

5. Бойер Р. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. 364 с.
6. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 303 с.
7. Дульчинев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.

Сумський філіал Харківського політехнічного інститута ім. В. І. Леніна

Поступила в редакцию
8.IV.1985.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

УДК 541.64:547 (538.141+796)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТETРАЗОЛА CO СТИРОЛОМ

Круглова В. А., Анненков В. В., Бузилова С. Р.

Среди ненасыщенных соединений с пятичленными азотсодержащими гетероциклическими заместителями винилтетразолы наименее изучены в радикальной полимеризации и сополимеризации [1–4]. Известны примеры получения сополимеров 5-винилтетразола (ВТ) со стиролом и винилацетатом с помощью полимераналогичных реакций [5], однако в литературе отсутствуют какие-либо сведения о реакционной способности ВТ в реакциях сополимеризации.

В продолжение исследований по синтезу полимеров на основе винилтетразолов [6, 7] в настоящей работе проведено изучение радикальной сополимеризации ВТ со стиролом и некоторых свойств сополимеров.

ВТ (т. пл. 127°), синтезированный по методике [8], очищали перекристаллизацией из хлороформа; стирол и растворители – стандартными методами. Сополимеризацию осуществляли ампульным методом в атмосфере инертного газа в присут-

Таблица I

Сополимеризация ВТ (M_1) со стиролом
(ДМФА, [ДАК]=0,2% от суммы мономеров, 60°)

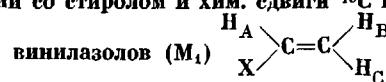
Состав исходной смеси, мол. доли		Продолжительность, ч	Выход, %	Содержание звеньев ВТ в сополимере, мол. доли		[η], дл/г
M_1	M_2			найдено	вычислено	
0,10	0,90	9	18,7	0,239	0,230	–
0,40	0,60	9	45,9	0,360	0,359	0,19
0,49	0,51	9	61,4	0,446	0,440	0,28
0,59	0,41	7	40,6	0,504	0,503	0,47
0,69	0,31	9	86,1	0,533	0,540	0,99
0,89	0,11	2	40,7	0,706	0,713	3,84
0,95	0,05	2	92,1	0,940	0,945	4,80

ствии ДАК в количестве 0,2% от суммарной массы мономеров при 60° в среде ДМФА при соотношении мономеры: растворитель = 1:2. Полимеры выделяли и очищали переосаждением в эфир из раствора в ДМФА. Состав сополимеров определяли по результатам потенциометрического титрования растворов сополимеров в водно-этанольной (4:1) смеси 0,1 м. раствором NaOH на pH-метре pH-340. Вязкости сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре типа Уббелоде при 20°. При турбидиметрическом титровании 0,07%-ных растворов сополимеров в ДМФА в качестве осадителя использовали 0,1 м. HCl. Оптическую плотность растворов изменили на приборе ФЭК-56М-У42.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C винилтетразолов получены на спектрометре XL-100/12 (100 и 25,2 МГц) при 25° в виде чистых жидкостей или растворов в DMSO-d_6 с добавкой 5 об.% тетраметилсилана. ИК-спектры сополимеров сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле.

Таблица 2

Константы сополимеризации со стиролом и хим. сдвиги ^{13}C и ^1H в спектрах ЯМР
винилазолов (M_1)



X	Константы сополимеризации			Хим. сдвиги δ , м. д.						Литература	
	r_1	r_2	t/r_2	C_α	C_β	H_A	H_B	H_C	$\Delta_1 *$	по сополимеризации	по ЯМР
	0,40	10	0,10	130,45	100,83	6,83	4,67	5,14	4,91	[11]	[15]
	0,37	1,50	0,67	129,75	104,11	7,09	4,98	5,76	5,37	[13]	[15]
	0,55	1,44	0,69	—	—	6,74	5,38	5,85	5,62	[12]	[12]
	0,42	1,20	0,83	126,02	106,04	7,21	5,31	6,03	5,66	[14]	Данные настоящей работы
	0,77	1,18	0,85	126,88	117,79	6,54	5,51	6,17	5,84	[12]	
	0,31	0,78	1,28	125,0	120,13	7,0	5,88	6,47	6,18	Данные настоящей работы	*

* $\Delta_1 = (\delta H_B + \delta H_C)/2$.

