

pyrazoles and 1-(β -oxyethyl)pyrazoles. Their polymerization ability has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Ferruti, A. Fere, G. Cottica, J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed., 12, 553 (1974).
2. F. Paolo, J. Pol. Sci. Pol. Chem. Ed., 12, 2453 (1974).
3. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, ХГС, 1989, 750.
4. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Эллазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Мушиц, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 27, 790 (1974).
5. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Эллазян, Г. Г. Абрамян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 27, 796 (1974).
6. Г. В. Шаталов, С. А. Преображенский, Б. И. Михантьев, Изв. вузов, «Химия и химическая технология», 20, 292 (1977).
7. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 1953, сб. 4, стр. 189.
8. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР № 241447 (1969), Бюлл. изобр. № 14 (1969).
9. И. И. Грандберг, Г. И. Широга, ХГС, 1988, 326.

Армянский химический журнал. т. 36, № 4, стр. 234—237 (1983 г.)

УДК 541.127

О НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-3(5)МЕТИЛПИРАЗОЛА

А. Г. ГЗЫРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН, А. Е. САРДАРЯН, Р. В. ЕГОЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Определены скорости и константы скоростей иницирования полимеризации 1-винил-3(5)метилпиразола в ацетоне и водно-ацетоновой среде. Установлено наличие деградационной передачи цепи на мономер, определена константа передачи цепи на мономер.

Рис. 2, библиограф. ссылки 4.

В предыдущих работах исследовались полимеры, полученные свободно-радикальной полимеризацией 1-винил-3(5)метилпиразола (ВМП), а также сополимеры последнего с винилацетатом и метакриловой кислотой [1, 2]. При изучении формальной кинетики гомогенной полимеризации ВМП в ацетоне и в смеси последнего с водой было обнаружено, что внесение воды в реакционную систему приводит к увеличению скорости полимеризации, что объяснялось ее влиянием как осадителя на конформацию растущих цепей, их свертыванием и затруднением акта обрыва. Одновременно было установлено, что как в ацетоне, так и в смеси его с водой порядки скоростей полимеризации по мономеру при увеличении его концентрации стремятся к нулю, а по инициатору — к единице [3]. Этот необычный эффект был приписан акту деградационной передачи цепи на мономер, что привело к необходимости более подробного исследования кинетики данного процесса.

Как и в предыдущих работах, полимеризация ВМП в растворах ацетона и его смеси с водой инициировалась динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) при 323К. Методом ингибирования свободным радикалом 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксидом в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при $[ВМП] = 1,51$ моль/л, $[ДАК] = 0,02$ моль/л, в ацетоне и в смеси последнего с водой (20 об. %). Определялись скорости и константы скоростей инициирования при 323К, составляющие $k_{ин} = 3,49 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (в ацетоне) и $k_{ин} = 1,73 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ в водно-ацетоновой смеси. Уменьшение $k_{ин}$ при внесении воды в ацетоновый раствор объясняется увеличением микровязкости среды ($\eta_{ин} = 0,25 \text{ слз}$, $\eta_{вода} = 0,55 \text{ слз}$) [4] и уменьшением эффективности инициирования вследствие усиления «эффекта клетки». Используя значения эффективных констант скоростей полимеризации, приведенные ранее в работе [3], из приближения квадратичного обрыва цепей рассчитаны отношения констант k_p/k_p^0 , составляющие для полимеризации в ацетоне 1,07 и в смеси с водой 1,52.

Таким образом, увеличение скорости полимеризации ВМП при внесении воды в ацетоновый раствор, даже несмотря на уменьшение $k_{ин}$ при этом, а также увеличение отношения k_p/k_p^0 , дают основания предполагать ответственность конформационных факторов за увеличение скорости процесса посредством свертывания растущих цепей и уменьшения скорости их обрыва.

Далее определялась константа передачи цепи на мономер по уравнению:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{tr}}{k_p^2} \frac{W_{пол}}{[M]^2} + C_M$$

Для исключения возможной передачи цепи на растворитель исследование проводилось в массе мономера с применением того же ДАК, передачей на который можно пренебречь. Скорости полимеризации варьировались при 323К изменением концентрации ДАК в области 0,02—0,12 моль/л и измерялись dilatометрически. Полимеризация ВМП при каждой концентрации инициатора проводилась до $\approx 10\%$ конверсии, полимер осаждался, высушивался и вискозиметрически определялись его среднечисловые молекулярные массы в метаноле при 298К по уравнению $[\eta] = 5,75 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,695}$. Последнее уравнение выведено нами определением коэффициентов $K = 0,75 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,695$ из зависимости $\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg \bar{M}_n$ (рис. 1). Среднечисловые значения \bar{M}_n определялись для пяти фракций ПВМП осмотическим методом в метаноле при 298°К. Фракционирование проводилось согласно [1]. По значениям \bar{M}_n определялись соответствующие степени полимеризации \bar{P}_n . Зависимость $1/\bar{P}_n = f(W_{пол})$ приведена на рис. 2, откуда рассчитано значение $C_M = 0,88 \cdot 10^{-4}$. Наклон прямой определяется отношением $k_{tr}/k_p^2 [M]^2 = 0,01715$, откуда $k_{tr}/k_p^2 = 1,4$. Рассчитанное по последней величине отношение $k_p/k_p^0 = 0,845$ удовлетворительно со-

гласуется со значением $k_p/k_0^{1/2}$ при полимеризации в ацетоне. Небольшое расхождение можно объяснить сольватационным влиянием ацетона на элементарные кинетические константы роста и обрыва.

