ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.79

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1- И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ В ВОДНОДИМЕТИЛФОРМАМИДНОЙ СРЕДЕ

В. Г. ХАРАТЯН, Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 26 I 1998

Исследована кинетика полимеризации изомеров 5-винилтетразола – 1-метил-5-винил и 2-метил-5-винилтетразолов в ДМФА и ДМФА-вода в гомогенных условиях. Установлено влияние воды на кинетические константы и макромолекулярные параметры при полимеризации и сополимеризации этих двух изомеров. Определены константы сополимеризации данных мономеров в вышеуказанных средах. Показано, что изменением характера полимеризационной среды (качества растворителя) можно влиять на активность изомеров 5-винилтетразола, увеличивать скорость процесса, а также молекулярную массу полученного полимера.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 11.

Кинетика и механизм радикальной полимеризации производных 5-винилтетразола изучены мало [1,2]. В работе [1] исследована полимеризация 1-метил-5-винилтетразола (1-МВТ) в массе, в работе [2] — кинетика полимеризации 2-метил-5-винилтетразола (2-МВТ) в массе и хлороформе.

Поскольку при синтезе образуется смесь указанных изомеров, процесс полимеризации можно сводить к совместной полимеризации 1- и 2-МВТ.

В продолжение исследования влияния среды на радикальную полимеризацию виниловых мономеров [3,4] в настоящей работе приведены результаты дилатометрического исследования кинетики

гомополимеризации двух отдельных изомеров и их сополимеризации в ДМФА и растворах ДМФА-вода в гомогенных условиях, инициированных ДАК. Необходимо отметить, что ДМФА является θ-растворителем для поли-1-МВТ и "хорошим" растворителем для поли-2-МВТ [5], а вода — осадителем для этих полимеров.

Порог осаждения наступает при $[H_2O] = 10 \div 11$ *моль/л*, поэтому для сохранения гомогенности реакционной среды измерения проводились при концентрациях воды 9,16 *моль/л* в случае 1-МВТ и 10,5 *моль/л* — 2-МВТ.

Суммарная скорость полимеризации для обоих изомеров увеличивается симбатно концентрации добавленной воды (рис.1, кр.1,2): при одинаковом содержании воды в системе скорость полимеризации выше в случае 1-МВТ, а скорость полимеризации изомера 2-МВТ в присутствии воды увеличивается в 2 раза. Вода увеличивает также молекулярные массы (ММ) полученных полимеров, что наглядно видно из значений характеристических вязкостей растворов полимеров в ДМФА (рис.1, кр.1а,2а).

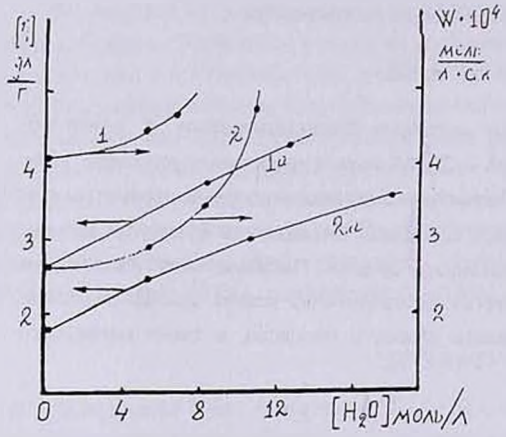

Рис.1. Зависимость скорости радикальной полимеризации изомеров 5-винилтетразола от концентрации воды при [М]=5 *моль/л*, [ДАК]= $1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, Т=50°С, для 1-МВТ (1) и для 2-МВТ (2). Зависимость характеристической вязкости полимера в ДМФА при 20°С от концентрации воды в полимеризационной среде для поли-1-МВТ (1а), для поли-2-МВТ (2а).

Для выяснения механизма полимеризации были определены порядки полимеризации по мономеру и инициатору для обоих изомеров в среде ДМФА и ДМФА-вода при 50°С. Установлено, что порядки полимеризации по мономеру не зависят от присутствия воды для обоих изомеров и равны единице. Порядки по инициатору также оказались близкими к "идеальному" — 0,5, при варьировании концентраций инициатора в интервале $1 \cdot 10^{-2}$–$5 \cdot 10^{-2}$ и [М] = 5 *моль/л*.

Исследована также энергетика процессов гомо- и сополимеризации (соотношение 1- и 2-МВТ 1:1) в вышеуказанных средах. С этой целью изучалась температурная зависимость скоростей гомо- и сополимеризации в интервале температур 50-65°С при [М] = 5, [ДАК] = $1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, при $[H_2O] = 9{,}16$ и 10,47 *моль/л* для 1- и 2-МВТ, соответственно.