Константы сополимеризации, для нахождения которых использовали линейный интегральный метод [9], а также коэффициенты линейных корреляционных уравнений и их доверительные интервалы рассчитывали на ЭВМ «Odra-1304» методом наименьших квадратов. Интегральные составы сополимеров вычисляли на основе интегрального уравнения Майо – Льюиса методом «деления отрезка пополам» [10].

При сополимеризации ВТ и стирола в ДМФА образуются белые порошкообразные продукты, содержащие, по данным ИК-спектров, звенья обоих мономеров (полосы поглощения тетразольного кольца 1075, 1250, 1450 и 1570 см⁻¹, полоса монозамещенного бензольного кольца 710 см⁻¹).

Как видно из табл. 1, увеличение содержания стирола в исходной смеси приводит к понижению выхода сополимера. Константы сополимеризации, равные $r_1=0,31\pm 0,02$ (ВТ) и $r_2=0,78\pm 0,3$ (стирол), свидетельствуют о большей активности стирола в данном процессе по сравнению

Таблица 3

Резонансные и полярные характеристики мономеров

Мономер	Факторы сопряжения *				Факторы полярности **				
	<i>Q</i>	<i>L</i> , э	<i>Q'</i>	<i>-q</i>	<i>e</i>	<i>e·10¹⁰</i>	<i>x'</i>	<i>a</i>	<i>σ</i>
ВТ	0,49	1,650	0,83	12,1	0,39	0,118	0,31	-1,81	0,06
Стирол	1,00	1,704	1,00	13,0	-0,80	-0,24	0	0	0

* *Q* — параметр Алфрея — Прайса [16]; *L* — энергия локализации π -электрона на β -углеродном атоме мономера [17]; *Q'* — резонансный фактор без полярного вклада заместителя [19]; *q* — относительная резонансная стабилизация радикала, кДж/моль.

** *e* — полярный фактор Алфрея — Прайса [16]; *e* — заряд, индуцируемый заместителем на углеродном атоме, участвующем в образовании новой σ -связи, в электростатических единицах [20]; *x'* — донорно-акцепторный инкремент заместителя в винильной группе [17]; *a* — полярная характеристика мономера и *σ* — полярная константа заместителя в радикале [18].

Таблица 4

Параметры микроструктуры сополимеров ВТ (M_1) — стирол

Мольное соотношение мономеров в исходной смеси $M_1 : M_2$	Содержание звеньев ВТ в сополимере m_1 , мол. доли	Средние длины последовательностей		Параметр блочности <i>R</i>	Вероятности образования диад		
		\bar{l}_1	\bar{l}_2		m_1-m_1	m_1-m_2	m_2-m_2
1 : 9	0,105	1,0	8,0	22	0,004	0,110	0,776
2 : 3	0,353	1,2	2,2	59	0,061	0,296	0,347
1 : 1	0,424	1,3	1,8	65	0,100	0,324	0,252
3 : 2	0,492	1,5	1,5	67	0,156	0,335	0,174
9 : 1	0,776	3,8	1,1	41	0,572	0,205	0,018
19 : 1	0,875	7,0	1,0	38	0,743	0,126	0,005

с ВТ. Совпадение вычисленных по константам интегральных составов сополимеров с экспериментальными значениями (табл. 1), а также получение сополимера азеотропного состава из исходной смеси, содержащей 23,7 мол.% ВТ, свидетельствуют о надежности использованного метода расчета констант сополимеризации [9] и об их достоверности.

