

7. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 300 с.
 8. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979. 224 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

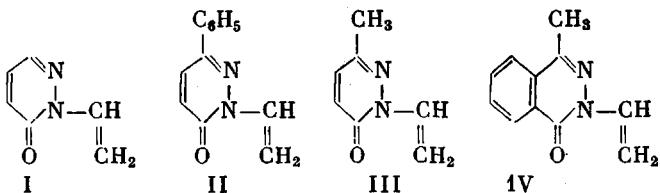
Поступила в редакцию
10.II.1986г.

УДК 541.64:542(952+61)

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛПИРИДАЗОНОВ

Гридин С. А., Шаталов Г. В., Лачинов М. Б.,
Зубов В. П.

Известно [1], что протонодонорные растворители влияют на скорость и механизм радикальной полимеризации мономеров, имеющих гетероциклические заместители, способные образовывать с ними водородные связи. Кинетические эффекты обнаружены и исследованы у виниловых мономеров с гетероциклическими заместителями, содержащими один гетероатом в цикле. Поскольку для виниловых соединений, включающих в структуру циклы с несколькими гетероатомами, реакционная способность сильно зависит от их числа и взаимного расположения [2], представляло интерес исследовать влияние среды на кинетику полимеризации новых мономеров пиридазонового ряда, обладающих слабоосновными свойствами. Синтез, спектральные характеристики и некоторые константы 2-винил-3-пиридазона (I), 2-винил-6-фенил-3-пиридазона (II), 2-винил-6-метил-3-пиридазона (III), 2-винил-6-метил-4,5-бенз-3-пиридазона (IV) приведены в работе [3].



Для решения поставленной задачи дилатометрическим методом измерены скорости полимеризации винилпиридазонов в следующем ряду растворителей: диоксан, хлороформ, уксусная кислота, их бинарные смеси и ДМФА. Одновременно исследовано влияние указанных растворителей на ММ образующихся поливинилпиридазонов. С этой целью определены их характеристические вязкости. Полученные данные представлены в таблице. Видно, что скорость полимеризации мономеров и характеристическая вязкость продуктов реакции имеют максимальные значения при полимеризации всех винилпиридазонов в растворе уксусной кислоты, а минимальное — в растворе диоксана. Добавлением уксусной кислоты к хлороформу и диоксану увеличивает скорость полимеризации и величину характеристической вязкости получаемых полимеров. Изменение указанных величин происходит в следующем порядке: I < III < II < IV. Симбатное возрастание скорости полимеризации и характеристической вязкости продуктов реакции показывает, что влияние растворителей оказывается на величине $k_p/k_o^{1/2}$, а не на скорости инициирования, так как в этом случае v и $[\eta]$ менялись бы в противоположных направлениях.

Возрастание скорости реакции и увеличение характеристической вязкости продуктов полимеризации винилпиридазонов объясняется образо-

ванием Н-комплексов между мономером и кислотой. В результате этого может происходить как активация мономеров и радикалов, так и уменьшение скорости обрыва. Однако более достоверным представляется предположение о преобладающем влиянии на полимеризационный процесс скорости роста, поскольку изменение кинетических параметров полимеризации в ряду винилпиридаzonов при проведении реакции в хлороформе связано с величиной k_p , при относительно близких значениях k_o [4]. Здесь, как и в случае винилпиридинов [1], имеет место образование за счет водородной связи комплексно-связанного мономера. Доказательством образования водородной связи между молекулами мономера и уксусной кислотой служат данные ИК-спектроскопии. Полосы поглощения валентных колебаний связей карбонильной $\nu_{C=O}$ и винильной $\nu_{C=C}$ групп винилпири-

Влияние растворителей на скорость полимеризации и характеристическую вязкость $[\eta]$ поливинилпиридаzonов

($[M] = 1$ моль/л, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 60°)

Среда	$v \cdot 10^5$, моль/л·с				$[\eta]$ ($CHCl_3$, 20°), дл/г			
	мономеры				полимеры			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Диоксан	1,0	1,7	1,6	12,0	0,07	0,11	0,12	0,45
Диоксан : хлороформ = 1 : 1	1,1	1,8	1,8	14,3	0,07	0,13	0,15	0,20
Диоксан : уксусная кислота = 1 : 1	1,3	3,5	3,2	18,4	0,10	0,20	0,14	0,18
Хлороформ	1,4	4,1	2,5	20,5	0,16	0,38	0,31	0,44
ДМФА	—	—	3,2	26,7	—	—	0,30	0,53
Хлороформ : уксусная кислота = 1 : 1	1,5	7,7	4,3	33,6	0,25	0,60	0,48	0,76
Уксусная кислота	1,8	9,0	5,4	42,4	0,31	0,85	0,60	1,02

дазонов смешены в коротковолновую область спектра соответственно на 45 ± 5 и 10 ± 5 см $^{-1}$. Возникновение водородных связей между мономером и кислотой подтверждают и данные вискозиметрии. Это видно на примере увеличения относительной вязкости $\eta_{отн}$ растворов мономера II от 1,53 до 2,00 в выбранном ряду растворителей и их бинарных смесей при переходе от диоксана к уксусной кислоте.

