Учитывая, что из определения (3) следует $f_i(k=0)=F_i$, получаем формулу для силы, действующей на шар в нелокальной жидкости

$$F_i=-6\pi\eta(\mathbf{k}=0)au_i=-6\pi a\int\eta(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\,u_i \qquad (7)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Doi M., Edwards S. F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. № 74. P. 1789.
2. *Покровский В. Н., Волков В. С.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2700.
3. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. № 2. С. 239.
4. *Rouse P. E.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 27. № 7. P. 1272.
5. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 573.
6. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 794.
7. *Graesley W. W.* // Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. P. 1.
8. *Poh B. T., Ong B. T.* // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 10. P. 975.
9. *Watanabe H., Kotaca T.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2316.
10. *Tacahashi Y., Isono Y., Noda I., Nogasawa M.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 1002.
11. *Mazur P.* // Physica A. 1982. V. 110. № 2. P. 128.

Алтайский государственный университет

Поступила в редакцию 29.I.1987

УДК 541.64:678.13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Ковалева Т. Б., Морозов В. А., Кригер А. Г., Фрокчек Э. В., Цайлингольд В. Л., Грачев В. П.

2-Метил-5-винилтетразол (**МВТ**) представляет значительный интерес как полупродукт в синтезе высокоазотсодержащих полимерных материалов, обладающих комплексом ценных свойств [1, 2]. Сведения о реакционной способности этого мономера ограничены данными по радикальной полимеризации [3] и сополимеризации со стиролом, метилметакрилатом и винилацетатом [4]. В настоящей работе впервые изучена сополимеризация МВТ с акрилонитрилом (**АН**) в массе и в водной эмульсии, с гидроксиэтилметакрилатом (**ГЭМ**) в массе, метакриловой кислотой (**МАК**) в растворе ацетона и глицидиловым эфиром метакриловой кислоты (**ГМА**) в растворе хлороформа.

МВТ получали и очищали по методике [3]. МАК, ГМА, ГЭМ и АН очищали стандартными методами. Сополимеризацию МВТ с АН и МВТ с ГЭМ в массе проводили в запаянных стеклянных ампулах в вакууме (338 К, инициатор 0,5 мол.% ДАК).

Полимеризацию прерывали при глубине превращения не более 10%. Полученные сополимеры МВТ с АН растворяли в ДМФА и осаждали изопропанолом, а сополимеры МВТ с ГЭМ – в хлороформе и осаждали гексаном. Водно-эмульсионную сополимеризацию проводили в термостатируемом сосуде при 313 К в атмосфере аргона при перемешивании в течение 15–30 мин. Суммарная концентрация мономеров составляла 3 моль/л. Инициатор персульфат/метабисульфит калия (0,25 мол.%, соотношение окислитель : восстановитель=3 : 2). По окончании синтеза реакционную смесь осаждали при перемешивании в насыщенный раствор NH_4Cl, выпавший полимер многократно промывали водой, сушили и переосаждали из ДМФА в изопропанол. Сополимеризацию МВТ с МАК в ацетоне и МВТ с ГМА в хлороформе (333 К, инициатор ДАК – 0,4 вес.%, растворитель – 70 вес.%) осуществляли в колбе с обратным холодильником в атмосфере аргона при перемешивании до глубины превращения не более 10%. Полимер высаждали в смесь гексана с изопропанолом (1 : 1), при соотношении полимеризат : осадитель=1 : 10. Образцы сополимеров после фильтрования сушили в вакууме при 323–333 К до постоянного веса. Растворители очищали по методике [5]. Состав сополимеров МВТ с АН и ГЭМ определяли с помощью элементного анализа на анализаторе «Hewlett-Packard-185» сополимеров МВТ с МАК и ГМА – методом потенциометрического титрования функциональных групп: эпоксидных – титрованием уксуснокислым раствором хлорной кислоты в присутствии

тетраэтиламмония бромистого, карбоксильных – титрованием бензоло-этанольным раствором гидроокиси тетраметиламмония [6, 7].

Спектры ЯМР ^{13}C и ^{1}H МВТ в дейтерометаноле получали соответственно с помощью приборов WM-360 фирмы «Bruker» (рабочая частота 90,56 МГц) и JNMPS-100. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан.

Константы сополимеризации рассчитывали по методу Файнемана – Росса [8] с использованием регрессионного анализа (95% доверительный интервал) на мини-ЭВМ «Электроника ДЗ-28».

По данным работы [9], электронная плотность в молекуле 2-метилтетразола и его 5-замещенных производных распределена таким образом, что на атоме углерода цикла имеется избыточный положительный заряд. Поэтому 2-метил-5-тетразолильный радикал является электроноакцепторной группировкой. Это подтверждается значением индукционной константы σ_I для 2-метил-5-тетразолильной группы, рассчитанной из данных по кислотности 2-метил-5-тетразолилуксусной кислоты и составляющей 0,32 [10]. В то же время в силу ароматичности тетразольного кольца [11] 2-метил-5-тетразолильная группа за счет эффекта сопряжения может выступать как донор электронов и вызывать поляризацию винильной связи, что характерно и для N-азолильных группировок, влияние которых в процессах сополимеризации подобно влиянию атома галогена [12]. Отсюда можно было предположить, что МВТ, имея избыточную π-электронную плотность на винильной группе, будет легко вступать в реакцию сополимеризации с акриловыми мономерами, имеющими электронодефицитные двойные связи [13].