С привлечением литературных данных [11–14] проведена сравнительная оценка относительной реакционной способности некоторых винилазолов в сополимеризации со стиролом. Как видно из табл. 2, увеличение числа атомов азота в гетероцикле винилазола приводит к повышению реакционной способности винильной группы по отношению к стирольному радикалу (величины $1/r_2$).

Последовательность возрастания активности винилазолов совпадает с последовательностью смещения в слабое поле хим. сдвигов сигналов Н_δ

и C_6 в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C винилазолов (табл. 2). Получены корреляционные уравнения, связывающие параметр реакционной способности ($\lg 1/r_2$) с хим. сдвигами β -винильных протонов.

$$\lg 1/r_2 = (0,328 \pm 0,024) \delta H_{\text{B}} - (1,85 \pm 0,13), r=0,916, S_0=0,064, n=5$$

$$\lg 1/r_2 = (0,406 \pm 0,031) \delta H_{\text{C}} - (2,53 \pm 0,19), r=0,978, S_0=0,069, n=5$$

$$\lg 1/r_2 = (0,374 \pm 0,022) \delta \Delta_1 - (2,22 \pm 0,22), r=0,960, S_0=0,093, n=5$$

При этом наилучшее качество корреляции наблюдается с хим. сдвигом $\text{cis-}\beta$ -протона. Положительные и невысокие значения коэффициентов при

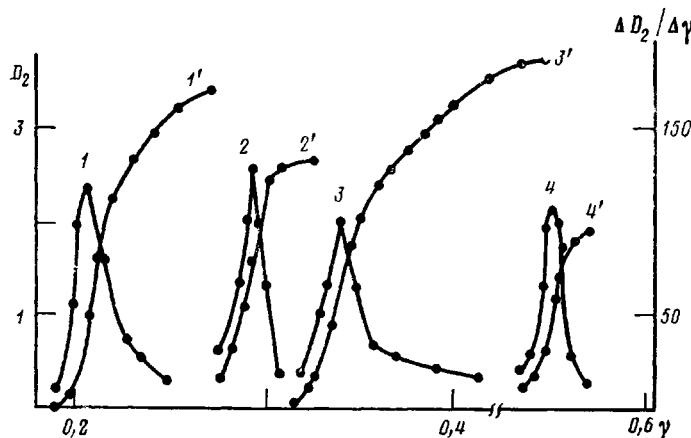


Рис. 1. Дифференциальные (1-4) и интегральные (1'-4') кривые турбидиметрического титрования сополимеров ВТ – стирол. Содержание звеньев стирола в сополимере 0,640 (1, 1'); 0,496 (2, 2'); 0,467 (3, 3') и 0,060 мол. долей (4, 4')

хим. сдвигах в полученных уравнениях согласуются с радикальной природой исследуемого процесса.

Используя различные варианты полуэмпирических подходов к оценке активности мономеров [16–20], вычислены резонансные и полярные характеристики ВТ (табл. 3). Полученные значения всех резонансных характеристик свидетельствуют об ослабленном эффекте сопряжения в молекуле ВТ по сравнению со стиролом. Параметр Q для ВТ близок к значениям Q других винилазолов [12, 13]. Величина параметра e наряду с прочими факторами полярности указывает на электроноакцепторные свойства тетразолильного заместителя при двойной связи. Сравнение полярных факторов ВТ и 4(5)-винил-1,2,3-триазола ($e=-0,32$ [12]) свидетельствует о существенном возрастании электроотрицательности азольного цикла при введении четвертого атома азота.

Известно, что физико-химические свойства растворов сополимеров, способных к образованию водородных связей, в сильной степени зависят от внутримолекулярного распределения звеньев в макромолекулах [21]. В этой связи были оценены параметры микроструктуры синтезированных сополимеров известными приемами [22, 23]. Как видно из табл. 4, сравнительно длинные блоки образуются лишь при большом избытке одного из мономеров, при этом другой мономер входит в макромолекулу в виде единичных звеньев. Сополимеры с наиболее регулярной химической структурой образуются из исходной мономерной смеси, содержащей 0,6 мол. долей ВТ, при этом вероятность образования диад $m_1 m_2$ наибольшая.

