

УДК 541(127 + 64):547.391

© 1992 г. А. И. Скушникова, А. Л. Павлова, Е. С. Домнина,  
Э. И. Бродская, В. В. Беляева, Л. Д. Хамаганова,  
Т. Н. Аксаментова

### КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Изучена относительная реакционная способность и механизм радикальной сополимеризации 1-винилбензимидазола с акриловой кислотой в массе мономеров и в растворителях различной природы. Показана большая реакционная способность акриловой кислоты по сравнению с 1-винилбензимидазолом, а также склонность к чередованию мономерных звеньев в цепи сополимера. Порядки реакции по произведению концентраций мономеров ( $n_1$ ) и акриловой кислоты ( $n_2$ ), равные соответственно  $1,07 \pm 0,05$  и  $2,1 \pm 0,1$ , фиксированное положение максимума скорости сополимеризации, не зависящее от начальной концентрации мономеров, свидетельствуют о комплексном механизме роста цепи. В протонодонорном растворителе (водном этаноле) в стадии роста цепи участвуют комплексы 1-винилбензимидазол: акриловая кислота состава 1 : 2, в неполярном апротонном  $CCl_4$  — комплексы состава 1 : 1.

Винилазолы находят все большее применение как сомомеры для получения новых полимеров, способных к дальнейшим превращениям. Сопolíмеры винилимидазолов с акриловыми мономерами могут быть использованы для создания на их основе хемосорбционных волокон, антитромбогенных мембран, полимерных катализаторов [1—3].

В литературе имеются немногочисленные данные о сополимеризации 1-винилимидазолов с непредельными кислотами [4—6]. Сведения о кинетических закономерностях и особенностях радикальной сополимеризации 1-винилбензимидазола (ВБИМ) с акриловой кислотой (АК) отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению относительной реакционной способности и механизма радикальной сополимеризации ВБИМ с АК в массе мономеров и в растворителях различной природы.

ВБИМ синтезировали взаимодействием бензимидазола с ацетиленом [7]. Многократно перегнанный в вакууме (т. кип. 403 К/399,9 Па,  $n_D^{20} = 1,6260$ ) и переконденсированный над молекулярными ситами марки NaA при 0,013 Па ВБИМ использовали для заполнения реакционных сосудов. АК Шосткинского завода химреактивов квалификации ч. (97,5%) очищали по методике [6] (т. кип. 316 К/2,266 кПа). Сополимеризацию мономеров проводили в вакуумированных стеклянных ампулах в этиловом спирте и в массе мономеров при 333 К в присутствии ДАК при эвакуации кислорода воздуха. Кинетику сополимеризации ВБИМ с АК в растворе водного этанола изучали dilatометрическим методом. Коэффициент контракции  $\delta$  при сополимеризации определяли по принципу аддитивности, учитывая коэффициенты контракции отдельных мономеров. Коэффициент контракции ВБИМ при 333 К равен 0,1612, АК — 0,2329. Кинетику сополимеризации указанных мономеров в  $CCl_4$  исследовали гравиметрическим методом при 333 К.

Полимеры высаждали из растворов диэтиловым эфиром. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа и ИК-спектроскопией. ДАК, этанол,  $CCl_4$  очищали по

общепринятым методикам. ИК-спектры трехкомпонентных систем ВБИМ — АК — СС<sub>4</sub> и сополимеров снимали на спектрометре «Spesord IR-75» (таблетки с КВг и эмульсии в вазелиновом масле). Состав мономерных комплексов ВБИМ с АК определяли методом ИК-спектроскопического титрования в растворе СС<sub>4</sub> из зависимости интенсивностей в максимумах полос  $\nu_{CO}$  от молярного соотношения мономеров. Диэлектрометрическое титрование трехкомпонентной смеси ВБИМ — АК — водный этанол (СС<sub>4</sub>) при 296 К проведено на приборах ПИ2-5 и «Эпсилон». Константу равновесия комплекса ВБИМ : АК состава 1 : 2 рассчитывали по формуле, взятой из работы [8]. Расчет кинетических параметров осуществляли по методу наименьших квадратов с коэффициентом корреляции не ниже 0,99.

