

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нуркеева З. С., Шайхутдинов Е. М., Сеитов А. З., Сайкиева С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 932.
2. Нуркеева З. С., Легкунец Р. Е., Дауренбекова Г. Б., Ергожин Е. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 649.
3. Рафиков С. Р., Байдов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию полимеров. М., 1978. С. 328.
4. Appelt B., Meyerhoff G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 657.
5. Yamakawa H. Theory of Polymer Solution. N. Y., 1971. P. 168.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 719.
7. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1. М., 1983. С. 384.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
08.08.89

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. П. Н. Гапоник, О. А. Иващенко, Т. Б. Ковалева,
З. А. Карапетян, Г. Г. Асатрян, А. Г. Кригер, Э. В. Фрончек,
Б. Р. Смирнов

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОМ

Квантово-химический расчет изомеров 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразолов показывает значительные различия их электронной структуры. В частности, первый изомер имеет дипольный момент 5,61, второй – 1,87 Д. Соответственно эти мономеры существенно отличаются по реакционной способности к радикальной полимеризации и по теплоте полимеризации (69 и 89 кДж/моль). Обнаружены аномалии при сополимеризации, обусловленные склонностью первого мономера к ассоциации.

Ранее было установлено, что изомерные мономеры 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразол (1-МВТ и 2-МВТ), несмотря на близость структур, полимеризуются с существенными кинетическими различиями [1–3]. С целью выяснения причин этих различий в данной работе был выполнен квантово-химический расчет молекул мономеров и получены дополнительные данные об их реакционной способности в опытах по сополимеризации.

Мономеры синтезировали по методике [4], чистили хроматографированием раствора в хлороформе через колонку с активированным углем, силикагелем L 40/100 и окисью алюминия, затем перегоняли в вакууме. 1-МВТ, использованный в получении сополимеров для спектральных измерений, дважды перегоняли в вакууме. Физико-химические параметры изомеров приведены в работе [3], $n_D^{20}=1,5058\pm 0,0006$ (1-МВТ) и $n_L^{20}=-1,4853\pm 0,0005$ (2-МВТ). Растворитель ДМФА чистили по методике [5].

Для спектральных исследований образцы получали сополимеризацией 2 моль/л изомеров в 10,4 моль/л ДМФА в атмосфере аргона при 338 К, концентрация инициатора ДАК составляла $1,24 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Степень конверсии не превышала 13 %. Полученные сополимеры осаждали изо-пропанолом, экстрагировали эфиром и сушили в вакууме при 333 К до постоянного веса. Состав сополимеров определяли с помощью спектроскопии ПМР по интегральным интенсивностям сигналов от метильных групп при 3,64 (1-МВТ) и 4,17 м.д. (2-МВТ). Спектры снимали на приборе «Jeol-100» в дейтеросульфоксиде при 393 К в присутствии гексаме-

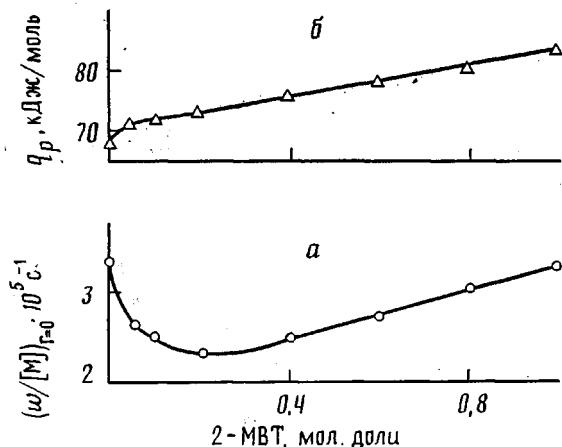


Рис. 1. Зависимость $(w/[M])_{r=0}$ (а) и q_p (б) сополимеризации 1- и 2-МВТ от состава мономерной смеси. Здесь и на рис. 2 $[ДАК] = 2,04 \times 10^{-2}$ моль/л, 333 К