Из зависимости $\lg W = f\left(\frac{1}{T}\right)$ определена эффективная энергия активации полимеризации отдельных изомеров. Эти значения близки и не меняются от присутствия воды в системе (табл.1). То же относится к полимеризации смеси двух изомеров (табл.1). Из арениусовских параметров полимеризации видно, что при практически постоянном значении эффективной энергии активации, независимо от присутствия воды в системе, увеличение скорости полимеризации в водно-ДМФА растворах обусловлено увеличением значений предэкспоненциальных множителей и оно более существенно в случае изомера 2-МВТ.

Из суммарных скоростей полимеризации с учетом величины константы распада инициатора $K_{рдак} = 12 \cdot 10^{-6}$ $с^{-1}$ при 60°С [6] и отсутствия влияния среды на скорость распада ДАК [7], определены отношения констант скоростей роста и обрыва цепей $K_p / K_o^{0,5}$ для двух изомеров и их смеси в вышеуказанных средах (табл.1). Из данных таблицы видно, что присутствие воды в системе увеличивает отношения $K_p / K_o^{0,5}$.

Рассматривая полимеризацию смесей 1- и 2-МВТ как процесс сополимеризации, мы исследовали также совместную полимеризацию этих изомеров дилатометрически в гомогенной среде при 60°С в ДМФА и смеси ДМФА-вода (4,7:1). Из рис.2 видно, что увеличение содержания 1-МВТ в исходной мономерной смеси приводит к повышению скорости полимеризации в среде ДМФА-вода. Для всех исходных соотношений скорость процесса увеличивается в 1,1÷1,3 раза.

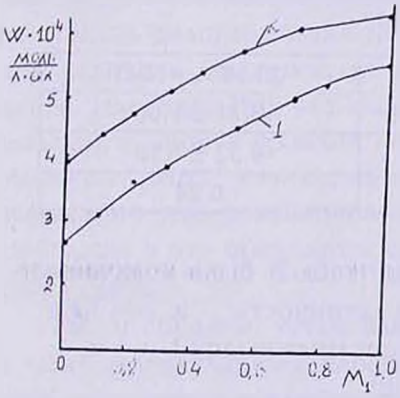

Рис.2. Зависимость скоростей сополимеризации от молярной доли 1-МВТ в исходной смеси изомеров при Т=60°С, $[H_2O]$=5 *моль/л*, 1 – в ДМФА, 2 – ДМФА:H_2O (4,7:1).

Образование сополимеров доказано ИК спектроскопически. В них наблюдается смещение характеристических полос на 5-10 $см^{-1}$ по сравнению с поглощениями соответствующих гомополимеров (полоса поглощения ν(C=N) тетразольного кольца 1-МВТ, 1520 $см^{-1}$, перемещается в область 1510 $см^{-1}$, а в 2-МВТ от 1490 $см^{-1}$ перемещается в область 1480 $см^{-1}$). Состав сополимеров определяли с помощью ИК спектроскопии при характеристическом поглощении 1510 $см^{-1}$ для ν(C=N) тетразольного кольца звена 1-МВТ.

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры полимеризации изомеров 1- и 2-МВТ при [М]=5 *моль/л*, [ДАК]=$1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, [H_2O]=9,2 *моль/л*

Мономер	1-МВТ		2-МВТ		1-МВТ + 2-МВТ (1:1)	
Среда	ДМФА	ДМФА + H_2O	ДМФА	ДМФА + H_2O	ДМФА	ДМФА + H_2O
$E_{эф}$, *кДж/моль*	87,95±2		82,3±1,5	85,06±2	90,3±1,2	
$A_{эф} \cdot 10^{11}$	1,72	1,86	0,10	0,53	2,88	4,46
$K_p / K_o^{0,5}$	0,85	1,02	0,46	0,75	0,85	1,05

Таблица 2

Данные сополимеризации 1-МВТ с 2-МВТ в ДМФА и ДМФА+H_2O (4,7:1), [ДАК]= $1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, [H_2O]=5 *моль/л*

M_1	Выход, %	ИК$_{1510}$ *см$^{-1}$, моль/л*	m_1	M_1	Выход, %	ИК$_{1510}$ *см$^{-1}$, моль/л*	m_1
ДМФА				ДМФА + H_2O			
0,10	6,14	0,025	0,109	0,10	4,72	0,035	0,154
0,30	13,7	0,125	0,550	0,50	4,90	0,130	0,572
0,50	10,32	0,175	0,726	0,70	6,62	0,165	0,726
0,70	15,12	0,185	0,814	0,90	7,37	0,20	0,880
0,90	14,56	0,220	0,981				

* M_1 и m_1 — мольные доли 1-МВТ в исходной смеси и в сополимере, соответственно.

