

ставе гомопоследовательностей и гетеротриад мономерных звеньев и образование γ -лактонных циклов в гетеродиадах мономерных звеньев с элиминированием соответствующих алкилхлоридов.

В работе использовали композиционно-однородные по составу сополимеры BX с MA и BA, полученные методом суспензионной полимеризации при 326 К в присутствии перекиси лаурила в качестве инициатора (0,3 мол.% от количества мономеров) и метилцеллюлозы в качестве защитного коллоида (0,4 вес.% от воды) при соотношении мономер:вода=1:2. Состав сополимеров охарактеризован методом масс-спектрометрии. Деструкцию сополимеров в смеси с рассчитанным количеством стабилизатора — акцептора HCl (стеарата Ba, Ca, Na квалификации ч.д.а.) проводили в запаянных ампулах, вакуумированных до остаточного давления 10^{-2} Па. Выделяющийся HCl поглощался стабилизатором — акцептором и количественно определялся меркуриметрически. Остальные летучие продукты деструкции собирали в ловушки, охлаждаемые жидким азотом, их количество определяли гравиметрически. Время начала гелеобразования определяли согласно [6]. ИК-спектры снимали на приборе UR-20, в случае продуктов деструкции сополимеров BX — MA в газовой кювете со стеклом NaCl, ПМР-спектры записывали на приборе «Tesla BS-487C», рабочая частота 80 МГц, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Биохром»; параметры колонки: длина 5 м, диаметр 3 мм; фаза: 3 м 6% вазелинового масла на трепеле Зиекеевского карьера и 1,5 м 15% эфира диэтиленгликоля и масляной кислоты на хезосорбе. Газ-носитель гелий, скорость подачи 60 мл/мин, 313 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982.
2. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Давиденко Н. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1157.
3. Zutty N. L., Welch F. J. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 7, p. 2289.
4. Johnston N. W. Polymer Preprints, 1972, v. 13, № 2, p. 1065.
5. Горововский И. Т., Назаренко Ю. П., Некрач Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974, с. 423.
6. Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Колесов С. В., Баландина Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 132.

Башкирский государственный
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
18.X.1984

УДК 541.64:542.952:547.771

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛПИРАЗОЛА

Скушинникова А. И., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г.

В работах [1—5] исследована гомополимеризация и совместная полимеризация метильных производных 1-винилпиразола (**ВПЗ**) и показано влияние положения заместителя в пиразольном цикле на их реакционную способность. Перспективность использования поливинилметилпиразолов в качестве селективных комплексообразователей и ионитов отмечена в работе [6]. Сведения о количественных закономерностях полимеризации незамещенного 1-винилпиразола в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование кинетики радикальной полимеризации ВПЗ в сравнении с 1-ванилимидацолом (**ВИМ**) в зависимости от их структуры и природы растворителя.

ВПЗ (т. кип. 336 К/6,67 кПа, n_D^{20} 1,5160) синтезирован взаимодействием пиразола с ацетиленом [7]. Очистку мономера, растворителей, заполнение реакционных сосудов в вакууме проводили по методике в работе [8]. Полимеризацию ВПЗ исследовали в бензоле и этаноле в условиях радикального инициирования ДАК при 323—343 К. Полимер высаживали из растворов петролейным эфиром. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом при степенях превращения мономера в полимер до 5—10%. Коэффициент контракции для ВПЗ при 333 К равен 0,1791.

В ИК-спектрах ПВПЗ сохраняются полосы поглощения в области 1400—1525 cm^{-1} , соответствующие колебаниям пиразольного цикла, и исчезают полосы при 1650 и 960 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями

Таблица 1

Полимеризация ВПЗ в бензole при 333 К в присутствии *n*-бензохинона (БХ) *

[M] · 10 ⁻³ МОЛЬ/М ³	[ДАК]	w _{ст} · 10 ² , МОЛЬ/М ³ ·С	t _{инд} · 10 ⁻³ , С	[БХ] ₀ , МОЛЬ/М ³	w _и · 10 ⁴ , МОЛЬ/М ³ ·С	(k _p /k ₀) ^{0,5} · 10 ⁴ , М ^{3/2} ·МОЛЬ ^{0,5} · С ^{0,5}	√**
0,5	9,9	7,45	4,2	0,66	1,60	3,72	—
0,5	9,9	7,50	2,2	0,36	1,65	3,74	329

* ст — стационарная, инд — индуциционный, и — инициирования.

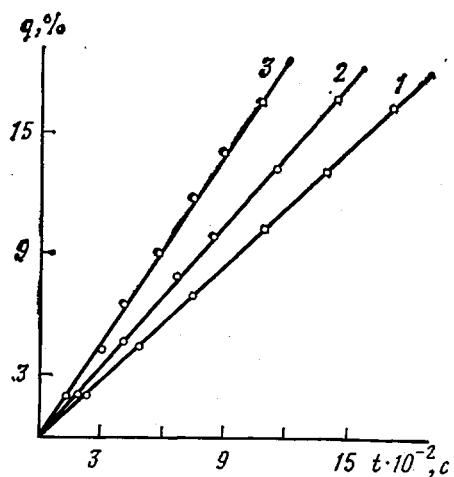
** Средняя длина кинетической цепи.

C=C и внеплоскостными деформационными колебаниями CH, что свидетельствует о протекании реакции полимеризации ВПЗ за счет раскрытия двойной связи винильной группы. При изучении полимеризации ВПЗ в бензole и этаноле в исследуемых концентрационных интервалах мономера и инициатора наблюдали линейную кинетику (рисунок).

