

УДК 541.64:542.952

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-N-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА
С 1-N-ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ**

Николаенко В. В., Некрасов А. В., Смоляников В. В.,
Бодун Г. А.

Изучена радикальная сополимеризация 1-N-винил-1, 2, 4-триазола с 1-N-ванилимидаэзолом в ДМФА. Использование данных традиционных методик и результатов, полученных при сополимеризации с большим избытком сомономера, позволяет установить, что для этой сополимеризационной пары механизм роста цепей является предконцевым. На примере системы винилтриазол – ванилимидаэзол доказана применимость методики с большим избытком сомономера для разделения терминального и предконцевого механизмов роста цепи. Данные метода с большим избытком сомономера позволяют существенно упростить вычисление констант сополимеризации для предконцевой модели.

В литературе описана радикальная сополимеризация 1-N-винил-1, 2, 4-триазола (**ВТ**) и 1-N-ванилимидаэзола (**ВИ**) с различными винильными соединениями [1–3]. На основании данных по сополимеризации со стиролом [1, 2] были вычислены параметры идеальной реакционной способности для этих мономеров ($Q - e$ -схема): $Q_{\text{ВТ}}=0,35$; $Q_{\text{ВИ}}=0,4$; $e_{\text{ВТ}}=0,08$; $e_{\text{ВИ}}=-0,7$. Исходя из существенной разницы донорно-акцепторных свойств ВТ и ВИ при радикальной сополимеризации, представляет интерес проведение сополимеризационных экспериментов в системе ВТ – ВИ с целью изучения реакционной способности этих N-ванилазолов относительно друг друга. Кроме того, для определения констант сополимеризации в указанных работах были использованы традиционные (основанные на применении уравнения Майо – Льюиса) методы [4–6], что, на наш взгляд, является упрощением и оставляет за рамками обсуждения влияние предпоследнего звена на механизм роста цепей для сополимеризационных систем с участием ванилазолов.

Настоящая работа посвящена изучению радикальной сополимеризации ВТ и ВИ различными методами, в том числе нетрадиционным методом с большим избытком сомономера (**БИС**). На основании полученных данных определен механизм роста цепей сополимера. В работе также проанализирована применимость данных метода БИС в качестве критерия определения механизма роста цепей на примере системы ВТ – ВИ.

В экспериментах использовали ВТ, полученный согласно методике [7] и ВИ фирмы «Fluka» (Швейцария). Мономеры выдерживали и перегоняли в вакууме в атмосфере сухого аргона над молекулярными ситами «Zecosorb 4A» (ГДР). Сополимеризацию проводили в ампулах в вакууме 0,67 Па в свежеперегнанном ДМФА при $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$ с использованием ДАК в качестве инициатора. Сополимеры высаждали в диэтиловый эфир и очищали переосаждением из абсолютного этанола в эфир. Состав сополимеров определялся методом ПМР-спектроскопии на приборе NHE-90E (90 МГц) фирмы «Bruker» (ФРГ). Образцы растворяли в ДМФА-д₆. Внутренний стандарт тетраметилспирт.

Расчет констант сополимеризации проводили по Файнеману – Россу [5], по Келлену – Тюдошу [6] и методом подгонки кривой [8] на персональном компьютере IBM XT/370 с использованием пакета программ статистического анализа «Statgraphics» – версия 1985 года, фирмы «Statistical Graphics Co.» (США). Аппроксимирующую функцию для терминальной модели задавали уравнением Майо – Льюиса относительно мольных долей мономеров. Аппроксимирующую функцию для предконцевой модели задавали уравнением Мерца – Алфрея – Голдфингера также относительно мольных долей мономеров.