Нами обнаружено, что введение в поли-5-винилтетразол (ПВТ) уже небольшого количества звеньев стирола (0,04–0,06 мол. долей) приводит к растворимости полученного продукта в этаноле и водно-этанольной

(4 : 1) смеси в отличие от ПВТ. Этот факт может быть объяснен, вероятно, тем, что единичные стирольные звенья в макромолекулярной цепи разрушают определенную упорядоченность надмолекулярных структур в ПВТ, обусловленную сильным действием внутри- и межмолекулярных связей N—H...N [7].

Результаты турбидиметрического титрования сополимеров (рис. 1) показывают, что при увеличении содержания стирола в сополимере осаждение происходит при меньшей объемной доле осадителя, что связано с ослаблением сольватации средой макромолекул при увеличении в них количества гидрофобных звеньев. Наименьшая полидисперсность наблюдается для сополимеров, содержащих большой избыток звеньев ВТ (0,93 мол. долей).

Для определения характеристической вязкости сополимеров с целью устранения полизелектролитных аномалий при разбавлении, обусловленных наличием ионогенных групп N—H звеньев ВТ, в качестве растворителя использован 0,1 м. раствор NaOH, содержащий 2 моль/л KBr. Как видно из табл. 1, с увеличением содержания стирола в сополимере $[\eta]$ значительно уменьшается. Это связано, по-видимому, с ухудшением качества растворителя при удлинении гидрофобных стирольных блоков в макромолекуле, что согласуется с наблюдавшейся более трудной растворимостью в водно-этанольных средах сополимеров с большим содержанием стирола.

Изучение кислотных свойств сополимеров методом потенциометрического титрования показало, что при малом содержании стирола в сополимере (до 0,3 мол. долей) и распределении его в виде единичных звеньев (табл. 4) кривые зависимости pK_a от степени ионизации α (рис. 2, кривые 1 и 2) совпадают друг с другом и имеют вид, свойственный кривым для полиакриловой кислоты. При большем содержании стирола и появлении в сополимере диадных и более длинных его блоков наблюдаются пологие участки на кривых $pK_a - \alpha$, отвечающие конформационному переходу от компактной структуры макромолекул, устойчивой при низких α , к развернутой при высоких значениях α (рис. 2, кривые 3 и 4). Компактная конформация макромолекул исследуемых сополимеров стабилизирована гидрофобными взаимодействиями C_6H_5 -групп стирольных звеньев, как это наблюдается и для сополимеров стирола с непредельными карбоновыми кислотами [24].

ЛИТЕРАТУРА

1. Adikoff A. Pat. 3036086 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1962, 57 : 6147f.
2. Finnegan W. G., Henry Ronald A., Skolnik Sol. Pat. 3004959 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1962, 57 : 35874d.
3. Burkardt J. A. Pat. 3332353 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1967, 67 : 100663v.
4. Haiss H. S. Pat. 3700636 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1973, 78 : 73365t.
5. Henry Ronald A. Pat. 3096312 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1963, 59 : 14132c.
6. Круглова В. А., Кижняев В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 4, с. 243.
7. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В., Протасова Л. Е., Верещагин Л. И., Гареев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 4, с. 765.
8. Бузилова С. Р., Шульшина В. М., Сакович Г. В., Верещагин Л. И. Химия гетерополикл. соед., 1981, № 9, с. 1279.
9. Jen-Feng K., Chuh-Yung C. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 4, p. 1117.
10. Джонсон К. Численные методы в химии. М.: Мир, 1983, 504 с.
11. Petrak K. J. Polymer Letters, 1978, v. 16, № 8, p. 393.