Таблица 3

Значения констант относительной реакционной способности 1-МВТ (r_1) и 2-МВТ (r_2)

	ДМФА	ДМФА + H_2O
r_1	2,0 ± 0,07	0,74 ± 0,03
r_2	0,59 ± 0,05	0,32 ± 0,16
$r_1 \cdot r_2$	1,18	0,24

На основании данных сополимеризации (табл.2) была количественно оценена относительная реакционная активность 1- и 2-МВТ в реакции сополимеризации. Константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитаны по методу Файнемана и Росса [8].

Из полученных значений констант сополимеризации r_1 и r_2 видно (табл.3), что изомер 1-МВТ активнее 2-МВТ, а присутствие воды в системе приводит к уменьшению констант сополимеризации, при этом r_1 уменьшается почти в 3 раза, а r_2 — в 2 раза.

Значение относительных активностей мономеров по отношению к макрорадикалу, $1/r_1$, для изомера 1-МВТ составляет $1/r_1 = \frac{K_{12}}{K_{11}} = 0{,}49$ и 1,35 для МВТ-2 $1/r_2 = \frac{K_{21}}{K_{22}} = 1{,}69$ и 3,125 в ДМФА и водно-ДМФА средах, соответственно. В среде ДМФА-вода относительно увеличивается скорость перекрестного роста цепи, вследствие этого возрастает склонность сомономеров к чередованию. Так, произведение $r_1 \cdot r_2 = 1{,}18$ в ДМФА и 0,24 в водно-ДМФА среде (табл.3).

Методом ИК спектроскопии показано, что вода образует водородную связь с 1- и 2-МВТ. В присутствии воды поглощения тетразольного кольца 1-МВТ 1200 и 1525 $см^{-1}$ смещаются в высокочастотную область 1210, 1530 $см^{-1}$, при этом интенсивность поглощения C=N-связи уменьшается в 2 раза. У 2-МВТ поглощение в воде в области 1195 $см^{-1}$ перемещается к 1200 $см^{-1}$, интенсивность поглощения C=N-связи в области 1495 $см^{-1}$ уменьшается в 1,7 раз, но сдвига нет.

Данные ИК спектроскопии показали, что изомер 1-МВТ взаимодействует с водой больше, чем 2-МВТ. С другой стороны, нами было показано [9], что в 5-винилтетразолах предпочтительным центром протонирования является атом азота в положении 4 тетразольного кольца: отрицательный заряд N_4 в 1-МВТ равняется -0,170, а в 2-МВТ -0,144.

На основании этих данных можно предположить, что водородная связь осуществляется с атомом азота в положении 4 тетразольного кольца. Образование N-H-связи приводит к протонированию мономера и соответствующего радикала, вследствие чего уменьшается степень делокализации неспаренного электрона в протонированном радикале, что приводит к повышению его реакционной способности. Известно [10], что скорость сополимеризации весьма чувствительна к разности уровней резонансной стабилизации сомономеров. Изомер 1-МВТ взаимодействует с водой больше, чем 2-МВТ, вследствие чего резонансная стабилизация его радикала уменьшается больше и это приводит к снижению содержания звеньев 1-МВТ в сополимере.

Таким образом, установлено влияние воды как на кинетические и макромолекулярные параметры при полимеризации 1-МВТ и 2-МВТ и их смеси в ДМФА, так и на основы сополимеров этих двух изомеров.

Влияние воды на скорость полимеризации и ММ полимера обусловлено более свернутой конформацией растущих макрорадикалов под влиянием термодинамически плохого растворителя — воды (оса-

дителя), как для гомо-, так и для сополимеров 1- и 2-МВТ. Кроме того, водно-ДМФА раствор (1:3) обладает значительно большей вязкостью, чем ДМФА (2,3 раза). Эти два фактора приводят к стерическому затруднению квадратичного обрыва растущих цепей и уменьшению константы обрыва K_o [3,4], увеличивая скорость полимеризации и ММ полимера. С другой стороны, вода специфически взаимодействует с 1- и 2-МВТ через N-H-связь, однако более селективно с 1-МВТ, меняет константы сополимеризации этих двух изомеров в направлении обогащения сополимера изомером 2-МВТ.

Экспериментальная часть

1- и 2-МВТ получены по методике [11] и очищены многократной перегонкой в вакууме. Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ на хроматографе "ХМ-8МД". Очищенные мономеры имели следующие константы: 1-МВТ – n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 1126,2 *кг/м*^{3}, Т.кип 368-371 К/133,3·10^3 *Н/м*^{2}; 2-МВТ – n_D^{20} 1,4838, d_4^{20} 1076,8 *кг/м*^{3}, Ткип 341-342 К/159·10^3 *Н/м*^{2}.

