

генностю структуры способствует релаксации напряжений в областях с ослабленными связями, что также может приводить к упрочнению материалов при ударном воздействии.

Таким образом, информацию о температурной границе хрупко-пластического перехода при ударе в полимерных композициях можно достаточно надежно получить из динамических механических или диэлектрических измерений. Для прогнозирования величины ударной вязкости, особенно в области хрупкого разрушения, необходимы дополнительные структурные данные о межфазных слоях. Эти выводы относятся к полимерным композициям, состоящим из жесткой матрицы с малой добавкой эластомерного компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М., 1987. С. 398.
2. Матсугака С., Ишида И. // Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М., 1968. С. 285.
3. Вахтинская Т. Н., Андреева Т. И., Колеров А. С., Юдакова Т. Н., Лурье Е. Г., Лущейкин Г. А., Полевая М. К. // Пласт. массы. 1990. № 3. С. 51.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
26.04.90

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. Г. В. Шаталов, С. А. Преображенский, С. А. Гридчин,
В. А. Кузнецов, В. И. Новиков

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ С ПИРАЗОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ

Исследована радикальная полимеризация ненасыщенных производных пиразолов при термоинициировании в присутствии ДАК. Установлено, что кинетические параметры полимеризации зависят от строения непредельной группы, электронодонорно-акцепторного и стерического действия заместителей пиразольного цикла мономеров.

Ненасыщенные производные азолов привлекают внимание исследователей в связи с возможностью получения функциональных полимеров с широким диапазоном свойств [1]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных синтезу и изучению свойств карбоцепных полимеров с азольными циклами, реакционная способность многих ненасыщенных производных азолов в радикальной полимеризации остается малоизученной. В литературе имеются сведения о полимеризации некоторых мономеров ряда пиразола [1, 2–5].

В задачу исследования входило изучение реакционной способности в радикальной полимеризации 1-винилпиразола (ВП), 1-винил-3,5-диметилпиразола (ВДП), 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразола (МДП), 1-аллил-3,5-диметилпиразола (АДП), метилового эфира 1-винилпиразолкарбоновой-5-кислоты (МВП) и диметилового эфира 1-винилпиразолкарбоновой 3,5-кислоты (ДМВП) общей формулы

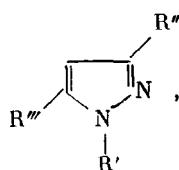
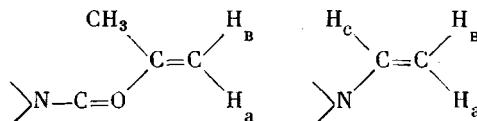


Таблица 1

Параметры спектров ПМР и коэффициенты контракции



Мономер	Хим. сдвиг ^1H δ , м. д.			Плотность, г/см 3		Коэффициент контракции, см 3 /г
	H _a	H _b	H _c	мономер	полимер	
ВП	5,82	5,13	7,43	1,003	1,234	0,186
ВДП	5,77	5,00	7,10	0,963	1,211	0,213
МВП	6,13	5,23	8,27	1,040	1,255	0,165
ДМВП	6,47	5,50	8,40	1,082	1,331	0,173
МДП	—	—	—	1,029	1,293	0,198

где R' = CH=CH₂, R'' = R''' = H (ВП); R' = CH=CH₂, R'' = R''' = CH₃ (ВДП); R' = CH₂-CH=CH₂, R'' = R''' = CH₃ (АДП); R' = COC(CH₃)=CH₂, R'' = R''' = CH₃ (МДП); R' = CH=CH₂, R'' = H, R''' = COOCH₃ (МВП); R' = CH=CH₂, R'' = R''' = COOCH₃ (ДМВП).

Синтез мономеров осуществляли по известным методикам, изложенными в работах [1, 6]. ВП — т. кип. 139–140°, $n_D^{20}=1,5135$; ВДП — т. кип. 76–78° (20 гПа), $n_D^{20}=1,5154$; МДП — т. кип. 63–64° (5,3 гПа), $n_D^{20}=1,5110$; АДП — т. кип. 45–46° (0,6 гПа), $n_D^{20}=1,4836$; ДМВП — т. пл. 74–75°.

МВП синтезировали аналогично работе [6]: т. кип. 64–67° (4 гПа), т. пл. 32–33°. Найдено, %: N 18,35. C₇H₈N₂O₂. Вычислено, %: N 18,42. Выход 40%. ПМР-спектры МВП отвечают литературным данным [7].