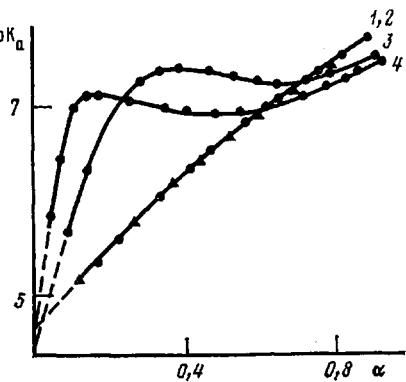


Рис. 2. Зависимость pK_a от степени ионизации α сополимеров ВТ — стирол. Содержание звеньев стирола в сополимере 0,060 (1); 0,294 (2); 0,554 (3) и 0,496 мол. доли (4)

12. Wouters G., Smets G. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 8, S. 1861.
13. Тагарова Л. А., Морозова И. С., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколоян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 14.
14. Пек Ман Су, Починок В. Я., Федорова И. П., Чуйгук В. А. Укр. хим. журн., 1984, т. 50, № 11, с. 1223.
15. Сигалов М. В., Карабин Г. А., Пройдаков А. Г., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 12, с. 2676.
16. Alfrey T., Price C. J. Polymer Sci., 1947, v. 2, № 1, p. 101.
17. Багдасарьян Х. С. Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 3, с. 503.
18. Bamford C. H., Jenkins A. D. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, part 2, p. 530.
19. Спирин Ю. А. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 1, с. 38.
20. Schwan T. C., Price C. J. Polymer Sci., 1959, v. 40, № 2, p. 457.
21. Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Домничева Н. А., Бройтман А. Я., Будтог В. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 104.
22. Ito K., Yamashita Y. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 3, p. 2165.
23. Зильберман Е. Н. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 33.
24. Зак А. Г., Кузнецов Н. А., Лишанский И. С., Роганова З. А., Смолянский А. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 275.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
8.IV.1985

УДК 541(183.12+64)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕРАВНОЦЕННОСТЬ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП СШИТЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Писарев О. А., Муравьева Т. Д., Самсонов Г. В.

Существует большое количество экспериментальных данных, убедительно показывающих, что роль надмолекулярных структур в избирательных свойствах сшитых полиэлектролитов по отношению к сорбируемым ионам чрезвычайно велика [1]. Даже при одинаковых степенях набухания, близких по химическому строению сшитых полиэлектролитов, различие в структурной организации приводит к резко различающейся избирательности сорбции [2, 3]. Кроме того, ранее было показано, что гетерогенные карбоксильные катиониты включают в свою структуру относительно равномерные по плотности гелевые области, для которых сорбция органических ионов происходит статистически, а также уплотненные по структуре образования, где поглощение сорбируемого материала происходит по кооперативному механизму, причем разрушение исходной гетерогенной структуры сетчатой поликислоты способствует исчезновению кооперативного эффекта взаимодействия [4]. Цель настоящей работы — применение микрокалориметрического титрования [5] для исследования энергетических характеристик обменных групп гелевой и гетерогенной областей полиэлектролитных сеток на основе акриловой и метакриловой кислот.

В работе использованы сшитые полиэлектролиты КМДМ-2, КАДМ-2, КБ-4П-2, КБ-2-2. Гетерогенные сополимеры (КМДМ-2 и КАДМ-2) получали радикальной сополимеризацией в 30%-ном растворе уксусной кислоты [6]. Набухание, электронная микроскопия, размер и распределение пор этих сополимеров методом тест-ионов в гранульном и блочном состоянии подробно исследованы в работе [7]. КБ-4П-2 и КБ-2-2 — сополимеры гелевого типа метакриловой и акриловой кислот с дивинилбензолом. Микрокалориметрическое титрование проводили на дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1 по методике, описанной в работе [8]. При измерении тепловых эффектов ионизации использовали полностью набухший в воде сорбент и добавляли необходимое для достижения определенной степени ионизации количество титранта (0,1 н. NaOH). В качестве «поддерживающего» электролита использовали 0,1 н. NaCl. Время установления равновесия варьировалось от 12 до 24 ч в зависимости от количества диссоциированных групп и образца сшитого полиэлектролита.