ДМФА и ДМСО сушили и очищали стандартными методами. ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта. Использовали бидистилированную воду. Кинетические исследования проводились дилатометрически после глубокой дегазации реакционной смеси.

Процесс сополимеризации прерывали при превращении не более 15%. Полимеры выделялись осаждением и переосаждением в метаноле.

Состав сополимеров определяли с помощью ИК спектроскопии. Спектры растворов сополимеров в ДМСО регистрировали на спектрофотометре "SPECORD-751R". Состав сополимеров определяли по содержанию 1-МВТ в навеске растворяемого образца (25 г/л) по калибровочным кривым $D/d = f(c)$ (D – оптическая плотность раствора при 1510 *см*$^{-1}$, d – толщина кюветы, c – концентрация 1-МВТ). Разработанная методика была проверена на смесях гомополимеров в ДМСО.

ИК спектры мономеров регистрировали на приборе "UR-20" в кюветах из фтористого кальция. Вязкость полимеров измеряли вискозиметром Уббеллоде с висячим слоем при 20°С. Экспериментальная данные обрабатывали с помощью метода наименьших квадратов.

1- ԵՎ 2-ՄԵԹԻԼ-5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՋՈՒՐ-ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Վ. Հ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ, Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Փ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Աշխատանքում բերված են 5-վինիլտետրազոլի իզոմերների՝ 1-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի և 2-մեթիլվինիլտետրազոլի ռադիկալային պոլիմերման կինետիկայի ուսումնասիրման արդյունքները ԴՄՖԱ և ջուր-ԴՄՖԱ համասեռ միջավայրում: Պարզվել է ջրի ազդեցությունը այդ երկու իզոմերների պոլիմերման և համապոլիմերման կինետիկական հաստատունների և մակրոմոլեկուլյար պարամետրերի վրա: Որոշվել են մոնոմերների համապոլիմերման հաստատունները վերը նշված միջավայրում: Ցույց է տրվել, որ վիճակով պոլիմերման միջավայրը (լուծիչի բնույթը) կարելի է ազդել 5-վինիլտետրազոլի իզոմերների ակտիվության վրա, ինչպես նաև մեծացնել պոլիմերացման արագությունը և ստացված պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը:

RADICAL POLYMERIZATION OF 1- AND 2-METHYL-5-VINYLTETRAZOLES IN WATER-DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

V. H. KHARATYAN, R. V. EGOYAN, V. V. GRIGORYAN,
F. S. KINOYAN and S. G. MATSOYAN

The kinetics of polymerization of 5-vinyltetrazoles-1-methyl-5-vinyltetrazole and 2-methyl-5-vinyltetrazole have been studied in DMFA and water-DMFA homogeneous solutions.

Water influence on two izomers polymerization and copolymerization kinetics constants and macromolecular parameters has been determined. The copolymerization constants have been calculated.

It has been shown that changes of polymerization conditions (solvent nature) increasing influence activity of 5-vinyltetrazoles izomers, polymerization speed as well as molecular mass of polymers.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Асатрян Г.Г., Карапетян З.А., Асратян Г.В., Смирнов Б.Р.* // Высокомолекулярные соединения, Б, 1986, т.28, №7, с.537.

[2] *Кригер А.Г., Грачев В.П., Смирнов Б.Р., Фончек Э.В., Морозов В.А., Королев Г.В.* // Высокомолекулярные соединения, Б, 1985, т.27, №3, с.231.

[3] *Григорян В.В., Егоян Р.В.* // Высокомолекулярные соединения, Б, 1986, т.28, №8, с.566.

[4] *Егоян Р.В., Григорян В.В., Симонян Л.Х.* // Высокомолекулярные соединения, Б, 1988, т.30, №1, с.8.

[5] *Кижняев В.Н., Астахов М.Б., Смирнов А.И.* // Высокомолекулярные соединения, А, 1994, т.36, №1, с.104.

[6] *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с.51.

[7] *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, с.117.

[8] *Fineman M., Ross S.P.* // J. Polym. Sci., 1950, v.5, №2, p.259.

[9] *Харатян В.Г., Гавалян В.Б., Маилян Н.Ш., Асратян Г.В., Бубель О.Н., Рахманько Е.М., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1985, т.38, №2, с.761.

[10] *Громов В.Ф., Хомиковский П.М.* // Успехи химии, 1979, т.48, №11, с.1943.

[11] Пат. 3351627 (1967). США // РЖХим, 1969, 23Н231П.