

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 4

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:542.952:532.77

#### О СПОНТАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА В РАСТВОРЕ

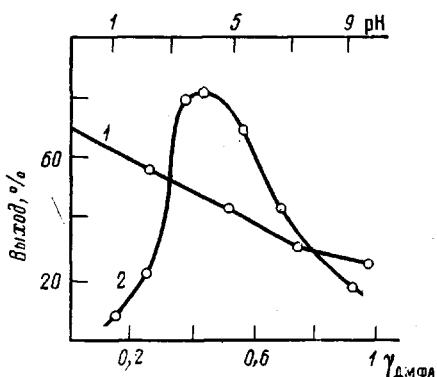
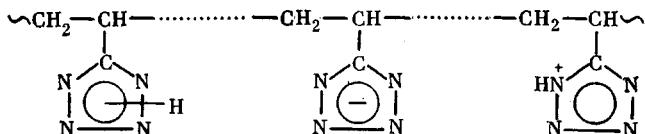
*Круглова В. А., Кижняев В. Н.*

В литературе имеются немногочисленные данные о полимеризации 2-метил-5-винилтетразола в присутствии радикальных инициаторов [1, 2]. Сведений о полимеризации незамещенного 5-винилтетразола (ВТ) нет.

Обнаружено, что ВТ ( $T_{пл}=127^{\circ}$ ), являющийся N—H-кислотой ( $pK_a$  4,1), легко самопроизвольно полимеризуется в отсутствие инициатора при комнатной температуре и ниже (вплоть до 0°) при растворении мономера в формамиде, ДМФА, ДМСО, этаноле, метаноле и воде. В первых трех растворителях процесс протекает гомогенно, в спиртах и в воде — с выпадением полимера из раствора.

Скорость самопроизвольной полимеризации ВТ и выход полимера зависят от природы растворителя и pH среды. Так, при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя в ряду вода > ДМФА > спирты выход полимера возрастает. Аналогичный результат получен при варьировании соотношения компонентов бинарной смеси растворителей ДМФА — вода. При одной и той же концентрации мономера в растворе выход полимера за 24 ч при 20° монотонно возрастает от 26,7% в ДМФА до 70% в воде (рисунок, кривая 1). Зависимость выхода полимера при спонтанной полимеризации ВТ от pH среды носит экстремальный характер с максимумом при pH 4,3 (рисунок, кривая 2).

Продукты спонтанной полимеризации ВТ представляют собой высокоплотные полимерные порошки белого цвета, по своей структуре, растворимости и другим физико-химическим свойствам не отличающиеся от полимеров, синтезированных радикальной полимеризацией ВТ в присутствии ДАК. Спектральными исследованиями и потенциометрическим титрованием установлено, что их макромолекулы наряду с обычными звеньями содержат звенья ионизированной структуры, обусловленной переносом протона пиррольного типа на пиридиниевый атом азота



Зависимость выхода полимера от объемной доли ДМФА в смеси вода — ДМФА (1) и от pH среды (2). Концентрация мономера в растворе 5 моль/л

Синтезированные полимеры ВТ в растворах ДМФА и ДМСО проявляют свойства слабых полиэлектролитов, а их вязкости столь же высоки, что и у полимеров, полученных в присутствии ДАК (в ДМФА  $[\eta]=40$  по Фуоссу — Штраусу).

Следует отметить, что спонтанная полимеризация ВТ в таких растворителях, как ацетон и ацетонитрил, не имеет места в отличие от полимеризации его в присутствии ДАК.

При полимеризации ВТ в ДМФА при  $20^\circ$  в присутствии эквимольных количеств стирола, метилакрилата или акрилонитрила за 48 ч выделены сополимеры с выходами 15—30 %. Однако с винилбутиловым эфиром сополимер не образуется.

Несмотря на то что в присутствии ингибитора радикальной полимеризации — бензохинона самопроизвольная полимеризация ВТ в растворе не протекает ни при  $20^\circ$ , ни при  $60^\circ$ , полученные результаты (протекание спонтанной полимеризации при относительно низких температурах, в протонных или диполярных растворителях, влияние диэлектрической проницаемости и pH среды) не укладываются в рамки чисто радикального процесса. Можно полагать, что обнаруженное явление спонтанной полимеризации ВТ в растворе связано с наличием в мономере кислого протона, ибо его замена на метильную группу полностью исключает возможность спонтанной полимеризации. Механизм реакции выясняется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Adicoff A. Pat. 3036086 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1962, v. 57, 6147 f.
2. Finnegan W. G., Henry Ronald A. Pat. 3004959 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1962, v. 56, 15518 d.

Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступило в редакцию  
25.VII.1984

УДК 541.64:539.3

#### КОРРЕЛЯЦИЯ ПРОЧНОСТЬ — ДЛИНА НАДРЕЗА В ПЛЕНКАХ СМЕСЕЙ ПОЛИКАРБОНАТ — ПОЛИАРИЛАТ

Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Газаев М. А.,  
Шустов Г. Б., Микитаев А. К.

Существует мнение, что увеличение длины искусственного дефекта (по-перечного надреза) приводит к уменьшению предела прочности  $\sigma_p$  полимеров [1]. Установлено, что в действительности эта зависимость может иметь различный характер, в частности, в некотором диапазоне изменения длины надреза  $a$  значение  $\sigma_p$ , рассчитываемое на начальное сечение образца может возрастать с увеличением  $a$ . Это показано на рисунке для трех полимеров: полиарилатариленсульфоноксидного блок-сополимера (ПААСО) и смесей ПК — ПААСО, с содержанием ПК 20 и 80 вес. % (ПК : ПААСО=20 : 80 и ПК : ПААСО=80 : 20 соответственно). Следует иметь в виду, что для исходных образцов без надреза  $\sigma_p \approx 120$  МПа, т. е. соответствующая точка лежит выше основного поля рисунка.

Для ПААСО  $\sigma_p$  уменьшается с увеличением длины надреза, что согласуется, по крайней мере качественно, с уравнением Гриффита. Однако для смеси ПК : ПААСО=20 : 80 величина  $\sigma_p$  не зависит от длины надреза  $a$  и при изменении  $a$  в 5 раз — от 0,5 до 2,5 мм (при ширине образца 10 мм)  $\sigma_p = \text{const}$ , а для ПК : ПААСО=80 : 20 величина  $\sigma_p$  растет с увеличением  $a$ .