

УДК 541.64 : 547.82

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА
С 4-ВИНИЛПИРИДИНОМ*Скворцова Г. Г., Скушинкова А. И., Домнинова Е. С.,
Бродская Э. И.*

Изучена совместная полимеризация 1-ванилимида (ВИМ) с 4-винилпиридином (ВП) в условиях свободно-радикального инициирования ДАК при 60° в этиловом спирте. Произведен расчет констант относительных активностей ВИМ и ВП методом нелинейной аппроксимации с использованием ЭВМ. Показано, что более активным мономером является ВП. Относительная активность ВП по отношению к радикалу ВИМ равна 4,76. Даны диаграммы составов сополимеров, рассчитанные при различной глубине превращения и различном соотношении компонентов.

В литературе имеются ограниченные сведения по радикальной сополимеризации 1-ванилимида (ВИМ) [1–4]. Лишь в одной из этих работ [3] охарактеризованы относительные активности мономеров и изучены закономерности процесса сополимеризации. Взаимодействие его с 4-винилпиридином (ВП) не исследовано.

Цель настоящей работы — изучение относительной реакционной способности ВИМ и ВП, выяснение влияния состава исходной мономерной смеси, глубины превращения на состав и строение образующихся сополимеров с использованием методов ИК-спектроскопии и турбидиметрического титрования.

ВИМ, синтезированный по методике [5], сушили над KOH, гидридом кальция и многократно перегоняли в вакууме; т. кип. 73°/7 tor, n_D^{20} 1,5310. ВП фирмы Merck-Schuhard сушили также над CaH₂. После многократной перегонки в вакууме его т. кип. 59°/10 tor, n_D^{20} 1,5508.

Сополимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах при 60° в присутствии $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДАК.

Полимеры выделяли высаживанием в абсолютированный серный эфир.

Исследование продуктов сополимеризации проводили путем турбидиметрического титрования растворов полимеров в этиловом спирте (концентрация 0,12 вес.%, осадитель — абсолютированный диоксан).

Результаты турбидиметрического титрования ряда продуктов совместной полимеризации ВИМ и ВП (рис. 1) свидетельствуют об однородности их состава и о довольно широком ММР в этих продуктах.

Состав сополимеров определяли по ИК-спектрам поглощения. Сополимерные композиции моделировали механическими смесями гомополимеров с тем же количественным соотношением мономерных звеньев благодаря идентичности их ИК-спектров [6]. Полученные данные использовали для построения градиуровочной кривой. Особое внимание было удалено выбору подходящей аналитической полосы в спектре для каждого компонента при сохранении закона Ламберта — Бера в широком диапазоне составов. Указанному требованию отвечают полосы 565 и 670 см^{-1} , характеризующие деформационные колебания пиридинового и имидазольного колец соответственно.

Была исследована зависимость отношения D_{565}/D_{670} от процентного состава смеси ПВП и ПВИМ. Градиуровочный график линеен. Для определения состава во всех сополимерных продуктах находили отношение оптических плотностей полос 565 и 670 см^{-1} и по градиуровочной прямой определяли весовой состав сополимера, который затем переводили в мольные доли. Среднеквадратичная ошибка определения состава $\pm 3\%$.

Спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в области 450—750 см^{-1} (таблетки KBr).

Каждый сополимер анализировали не менее 3 раз.

С целью исследования влияния состава исходной мономерной смеси на состав образующихся сополимерных продуктов была проведена полимеризация мономерных смесей различного исходного состава. Полученные сополимеры обогащены ВП по сравнению с содержанием его в исходной мономерной смеси для всех исходных составов. С увеличением мольной доли ВП в исходной мономерной смеси наблюдается возрастание выхода полимерного продукта и относительного содержания в сополимере звеньев ВП.