Меченные тритием мономеры получали аналогично работе [9] методом «тритиев-

вой пушки». Полученные образцы разбавляли исходным мономером, выдерживали и многократно перегоняли в вакууме над ситами «Zeosorb 4A». Контроль чистоты меченых мономеров осуществляли методом ГЖХ ($>99,9\%$). Исходную удельную активность определяли многократным (не менее 5 раз) измерением активности тщательно взвешенных навесок метки, растворенных в диоксановом сцинцилляторе. На основе меченых мономеров готовили приблизительно 0,1%-ные растворы в свежечергнанном ДМФА, которые и использовали для сополимеризации. Концентрация немеченого мономера, взятого в избытке, составляла ~ 2 моль/л. Содержащий метку сополимер очищали двукратным переосаждением из абсолютного этанола в эфир. Осадки отфильтровывали, собирали на предварительно взвешенные тefлоновые фильтры фирмы «Milipore» (США). Образцы на фильтрах доводили до постоянного веса в вакууме при 50° , взвешивали (с точностью до $2 \cdot 10^{-5}$ г) и переносили вместе с фильтром в сцинцилляционные пузырьки. Затем добавляли 2 мл абсолютного этанола и 8 мл диоксанового сцинциллятора. Измерения активностей проводили на приборе «Beta Track» фирмы LKB (Швеция); время измерения 2 мин, погрешность 0,2%.

В табл. 1 представлены данные по сополимеризации ВТ с ВИ традиционным ампульным методом, на основании которых различными [5, 6, 8] способами были рассчитаны константы сополимеризации. Так как процедура нелинейной регрессии по алгоритму Мардквартса [8] (метод подгонки кривой) является итерационной, были проведены вычислительные эксперименты с выбором различных начальных значений параметров аппроксимирующей функции. Окончательные значения параметров как для двух- (терминальная), так и для четырех- (предконцевая) параметрических моделей оказались нечувствительными к выбору начальных условий.

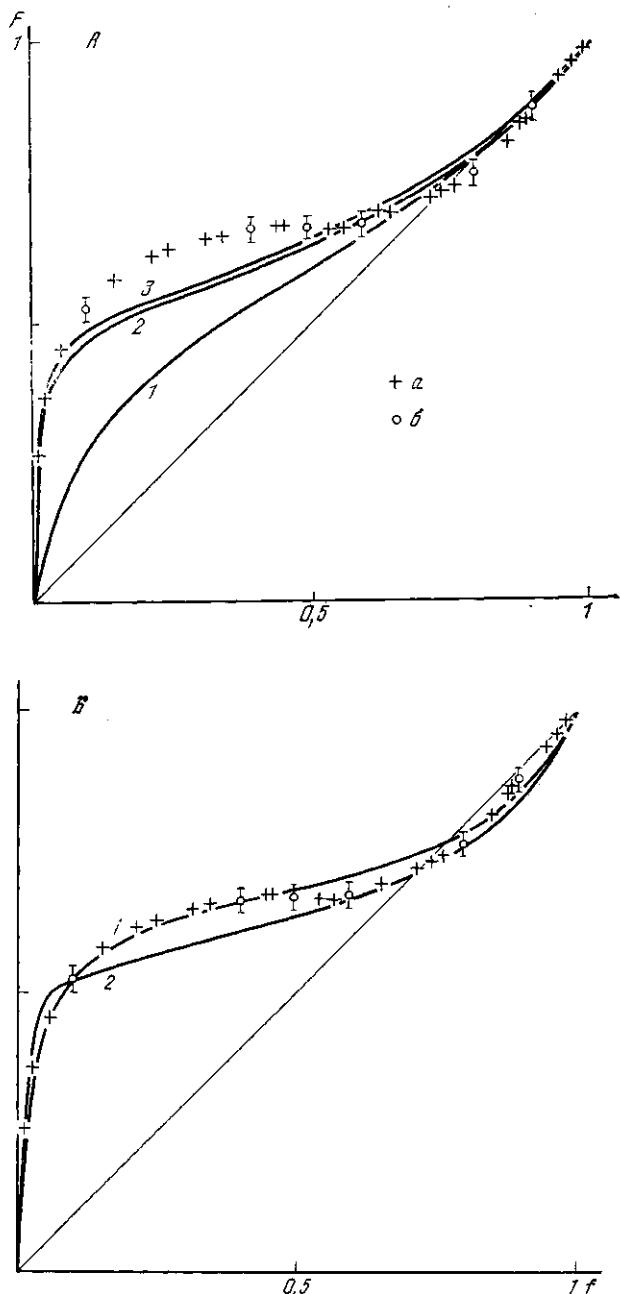
Однако оценки для двухпараметрической модели для шести экспериментальных точек были неудовлетворительны — величина одного из параметров (константа сополимеризации) получалась отрицательной, но в пределах ошибки, охватывающей и область положительных значений. Для повышения точности регрессионных оценок параметров использовали прием введения дополнительных интерполяционных точек, которые определяли посредством процедуры сплайн-аппроксимации (сглаживание функции). Необходимый для этого алгоритм построения квазикубических сплайнов содержится в использованном в работе пакете программ. Таким образом было введено еще 22 промежуточных точки. Новый массив содержал 30 ($22+8$) точек. При проведении четырехпараметрической нелинейной регрессии для 6 и 30 точек существенных различий выявлено не было ($R_s^2=0,999$; $F_s=537$; $RSS_s=0,107210$; $R_{30}^2=0,999$; $F_{30}=9113$; $RSS_{30}=-0,993920$). При этом величины определявшихся параметров изменялись незначительно, а стандартные ошибки в случае 30-точечного массива принимали значения, не превышающие по величине значения найденных параметров (для шеститочечного массива стандартные ошибки превосходят по величине значения вычисленных параметров). Это подтверждает законность применения процедуры сглаживания и именно 30-точечный массив использовали для дальнейших вычислений.

