

УДК 541.64.532.73

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ¹

© 1995 г. В. Н. Кижняев, А. И. Смирнов

Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 23.05.94 г.

Изучена радикальная полимеризация С- и N-виниловых производных тетразола в воде, ацетонитриле и в их смесях. Обнаружено, что при полимеризации в аprotонном растворителе значение параметра $k_p/k_o^{1/2}$ выше у С-винилтетразола, а при полимеризации в воде – у N-винилтетразола. Обсуждается влияние химического строения мономеров, изменения состава смеси ацетонитрил–вода и pH среды на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров.

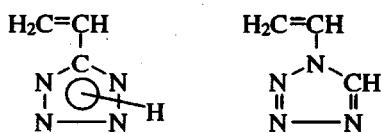
Изучению влияния природы растворителя на процессы радикальной полимеризации виниловых мономеров уделяется достаточно большое внимание [1 - 3]. Ранее было показано, что природа растворителя оказывается на кинетике радикальных реакций не только ионизующихся, но и неионогенных мономеров, для которых характерно образование ассоциатов между собой или различных донорно-акцепторных связей с молекулами растворителя. В зависимости от положения виниловой группы в гетероцикле, виниловые производные тетразола (ВТ) проявляют свойства как ионизующихся (незамещенные С-винилтетразолы), так и неионогенных (замещенные С-винилтетразолы, N-винилтетразолы) мономеров. Указанные соединения не инертны по отношению к реакционным средам (растворителям), поскольку наличие атомов азота с неподеленной электронной парой и сопряженной π -системы гетероцикла в целом делает возможным образование различного рода связей между ними.

Несмотря на то, что специальных исследований по оценке влияния среды на реакционную способность ВТ не проводилось, обнаружены некоторые особенности гомополимеризации 5-винилтетразола в воде [4], склонность к самоассоциации у 1-метил-5-винилтетразола (МВТ) [5] и ускоряющее действие некоторых низкомолекулярных солей на процессы полимеризации винилтетразолов [6].

Цель настоящей работы – изучение влияния природы растворителя на активность С- и

¹Часть работы выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09843).

N-винилтетразолов



5-винилтетразол (5-ВТ) 1-винилтетразол (1-ВТ)
и некоторых их метильных производных в процессах радикальной полимеризации, а также оценка характеристик образующихся полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику полимеризации 5-ВТ ($T_m = 399$ К), 1-ВТ ($T_k = 370$ К/3 Па) и МВТ ($T_k = 366$ К/266.6 Па) изучали описанным ранее спектрофотометрическим методом [4, 7]. За концентрацией непрореагировавшего мономера следили по изменению интенсивности его полосы поглощения в точке максимума: $\nu = 46000$ см⁻¹ ($\epsilon = 10750$ л/моль см) для 5-ВТ, 44840 (7300) для 1-ВТ и 45 500 (6450) для МВТ. Полимеры винилтетразолов в данной спектральной области не поглощают. При гетерогенной полимеризации выделившийся полимер перед регистрацией УФ-спектров удаляли центрифугированием.

При проведении полимеризации ВТ в ацетонитриле в качестве инициатора использовали ДАК, при полимеризации в воде – персульфат аммония. Скорость инициирования определяли методом ингибиравания иминоксильным радикалом – 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксилом. Во всех изученных процессах полимеризация протекала с ярко выраженным индукционным периодом, продолжительность которого линейно зависела от концентрации вводимого ингибитора.

Спектры ЯМР ^1H мономеров в D_2O и ацетонитриле d_3 (ПМР-спектры) снимали на спектрометре "Varian VXR-500". Молекулярную массу полимеров определяли методом малоуглового светорассеяния с помощью лазерного фотометра ФСР при длине волны падающего света 6336 Å. Модельные растворы готовили растворением 5-БТ и его полимера в смесях ацетонитрила с водой различного состава. Вязкость растворов полимеров в смеси 0.1 N NaOH с 0.1 N NaBr в воде при 293 K измеряли с помощью вискозиметра типа Уббелоде; значения параметра η_{ud}/c приведены для 333 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионогенный 5-БТ не показывает концентрационных изменений параметров полосы УФ-поглощения и величин хим. сдвигов δ сигналов протонов виниловой группы в аprotонном растворителе ацетонитриле. Поскольку в этом растворителе не происходят процессы ассоциации и ионизации молекул 5-БТ, его можно рассматривать как неионизующийся мономер.