Спектры ПМР мономеров регистрировали на спектрометре «Tesla BS-487 С» (80 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт — ГМДС.

Гомополимеризацию изучали дилатометрическим методом в диоксане в интервале 55–70° с предварительной дегазацией реакционной смеси в вакууме при многократном замораживании в жидкем азоте до остаточного давления $(1-2) \cdot 10^{-2}$ гПа. Концентрацию мономеров изменяли в интервале 0,1–1,0 моль/л, инициатора (ДАК) — $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Усадку реакционной смеси фиксировали при помощи катетометра В-630. Процесс проводили до конверсии мономера 10–15 вес. %. Полимеры высаждали петролейным эфиром и очищали в экстракторе. Время истечения раствора ПВДП определяли в ацетоне, а остальных полимеров — в хлороформе при 20° и рассчитывали характеристическую вязкость общепринятым способом. Молекулярная масса ПВДП, ПМДП, ПДМВП рассчитывали соответственно по уравнениям: $[\eta]=1,82 \cdot 10^{-4} M^{0,571}$, $[\eta]=4,19 \cdot 10^{-5} M^{0,685}$ и $[\eta]=0,55 \cdot 10^{-4} M^{0,750}$. Плотности мономеров и полимеров, определенные по методике [8] и рассчитанные из них коэффициенты контракции, приведены в табл. 1. Скорости инициирования определяли методом ингибиования в присутствии дифенилпикрилгидразила.

Изучение кинетики полимеризации ВДП, МДП и ДМВП показало, что в исследованных пределах изменения концентраций мономера и инициатора порядки реакции по мономеру и инициатору составляют $1,0 \pm 0,1$ и $0,50 \pm 0,03$ соответственно. Такими же порядками реакции по мономеру и инициатору характеризуется исследованный ранее ВП [3]. Это значит, что начальная скорость радикальной гомополимеризации мономеров с пиразольным циклом в условиях термоинициирования подчиняется уравнению $v_p=k[M][\text{ДАК}]^{0,5}$, отвечающему кинетической схеме с бимолекулярным обрывом цепи.

В этих же условиях АДП, как и большинство аллиловых соединений, не образует высокомолекулярных соединений.

Таблица 2

Кинетические параметры гомополимеризации мономеров с пиразольными циклами
([M]=0,2 моль/л, [ДАК]= $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°)

Мономер	$v_p \cdot 10^6$	$v_i \cdot 10^6$	$k_p/k_o^{0,5}$	$E_{\text{аф}}$	$E_p - E_o/2$
	моль/л·с		(л/моль·с) ^{0,5}	кДж/моль	
ВП	4,43	2,27	1,47	—	—
ВДП	0,42	0,74	0,24	76,6	15,0
МДП	0,07	0,60	0,04	78,1	16,5
МВП	8,75	1,49	3,59	76,5	14,8
ДМВП	1,14	0,98	0,58	75,6	14,0

Из кинетических параметров гомополимеризации (табл. 2) видно, что существует зависимость v_p и $k_p/k_o^{0,5}$ от природы непредельной группы и заместителей в гетероцикле, в то время как значения v_i изменяются незначительно. Найденные значения энергии активации $E_{\text{аф}}$ типичны для радикальной полимеризации мономеров винилового ряда. Наблюдаемое незначительное их изменение показывает, что наибольшему значению $E_{\text{аф}}$ (МДП) отвечают меньшие значения v_p и $k_p/k_o^{0,5}$.

Различия в кинетических параметрах гомополимеризации ВП (не имеющего заместителей в цикле) и ВДП объясняются электронодонорным действием CH_3 -групп цикла, которые в силу $+M$ и $+I$ -эффектов уменьшают электрофильность $\text{C}=\text{C}$ связи винильной группы мономера, а также электрофильность радикала. Напротив, наличие электроноакцепторных заместителей COOCN_3 в пиразольном цикле увеличивает (в силу $-M$ -эффекта) электрофильность двойной связи мономера и электрофильность радикала, что приводит к возрастанию $k_p/k_o^{0,5}$ и v_p . Это подтверждается изменением кинетических параметров полимеризации МВП в сравнении с ВП и ВДП, а также сопоставлением $k_p/k_o^{0,5}$ для ВДП и ДМВП, у которых действие заместителей цикла противоположно. Однако появление в цикле второй сложноэфирной группы (ДМВП) не только не приводит к ожидаемому увеличению $k_p/k_o^{0,5}$ и v_p по сравнению с ВП, но даже уменьшает значения этих параметров. Это свидетельствует о возрастании стерических препятствий полимеризации ДМВП, поскольку один электроноакцепторный заместитель у МВП способствует увеличению $k_p/k_o^{0,5}$ и v_p .