Для оценки влияния эффекта сопряжения на реакционную способность винильной группы нами была определена σ_R-константа Тафта для 2-метил-5-тетразолильной группы, характеризующая вклад эффекта сопряжения в σ-константу Гаммета. Для расчета σ_R-константы использовано корреляционное соотношение, связывающее разность в величинах хим. сдвигов атомов C^β винильной группы мономера и этилена с индукционной и резонансной константами заместителя при винильной группе [14].

$$\Delta\delta C^\beta = 11{,}9\sigma_I + 63{,}5\sigma_R$$

В спектре ЯМР ^{13}C МВТ метильная группа проявляется в виде квартета при 39,83 м.д., атом углерода цикла дает синглет при 169,46 м.д., сигналы от атомов C^α и C^β винильной группы представляют собой перекрывающиеся симметричные дублет и триплет при 123,75 и 122,33 м.д. соответственно. Рассчитанное на основании этих данных значение резонансной константы 2-метил-5-тетразолильной группы составляет −0,08. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для С-тетразолильных групп сопряжение с электронной системой винильной группы менее характерно, чем в случае N-азолильных радикалов. Значение σ_R константы 2-метил-5-тетразолильного радикала близко к величинам этого параметра у С-ароматических группировок, например стирола, для которого σ_R=−0,09 [15].

Используя установленные в работах [16, 17] общие для олефиновых мономеров различной природы корреляционные связи между некоторыми параметрами их реакционной способности в радикальной полимеризации и хим.сдвигом протона винильной группы, находящегося в *транс*-положении к заместителю и составляющем для МВТ 5,65 м.д., мы оценили значения общей электронной плотности q_β=−0,03 и π-заряда q_β^π=−0,01 на концевом винильном атоме углерода МВТ, значение энергий локализации L_M=1,72 и L_R=0,81 для мономера и радикала, а также брутто-энергию активации гомополимеризации МВТ в инертном растворителе E_a=84,2 кДж/моль.

$$q_\beta = 0{,}030\delta H_C - 0{,}200 \quad (r=0{,}936,\ s=0{,}005)$$

$$q_\beta = 0{,}8q_\beta^\pi - 0{,}0252 \quad (r=0{,}942,\ s=0{,}009)$$

$$L_R = 0{,}43\delta H_C - 1{,}62 \quad (r=0{,}980,\ s=0{,}0038)$$

$$L_M + L_R = 0{,}157\delta H_C + 1{,}646 \quad (r=0{,}933,\ s=0{,}011)$$

$$E_a = -11{,}82\delta H_C + 150{,}33 \quad (r=0{,}99,\ s=0{,}77)$$

По оцененным параметрам МВТ также близок к стиролу, для которого зарядовые характеристики, рассчитанные методом ППДП/2, составляют $q_\beta=-0{,}05$, $q_\beta^\pi=-0{,}02$ [18], а энергетические характеристики равны

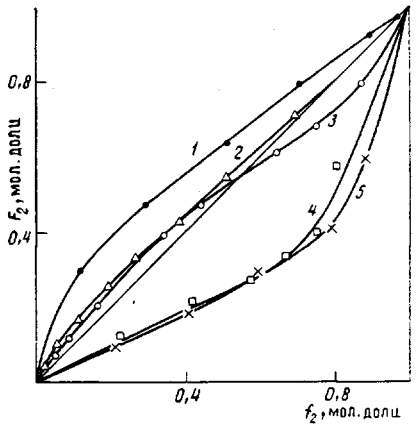

Рис. 1

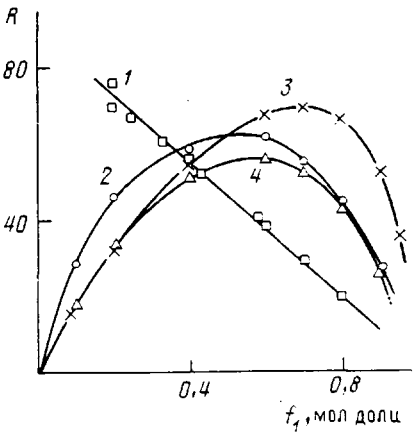

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимеров МВТ с ГЭМ (*1*), с МАК (*2*), с ГМА (*3*) и с АН (*4*, *5*) от состава смеси мономеров. *4* – сополимеризация в массе, *5* – водоэмульсионная сополимеризация. F_2 и f_2 – мольная доля МАК, ГМА, ГЭМ или АН в сополимере и в исходной смеси мономеров

Рис. 2. Зависимость величины параметра блочности R от состава исходной смеси мономеров для сополимеризации МВТ с АН (*1*), ГМА (*2*), ГЭМ (*3*) и МАК (*4*). f_1 – мольная доля МВТ в исходной смеси мономеров

соответственно $L_M=1{,}70$; $L_R=0{,}72$ [19] и $E_a=89{,}3$ кДж/моль [17]. Рассчитанная нами энергия активации хорошо согласуется с экспериментально определенным значением E_a для гомополимеризации МВТ в массе, равным 88,8±2 кДж/моль [3].