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что при полимеризации как 5-БТ [4], так и 1-БТ в ацетонитриле наблюдается половинный порядок реакции по инициатору и первый по мономеру, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей. Из представленных в таблице значений параметра $k_p/k_o^{1/2}$, рассчитанных с использованием стационарных скоростей полимеризации и определенных скоростей иницирования, видно, что в среде ацетонитрила активность 5-БТ в radicalной полимеризации выше, чем 1-БТ. Из-за более сильного сопряжения π-электронных систем тетразольного цикла и виниловой группы через неподеленную электронную пару атома азота N в молекуле 1-БТ его полимеризация требует больших энергетических затрат, что было предсказано авторами работ [8, 9].

Наличие заместителей в гетероцикле С- или N-винилтетразолов различным образом оказывается на их активности в radicalной полимеризации.

Сравнение кинетических и активационных параметров полимеризации 5-БТ и его метилзаме-

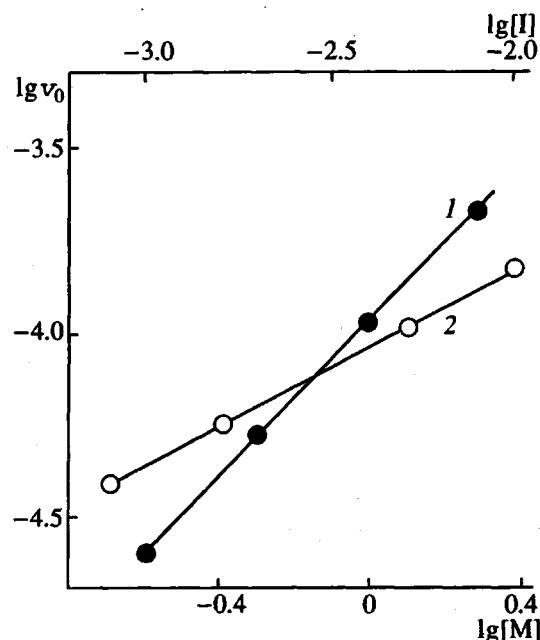


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации раствора 1-БТ в ацетонитриле при 333°C от концентрации мономера при $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (1) и от концентрации инициатора при $[1\text{-БТ}] = 1$ моль/л (2).

щенного производного в ацетонитриле показало, что введение метильного радикала в цикл не оказывается на активности мономеров, несмотря на более низкое значение эффективной энергии активации 5-БТ. Так, значения параметров $k_p/k_o^{1/2}$ при 333 K составляют 0.68 и 0.67 (л/моль с) $^{1/2}$ для МВТ [5] и 5-БТ соответственно.

У N-винилтетразолов различия в активности 1-БТ и МВТ выражены более резко за счет влияния электронодонорного эффекта метильной группы: вследствие повышенного сопряжения π-систем виниловой группы и тетразольного цикла в молекуле 1-БТ по сравнению с его метилзамещенным производным значения параметров $k_p/k_o^{1/2}$ существенно отличаются между собой (таблица).

Кинетические параметры полимеризации винилтетразолов при 333 K

Мономер	Растворитель	$k_{\text{эфф}} \times 10^4, \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^{1/2} \text{с}^{-1}$	$E_{\text{эфф}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$k_n \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_p/k_o^{1/2} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль с}} \right)^{1/2}$
5-БТ	Ацетонитрил	22.6 ± 0.6	74.5 ± 7.9	1.12 ± 0.05	0.67 ± 0.03
	Вода	58.6 ± 0.8	65.8 ± 4.3	1.04 ± 0.05	1.82 ± 0.03
1-БТ	Ацетонитрил	12.5 ± 0.5	80.4 ± 8.1	1.33 ± 0.08	0.34 ± 0.01
	Вода	95.9 ± 1.4	90.9 ± 5.2	1.42 ± 0.07	2.54 ± 0.02
МВТ	Ацетонитрил	7.4 ± 0.2	81.8 ± 7.7	1.23 ± 0.07	0.21 ± 0.01