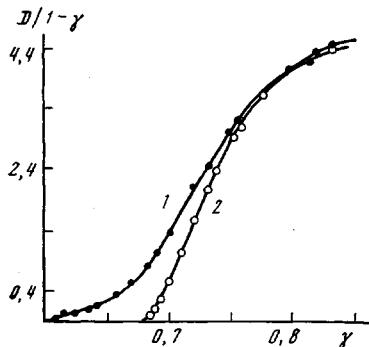


Рис. 1

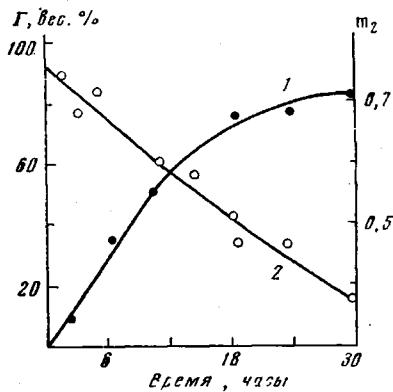


Рис. 2

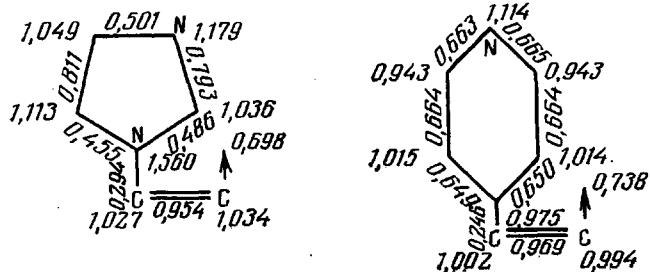
Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования продуктов сополимеризации ВИМ и ВП, содержащих 77 (1) и 29 мол.% ВИМ (2)

Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации Γ (1) и состава образующегося сополимера (2) от продолжительности полимеризации эквимольной смеси ВП (M_2) и ВИМ (M_1). Суммарная концентрация мономеров 4,4 моль/л; m_2 — мольная доля ВП в сополимере

На рис. 2 представлена зависимость конверсии и состава сополимера от продолжительности полимеризации эквимольной смеси ВИМ и ВП. По характеру кривых видно, что при полимеризации мономерной смеси исходного состава 1 : 1 с увеличением времени полимеризации и соответственно возрастанием конверсии наблюдается увеличение количества ВИМ, вошедшего в сополимер.

Из квантово-химических расчетов индексов свободной валентности и порядка связей в молекулах ВИМ и ВП, выполненных в π -электронном приближении Пара — Паризера — Попла *, следует также, что ВП, имея больший индекс свободной валентности, должен обладать большей реакционной способностью при свободно-радикальных реакциях по сравнению с ВИМ.

Ниже приведены молекулярные диаграммы ВИМ и ВП



* Квантово-химические расчеты сделаны по программе, составленной Н. М. Витковской.

Таблица 1

Рассчитанные интегральные и дифференциальные составы сополимеров для различных исходных смесей ВИМ (M_1) и ВП (M_2)