Полученные данные могут служить некоторым обоснованием для предположения о том, что в сополимеризации с перечисленными выше мономерами МВТ будет вести себя подобно стиролу ($r_c=0{,}4\pm0{,}005$, $r_{АН}=0{,}04\pm$

Константы сополимеризации МВТ (M_1) с АН, МАК, ГМА и ГЭМ

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Q	e
АН	2,39±0,20	0,07±0,03	0,167	1,70	−0,14
АН *	2,18±0,18	0,02±0,01	0,044	–	–
МАК	0,60±0,005	1,00±0,12	0,60	1,40	−0,10
ГМА	0,59±0,004	0,54±0,03	0,318	1,40	−0,97
ГЭМ	0,19±0,004	1,04±0,06	0,197	–	–

* Сополимеризация в водной эмульсии.

$\pm0{,}04$; $r_c=0{,}15\pm0{,}01$, $r_{МАК}=0{,}7\pm0{,}05$; $r_c=0{,}44\pm0{,}001$, $r_{ГМА}=0{,}53\pm0{,}07$) [13].

На рис. 1 приведены результаты экспериментов по определению зависимости состава сополимеров МВТ с ГМА, МАК, ГЭМ и АН от состава исходных мономерных смесей. По данным рис. 1 оценены константы

относительной активности мономеров в сополимеризации, на основании которых определены значения параметров Алфрея – Прайса для МВТ (таблица). Для ГМА, МАК и АН использованы следующие значения: e=0,1, Q=0,85; e=0,65, Q=2,34 и e=1,20, Q=0,60 соответственно [13].

Полученные данные подтверждают предположение о характере сополимеризации МВТ с указанными сомономерами. Значение Q для МВТ характерно для сопряженных систем, а по эффекту сопряжения 2-метил-5-тетразолильная группа ведет себя как донор электронов, что, как и предполагалось, обусловливает избыточную электронную плотность на винильной группе.

Анализ значений параметров блочности R (рис. 2), рассчитанных по уравнению Харвуда [20], показывает, что при сополимеризации МВТ и АН блоки одинаковых звеньев значительной длины в макроцепи сополимера могут образовываться при относительно высоком содержании МВТ в исходной смеси мономеров, что свидетельствует о склонности МВТ к гомополимеризации. В остальных случаях образуются сополимеры с высокой степенью чередования. При сополимеризации МВТ с ГЭМ, ГМА и МАК вероятность образования блок-сополимеров выше ($r_1 \cdot r_2$=0,197; $r_1 \cdot r_2$=0,318; $r_1 \cdot r_2$=0,60), причем в случае сополимеризации МВТ с ГМА и МАК эта величина имеет минимум в области примерно равных концентраций мономеров в исходной смеси, а в случае сополимеризации МВТ с ГЭМ минимум сдвинут в область большего содержания МВТ в исходной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3004959 США. 1961.
2. *Матвеева О. Н., Гольбрайх Л. С., Фрончек Э. В., Морозов В. А.* // Химия древесины. 1982. № 1. С. 43
3. *Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королев Г. В* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
4. *Wouters G., Smets G.* // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 8. S. 1861.
5. Общий практикум по органической химии/Под ред. Коста А. Н. М., 1965. С. 608.
6. *Эшворт М. Р. Ф.* Титрометрические методы анализа органических соединений. М., 1972. С. 490.
7. *Patchornik A., Shalitin V.* // Analyt. Chem. 1961. V. 33. № 9. P. 1887.
8. *Fineman M., Ross S. D.* // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 259.
9. *Островский В. А., Панина Н. С., Колдобский Г. Н., Гидаспов Б. В., Широбоков И. Ю.* // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. № 4. С. 844.
10. *Щипанов В. П.* // Химия гетероцикл. соед. 1983. № 8. С. 1130.
11. *Butler R. N.* // Advances Heterocycl. Chem. 1977. V. 21. № 2. P. 323.
12. *Татарова Л. А., Морозова И. С., Ермакова Т. Т., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 14.
13. *Хэм Д.* Сополимеризация. М., 1971. С. 286, 292, 488, 605.
14. *Ford G. P., Katritzky A. R., Topsom R. D.* Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances/Ed. by Chapman N. B., Shorter J. S. N. Y.; L., 1978. P. 269.
15. *Кери Ф., Сандберг Р.* Углубленный курс органической химии. Т. 1. М., 1981. С. 132.
16. *Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1968.
17. *Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д.* // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 10. С. 1242.
18. *Эйзнер Е. Ю., Ерусалимский Б. Л.* Электронный аспект реакций полимеризации. Л., 1976. С. 179.
19. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 279.
20. *Harwood H. J., Ritchey W. M.* // J. Polymer Sci. B. 1964. V. 2. № 3. P. 601.

Отделение Института химической физики АН СССР
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем при Белорусском государственном университете

Поступила в редакцию 9.II.1987