Исследована зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси при проведении сополимеризации ВБИМ с АК в этаноле и в массе мономеров при 333 К. Показано, что состав сополимеров близок к эквимольному для широкого интервала составов мономерной смеси. Эффективные значения констант сополимеризации  $r_1$  (АК) и  $r_2$  (ВБИМ), рассчитанные по методу [9], при проведении спонтанной и инициированной ДАК сополимеризации в массе мономеров равны  $0,180 \pm 0,002$ ;  $0,05 \pm 0,02$  и  $0,69 \pm 0,02$ ;  $0,05 \pm 0,03$  соответственно. Исследованием относительной реакционной способности ВБИМ и АК в этаноле и водном этаноле получены значения  $r_1 = 0,40 \pm 0,02$ ,  $r_2 = 0,12 \pm 0,03$  и  $r_1 = 0,14$ ,  $r_2 = 0,11$  соответственно. Значения констант сополимеризации свидетельствуют о большей реакционной способности АК по сравнению с ВБИМ. Незначительное влияние протонодонорных растворителей на реакционную способность мономеров, очевидно, связано с предпочтительным образованием комплексов данными мономерами по сравнению с комплексообразованием их с растворителем. Величина  $r_1, r_2$  в массе мономеров (0,034) и в этаноле (0,048) свидетельствует о склонности к чередованию мономерных звеньев в цепи сополимера.

Исследованием брутто-кинетики сополимеризации ВБИМ с АК в водном этаноле в интервале суммарных концентраций мономеров 0,5—3,0 моль/л и концентраций инициатора  $(0,5—4,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л при 333 К получено уравнение скорости сополимеризации

$$w = k[M]^{1,8}[I]^{0,4}, E_{эф} = 95,6 \pm 3,0 \text{ кДж/моль}$$

Суммарный порядок реакции по мономерам, равный 1,8, позволяет предположить участие в сополимеризации комплексов мономеров.

Для изучения механизма реакции роста цепи при сополимеризации ВБИМ с АК использован кинетический метод исследования. Порядок реакции по произведению концентраций мономеров  $n_1$ , равный  $1,07 \pm 0,05$  и по концентрации АК  $n_2$ , равный  $2,1 \pm 0,1$ , подтверждают осуществление роста цепи путем присоединения к растущему радикалу комплекса мономеров [10, 11]. При спонтанной сополимеризации ВБИМ с АК в водном этаноле значения  $n_1$  ( $1,11 \pm 0,02$ ) и  $n_2$  ( $2,21 \pm 0,04$ ) также свидетельствуют в пользу комплексного механизма роста цепи. Использование кинетического метода сдвига максимума [12] показало, что зависимость скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси имеет экстремальный характер (рис. 1). На отсутствие конкуренции свободных и комплексно связанных частиц в акте роста цепи указывает фиксированное положение максимума скорости, не зависящее от начальной концентрации мономеров. Максимум скорости соответствует отношению мономеров ВБИМ : АК = 3,5 : 6,5, что, позволяет предположить «гомополимеризацию» комплекса мономеров ВБИМ с АК состава ~1 : 2. Чисто комплексный механизм реакции роста цепи при составе исходной смеси мономеров ВБИМ : АК = 3 : 7 подтверждает также прямая, выходящая из начала координат на зависимости приведенной скорости сополимеризации от концентрации АК (рис. 2) в кинетическом методе сечений [13]. При составе смеси мономеров ВБИМ : АК = 1 : 1 и 1 : 4, очевидно, имеет место незначительный вклад мономерного механизма роста цепи (рис. 2, прямые 1 и 3).



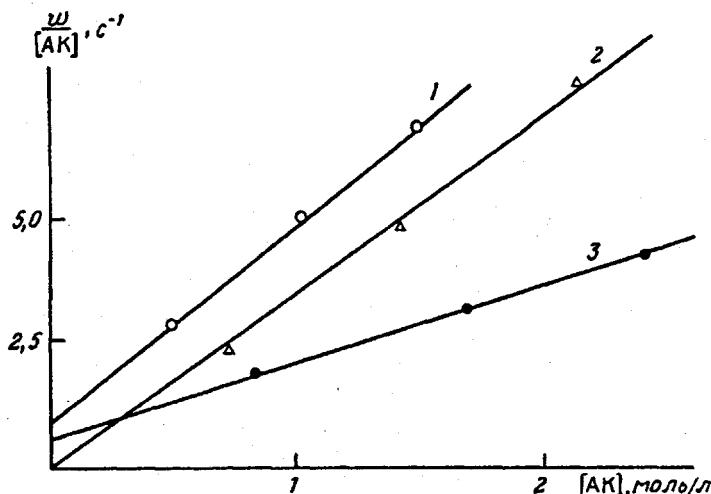


Рис. 2. Зависимость  $w/[AK]$  от  $[AK]$  при проведении сополимеризации ВБИМ с АК в водном этаноле при суммарной концентрации сомономеров 2,0 моль/л (333 К). Молярная доля ВБИМ в исходной смеси мономеров 0,5 (1); 0,3 (2) и 0,2 (3)

