

ных молекул приводит к возрастанию объема вследствие конфигурационных влияний. Следовательно, доля объема, необходимого для перегруппировки сегментов и комплексов макромолекул, уменьшается, минимальная доля свободного объема, необходимого для перехода системы в стеклообразное состояние, уменьшается; значение константы $\beta_{\text{вв}} T_c$ оказывается отличным от универсального и зависит от состава смеси. Зависимость основных параметров электрической релаксации ($\alpha_{\text{кк}}$, $\Delta \epsilon'$, $\epsilon_{\text{макс}}$) обусловлены изменением протяженности кинетических единиц и влиянием стерических затруднений [2]. Процесс проводимости смесей в этом состоянии связан с возрастанием энергии активации от смеси к смеси вследствие тех же конфигурационных влияний, а криволинейный характер зависимости $\lg \gamma = f(1/T)$ обусловлен возрастанием интенсивности теплового движения, для которого характерно, что перемещение проводимости облегчается перестройкой ближнего порядка.

В стеклообразном состоянии протяженность кинетических единиц остается практически постоянной для смесей с содержанием смолы >40 об.%, но и в этом случае значение параметра $\beta_c T_c$ вследствие конфигурационных влияний оказывается отличным от универсального. Энергия активации сквозной проводимости не зависит от температуры и, как следует из рис. 1, с возрастанием концентрации смолы в лаке возрастает энергия активации, что также связано с увеличением роли кооперативных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харланов Н. А. // Изв. вузов. Физика. 1986. № 7. С. 128.
2. Харланов Н. А. // Изв. вузов. Физика. 1987. № 11. С. 126.
3. Санжаровский А. Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М., 1974. 114 с.
4. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М., 1978. 183 с.
5. Харланов Н. А. // Завод. лаб. 1982. № 3. С. 36.
6. Вильямс Д. Проблемы современной физики. М., 1956. С. 12.
7. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 93.
8. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 278.

Всесоюзный заочный
машиностроительный институт

Поступила в редакцию
10.VIII.1988

УДК 541(64+127):542.952

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛБЕНЗИДИАЗОЛА

Соловьева Э. Д., Даниловцева Е. Н., Скушникова А. И.,
Домнина Е. С.

Полимеры на основе винилбензазолов обладают рядом ценных свойств. Сетчатые сополимеры 1-винилбензидиазола и 1-винилбензтриазола (ВБТ) с дивинилариловыми соединениями могут быть использованы в качестве высокоэффективных ионообменных смол [1–3]. Винилиндазолы и их производные, а именно эфиры винилиндазолкарбоновой кислоты образуют термостойкие комплексообразующие полимеры со свойствами среднечастотных диэлектриков [4]. Способность ВБТ к полимеризации в условиях радикального инициирования ДАК и ПБ показана впервые Хопфом [5]. Механизм полимеризации данного мономера практически не изучен.

Цель настоящей работы — исследование кинетических закономерностей радикальной полимеризации ВБТ в зависимости от природы растворителя.

ВБТ получали перевинилированием бензтриазола винилацетатом [5]. Очищенный многократной перегонкой в вакууме ВБТ (т. кип. 366 К/0,133 кПа, n_D^{20} 1,6100) использовали для дальнейшей очистки над молекулярными ситами марки СаА и последующего заполнения реакционных сосудов в вакууме 0,013 Па. Чистоту мономера контролировали хроматографически на приборе ЛХМ-8МД (неподвижная фаза ОУ-17, длина колонки 1 м, 433 К); содержание основного вещества составляло 99,7—99,9%. Кинетику полимеризации ВБТ изучали дилатометрическим методом в этаноле, бензоле, ацетонитриле, ДМФА под действием ДАК. Полимеры выделяли и очищали осаждением диэтиловым эфиром из раствора ЛВБТ в этаноле и в других используемых растворителях. Коэффициент контракции ВБТ, определенный по разности плотностей мономера и полимера, а также сопоставлением с данными гравиметрического метода при 343 К равен 0,139. ДАК, этанол, бензол, ацетонитрил, ДМФА очищали по общепринятым методикам.

Исследование полимеризации ВБТ в протонных и аprotонных растворителях свидетельствует о том, что независимо от природы растворителя имеет место наличие индукционного периода (рис. 1, а), величина которого обратно пропорциональна концентрации инициатора (рис. 1, б). Поскольку изучение полимеризации ВБТ проводили в условиях прецезионной очистки мономера и растворителя в глубоком вакууме, исключающих влияние кислорода на процесс полимеризации, можно предположить, что возникновение индукционного периода и его зависимость от концентрации инициатора обусловлены природой исследуемого мономера.