Как видно из табл. 2 и рисунка, А, методы линеаризации для системы ВТ — ВИ неприменимы. В случае использования метода подгонки кривой

Таблица 1

Сополимеризация ВТ — ВИ ампульным методом
 (Объем реакционной смеси — 10 мл (ДМФА); $T=60^\circ$;
 $[ДАК]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; мольная доля ВТ определена как среднее из двух
 экспериментов; отклонение от среднего не превышает абсолютной
 ошибки метода, равной 0,015 м. д.)

ВТ в смеси, г	ВИ в смеси, г	Выход, %	Мольная доля в сополи- мере звеньев	
			ВТ	ВИ
5,60	5,60	8,5	0,67	0,33
10,08	1,12	8,0	0,88	0,12
1,12	10,08	8,0	0,53	0,47
4,48	6,72	9,5	0,67	0,33
6,72	4,48	10,0	0,68	0,32
8,96	2,24	9,5	0,77	0,23



Рассчитанные кривые зависимости состава сополимера ВТ – ВИ от содержания ВТ в мономерной смеси в терминальной (A) и предконцевой модели (B). A: 1 – $r_1=0,783$, $r_2=0,206$; 2 – $r_1=0,775$, $r_2=0,023$; 3 – $r_1=0,858$, $r_2=0,018$. B: 1 – $r_1=0,449$, $r_1'=10,204$, $r_2=0,024$, $r_2'=0,064$; 2 – $r_1=0,412$, $r_1'=1,120$, $r_2=0,367$, $r_2'=0,001$. а – точки, полученные в результате проведения сплайна-аппроксимации; б – экспериментальные точки, F и f – мольные доли ВТ в сополимере и в исходной смеси соответственно

по двум параметрам (терминальная модель), рассчитанная кривая также неудовлетворительно описывает экспериментальные точки. Это позволяет предположить, что механизм роста цепей для данной пары не является терминальным.

В 1972 г. Джакс [10] предложил упрощение уравнения мгновенного состава сополимера для терминальной модели при большом избытке одного из мономеров. Пусть $[M_1] \gg [M_2]$, $r_1[M_1] \gg [M_2]$, $[M_1] \gg r_2[M_2]$. Тогда

Таблица 2

Константы сополимеризации ВТ – ВИ, вычисленные различными методами
(терминальная модель)

Метод определения констант сополимеризации	$r_{\text{ВТ}}$	$r_{\text{ВИ}}$	R^2	F -критерий	Остаточная сумма квадратов (RSS)
По Файнеману – Россу	$0,783 \pm 0,012$	$0,206 \pm 0,111$	0.965	341	0,465804
По Келену – Тюдошу	$0,775 \pm 0,128$	$0,023 \pm 0,013$	0.996	2920	0,056233
По методу двухпараметрической нелинейной регрессии	$0,858 \pm 0,082$	$0,018 \pm 0,005$	0.997	4098	0,051671