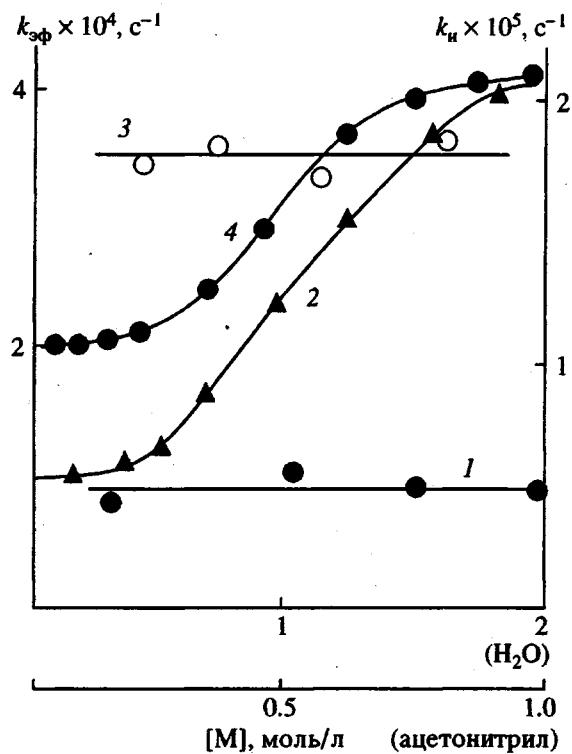


Рис. 2. Зависимость k_{ϕ} от концентрации 5-БТ в ацетонитриле (1) и в воде (2), 1-БТ в воде (3) и зависимость параметра k_i от концентрации 5-БТ в воде (4).

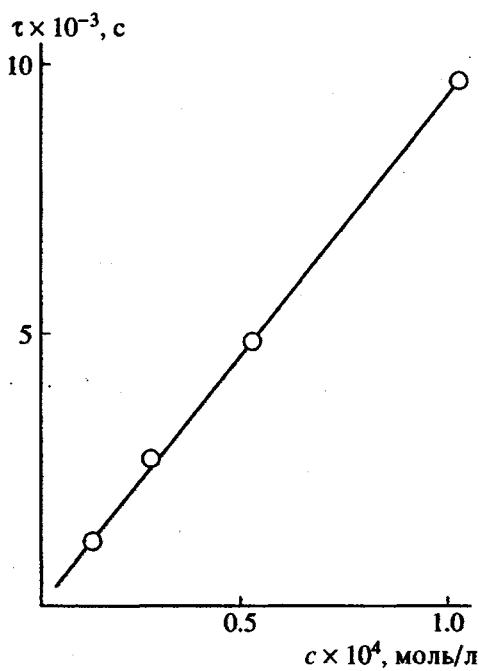


Рис. 3. Зависимость продолжительности индукционного периода от концентрации 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксила при полимеризации 5-БТ в воде при 333°C. Концентрации мономера и инициатора составляют 1.0 и 10^{-3} моль/л соответственно.

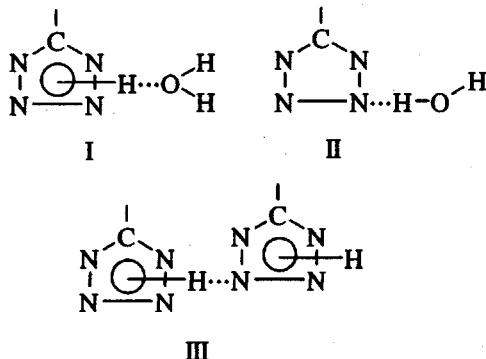
Влияние среды на процессы полимеризации ВТ обнаруживается при переходе от ацетонитрила к водным растворам, что проявляется, в частности, в различной зависимости параметра $k_{\phi} = v_0/[M_0]$ и скорости инициирования от концентрации мономера. При полимеризации 5-БТ в ацетонитриле константа скорости инициирования k_i , равная $(1.12 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 333 К, и k_{ϕ} не зависят от исходного содержания мономера в реакционной смеси во всем изученном интервале концентраций, тогда как при полимеризации в водном растворе выявляется четкая связь указанных параметров с концентрацией мономера (рис. 2).

