

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА С НЕКОТОРЫМИ ВИНИЛАЗОЛАМИ

О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Э. В. ОВАКИМЯН, Г. В. АСРАТЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 4 III 1992

Расширение областей применения полимерных материалов и направленное изменение свойств последних путем введения в состав макромолекул малых количеств добавок-модификаторов является актуальной задачей химии и технологии полимеров. В связи с этим особое внимание привлекают полимеры, содержащие в боковой цепи различные гетероциклические группировки, которые могут придать полимерным материалам терлостойкость, окрашиваемость, комплексообразующую способность и другие, присущие гетероциклам, специфические свойства [1].

Высокая химическая стойкость ядер азолов, а также техническая доступность, в частности 3(5)-метилпиразола, убедили нас в целесообразности и перспективности синтеза новых сополимеров на основе винилацетата; полимеры последнего, как известно, наряду с высокой адгезией, бесцветностью, прозрачностью, светостойкостью и безвредностью, обладают плохой окрашиваемостью, низкими температурами размягчения и стеклования.

В настоящей работе изучена сополимеризация винилацетата (ВА) с 1-винил-3-метилпиразолом (В-3-МП) [2], 1-винил-5-метилпиразолом (В-5-МП) [2], 1-винил-1,2,4-триазолом (ВТриазол) [3] и 2-винилтетразолом (ВТетразол) [3] в присутствии динитрила азоизомаэляной кислоты (ДАК).

Исследование сополимеризации В-3-МП и В-5-МП с ВА выявило существенное влияние положения заместителя—метильной группы на реакционную способность винильной группы. В отличие от В-5-МП В-3-МП вступает в сополимеризацию с ВА с образованием белого порошкообразного сополимера, подтверждением которого является наличие звеньев обоих мономеров, о чем свидетельствуют данные ИК спектров (полосы поглощения пиразольного кольца 1530 см^{-1} и полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ в областях 1730 см^{-1}), а также данные хроматографического анализа пробы реакционной смеси. Согласно же данным ГЖХ, изомерный В-5-МП не вступает в сополимеризацию с винилацетатом и при этом полностью подавляет его гомополимеризацию. В этом отношении имеется некоторая аналогия с процессом радикальной сополимеризации стирола с ВА.

В ИК спектрах полученных сополимеров не сохраняются полосы поглощения 1640 и 968 см^{-1} , обусловленные валентными связями $\text{C}=\text{C}$ и внеплоскостными деформационными колебаниями $-\text{CH}_2$, следовательно, реакция исследуемых N-винилазолов с ВА проходит по винильной группе без разрыва азольного кольца.

Исследование зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси показало, что увеличение содержания винилазолов в мономерной смеси приводит к возрастанию общей скорости сополимеризации, что объясняется различной реакционной способностью азольных мономеров и образующихся из них радикалов.

Для определения относительных активностей мономеров при их сополимеризации с ВА в растворителях был использован способ определения состава сополимера с помощью ГЖХ согласно методике, приведенной в работе [4].

Константы сополимеризации рассчитаны с помощью дифференциального уравнения Майо-Льюиса с использованием графического метода «пересечения» прямых [5]. Полученные значения констант относительных активностей винилацетата и исследуемых винилазолов показывают, что в данных парах исследуемых сомономеров ВА проявляет меньшую активность.

Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси представлена в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость состава образующегося сополимера ВА (M_1) с азольными мономерами (M_2) от состава мономерной смеси

Молярная доля M_1 в смеси и мономеров	Молярная доля M_2 в сополимере		
	ВА—В-3—МII	ВА—ВТриазол	ВА—ВТетразол
0,1	0,52	0,22	0,15
0,2	0,63	0,45	0,30
0,3	0,76	0,65	0,50
0,4	0,85	0,78	0,55
0,5	0,98	0,80	0,67
0,6		0,87	0,68
0,7		0,90	0,78
0,8		0,95	0,82

По значениям r_1 и r_2 и $Q_1 = 0,026$, $e = -0,22$ [6] для винилацетата методом, описанным в [7], вычисляли факторы активности для соответствующих N-винилазолов (табл. 2).

Полученное значение Q_2 для N-винилазолов свидетельствует об увеличении эффекта сопряжения в молекуле N-винилазолов по сравнению с винилацетатом. Величина параметра e указывает на электродонорные свойства азольного заместителя при двойной связи. Как видно

Из данных табл. 3, характеристическая вязкость и, следовательно, молекулярные массы сополимеров увеличиваются с увеличением содержания в исходной смеси винилазолов; возрастают также температуры размягчения сополимеров.

Таблица 2
Сравнение значений активностей мономеров

Сополимеры	r_1	r_2	Q_2	e_2	$r_1 r_2$
ВА—В-3—МП	0,115	7,6	0,239	-0,57	0,87
ВА--ВТриазол	0,3	2,5	0,09	-0,7	0,75

Таблица 3
Свойства сополимеров ВА—В-5—МП, ВА—ВТриазола и ВА—ВТетразола, полученных в различных условиях