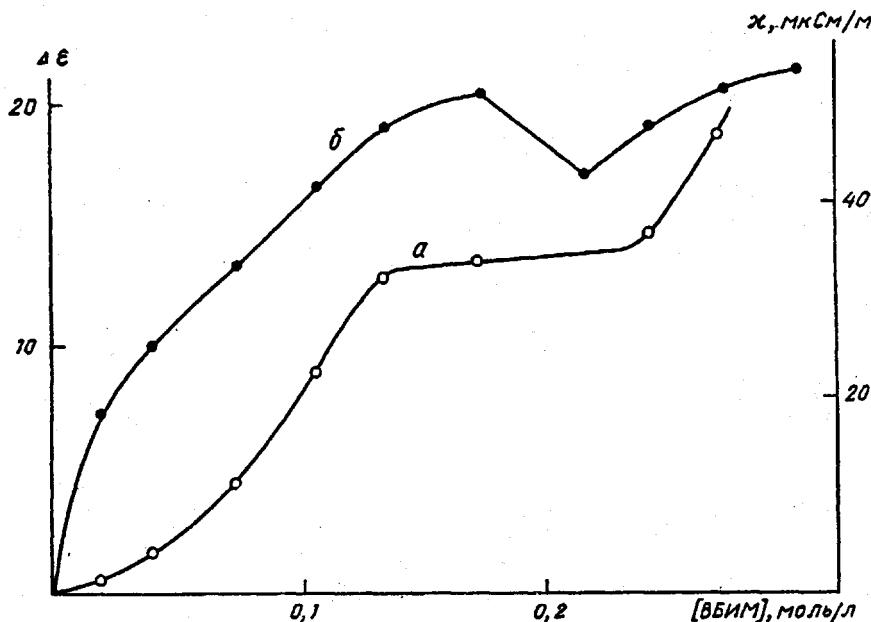


Рис. 3. Дизэлектрометрическое титрование АК 1-винилбензимидазолом в водном этаноле (50 : 50 мас.%) (а) и зависимость электропроводности растворов мономерной смеси от концентрации ВБИМ (б)

Дополнительная стабилизация комплекса в водно-этанольных растворах происходит также благодаря образованию водородной связи второй молекулой кислоты с молекулой воды или спирта [16]. Более высокая стабильность комплекса 1 : 2 по сравнению с комплексом состава 1 : 1, очевидно, обуславливает его большую реакционную способность [17].

С целью изучения влияния растворителя на механизм реакции роста цепи гравиметрическим методом исследована зависимость скорости реакции сополимеризации от состава мономерной смеси в неполярном апротонном растворителе  $CCl_4$  при 333 К. Максимальная скорость сополимеризации

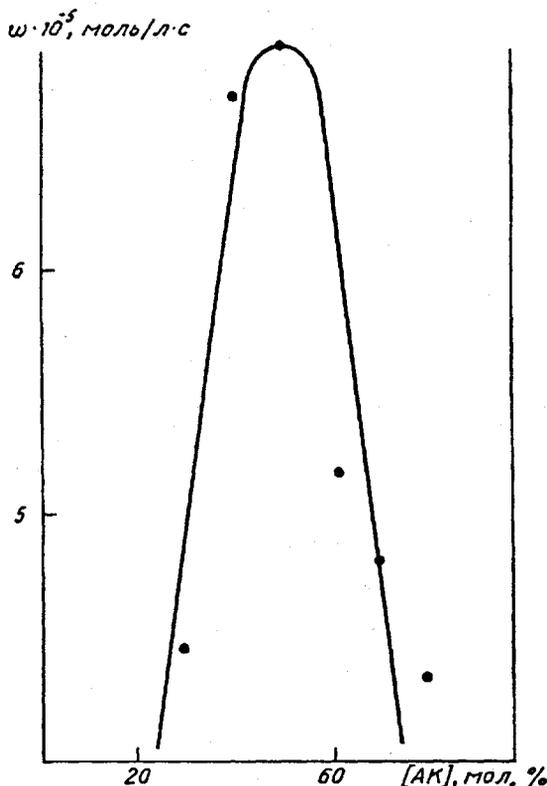


Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации ВБИМ с АК в  $\text{CCl}_4$  от состава исходной мономерной смеси при суммарной концентрации мономеров 1,0 моль/л; 333 К