Соотношение	Содержание мономеров в реакционной смеси, мол. доли			Γ , вес. %	Состав сополимера				
			интегральный		дифференциальный		$k_{\text{инт}}$	$k_{\text{диф}}$	
	M_1	M_2			M_1	M_2			
1:9	0,0900	0,8900	1,90	0,0909	0,9091	0,0878	0,9122	0,8663	0,8663
	0,0903	0,8000	10,42	0,0884	0,9116	0,0889	0,9111	0,8659	0,8654
	0,0755	0,6500	27,46	0,0892	0,9104	0,0911	0,9089	0,8650	0,8637
	0,0653	0,5500	38,47	0,0902	0,9098	0,0928	0,9072	0,8649	0,8622
	0,0497	0,4000	55,04	0,0914	0,9086	0,0964	0,9036	0,8629	0,8595
	0,0332	0,2500	71,68	0,0932	0,9068	0,1019	0,8981	0,8607	0,8551
3:7	0,2937	0,6800	2,62	0,2395	0,7605	0,2387	0,7613	0,7264	0,7262
	0,2683	0,6000	13,16	0,2407	0,7593	0,2438	0,7562	0,7242	0,7211
	0,2421	0,5200	23,79	0,2434	0,7566	0,2497	0,7503	0,7212	0,7151
	0,2010	0,4000	39,80	0,2481	0,7519	0,2613	0,7387	0,7156	0,7040
	0,1142	0,1800	70,56	0,2632	0,7368	0,2987	0,7013	0,6993	0,6713
1:1	0,4941	0,4900	1,59	0,3711	0,6289	0,3702	0,6298	0,5837	0,5830
	0,4521	0,4200	12,79	0,3745	0,6255	0,3808	0,6192	0,5779	0,5714
	0,4079	0,3500	24,20	0,3804	0,6196	0,3939	0,6061	0,5711	0,5577
	0,3020	0,2000	49,80	0,3975	0,6025	0,4379	0,5621	0,5502	0,5160
	0,2340	0,1200	64,59	0,4118	0,5882	0,4831	0,5169	0,5319	0,4793
3:2	0,5923	0,3900	1,77	0,4350	0,5650	0,4362	0,5638	0,5106	0,5095
	0,5364	0,3200	14,36	0,4429	0,5571	0,4523	0,5477	0,5022	0,4927
	0,5026	0,2800	21,75	0,4480	0,5520	0,4636	0,5364	0,4966	0,4815
	0,4294	0,2000	37,06	0,4603	0,5397	0,4938	0,5062	0,4830	0,4543
	0,3666	0,1400	49,34	0,4730	0,5270	0,5278	0,4722	0,4639	0,4269
4:1	0,2910	0,0800	62,91	0,4912	0,5088	0,5852	0,4148	0,4497	0,3878
	0,7927	0,1950	1,41	0,5934	0,4066	0,5947	0,4053	0,3619	0,3610
	0,7549	0,1700	8,62	0,6005	0,3995	0,6090	0,3910	0,3568	0,3508
	0,6707	0,1200	24,05	0,6178	0,3822	0,6465	0,3535	0,3451	0,3273
	0,5657	0,0700	41,85	0,6431	0,3569	0,7061	0,2939	0,3301	0,2973
	0,3941	0,0200	67,34	0,6927	0,3073	0,8324	0,1676	0,3075	0,2521

Вероятность образования и мольная доля различных структур

Соотноше- ние $M_1:M_2$	Γ , вес. %	Вероятность образования структур				Средняя длина звена	
		$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2}$	$f_{M_2-M_1}$	$f_{M_2-M_2}$	\bar{z}_{M_1}	\bar{z}_{M_2}
1:9	0	0,0020	0,0858	0,0858	0,8264	1,02	10,63
	10,42	0,0020	0,0869	0,0869	0,8241	1,02	10,48
	38,47	0,0024	0,0907	0,0907	0,8165	1,03	9,53
	71,68	0,0027	0,0997	0,0997	0,7952	1,03	9,02
1:1	1,59	0,0648	0,3055	0,3055	0,3242	1,21	2,06
	12,79	0,0702	0,3106	0,3106	0,3087	1,23	1,99
	24,2	0,0774	0,3162	0,3162	0,2903	1,24	1,92
	49,8	0,1048	0,3305	0,3305	0,2342	1,32	1,71
	64,59	0,1384	0,3380	0,3380	0,1855	1,41	1,55
4:2	1,41	0,2739	0,3208	0,3208	0,0845	1,85	1,26
	8,62	0,2938	0,3151	0,3151	0,0759	1,93	1,24
	24,05	0,3488	0,2972	0,2972	0,0569	2,17	1,19
	41,85	0,4432	0,2611	0,2611	0,0346	2,70	1,13
	67,34	0,6682	0,1615	0,1615	0,0088	5,14	1,05

Константы относительной активности исследуемых мономеров r_1 (ВИМ) и r_2 (ВП) рассчитаны с помощью интегрального уравнения Майо – Льюиса [7]. На основе полученных при сополимеризации ВИМ и ВП данных о составе и выходе сополимеров были рассчитаны количества не-прореагировавших мономеров, а также r_1 и r_2 для каждого исходного состава. Предварительные средние значения констант находились графическим методом пересечения прямых [7].

Точный расчет констант сополимеризации выполнен на ЭВМ БЭСМ-4 с помощью метода нелинейной аппроксимации* [8]. Рассчитывались оптимальные значения r_1 и r_2 , при которых функционал

$$\Phi(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{p} \ln \frac{\frac{[M_1]_i}{[M_2]_i} p - 1}{\frac{[M_1^0]_i}{[M_2^0]_i} p - 1} + \left(\ln \frac{[M_1^0]_i}{[M_1]_i} + \ln \frac{\frac{[M_1]_i}{[M_2]_i} p - 1}{\frac{[M_1^0]_i}{[M_2^0]_i} p - 1} \right) r_2 - \ln \frac{[M_2^0]_i}{[M_2]_i} \right]^2$$

достигает минимума Φ_{\min} .