Можно выделить три области концентраций мономера, в которых наблюдаются заметные различия в кинетике реакций. Первая область (концентрация 5-БТ менее 0.3 моль/л) характеризуется первым порядком по мономеру и постоянством величины k_i . Во второй области (0.5 - 2.0 моль/л) значения k_{ϕ} и k_i возрастают при увеличении концентрации 5-БТ, причем формальный порядок реакции по мономеру становится больше единицы, порядок по инициатору снижается до 0.26, а эффективная энергия активации процесса полимеризации составляет $49.3 \pm 4.7 \text{ кДж/моль}$ [4]. Можно полагать, что в данной области происходит взаимодействие мономера с инициатором персульфат аммония, которое в третьей области концентраций 5-БТ (более 2.0 моль/л) усиливается, преобладающим становится процесс окисительно-восстановительного инициирования с участием мономера, и полимеризация протекает при комнатной температуре без термического разложения инициатора. В связи с этим все кинетические измерения при полимеризации 5-БТ в воде были выполнены при концентрации мономера ниже 0.3 моль/л. В этих условиях реакция протекает при термическом разложении инициатора, полностью тормозится стабильным иминоксильным радикалом и соблюдается пропорциональность между концентрацией введенного ингибитора и длительностью индукционного периода (рис. 3). При этом наблюдается первый порядок реакции по мономеру и половинный по инициатору.

При полимеризации 1-БТ в воде параметры k_{ϕ} и k_i остаются неизменными во всем интервале использованных начальных концентраций мономера, а кинетические порядки реакции по мономеру и инициатору оказываются равными 1 и 0.5 соответственно [7], что позволяет провести сравнительную оценку влияния среды на активность С- и N-тетразолов в radicalной полимеризации.

При переходе от ацетонитрила к водным растворам 5-БТ и 1-БТ увеличивают свою реакционную способность (возрастание параметра $k_p/k_o^{1/2}$), причем для 1-БТ этот эффект выражен более резко. 5-БТ является ионогенным мономером и

проявляет свойства слабой кислоты (pK_a 4.1): по данным потенциометрических измерений степень его ионизации в растворах с концентрацией мономера ниже 0.3 моль/л составляет менее 0.01. В области этих концентраций величина δ сигнала протона H_c виниловой группы 5-ВТ не изменяется и соответствует таковой для 5-ВТ, растворенному в ацетонитриле (рис. 4). Данные ПМР-спектроскопии указывают на отсутствие изменений электронной структуры 5-ВТ при переходе от ацетонитрила к воде, и значит возрастание параметра $k_p/k_o^{1/2}$ не может быть объяснено изменением структуры мономера. Маловероятно также, что ускоряющее действие воды связано с изменением конформационного состояния макрорадикалов, поскольку в обоих растворителях процесс протекает гетерогенно. На наш взгляд, увеличение активности 5-ВТ при переходе от ацетонитрила к воде может быть связано с гидратацией тетразольного фрагмента за счет образования водородных связей и появления структур типа



Образование указанных структур может не сказываться на проявлении электронных эффектов, но способствовать благоприятной ориентации гидрофобных виниловых групп вокруг растущих цепей и ускорять акты присоединения к макрорадикалам.

Для 1-ВТ, как и для 5-ВТ, замена ацетонитрила на воду не приводит к изменениям электронной структуры, о чем свидетельствуют данные ЯМР-спектроскопии: значения δ сигналов протонов его виниловой группы H_a , H_b и H_c в ацетонитриле и D_2O составляют 7.48; 6.07; 5.48 и 7.48; 6.03; 5.46 соответственно, и не зависят от концентрации растворов. Поскольку и ацетонитрил, и вода являются осадителями для поли-1-винилтетразола, трудно предположить, что конформационное состояние макрорадикалов изменяется при замене растворителя. Тем не менее экспериментально обнаруженное возрастание параметра $k_p/k_o^{1/2}$ в 7.5 раз свидетельствует о повышении активности 1-ВТ при полимеризации в воде.