При полимеризации ВПЗ в бензole порядок реакции по инициатору равен 0,5, а по мономеру (в интервале его концентраций (0,15—1,0) · 10³ моль/м³) 1,3. Эффективная константа скорости полимеризации составляет 6,67 · 10⁻⁷ (323 К); 1,77 · 10⁻⁶ (333 К) и 3,84 · 10⁻⁶ м³/моль·с (343 К). Величина эффективной энергии активации полимеризации ВПЗ в бензole в температурном интервале 323—343 К составляет 82 кДж/моль. Изучена ингибиранная *n*-бензохиноном радикальная полимеризация ВПЗ и определены скорость инициирования и величина отношения k_p/k₀^{0,5} при 333 К (табл. 1).

При полимеризации ВПЗ в этаноле порядок реакции по мономеру в интервале его концентраций (0,25—1,0) · 10³ моль/м³ равен 1,0, а порядок по инициатору 0,5.

Эффективная константа скорости полимеризации равна 6,47 · 10⁻⁷ (323 К); 1,65 · 10⁻⁶ (333 К) и 3,87 · 10⁻⁶ м³/моль·с (343 К). Величина эффективной энергии активации составляет 80 кДж/моль.



Кинетические кривые полимеризации ВПЗ в бензоле при [ДАК] = 6,8 моль/м³ и [M] · 10³ = 0,45 (1), 0,49 (2) и 0,95 моль/м³ (3)

на пиррольном атоме азота Δq_1 в ВПЗ меньше, чем в ВИМ, что приводит к увеличению разности π -электронных зарядов α - и β -углеродных атомов

Полученные кинетические данные (табл. 1 и 2) свидетельствуют о большей реакционной способности ВПЗ в радикальной полимеризации по сравнению с ВИМ. Величина отношения k_p/k₀^{0,5} для ВПЗ возрастает в ~10 раз по сравнению с радикальной полимеризацией ВИМ. Высокая реакционная способность ВПЗ в радикальной полимеризации, очевидно, связана с большей полярностью двойной связи винильной группы в ВПЗ по сравнению с ВИМ. Результирующий заряд

Таблица 2

Полимеризация ВПЗ и ВИМ при 333 К

Мономер	Растворитель	$\frac{w}{[M]} \cdot 10^4$, с ⁻¹	[ДАК] · 10 ⁻¹ , моль/м ³	$(k_p/k_0)^{0,5} \cdot 10^4$, м ^{3/2} /моль ^{0,5} ·с ^{0,5}	v	$E_{\text{эф}}$, кДж/моль
ВПЗ	Бензол	22,0	2,99	37,2	329	82
ВПЗ	Этанол	30,2	2,96	—	—	80
ВИМ	»	3,61	9,86	3,57	50	100

винильной группы (соответственно 0,018 и 0,012) вследствие сильного динамического сопряжения π-электронных систем винильной группы и гетероцикла [10].

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. Дарбилин Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Мушин Р. Я., Мацоян С. Г. Арм. хим. журн., 1974, т. 27, № 9, с. 790.
3. Кармазина Л. В., Почкинок В. Я., Гураш Г. В., Анищенко Г. Н., Муший Р. Я., Серая В. И. Укр. хим. журн., 1976, т. 42, № 8, с. 850.
4. Гзырян А. Г., Даниэлян В. А., Бархударян В. Г., Киноян Ф. С., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 521.
5. Гзырян А. Г., Даниэлян В. А., Сардарян А. Е., Егоян Р. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. Арм. хим. журн., 1983, т. 36, № 4, с. 234.
6. Консулов В. Б., Тодоров И. М. А. с. 27632 (НРБ).—Опубл. в РЖХим, 1981, 5с 339П.
7. Скворцова Г. Г., Домнин Е. С., Шестова Л. А., Воронов В. К., Кейко В. В. Химия гетероцикл. соед., 1976, № 9, с. 1247.
8. Скушинская А. И., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 372.
9. Кирш Ю. Э., Кокорин А. И., Карапутадзе Т. М., Казарин Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 444.
10. Фролов Ю. Л., Манцирова В. Б., Модонов В. Б., Еловский С. Н., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. Теорет. и эксперим. химия, 1973, вып. 2, с. 238.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
18.X.1984

УДК 541.64:543.422.4

**ИНВЕРСИЯ ИК-ДИХРОИЗМА ПОЛОС АМИД I И АМИД II
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНАХ
И ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИНАХ**

Китухина Г. С., Козлова Т. В., Жарков В. В.

Поляризованное ИК-излучение широко применяется в настоящее время при изучении механизма деформации и особенностей надмолекулярной структуры так называемых сегментированных полиэфируретанов (ПЭУ) и полиэфируретанмочевин (ПЭУМ) [1–10]. При этом для образцов ПЭУ и ПЭУМ, характеризующихся наиболее ярко выраженным микрофазным разделением эластичных (полиэфирных) и жестких (уретанмочевинных) сегментов, наблюдалась инверсия дихроизма полос Амид I в поляризованных ИК-спектрах растянутых образцов: изменение направления поляризации полосы в определенном интервале деформации [3–10]. Обычно появление инверсии связывалось с перестройкой надмолекулярной структуры в процессе деформации, что вызывало переориентацию жесткого сегмента. Данные ИК-измерений удовлетворительно совпадали с результатами малоуглового рентгеновского рассеяния [11]. Однако в работах [6–8] для объяснения инверсии дихроизма полосы Амид I был предложен иной механизм: реализация конформационных переходов в «нагруженном» при