уравнение для мгновенного состава сополимера

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{(r_1[M_1] + [M_2])}{(r_2[M_2] + [M_2])}$$

может быть упрощено

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (1)$$

Уравнение (1) позволяет из данных одного сополимеризационного эксперимента вычислить константу сополимеризации мономера, взятого в большом избытке. Уравнение Мерца – Алфрея – Голдфингера (предконцевая модель)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \frac{r_1' [M_1]/[M_2] (r_1 [M_1]/[M_2] + 1)}{(r_1' [M_2]/[M_2] + 1)}}{1 + \frac{r_2' [M_2]/[M_1] (r_2 [M_2]/[M_1] + 1)}{(r_2' [M_2]/[M_1] + 1)}}$$

при тех же условиях может быть также преобразовано к уравнению (1). Из этого следует: 1) если вычисленные традиционными методами константы сополимеризации статистически достоверно совпадают по величине с константами, определенными по данным метода БИС, то механизм роста цепей сополимера является терминальным; 2) если же обнаруживаются статистически достоверные различия, то механизм роста описывается статистикой Марковских цепей с порядком $n > 1$.

Очевидно, что для успешного проведения экспериментов по методу БИС необходима высокочувствительная методика определения концентрации мономера, взятого в недостатке. Такая возможность открывается в случае использования меченых тритием мономеров. Впервые в работе Барфилда [11] методом БИС при использовании меченого тритием метилвинилкетона (**МВК**) были определены константы сополимеризации стирола и различных алкилметакрилатов с МВК. Величины констант сополимеризации, найденные в этой публикации, статистически достоверно совпадали с константами, определенными на основании независимых литературных данных.

В табл. 3 представлены данные по определению констант сополимеризации методом БИС для пары ВТ – ВИ. Видно, что найденные значения констант статистически достоверно отличаются от значений, приведенных в табл. 2, что является решающим доводом в пользу неприменимости терминальной модели для сополимеризации ВТ – ВИ. Существенные различия донорно-акцепторных свойств этих мономеров ($e_{\text{ВТ}}=0,08$; $e_{\text{ВИ}}=-0,7$) позволяют объяснить влияние предпоследнего триазолсодержащего звена на механизм роста цепи за счет эффектов полярного отталкивания и притяжения этого звена по отношению к молекулам ВТ и ВИ соответственно. На основании полученных данных можно предположить, что для сополимеризационных систем ВТ – мономер, обладающих электронодонорными свойствами, механизм роста цепей может быть предконцевым. Возможно, это окажется справедливым при более тонких исследованиях таких описанных в литературе систем, как ВТ – стирол (С) ($e_c=-0,8$ [2]), ВТ –

Таблица 3

Сополимеризация ВТ – ВИ методом БИС
 (Объем реакционной смеси 10 мл (ДМФА); $T=60^\circ$; [ДАК]= $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $r_{\text{ВТ}}^{\text{ср}}=0,412 \pm 0,037$; $r_{\text{ВИ}}^{\text{ср}}=0,367 \pm 0,014$)

Состав мономерной смеси		Активность исходного мономера ($dpm/\text{г} \times 10^3$)	Выход, %	Активность сополимера $dpm \times 10^4$	Состав сополимера		Константа сополимеризации
мономер А, г	мономер В- 10^{-3} , г				молочная доля звеньев А	молочная доля звеньев В	
A – ВТ 1,96842	B – ВИ 1,21				A – ВТ 0,998391	B – ВИ 0,001609	$r_{\text{ВТ}}$ 0,386
1,96842	1,21				0,998332	0,001668	0,376
1,95370	2,42	1,202±0,200	3	4,649	0,997607	0,002393	0,476
1,95370	2,42			5,813	0,997410	0,002590	0,440
1,87732	3,62			10,384	0,994970	0,005030	0,385
A – ВИ 1,90247	B – ВТ 1,08			10,024	A – ВИ 0,998522	B – ВТ 0,001478	$r_{\text{ВИ}}$ 0,381
1,88946	2,16	5,121±0,230	1	4,175	0,996813	0,003118	0,353

Таблица 4

Константы сополимеризации ВТ – ВИ для предконцевой модели, вычисленные различными способами