Сродство 1-ВТ к воде существенно ниже по сравнению с 5-ВТ: смешение его с указанным рас-

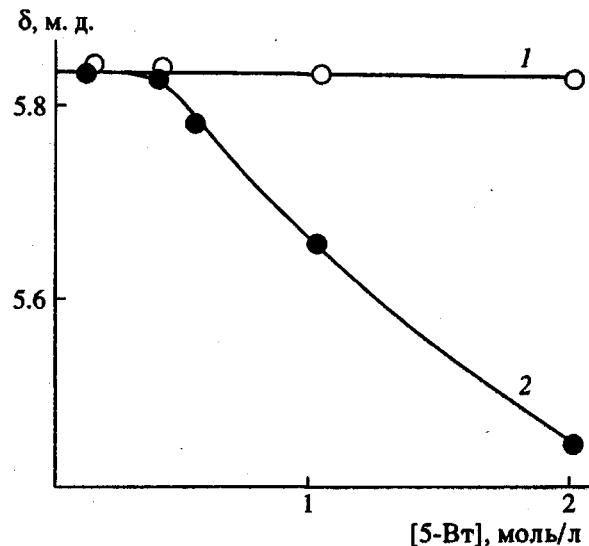


Рис. 4. Зависимость величины химических сдвигов H_c виниловой группы 5-ВТ от концентрации его растворов в ацетонитриле (1) и в воде (2).

творителем сопровождается эндотермическим тепловым эффектом, составляющим 4.75 кДж/моль при 333 К, что характерно для растворения гидрофобных жидкостей в воде [10]. По данным светорассеяния, растворы 1-ВТ в воде остаются истинными при любых соотношениях компонентов, а криоскопические измерения указывают на то, что в интервале изученных концентраций 1-ВТ в водных растворах существует в мономерной форме и не образует каких-либо ассоциатов. По-видимому, наиболее вероятной причиной увеличения параметра $k_p/k_o^{1/2}$ при полимеризации в воде является повышение концентрации мономера в микроокружении активных центров растущих макрорадикалов за счет сорбции на них гидрофобного мономера.

В смесях ацетонитрил–вода как 5-ВТ, так и 1-ВТ проявляют тенденцию к повышению скорости полимеризации при увеличении объемной доли воды ϕ , однако оба мономера сохраняют половинный порядок реакции по инициатору и первый по мономеру независимо от ϕ . В обоих случаях ускорение полимеризации обусловлено преимущественным ростом величины $k_p/k_o^{1/2}$, поскольку значения k_p с ростом ϕ снижаются (рис. 5а и 5б), а на кривой зависимости $k_p/k_o^{1/2}$ от ϕ для 1-ВТ наблюдается участок резкого возрастания этого параметра активности при значениях ϕ выше 0.8. Большее содержание воды в системе приводит к ухудшению качества смешанного растворителя по отношению к 1-ВТ и, вероятно, способствует усилию сорбции мономера клубками растущих макрорадикалов. Следует отметить, что изменение кинетических параметров полимеризации