Здесь n – число опытов, $p = (1-r_1)/(1-r_2)$; $[M_1^0]_i$, $[M_2^0]_i$ – содержание первого и второго мономера соответственно в исходной смеси в i -м опыте; $[M_1]_i$ и $[M_2]_i$ – содержание мономеров в реакционной смеси на данной глубине превращения в i -м опыте.

Полученные с минимальной абсолютной погрешностью значения констант относительной активности ВИМ и ВП $r_1=0,21$ и $r_2=1,07$ также подтверждают, что более активным мономером является ВП. Относительная активность ВП по отношению к радикалу ВИМ равна 4,76.

Небольшое значение r_1 дает основание предположить, что мономер ВИМ присоединяется в основном к радикалу ВП, а не к своему. Величина произведения констант относительной активности $r_1 r_2 = 0,225$ свидетельствует о некоторой склонности к чередованию мономерных звеньев в цепи сополимера.

На основании констант сополимеризации по уравнению Алфрея – Прайса [9] рассчитаны значения удельной активности $Q_i=0,60$ и поляр-

* Программа составлена и отлажена Г. И. Гершенгорн.

Таблица 2

в сополимере ВИМ – ВП при различной глубине превращения Г

Мольные доли звеньев макромолекулярной цепи							
$F_{(M_1)_1}$	$F_{(M_1)_2}$	$F_{(M_1)_3}$	остальные M_1 -звенья	$F_{(M_2)_1}$	$F_{(M_2)_2}$	$F_{(M_2)_3}$	остальные M_2 -звенья
0,0838	0,0038	0,0001	0,0032	0,0081	0,0146	0,0199	0,8073
0,0849	0,0038	0,0001	0,0000	0,0083	0,0149	0,0203	0,8681
0,0933	0,0046	0,0001	0,0000	0,0100	0,0180	0,0241	0,8577
0,0965	0,0051	0,0002	0,0000	0,0110	0,0195	0,0260	0,8503
0,2521	0,0881	0,0232	0,0077	0,1495	0,1553	0,1209	0,2032
0,2533	0,0934	0,0258	0,0020	0,1558	0,1553	0,1162	0,1982
0,2540	0,0999	0,0294	0,0000	0,1648	0,1578	0,1133	0,1837
0,2509	0,1208	0,0437	0,0000	0,1934	0,1604	0,0997	0,1490
0,2398	0,1393	0,0605	0,0000	0,2182	0,1546	0,0822	0,1332
0,1730	0,1594	0,1101	0,1509	0,2540	0,1058	0,0331	0,0137
0,1631	0,1574	0,1139	0,1661	0,2539	0,0986	0,0287	0,0183
0,1367	0,1476	0,1195	0,2140	0,2494	0,0801	0,0191	0,0336
0,0968	0,1219	0,1150	0,3094	0,2306	0,0540	0,0095	0,0628
0,0314	0,0507	0,0612	0,5494	0,1533	0,0158	0,0012	0,1370

ности $e_1=1,02$ для ВИМ и $Q_2=0,82$, $e_2=-0,20$ для ВП [10]. Найденная величина Q_1 свидетельствует о меньшем сопряжении имидазольного кольца с двойной связью по сравнению с ВП. Уменьшение сопряжения вызывает в свою очередь понижение нуклеофильности двойной связи винильной группы, что сказывается на смещении значения e_1 в сторону положительных значений. Наблюдаемые относительно высокие значения Q_1 и e_1 можно объяснить и тем, что при проведении полимеризации в среде этилового спирта, подобно сополимеризации ВП в протонных растворителях [11], вероятно, имеет место взаимодействие ВИМ с этиловым спиртом, что вызывает понижение электронной плотности винильной группы.