соответствует отношению мономеров ВБИМ : АК = 1 : 1 (рис. 4). Для подтверждения участия комплексов этого состава в стадии роста цепи проведено диэлектрометрическое и спектроскопическое титрование АК винилбензимидазолом. На кривой диэлектрометрического титрования наблюдается только один перегиб, соответствующий составу комплекса ~1 : 1. Дипольный момент комплекса составляет 4,9 Д. Состав комплексов ВБИМ с АК в  $\text{CCl}_4$  определен также методом ИК-спектроскопии [8]. Акриловая кислота в растворе  $\text{CCl}_4$  существует преимущественно в виде циклического димера с  $\nu_{\text{C=O}}$  при  $1704 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5). Слабые полосы при  $1747$  и в области  $1730 \text{ см}^{-1}$  отнесены к мономерной форме и обертому полюсу  $864 \text{ см}^{-1}$  [18, 19]. Увеличение температуры до 333 К сопровождается уменьшением интенсивности низкочастотного максимума и увеличением интенсивности полос при  $1747$  и  $1730 \text{ см}^{-1}$ . Рост последней с увеличением температуры позволяет отнести ее к ациклическому димеру кислоты.

В спектрах растворов ВБИМ ( $pK_a = 5,64$ ) с АК в  $\text{CCl}_4$  при молярных соотношениях (0,2—1,0): 1 наблюдаются три максимума валентного колебания  $\text{C=O}$  — плечо в области  $1690$ ,  $1704$  и  $1719 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении концентрации ВБИМ уменьшается содержание циклического димера ( $1704 \text{ см}^{-1}$ ), а полосы при  $1719$  и  $1690 \text{ см}^{-1}$  возрастают и появляются новые ( $1398 \text{ см}^{-1}$  и в области  $2500$ — $2700 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленные  $\nu_2(\text{CO}_2^-)$  и  $\nu(\text{NH}^+)$  соответственно. При повышении температуры до 333 К интенсивность максимума при  $1719 \text{ см}^{-1}$  увеличивается, в то время как полосы  $1690$  и  $1398 \text{ см}^{-1}$  практически исчезают.

В комплексах АК с пятикратным избытком ВИМ ( $pK_a = 7,32$ ) отсутствует

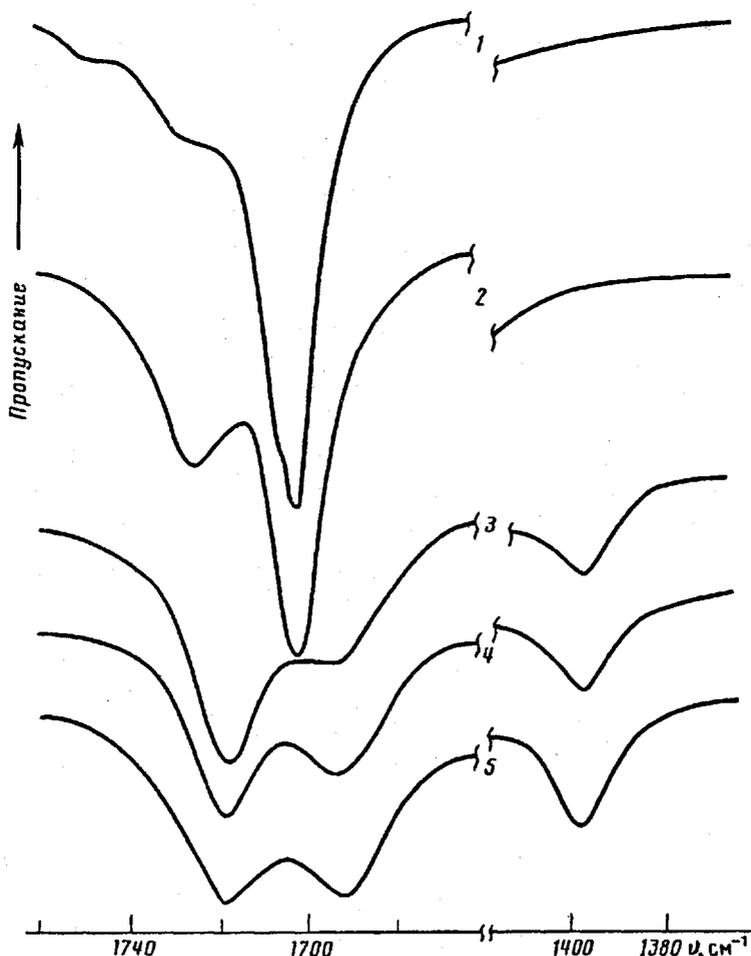


Рис. 5. ИК-спектры растворов акриловой кислоты (1) и ее комплексов состава 1 : 5 с 1-ВП (2), ВБИМ (3), ВИМ (4) и 1-этилимидазолом (5) в  $\text{CCl}_4$  ( $c_{\text{АК}} = 0,07$  моль/л)