Метод определения констант сополимеризации	$r_{\text{ВТ}}$	$r'_{\text{ВТ}}$	$r_{\text{ВИ}}$	$r'_{\text{ВИ}}$	R^2	F-критерий	Остаточная сумма квадратов (RSS)
Четырехпараметрическая нелинейная регрессия	0,448± ±0,063	10,204± ±3,597	0,021± ±0,003	0,061± ±0,026	0,999	9113	0,09392
Редуцированная четырехпараметрическая нелинейная регрессия	0,412± ±0,037 *	1,120± ±0,021	0,367± ±0,014 *	0,001± ±0,001	0,972	429	4,60766

* Константы сополимеризации, вычисленные на основании данных БИС.

4-винилипиридин (ВП) ($\epsilon_{\text{ВП}}=-0,72$ [3]) и ВТ – 2-метил-5-винилипиридин (МВП) ($\epsilon_{\text{МВП}}=-0,7$ [3]).

Для проверки применимости предконцевой модели были использованы следующие варианты нелинейной регрессии: 1) полная четырехпараметрическая модель; начальные значения параметров для процедуры Мардквиста: $r_1=r'_1=0,858$; $r_2=r'_2=0,018$ (наилучшее приближение в рамках терминалной модели); 2) редуцированная четырехпараметрическая модель с двумя фиксированными параметрами: $r_1=0,412$; $r_2=0,367$ (расчитаны на основе данных БИС); начальные значения остальных параметров: $r'_1=r'_2=1$. Задача, таким образом, сводилась к подгонке кривой по двум параметрам.

В табл. 4 и на рисунке, Б представлены результаты описанных выше вычислений. Видно, что четырехпараметрическая подгонка кривой является более валидной по сравнению с двухпараметрической. Это позволяет использовать предконцевую модель для описания механизма роста цепей сополимера ВТ – ВИ. Кроме того, значения констант сополимеризации, найденные по данным метода БИС и полученные методом четырехпараметрической подгонки кривой, достаточно хорошо совпадают (табл. 4).

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что упрощение уравнения для предконцевой модели в случае большого избытка одного из мономеров оправдано; механизм роста цепей при радикальной сополимеризации винилтриазола с винилимидазолом является предконцевым; использование метода с большим избытком сомономера позволяет не только определить конкретный механизм роста цепей, но и существенно упрощает вычисление констант сополимеризации для предконцевой модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Petrak K. L. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1978. V. 16. № 8. P. 393.
2. Тагарова Л. А., Морозова И. С., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 22. № 6. С. 112.
3. Андреева Л. И., Барановский В. Ю., Кабанов В. А. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1986. Т. 27. № 4. С. 417.
4. Mayo E. R., Lewis F. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
5. Fineman M., Ross S. D. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. P. 259.
6. Kelen T., Tudos F. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
7. Махно Л. П., Ермакова Т. Г., Домнина Е. С., Тагарова Л. А., Скворцова Г. Г., Лопырев В. А. А. с. 464584 СССР // Б. И. 1975. № 11. С. 66.
8. Pittman C. U., D'Arcy Rounsefell Th. // Computers in Polymer Science. N. Y., 1977. Р. 146.
9. Burfield D. R., Savariar C. M. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. P. 1003.
10. Jaacks V. // Makromolek. Chem. 1972. B. 161. S. 161.
11. Burfield D. R., Savariar C. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1982. V. 20. № 6. P. 515.

Институт иммунологии МЗ СССР

Поступила в редакцию
1.X.1987

COPOLYMERIZATION OF 1-N-VINYL-1,2,4-TRIAZOLE WITH 1-N-VINYLMIDAZOLE

Nikolaenko V. V., Nekrasov A. V., Smolyaninov V. V., Bodun G. A.

Summary

Radical copolymerization of 1-N-vinyl-1,2,4-triazole with 1-N-vinylimidazole in DMFA has been studied. The data of usual techniques and of copolymerization with great excess of a comonomer permit to determine the mechanism of chain propagation as the penultimate one. The suitability of the technique with great excess of a comonomer to distinguish the ultimate and penultimate mechanisms is proved. This approach permits to simplify essentially the calculation of copolymerization constants.