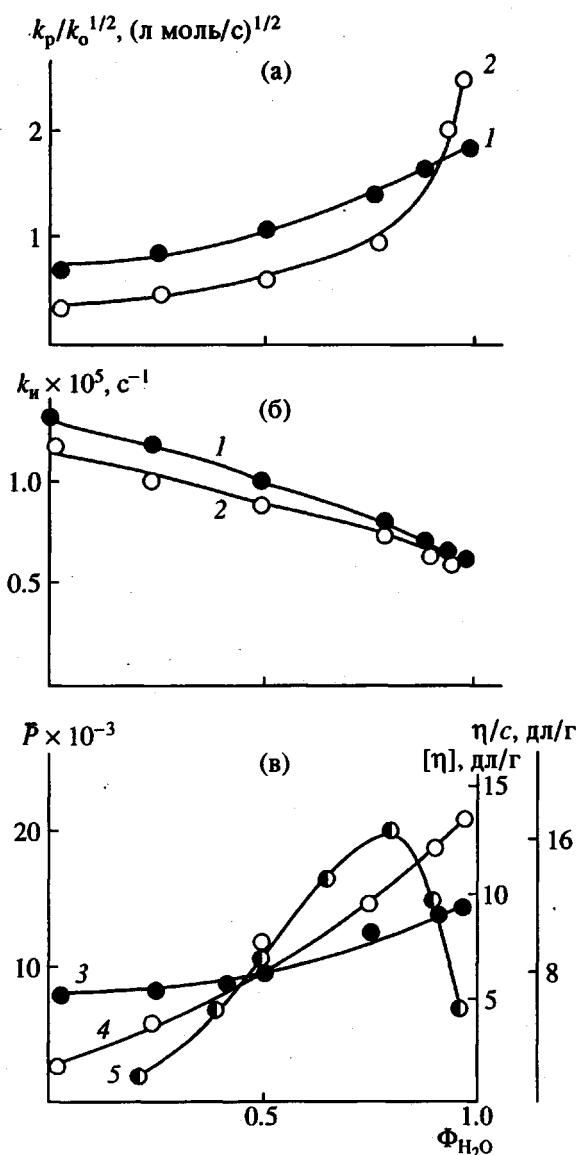


Рис. 5. Зависимость параметров $k_p/k_o^{1/2}$ (а) и k_i (б) процесса полимеризации 5-ВТ (1) и 1-ВТ (2) при 333°C и зависимость степени полимеризации (в) поли-1-винилтетразола (3), величины $[\eta]$ поли-5-винилтетразола (4) и величины η/c модельного раствора поли-5-винилтетразола (5) от состава смешанного растворителя вода–акрионитрил.

5-ВТ не связано с конформационным состоянием макрорадикалов, поскольку при изменении состава растворителя изменяется фазовое состояние полимеризующейся системы: от гетерогенного в чистом ацетонитриле к гомогенному в смеси ацетонитрил–вода при $\phi = 0.05 - 0.95$ и снова к гетерогенному в чистой воде. Отметим, что в области гомогенной полимеризации изменение вязкости модельных растворов поли-5-винилтетразола весьма значительно и имеет экстремальный характер с максимумом при $\phi = 0.8$ (рис. 5в).