По найденным константам относительных активностей мономеров r_1 и r_2 был рассчитан состав сополимеров, соответствующих определенной глубине превращения, используя интегральное уравнение Абкина и Медведева [12], исправленное в отношении значений k

$$\frac{M_1}{M_1^0} = \left(\frac{M_2}{M_2^0} \right)^{\frac{k_{\text{инт}}}{k_0 + k_a}}; \quad k_{\text{инт}} = \frac{k_0 + k_a}{2},$$

где k_a – значение k на данной глубине превращения; k_0 – начальное значение k , определяемое по формуле

$$k = \frac{r_1 M_1^0 / M_2^0 + 1}{r_2 + M_1^0 / M_2^0}$$

Определив содержание мономеров в реакционной смеси на различных глубинах превращения, были рассчитаны соответствующие им интегральные и дифференциальные составы сополимеров для различных исходных соотношений мономеров по уравнениям для интегрального и дифференциального составов. Результаты расчета, представленные в табл. 1, свидетельствуют об удовлетворительной сходимости (3–5%) вычисленного и экспериментально найденного интегрального состава сополимеров для соответствующих глубин превращения. На основании рассчитанных величин были построены кривые интегрального и дифференциального состава для различных исходных составов мономерной смеси. Как видно из рис. 3, при содержании в исходной мономерной смеси ВП от 20 до 50 мол. % интегральный состав сополимера с возрастанием глубины полимеризации значительно отличается от исходного состава мономерной

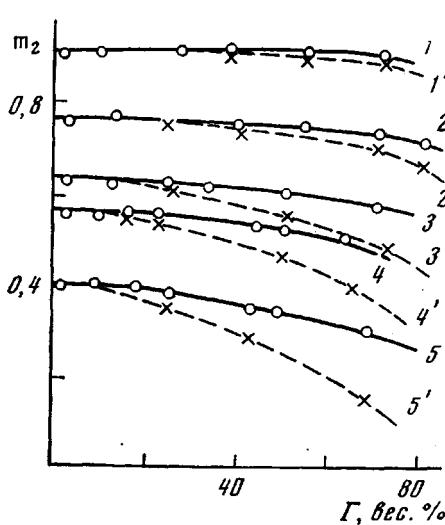


Рис. 3. Зависимость состава сополимеров от глубины полимеризации

Мольная доля ВИМ в исходной мономерной смеси: 1, 1' — 0,1; 2, 2' — 0,3; 3, 3' — 0,5; 4, 4' — 0,6; 5, 5' — 0,8; 1—5 — интегральный состав; 1'—5' — дифференциальный состав

ВИМ в мономерной смеси 80 мол. % вероятность образования структур f со связью ВИМ—ВИМ превышает вероятность образования структур ВИМ—ВП. На долю звеньев, содержащих одну мономерную единицу ВИМ, приходится уже только 29% от всего количества ВИМ, вошедшего в сополимер, причем с увеличением глубины превращения она уменьшается до 4,5%.

При сополимеризации смеси, содержащей 10 мол. % ВИМ, образуются структуры, в которых единичные звенья ВИМ чередуются с блоками ВП, содержащими до 10 и более мономерных единиц. При эквимольном соотношении мономеров в исходной смеси в сополимере наблюдается чередование звеньев, содержащих 1—3 мономерные единицы. Количество структур, содержащих от одной до трех мономерных единиц ВП, составляет ~68% от всего количества ВП, вошедшего в сополимер. С увеличением глубины превращения процентное содержание данных структур в макромолекулярной цепи возрастает.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
27 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Irving, L. Mark, Biopolymers, 6, 1405, 1417, 1968.
2. Яно Тэцуо, Ито Нобору, Япон. пат. 7561, 1968; РЖХ 8Н683П, 1969.
3. Tazuke Shigeo, Okamura Seizo, Pure and Appl. Chem., 24, 49, 1970.
4. Harpe Wilhelm, Ger. offen., 1969, 965; Chem. Abstrs, 75, 130743, 1971.
5. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Н. П. Глазкова, Е. С. Домнина, Химия гетероциклич. соед., 6, 1070, 1969.
6. D. O. Himmel, F. School, Atlas der kunststoff analyse, München, v. I, 1968, стр. 85.
7. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
8. Дж. Уайлд, Методы поиска экстремума, «Наука», 1967.
9. T. Alfrey, J. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
10. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
11. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
12. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
13. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.