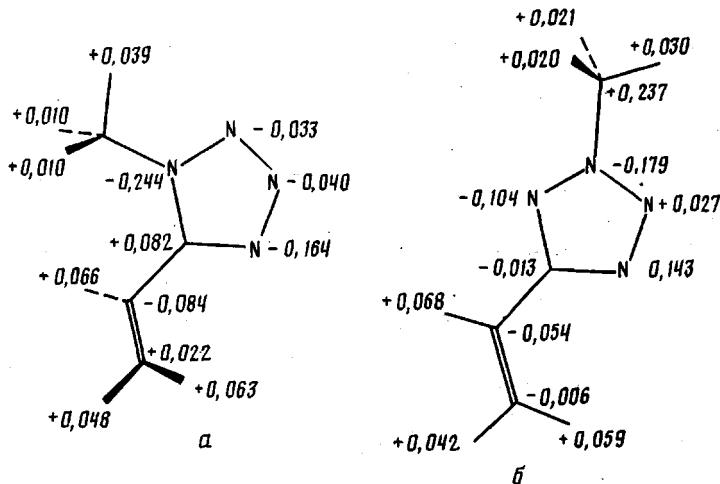


Рис. 2. Электронное строение 1-МВТ (а) и 2-МВТ (б)

тилендифенилсилана. Прибор предварительно калибровали по смесям гомополимеров известного состава. Константы сополимеризации рассчитывали по методу Файнемана — Росса [6].

Кинетику сополимеризации 1- и 2-МВТ в массе исследовали методом калориметрии на изотермическом калориметре типа ДАК-1-1 при 313 К, концентрация инициатора ДАК составляла $2,18 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Методика описана в работе [3]. Теплоту сополимеризации q_p (кДж/моль) рассчитывали по уравнению $q_p = Q/\Gamma[M]_0$, где Q — измеренная брутто-теплота процесса, кДж/л; $[M]_0$ — начальная суммарная концентрация мономеров, моль/л; Γ — степень конверсии в долях, которую определяли методом озонолиза [7] на приборе АДС-4М. Скорость сополимеризации w рассчитывали из скорости тепловыделения с индивидуальными q_p для данного состава смеси (рис. 1) в предположении, что q_p не зависит от конверсии

$$w = d[M]/dt = dQ/dt \cdot 1/q_p$$

Квантово-химический расчет молекул мономеров методом МПДП [8] проводили по программе QCPE на ЭВМ ЕС-1022. Результаты расчета, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что исследуемые мономеры существенно отличаются друг от друга по электронному строению,

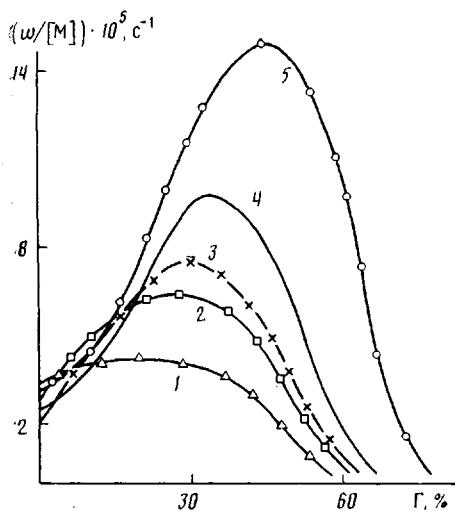


Рис. 3

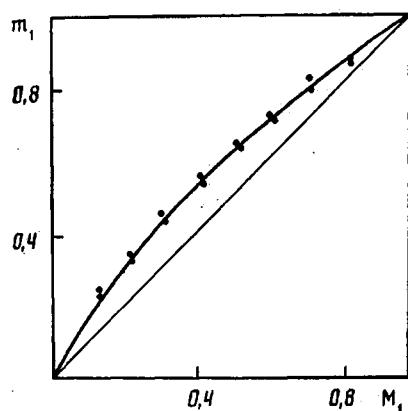


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\omega/[M]$ сополимеризации 1-МВТ с 2-МВТ от конверсии: полимеризация в массе 1-МВТ (1), 2-МВТ (5); сополимеризация при мономерном соотношении 1-МВТ : 2-МВТ = 20 : 1 (2), 4 : 1 (3) и 3 : 2 (4)

Рис. 4. Зависимость состава сополимеров 1-МВТ (m_1) и 2-МВТ от соотношения мономеров в исходной смеси

причем в молекуле 1-МВТ, который по распределению электронной плотности в окружении атомов углерода винильной группы близок к метакрилатам [9], двойная связь поляризована в значительно большей степени, чем в 2-МВТ. Последний изомер имеет предпочтительно плоскую геометрическую структуру и характеризуется практически полным отсутствием стерических помех у α -атома углерода винильной группы, тогда как в молекуле 1-МВТ двойная связь ориентирована под углом 138,3° к плоскости тетразольного цикла. Расчетные значения дипольных моментов 1- и 2-МВТ составляют соответственно 5,61 и 1,87 Д.