Однако если в качестве протонодонорного растворителя вместо уксусной кислоты (рК 4,7) использовать трифтторуксусную (рК 0,23), то происходит взаимодействие сильной кислоты с винильной группой мономера по механизму электрофильного замещения с образованием трифторацетата соответствующего спирта, который был идентифицирован с помощью ПМР-спектроскопии [5]. Такое взаимодействие наблюдается не только в случае проведения полимеризации в трифтторуксусной кислоте, но и в ее бинарных смесях с хлороформом и диоксаном при соотношении мономер : кислота $\leqslant 1$.

Как видно из таблицы, увеличение скорости полимеризации винилпиридаzonов наблюдается не только в растворе уксусной кислоты, но и в хлороформе. Этот растворитель, используемый в качестве стандартной кислоты С—Н [6], способен к образованию Н-комплексов с основаниями, что подтверждают данные вискозиметрии раствора мономера II ($\eta_{отн} = 1,60$).

В результате исследования установлено отсутствие заметного изменения кинетических параметров полимеризации мономеров в ДМФА по сравнению с их полимеризацией в других изученных растворителях, резко отличающихся по диэлектрической проницаемости ϵ от ДМФА. Следовательно, ϵ не может быть причиной обнаруженных кинетических эффектов при полимеризации винилпиридаzonов.

Таким образом, можно заключить, что в выбранных растворителях сохраняется корреляция между валовыми значениями скоростей полимеризации для всех изученных мономеров. Водородные связи, возникающие при взаимодействии виниловых мономеров пиридинового ряда с протонодонорными растворителями, приводят к увеличению скорости полимеризации и характеристической вязкости (η_{sp}) продуктов реакции.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом с учетом плотностей мономеров и полимеров, приведенных в работе [4]. Используемые растворители и инициатор ДАК абсолютизировали и перекристаллизовывали общепринятыми способами.

В полимеризации применяли свежеперегнанные и перекристаллизованные мономеры, синтезированные известным способом [3]. ИК-спектры мономеров в растворе регистрировали на приборе ИКС-29.

Полимеры высаждали из растворов диэтиловым эфиром после предварительного испарения части растворителя. Относительную вязкость растворов мономеров и характеристическую вязкость полимеров определяли в вискозиметре Уббеледе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М.: Химия, 1985. 280 с.
3. Шаталов Г. В., Гридчин С. А., Михантьев Б. И. Химия гетероциклических соединений. М.: Химия, 1980, № 3, с. 394.
4. Гридчин С. А., Лачинов М. Б., Кисин А. В., Шаталов Г. В., Зубов В. П. Высокомолекулярные соединения. А., 1986, т. 28, № 10, с. 2191.
5. Курсанов Д. Н., Калинкин М. И., Гридчин С. А., Шаталов Г. В., Парнес Э. Н. Изв. АН СССР Сер. хим., 1979, № 4, с. 803.
6. Лапука Л. Ф., Бреслер И. Г., Горожанкина Т. А., Мусавиров Р. С., Кантор Е. А., Рахманкулов Д. Л. Химия гетероциклических соединений. А., 1984, № 8, с. 1039.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
10.II.1986

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:532.77

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н., Окромчедидзе Н. П.,
Панкина О. И., Иовлева М. М., Папков С. П.

Поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол (ПОД) принадлежит к числу полимеров, используемых для получения термостойких волокон. Эти волокна формуют из сернокислотных растворов ПОД. Исследования разбавленных растворов ПОД проводили в работах [1–4]. Однако свойства растворов ПОД при повышенных температурах остаются практически не изученными. Вместе с тем изучение именно температурной зависимости молекулярных характеристик полимеров ароматического строения, как показали исследования растворов поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и полиамидбензимидазола (ПАБИ) [5], может раскрывать важные особенности их свойств, такие как разрушение сольватных комплексов полимер – растворитель, образующихся в условиях обычных температур и существующих вплоть до 80°. С учетом отмеченного представляет особый интерес исследовать поведение растворов ПОД в серной кислоте не только при комнатных, но и при повышенных температурах.