Соотношение ВА:В-3—МП в и х. смеси, мол. %	Условия сополимеризации	Концентрация Д.К. ма с. %	$[\eta]$ в бензоле, дл г	Т. р. зм. °С
80:20	в бензол *	0,3	0,53	125—135
80:20	в блок:	0,1	1,30	260—280
60:40	в бензоле*	0,3	1,89	175—185
60:40	в блоке	0,1	1,45	320—330
50:50	в бензоле*	0,3	1,01	220—235
ВА—ВТриазол				
90:10	в ДМФА	0,5	0,20**	135—150
70:30	15 масс. %-ный р-р сополимеров	0,5	0,36	210—220
50:50		0,5	0,40	210—230
30:70		0,5	0,42	240—255
10:90		0,5	0,51	245—265
ВА—ВТетразол				
90:10	в N-метилпирролидоне	0,5	0,065	80—110
70:30	15 масс. %-ный р-р сомономеров	0,5	0,17	120—145
50:50		0,5	0,23	180—210
30:70		0,5	0,29	210—220
10:90		0,5	0,38	215—240

* Концентрация смеси мономеров 30 масс. %

** N-метилпирролидон.

Для определения термостойкости полученных сополимеров проводили термогравиметрическое исследование, результаты которого показали, что введение в цепь поливинилацетата поливинилазольных звеньев

ньев позволяет повысить термостойкость поливинилацетата (потеря масс сополимеров при 250–300° составляет 8–10%).

Таблица 4

Условия сополимеризации ВА с азотсодержащими мономерами

Сополимер	Растворитель	Осадитель	Конц. со- мономеров, масс. % _а	Конц. ДАК, масс. % _б	Темпера- тура сопо- лимер., °С
В-3-МП	толуол	петр эфир	30	0,3	70
В-5-МП	толуол	петр эфир	33	0,3	70
ВТриазол	N-метилпирролидон	бутанол	15	0,5	70
ВТетразол	то же	вода	15	0,5	60

Таким образом, подбирая условия сополимеризации, соотношение и состав исходных мономеров, можно получить ценные материалы, содержащие винилацетатные и винилазольные группировки с различными физико-химическими и другими техническими свойствами.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре «UR-20» (тонкий слой). ГЖХ анализ проведен на приборе «ЛХМ-8МД», колонка 1,5 м·3 мм, заполненная инертном AW-NMD (0,20–0,25 мм), пропитанным 10% карбоваксом 20М. Скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин. Вискозиметрические исследования для сополимеров проводили в толуоле, бензоле и N-метилпирролидоне в капиллярном вискозиметре Уббелоде при 20±0,1° С. ТГА сополимеров на воздухе осуществляли на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при скорости нагрева 5°С/мин в интервале 20–500° с навеской сополимерных образцов около 50 мг.

Для сополимеризации с ВА были использованы перегранные в вакууме мономеры со следующими константами: В-3МП— n_D^{20} 1,5100; т. кип., С/мм: 155,680; В5МП— n_D^{20} 1,5200, т. кип., С/мм: 158,680; ВТриазол— n_D^{20} 1,5100, т. кип., С/мм: 58,10; ВТетразол— n_D^{20} 1,4840, т. кип., С/мм 63–65,160. ВА очищался повторной перегонкой с дефлегматором (80 см)— n_D^{20} 1,3358, т. кип., С/мм: 76,680.

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах после дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием под вакуумом 100 мм рт. ст., точность термостатирования ±0,1° (табл. 4). Сополимеры выделяли 2-кратным осаждением осадителями, отфильтровывали и сушили при температуре не выше 40° под вакуумом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харатян В. Г., Мацлян Н. Ш., Асатрян Р. С., Киноян Ф. С., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацолян С. Г.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 5, с. 321.

2. Агтарян О. С., Элизян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г.—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 414.
3. Агтарян О. С., Асратян Г. В., Элизян Г. А., Дарбинян Э. Г., Мацолян С. Г.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 630.
4. Микарян К. А., Воробей Л. Н., Николаев А. Ф., Сюда Е.—ВМС, 1968, Б10, с. 757.
5. Maun F., Hewys F.—J. Am. Chem. Soc., 1914, № 66, p. 1574.
6. Багдшарьян Х. С.—Теория радикальной полимеризации, М., 1966, с. 255
7. Allrey T., Price C.—J. Polym. Sci., 1947 № 2, p. 101.

Химический журнал Армении, т. 49, № 1—3, стр. 165—169 (1996 г.)

УДК 541.2.138.547

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛА.

С. А. САРГИСЯН, К. С. МАРГАРЯН, А. Г. СМБАТЯН и С. Г. МАЦОЯН

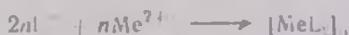
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Получено 5 XII 1995

Полиазотистые гетероциклические лиганды привлекают внимание исследователей в связи с тем, что при взаимодействии с солями металлов они образуют полиядерные комплексные соединения, т. е. полимерные хелаты, обладающие каталитическими, магнитными и другими ценными свойствами. Однако синтез таких соединений обычными химическими методами связан с некоторыми трудностями [1]. В этом отношении электрохимический метод синтеза может оказаться весьма перспективным при получении таких соединений [1, 2].

Нами электрохимическим методом были синтезированы и исследованы полимерные хелаты ряда металлов тетразола в водной среде.

Электросинтез полихелатов (ПХ) осуществляли как в бездиафрагменных, так и в электролизерах с катионообменными диафрагмами. Во всех случаях как в водных, так и в абсолютных органических растворителях (ацетонитрил, диметилформамид, этанол, метанол), в отличие от диазолов и триазолов [3, 4], комплексообразование тетразола происходит в анодном пространстве. Поскольку тетразол (ТЕ) обладает выраженным кислотным свойством (для ТЕ $K_a = 1,28 \cdot 10^{-5}$ [5]), то механизм образования ПХ, особенно в водных растворах, можно представить следующей схемой:



Результаты элементного анализа полученных соединений показывают, что на один атом металла приходится две молекулы депротониро-