Существенные различия в структуре и свойствах изомеров обусловливают их разную реакционную способность в радикальной гомо- и сополимеризации. При полимеризации в массе 1- и 2-МВТ наблюдаются некоторые особенности, обусловленные разной полярностью мономеров. Они проявляются в величине q_p , которая для 1-МВТ (69,1 кДж/моль) ниже, чем для 2-МВТ (89,2 кДж/моль) [2, 3]. Этот эффект может быть обусловлен стерическими затруднениями, связанными с неплоской структурой молекулы 1-МВТ. В то же время уже небольшие добавки инертных растворителей приводят к возрастанию q_p , значение которой проходит через максимум при эквимольных соотношениях мономера и растворителя (вода, нитрометан). Этот эффект мы связали с повышенной склонностью 1-МВТ к ассоциации [3] из-за его высокой полярности. Следует отметить, что изменение q_p с разбавлением инертным растворителем наблюдается также и у 2-МВТ [2], эффект этот можно считать закономерным на основании предыдущих работ [7, 10, 11]. При малых добавках 2-МВТ к 1-МВТ (>5 мол. %) наблюдается скачкообразный рост q_p сополимеризации (рис. 1). По-видимому, незначительные добавки способствуют разрушению ассоциатов и возрастанию q_p . Линейный характер зависимости q_p от доли 2-МВТ при его содержании более 5 мол. % в мономерной смеси показывает, что теплоты актов перекрестного роста цепи (q_{p12} и q_{p21}) определяются соотношением $q_{p12} + q_{p21} = q_{p1} + q_{p2}$, и синергетические эффекты в актах перекрестного роста цепи отсутствуют.

Кинетика гомо- и сополимеризации 1- и 2-МВТ приведена на рис. 3 в виде зависимости скорости полимеризации, нормированной на текущую суммарную концентрацию мономеров ($w/[M]$) от Г. Ранее отмечалось, что 1-МВТ полимеризуется в массе без автоускорения [3] в отличие от 2-МВТ [2]. При их сополимеризации с возрастанием концентрации 2-МВТ в мономерной смеси появляется автоускорение, характер процесса меняется, приближаясь к зависимости $w/[M] - Г$ для гомополимеризации 2-МВТ. Соответственно возрастает предельная конверсия. Следует отметить, что кинетика гомополимеризации 1-МВТ (рис. 3) характерна для мономера с высокой степенью чистоты [3], небольшие примеси инертных растворителей действуют как добавки 2-МВТ, резко меняется характер кинетических кривых, появляется автоускорение. Это подтверждает наше предположение об ассоциированном состоянии мономера. Зависимость начальной приведенной скорости ($w/[M]$)_{Г=0} от состава мономерной смеси (рис. 1) проходит через минимум при 25 мол.% 2-МВТ и с дальнейшим увеличением его доли линейно возрастает до ($w/[M]$)_{Г=0} для гомополимеризации 2-МВТ.

На рис. 4 приведена зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси 1- и 2-МВТ, по которой оценены константы относительной активности мономеров: $r_{1\text{-МВТ}} = 1,36 \pm 0,06$; $r_{2\text{-МВТ}} = 0,65 \pm 0,05$ (коэффициент корреляции 0,995). Более высокая активность 1-МВТ, вероятно, связана с большей поляризацией его двойной связи по сравнению с 2-МВТ.

Интересно отметить, что полученные как в массе, так и в ДМФА сополимеры, содержащие 40–60 мол.% какого-либо из мономеров, лишь набухают в ДМФА, ДМСО и нитрометане, в то время как гомополимеры и сополимеры других составов растворяются в них полностью. Этот факт не нашел должного объяснения. Можно допустить, что физическое взаимодействие между молекулами сополимеров в указанном интервале соотношений мономерных звеньев наиболее благоприятно для реализации межмолекулярного взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 3004959 USA // Chem. Abstrs. 1962. V. 56. 15510b.
2. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
3. Асатрян Г. Г., Карапетян З. А., Асратян Г. В., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 537.
4. Pat. 3716550 USA // Chem. Abstrs. 1973. V. 78. 136307y.
5. Общий практикум по органической химии. М., 1965. С. 613.
6. Fineman M., Ross S. D. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. P. 259.
7. Карапетян З. А., Агоян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 25. № 2. С. 303.
8. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
9. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. Электронный аспект реакций полимеризации. Л., 1976. С. 69.
10. Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 903.
11. Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2568.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
10.08.89

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
при Белорусском государственном
университете им. В. И. Ленина