Вывод о действии заместителей подтверждают спектры ПМР (табл. 1), согласно которым присутствие электроноакцепторных заместителей в молекулах ДМВП и МВП приводит к смещению сигналов ^1H винильной группы в область более слабого поля по сравнению с аналогичными сигналами спектров ВП. Это указывает на уменьшение электронной плотности связи $\text{C}=\text{C}$ мономеров под действием заместителей цикла. Напротив, электронодонорные CH_3 -группы в цикле ВДП вызывают смещение соответствующих сигналов ^1H в область более сильного поля в сравнении со спектрами того же ВП, что свидетельствует об увеличении электронной плотности двойной связи в молекуле мономера.

Кинетические параметры гомополимеризации ВДП и МДП (табл. 2) указывают на большую активность винильного мономера. Это подтверждают также результаты полимеризации этих мономеров при глубоких степенях превращения [2]. Такое различие связано, по-видимому, с большей резонансной стабилизацией МДП, чему отвечают значения вычисленных аналитическим методом [9] параметров Q для ВДП (0,33) и МДП (0,56) по данным сополимеризации этих мономеров с MMA ($[M_1]+[M_2]=1$ моль/л, [ДАК]= $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ДМФА, 60°).

Установленный характер зависимости величины характеристической вязкости $[\eta]$ и соответствующих им значений \bar{M}_n полимеров от условий

полимеризации является типичным для радикального процесса: характеристическая вязкость тем больше, чем ниже концентрация ДАК и выше концентрация мономера, а увеличение температуры полимеризации способствует уменьшению характеристической вязкости. Значения $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ у ПВДП, ПМДП и ПДМВП изменяются соответственно в интервале 341–607, 37–80 и 105–237.

Таким образом, реакционная способность мономеров с пиразольным циклом в радикальной полимеризации зависит от электронодонорно-акцепторного и стерического воздействия заместителей цикла и строения непредельной группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаталов Г. В. Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами. Воронеж, 1984. 176 с.
2. Шаталов Г. В., Преображенский С. А., Михантьев Б. И., Позина Е. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т.22. № 3. С. 192.
3. Скушникова А. И., Домнини Е. С., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 705.
4. Гзырян А. Г., Даниселян В. А., Барухударян В. Г., Киноян Ф. С., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 521.
5. Лавров Н. А., Николаев А. Ф., Веденников В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 10. С. 89.
6. Шаталов Г. В., Преображенский С. А., Михантьев Б. И., Скоробогатова Н. В. Черкассы, 1984. 13с.–Деп. в ОНИИТЭХим 02.10.84. № 944-хп-84.
7. Церунян В. В., Асратаян Г. В., Дарбинян Э. Г. // Химия гетероциклических соединений. 1988. № 10. С. 1425.
8. Гридинин С. А., Лачинов М. Б., Кисин А. В., Шаталов Г. В., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2191.
9. Езрилев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
23.05.90

УДК 541.64:532.72:536.7

© 1991 г. А. М. Хакимов, А. И. Маклаков, В. Д. Скирда,
В. А. Севрюгин

САМОДИФФУЗИЯ И МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ, ВВЕДЕНИИХ В ГЕЛИ

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследовано фазовое состояние смеси полипропиленгликоль – дейтерированная вода с НКТС, введенной в ионообменные смолы. Расслоение раствора в геле имеет микрофазный характер. Температура расслоения зависит от степени спивки геля и может быть как ниже, так и выше температуры расслоения чистой смеси. Обнаружено и обсуждается влияние микрофазного расслоения раствора на температурную зависимость коэффициента самодиффузии полимера.

Исследования фазового разделения бинарных низкомолекулярных смесей, введенных в гели [1–3], указывают на существенное влияние матрицы геля на этот процесс. Поведение расслаивающихся полимерных растворов внутри гелей практически не изучалось. Экспериментальные данные по самодиффузии молекул в подобных системах также отсутствуют. Между тем процессы самодиффузии чувствительны к фазовому состоянию растворов [4].

Цель настоящей работы – изучение фазового расслоения и самодиффузии в дейтерированным растворе полипропиленгликоля (ППГ) до и после