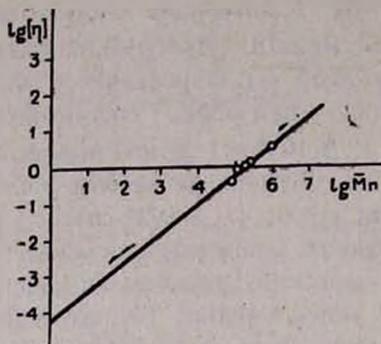


Рис. 1. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от среднечисловой молекулярной массы.

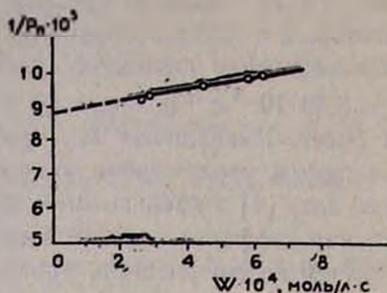


Рис. 2. Зависимость обратной величины степени полимеризации от скорости полимеризации. $t = 323$ К.

Таким образом, хотя и небольшое, но определенное наличие передачи цепи на мономер может быть причиной отклонения порядка полимеризации по мономеру и инициатору от «идеальных» значений, особенно при больших концентрациях мономера.

Экспериментальная часть

Мономер очищали 2-кратной перегонкой, т. кип. 331К/15 мм, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 0,9834 г/см³. ДАК очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Ацетон использовали марки «ч. д. а», воду—дистиллированную. Метанол дважды перегоняли.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически при неглубоких конверсиях $\approx 10\%$, использовали дилатометр объемом 2,23 см³, сечение капилляра 0,00618 см². Заполнение дилатометра проводили в вакууме с глубокой дегазацией 10^{-2} мм при многократном замораживании жидким азотом и последующим размораживанием. Дилатометр термостатировали с точностью до $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Убеллоде. Осмометрические измерения проводили в пяти осмометрах одновременно статическим методом, используя металлический однокамерный осмометр типа Хельфрица с двумя мембранами типа "U" Ultrafilter „MFG-Gottingen“. Измерения проводили в интервале концентраций 0,3—1,4 г/дл при $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

1-ՎԻՆԻԼ-3(5)ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈՒԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ

Ա. Գ. ԴԶԻՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԻՆՅԱՆ, Ա. Ե. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ, Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Է. Գ. ԴԱՐԻՆՅԱՆ
և Ա. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Շարունակված է ազոբիզոկարբաթթվի դինիտրիլով հարուցված 1-վինիլ-3(5)մեթիլպիրազոլի ռադիկալային պոլիմերման կինետիկայի ուսումնասիրությանը աղբյուրն է և ջուր-ացետոնային միջավայրում: Որոշված են հարուց-

Ճան արագությունների հաստատունները: Հաստատված է մոնոմերով շղթայի փոխանցման ավալությունը, որոշված է այդ փոխանցման հաստատունը:

CERTAIN RADICAL POLYMERIZATION KINETIC PARAMETERS OF 1-VINYL-3(5)METHYLPYRAZOLE

A. G. GZIRIAN, V. A. DANIELIAN, A. E. SARDARIAN, R. V. YEGOYAN
and S. G. MATSOYAN

The radical polymerization kinetics of 1-vinyl-3(5)-methylpyrazole initiated by azoisobutyric acid dinitrile has been studied in acetone and aqueous acetone media and the initiation rate constants determined.

The presence of a chain transition by the monomer has been established and the transition rate determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, Ф. С. Киноян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, ВМС. 24Б, 521 (1982).
2. А. Г. Гзырян, В. Г. Бархударян, В. А. Даниелян, ВМС, 24Б, 518 (1982).
3. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 543 (1982).
4. Краткий справочник физико-химических величин, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 108.

Армянский химический журнал, т. 36 № 4, стр. 237—242 (1988 г.)

УДК 541.64 : 678.6+674/678.06

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДА 2-ФЕНОКСИ-4,6-БИС(4'-КАРБОКСИ- ФЕНИЛ)-СИММ-ТРИАЗИНА

Г. М. ПОГОСЯН, Э. С. АВАНЕСЯН и В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VIII 1982

Осуществлен синтез полиарилатов на основе 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина и различных бис-фенолов межфазной поликонденсацией. Полученные полимеры обладают повышенной тепло- и термостойкостью. Они испытаны в качестве модифицирующих добавок для эпоксидных композиций.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Ранее [1] нами были синтезированы и изучены некоторые свойства полиарилатов на основе 2-замещенных 4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-симм-триазинов. Позднее [2] был получен хлорангидрид 2-фенокси-4,6-бис(4'-карбоксифенил)-симм-триазина (ХФКТ). Показана перспективность применения его в качестве поликонденсационного мономера для получения полиамидов и полиэфиров, содержащих симм-триазинный цикл в основной цепи. Из полиэфиров описан только полиарилат на основе ХФКТ и диана. Определенный интерес может представить синтез полиарилатов с другими бис-фенолами с целью изучения влияния строения бис-фенола на свойства получаемых полимеров.