Таблица 1

Полимеризация ВБТ при 343 К

Растворитель	$[M] \cdot 10^{-3}$	$[I] \cdot 10^{-1}$	$w \cdot 10^3$, моль/ $m^3 \cdot s$
	МОЛЬ/ m^3		
Бензол	0,51	3,6	0,83
Ацетонитрил	0,48	3,4	6,8
Этанол	0,49	3,4	8,5
»	0,97	5,8	42,8
ДМФА	0,98	5,9	25,5

Скорость полимеризации ВБТ в этаноле (табл. 1) выше, чем в полярных и неполярных аprotонных растворителях — ДМФА, ацетонитриле, бензоле. В протонном растворителе — этаноле имеет место образование комплексов мономера с растворителем за счет водородной связи подобно протонированию ВБТ при взаимодействии с галогеноводородами и фенолом. Исследованием ИК-спектров продуктов гидрогалогенирования ВБТ показано [6], что при протонировании наблюдается смещение полос гетерокольца при 1595 см^{-1} и в области 800 — 1100 см^{-1} в коротковолновую область. Появляется полоса при 2240 см^{-1} , характеризующая поглощение NH^+ . Повышение скорости полимеризации ВБТ в этаноле, наблюдаемое также при полимеризации 1-винилимидазолов и 1-винилпиразолов в данном растворителе [7—9], по-видимому, можно объяснить по аналогии с литературными данными [10] изменением электронной структуры гетерокольца и винильной группы вследствие образования водородных связей с растворителем.

Исследованием полимеризации ВБТ в этаноле показано, что в широком интервале концентрации мономера ($(0,2$ — $2,0) \cdot 10^3$ моль/ m^3) порядок реакции по мономеру равен единице, что характерно для классической радикальной полимеризации виниловых мономеров. Изучена зависимость скорости полимеризации ВБТ от концентрации инициатора и опре-

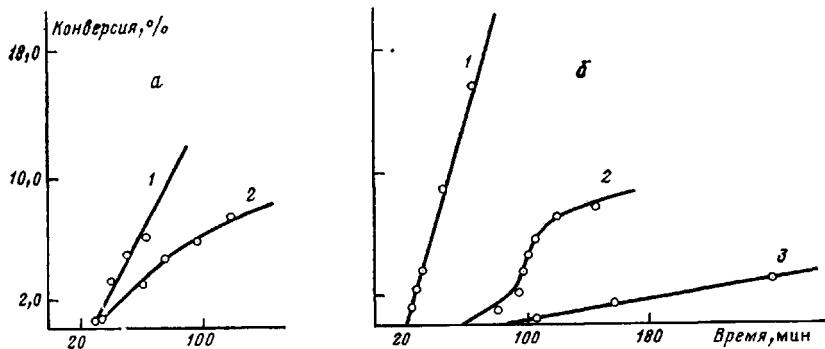


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВБТ в этаноле (1) и в ацетонитриле (2) (а), а также в этаноле (б). а: $[M]=0,49 \cdot 10^3$; $[I]=0,34 \cdot 10^2$ моль/м³; б: $[I]=0,58 \cdot 10^2$ (1); 9,9 (2) и 4,7 моль/м³ (3); $[M]=1,0 \cdot 10^3$ моль/м³

делен порядок реакции по инициатору, равный единице. Общее кинетическое уравнение для скорости полимеризации данного мономера в этаноле имеет вид

$$w=k[M][I]$$

Эффективная константа скорости полимеризации k равна соответственно $3,92 \cdot 10^{-7}$ (333 К); $7,71 \cdot 10^{-7}$ (343 К); $1,39 \cdot 10^{-6}$ (353 К) м³/моль·с. Из температурной зависимости скорости полимеризации в интервале 333–353 К оценено значение эффективной энергии активации (табл. 2).

Таблица 2

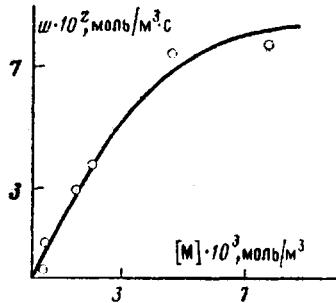
Кинетические параметры радикальной полимеризации винилбензазолов при 333 К в этаноле
($[M]=1,0 \cdot 10^3$; $[I]=0,9 \cdot 10^2$ моль/м³)

Мономер	$w \cdot 10^3$, моль/м ³ ·с	$E_{\text{эфф}}$, кДж/моль	$w \cdot 10^4$, моль/м ³ ·с	$k_p/k_0^{0,5} \cdot 10^6$, м ^{1,5} ·моль ^{0,5} ·с ^{0,5}	\bar{v}
1-ванилиндазол	6,28	101,2	9,8	6,6	47
1-ванилбензимидазол	5,61	79,5	6,2	4,7	21
ВБТ	2,04	62,6	2,0	—	—

Изучена ингибиранная *n*-бензохиноном радикальная полимеризация ВБТ в интервале 333–353 К при концентрации инициатора 15,0 моль/м³, практически исключающей наличие индукционного периода, обусловленного природой мономера, и определена скорость инициирования (табл. 2).