циклический димер кислоты, а ионная форма появляется при более низких концентрациях, чем для ВБИМ ( $1390$  и  $2500\text{--}2700$   $\text{см}^{-1}$  — рис. 5).

В ИК-спектрах АК с малоосновным 1-винилпирозолом (ВП,  $pK_a = 1,7$ ) даже при его пятикратном избытке наблюдаются только два максимума  $\nu_{\text{C=O}}$  при  $1704$  и  $1726$   $\text{см}^{-1}$ . Низкочастотный соответствует циклическому димеру кислоты. Высокочастотный обусловлен образованием межмолекулярного комплекса ВП:АК состава 1:1, а его частота практически совпадает с  $\nu_{\text{C=O}}$  ациклического димера кислоты. В спектрах растворов ВП с АК отсутствуют полосы в области  $1400$  и  $2500\text{--}2700$   $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}_2}$  и  $\nu_{\text{NH}^+}$  соответственно).

Таким образом, в спектрах винилазолов с АК появление полос в области  $1720$   $\text{см}^{-1}$  связано с образованием молекулярного комплекса. Интенсивность максимума в области  $1690$   $\text{см}^{-1}$  при одинаковых соотношениях винилазол : кислота увеличивается с ростом  $pK_a$  основания. По-видимому, эта полоса также обусловлена образованием молекулярных комплексов. Наличие двух ассоциированных полос  $\nu_{\text{C=O}}$  в спектрах комплексов ВБИМ и БИМ с АК может быть связана с *s-цис*- и *s-транс*-конформерами АК во фрагменте— $\text{CO}_2\text{H}$  [20].

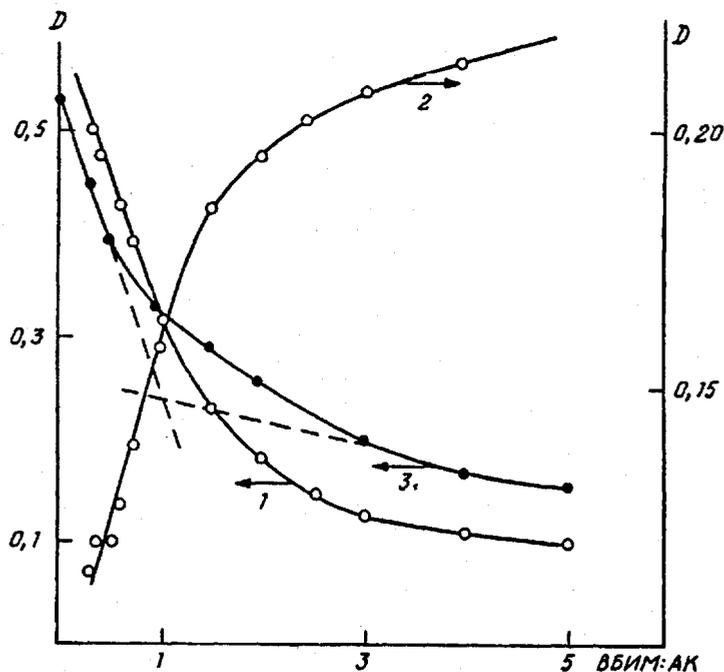


Рис. 6. Зависимость оптической плотности  $D$  полос  $\nu_{C=O}$  при 1704 (1), 1719 (2) и 1704  $\text{см}^{-1}$  (3) от молярного соотношения ВБИМ : АК ( $c_{\text{АК}} = 0,07$  моль/л).  $T = 293$  (1, 2) и 333 К (3)

Для определения состава комплексов при сополимеризации ВБИМ с АК в  $\text{CCl}_4$  проведено спектроскопическое титрование при 296 и 333 К. При комнатной температуре зависимость интенсивности полос  $\nu_{C=O}$  при 1704 и 1719  $\text{см}^{-1}$  от молярного соотношения ВБИМ : АК характеризуется точкой перегиба при соотношении 1,6 : 1 (рис. 6). Полученный состав комплекса ВБИМ с АК в отличие от комплекса ВИМ : АК = 1 : 1, по-видимому, обусловлен существованием комплексов двух составов в растворе  $\text{CCl}_4$ . Наряду с Н-комплексами состава 1 : 1, присутствие которых установлено данными диэлектromетрического титрования, возможны комплексы ВБИМ : АК = 2 : 1 [21]. Спектроскопическим титрованием растворов ВБИМ с АК в условиях сополимеризации (333 К) установлено образование комплексов ВБИМ : АК состава 1 : 1 (рис. 6).

