (80 МГц) в ДМФ, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан.

Характеристическую вязкость ПВТ в воде определяли в вискозиметре Уббелоде при  $25^\circ$ . Для расчета ММ использовали уравнение Марка — Куна — Хаувиника [7].

ВТ восстанавливается в ацетонитриле на фоне  $0,1 M$   $Bu_4NClO_4$  на ртутном капающем электроде с участием одного электрона ( $E_{1/2}=-2,7$  В). Учитывая омические потери, потенциал электролиза ВТ был взят  $-3,5$  В. Электрохимический процесс носит диффузионный характер, что следует из зависимости силы тока  $i$  от высоты ртутного столба  $h$ , ( $x=0,4i$ , где  $i=i^*$ ,  $x$  — угловой коэффициент) и величины температурного коэффициента  $2,21\%$  на градус, и не обратим, о чем свидетельствует величина тангенса угла наклона полулогарифмической зависимости предельного тока  $i_{np}$  от потенциала полуволны  $E_{1/2}$ , равной 100 мВ. Поскольку сам триазол полярографически неактивен в данной области потенциалов, то в ходе электрохимического процесса ВТ восстанавливается двойная связь винильной группы

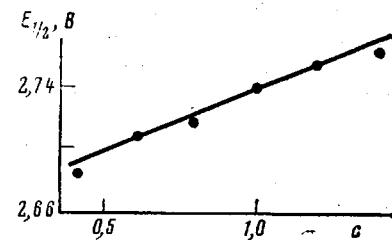


На электрохимический — химический процесс, где химической стадией является полимеризация, указывает зависимость  $E_{1/2}$  от концентрации деполяризатора (рисунок).

Таким образом показана принципиальная возможность ЭХИП ВТ при потенциалах предельного тока волны восстановления. Исследовано влияние концентрации ВТ, продолжительности электролиза, плотности тока на выход полимера и его ММ.

Электролиз проводили в массе, ДМФ и воде. Процесс полимеризации протекает не только в приэлектродном слое, но и в объеме раствора. Образование полимера контролировали по изменению вязкости раствора. Выход поливинил-(1,2,4)-триазола (ПВТ) зависит от продолжительности реакции, а также от природы растворителя. При продолжительности электролиза 4–5 ч выход полимера незначителен (~2,5%).

В отличие от радикальной полимеризации ВТ при ЭХИП в водной среде скорость процесса оказывается ниже, при этом основным продуктом электролиза является этилтриазол. Его образование обусловлено гидрированием ВТ водородом, образующимся при частичном электролизе воды. При проведении электролиза в массе и ДМФ ВТ не восстанавливается до этильного производного, однако выход ПВТ не превышает 3,5%; полученные при этом полимеры имеют  $M=(2,8-5,3)\cdot10^5$  в зависимости от условий проведения электролиза.



Зависимость потенциала полуволны от концентрации мономера

Значительно легче ЭХИП ВТ происходит в присутствии легко восстанавливающихся соединений. Так, электролиз в течение 4 ч при 20° в присутствии 0,2% персульфата калия ( $E_{\text{h}}=-0,5$  В), который, как известно [1], используется в качестве инициатора при полимеризации виниловых мономеров, приводит к образованию полимера с выходом 70%. Полученный полимер имел  $M=6 \cdot 10^5$ . ПВТ представляет собой бесцветный порошок, хорошо растворимый в воде и полярных органических растворителях (ДМФ, ДМАА, ДМСО,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), он идентичен ПВТ, синтезированному путем радикальной полимеризации, что доказывается данными ИК- и ПМР-спектроскопии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал Г. С., Городынский А. В. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 854.
2. Шаповал Г. С., Липатова Г. Э. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977.
3. Cantow Ed. H. Advances in Polymer Science. Berlin – Heidelberg – N. Y.: Springer-Verlag, 1979, v. 33, p. 1.
4. Kikichi V., Vegama T. Chem. Soc. Japan. Chem. and Industr. Chem., 1976, № 5, p. 981.
5. Kikichi V., Vegama T. Chem. Soc. Japan. Chem. and Industr. Chem., 1974, № 1, p. 200.
6. Trifonov A. Z., Shopov I., Kolev D. I., Tsenov I. Compt. rend. Acad. Bulg. Sci., 1975, v. 28, № 6, p. 67.
7. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Кедрина Н. Ф., Касаикин В. А., Новиков Д. Д., Лопырев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 697.
8. Ермакова Т. Г., Грица А. И., Дериглазов Н. М., Татарова Л. А., Кейко В. В., Вакульская Т. И., Лопырев В. А. Химия гетероциклич. соед., 1980, № 3, с. 408.
9. Татарова Л. А., Берлин А.Л. А.Л., Разводовский Е. Ф., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2205.
10. Махно Л. П., Ермакова Т. Г., Домнин Е. С., Татарова Л. А., Скворцова Г. Г., Лопырев В. А. А. с. 464584 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1975, № 4, с. 66.

Институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
28.VI.1983

УДК 541.64:539.3

#### ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ГРАФИТОМ

*Сказка В. С., Ручин А. Е., Шевченко В. Г.,  
Галашина Н. М., Пономаренко А. Т.*

Изучению физических и механических свойств полимерных композиций, представляющих собой наполненную неорганическим веществом полимерную матрицу, уделяется в настоящее время большое внимание. Обусловлено это тем, что наполнение приводит к улучшению физико-механических характеристик композиции по сравнению с ненаполненным полимером [1]. В результате этого повышается прочность композиции, ее жесткость, увеличивается работа разрушения [2]. Немаловажное значение имеет возможность регулирования электро- и теплофизических свойств композиции при изменении ее состава [3, 4]. Практическая значимость полимерных композиций определяется экономическими причинами – уменьшением расхода полимера и возможностью получения материалов с новыми свойствами [4].

В настоящей работе излагаются результаты изучения динамических механических свойств композиций на основе ПП с графитом.

Образцы для исследования готовили методом полимеризационного наполнения и механическим смешением ПП с графитом. Приготовление полимеризационно-наполненных композитов (ПНК) осуществляли следующим образом. Графит марки