Таким образом, характерной особенностью радикальной полимеризации ВБТ является первый порядок по концентрации инициатора и первый порядок по концентрации мономера. Известно, что увеличение порядка реакции по инициатору до единицы вследствие вырожденной передачи цепи на мономер, имеющей место при радикальной полимеризации ряда винилазолов [11], должно сопровождаться отклонением порядка реакции по мономеру от единицы. Следовательно, полученное значение порядка реакции по инициатору связано с наличием мономолекулярного обрыва кинетических цепей при полимеризации ВБТ. Этим, очевидно, можно объяснить низкое значение эффективной энергии активации $E_{\text{эфф}}$ полимеризации данного мономера (табл. 2), обусловленное увеличением E_o при мономолекулярной гибели активных центров. Наличие мономолекулярного обрыва кинетических цепей отмечалось также при исследовании кинетических закономерностей полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола [12]. Образование при реакции мономолекулярного обры-

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ВБТ в этаноле от концентрации мономера при $[I]=0,35 \cdot 10^2$ моль/м³, 343 К



ва концевой двойной связи типа $\sim\text{CH}=\text{CH}_2$, которая может присоединять растущий радикал, образуя разветвленную макромолекулу, может быть причиной ограниченной растворимости ПВБТ в органических растворителях при степенях превращения более 10–15 %.

Склонность к мономолекулярному обрыву при полимеризации ВБТ может быть обусловлена низкой подвижностью цепей ПВБТ и высокой вязкостью реакционной системы уже при самых малых конверсиях, создаваемой самим мономером и затрудняющей бимолекулярный обрыв макрорадикалов. Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$ исходных растворов мономера при изменении его концентрации от $1,0 \cdot 10^3$ до $7,7 \cdot 10^3$ моль/м³ увеличивается в 3 раза. Относительная вязкость растворов ПВБТ в ДМФА не зависит от концентрации мономера. Наличием значительного диффузионного фактора в системе, обусловленного ее высокой вязкостью, можно объяснить уменьшение скорости инициирования полимеризации [13] в ряду винилбензазолов при переходе к ВБТ (табл. 2) и постепенное отклонение от прямолинейной зависимости скорости полимеризации данного мономера с увеличением его концентрации (рис. 2). С повышением температуры до 353 К и соответственно уменьшением вязкости реакционной системы скорость инициирования w увеличивается.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных результатов, а также имеющихся литературных данных приводит к выводу о том, что кинетические закономерности радикальной полимеризации ВБТ определяются наличием мономолекулярного механизма обрыва кинетических цепей, а также значительного диффузионного эффекта в системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Seifert H. Пат. 971934 ФРГ // Chem. Abstrs. 1961. 38768.
 2. Ласкорин Б. Н., Жукова Н. Г., Гришина О. Н., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Острогский С. А. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 3. С. 555.
 3. Голдобина В. А., Писаренко Л. А., Гришина О. Н., Задохина Л. А., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С. А. с. 789156 СССР // Б. И. 1980. № 47. С. 23.
 4. Михантьев Б. И., Шаталов Г. В., Преображенский С. А., Позина Е. Н. А. с. 819121 СССР // Б. И. 1981. № 13. С. 99.
 5. Hopff H., Lippay M. // Makromolek. Chem. 1963. В. 66. S. 157.
 6. Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Махно Л. П., Фролов Ю. Л., Воронов В. К., Чипанина Н. Н., Шергина Н. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 12. С. 2731.
 7. Скушникова А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 5. С. 372.
 8. Скушникова А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 705.
 9. Скушникова А. И., Домнина Е. С., Соловьева Э. Д., Кейко В. В., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 90.
 10. Кирш Ю. Э., Кокорин А. И., Карапутадзе Т. М., Казарин Л. А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 6. С. 444.
 11. Скушникова А. И., Домнина Е. С., Соловьева Э. Д., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 903.
 12. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Берлин А. А., Разводовский Е. Ф., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2205.
 13. Мессерле П. Е., Гладышев Г. П. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 10. С. 1818.
- Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
25.VIII.1988