Таким образом, изучением относительной реакционной способности и механизма радикальной сополимеризации ВБИМ с АК в массе мономеров и в растворителях различной природы показана склонность к чередованию мономерных звеньев в цепи сополимера. Установлен комплексный механизм реакции роста цепи. В протонодонорном растворителе (водном этаноле) в стадии роста цепи участвуют комплексы ВБИМ : АК состава 1 : 2, в неполярном апротонном  $\text{CCl}_4$  — комплексы состава 1 : 1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краснова Е. И., Консулов В. Б., Клименко И. Б., Савицкая А. Н., Вольф Л. А. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 4. С. 903.
2. Заявка 60—208304 Японии. 1985 // РЖХим. 1986. 23т446П.
3. Kunitake T., Okanata I. // Bioorg. Chem. 1975. V. 4. № 2. p. 136.
4. Davis D. H., Phillips D. S., Smith I. D. // Polym. Preprints. 1972. V. 13. № 1. P. 364.
5. Tanaka I., Yamada A. // J. Macromol. Sci. A. 1983. V. 19. № 3. P. 453.
6. Скушников А. И., Домнина Е. С., Павлова А. Л., Короткая И. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 537.

7. Ласкорин Б. Н., Жукова Н. Г., Гришина О. Н., Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Островский С. А.//Журн. прикл. химии. 1982. Т. 52. № 3. С. 555.
8. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973. 397 с.
9. Jen-Feng Kuo, Chuh-Yung Chen//J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 1117.
10. Спириин Ю. Л., Яцимирская Т. С.//Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 755.
11. Кузнецов А. А., Новиков С. Н., Праведников А. Н.//Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2390.
12. Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П.//Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1608.
13. Стояченко И. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П. М., 1979. 15 с.— Деп. в ВИНТИ 03.05.79. № 1559//РЖХим. 1979. 17с169.
14. Беляева В. В., Скушникова А. И., Павлова А. Л., Домнина Е. С., Бродская Э. И.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1988.
15. Франчук И. Ф.//Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 1. С. 80.
16. Lindemann R., Lundel G.//J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1977. № 6. P. 788.
17. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М., 1975. 123 с.
18. Charles S. W., Cullen F. C., Owen N. L., Williams G. A.//J. Molec. Struct. 1987. V. 157. P. 17.
19. Fearheller W. R., Katon J. E., jr.//Spectrochem. Acta. Part A. 1967. V. 23. P. 2225.
20. Гусакова Г. В., Деицков Г. С., Смолянский А. Л.//Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 14. № 5. С. 860.
21. Gandour R. D., Nabulsi N. A. R., Fronczek F. R.//J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 7816.

Иркутский институт  
органической химии  
Сибирского отделения  
Российской академии наук

Поступила в редакцию  
16.07.91

А. И. Skushnikova, A. I. Pavlova, Ye. S. Domnina,  
E. I. Brodskaya, V. V. Belyaeva, L. D. Khamaganova,  
T. N. Aksamentova

#### KINETICS OF COPOLYMERIZATION OF 1-VINYLBENZIMIDAZOLE WITH ACRYLIC ACID

##### S u m m a r y

Relative reactivities and mechanism of radical copolymerization of 1-vinylbenzimidazole with acrylic acid in bulk and in various solvents have been studied. The higher reactivity of acrylic acid and the tendency to alternation of monomer units in the copolymer chain are shown. The reaction orders towards the product of monomers concentrations  $n_1 = 1.07 \pm 0.05$  and towards the acrylic acid concentration  $n_2 = 2.1 \pm 0.1$  and the fixed position of a maximum of the copolymerization rate independent on the initial concentration of monomers point out the complex mechanism of chain propagation. In the protonodonor solvent (aqueous ethanol) the complexes 1-vinylbenzimidazole : acrylic acid of the 1 : 2 composition participate in the chain growth, while in aprotic  $CCl_4$  these complexes are of the 1 : 1 composition.