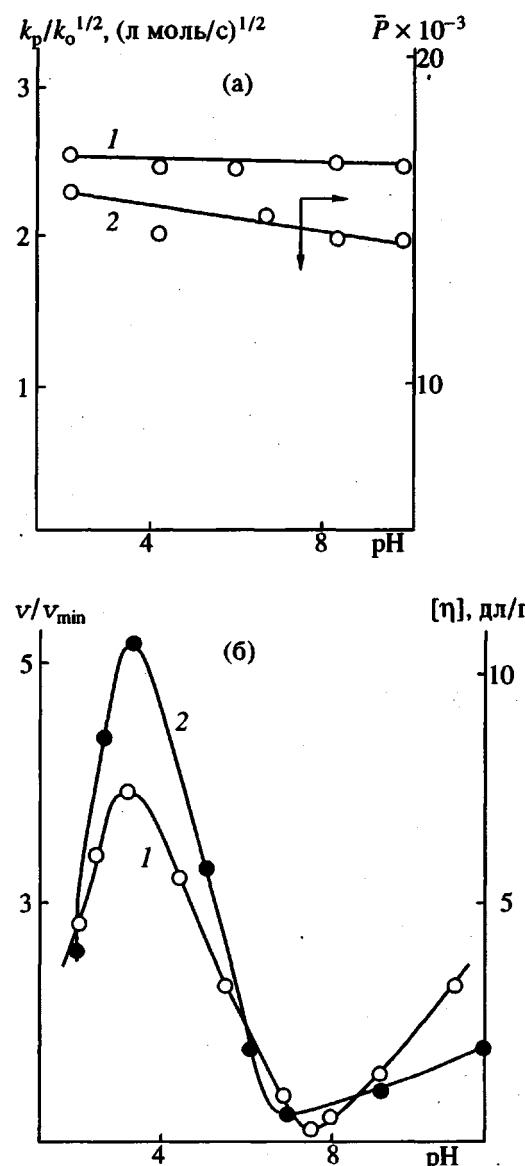


Рис. 6. Зависимость параметров $k_p/k_o^{1/2}$ (1) и \bar{P} (2) при полимеризации 1-ВТ (а) и зависимость параметров v/v_{\min} (1) и $[\eta]$ (2) при полимеризации 5-ВТ (б) от pH водного раствора. $v_{\min} = 0.13 \times 10^{-4}$ моль/л с, концентрации мономера и инициатора составляют 0.25 и 10^{-3} моль/л соответственно.

Таким образом, улучшение качества растворителя и, как следствие, разворачивание цепей растущих макрорадикалов по мере увеличения ϕ до 0.8 и последующее ухудшение качества растворителя при $\phi > 0.8$ никак не сказываются на значениях $k_p/k_o^{1/2}$ при полимеризации этого мономера. Тем не менее и для 1-ВТ, и для 5-ВТ с ростом ϕ симбатно с изменением параметра $k_p/k_o^{1/2}$ изменяются и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров (рис. 5в).

Выше было отмечено, что 5-ВТ является ионизующимся мономером и проявляет свойства слабой кислоты, тогда как наличие виниловой группы у атома N₁ в тетразольном цикле 1-ВТ исключает проявление им кислотных свойств. Основность тетразольного цикла у его N-замещенных низка ($-pK_{BH^+} = 3.00$ [11]), в силу чего молекулы 1-ВТ не протонируются даже в сильнокислой среде. Спектральные характеристики этого мономера (полоса УФ-поглощения и химические сдвиги протонов виниловой группы) в водных растворах остаются неизменными в области pH от 1 до 13, а значит 1-ВТ может быть отнесен к неионизующимся мономерам. Можно полагать, что кинетические параметры полимеризации 1-ВТ и 5-ВТ будут по-разному зависеть от величины pH водного раствора. Действительно, активность 1-ВТ, характеризуемая параметром $k_p/k_o^{1/2}$, и степень полимеризации p практически не реагируют на изменение pH реакционной среды (рис. 6а).

Молекулы 5-ВТ при повышении pH ионизуются, их электронное состояние изменяется. При ионизации 5-ВТ полоса его УФ-поглощения претерпевает батохромный сдвиг (для ионизированной формы 5-ВТ $\nu = 45200 \text{ см}^{-1}$), а сигналы протонов виниловой группы в ЯМР-спектрах сдвигаются в область сильного поля на 0.5 - 0.6 м.д., что позволяет предположить изменение активности мономера при его полимеризации.

На рис. 6б представлена зависимость приведенной скорости полимеризации 5-ВТ (v/v_{min}) от величины pH среды. Видно, что при $\text{pH} < 4.5$ зависимость (v/v_{min}) от pH носит экстремальный характер и имеет максимум при величине pH, обусловленном собственной диссоциацией мономера. В этой области полимеризация протекает гетерофазно и сопровождается выпадением полимера из раствора. При $\text{pH} > 4.5$ полимеризация 5-ВТ протекает гомогенно, полностью тормозится эффективным ингибитором и не идет в отсутствии радикального инициатора. В интервале значений pH от 3.7 до 7.8 наблюдается падение общей скорости полимеризации при незначительном возрастании k_p от $1.04 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (pH 3.7) до $1.20 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (pH 7.8). Минимальное значение скорости наблюдается при pH, близком к точке

нейтрализации N-H-кислоты, равной 7.8 - 8.0, т.е. в условиях, когда во всех актах роста участвуют полностью ионизованные молекулы мономера и 65 - 70% радикалов с ионизированными концевыми звеньями (значение эффективного pK_a для поли-5-винилтетразола составляет 6.5). Снижение активности 5-ВТ в радикальной полимеризации при ионизации его молекул является следствием ослабления электроноакцепторного эффекта тетразольного фрагмента при виниловой группе в винилтетразолат анионе. В целом зависимость (v/v_{min}) от pH среды при полимеризации 5-ВТ во многом идентична таковой для акриловой и метакриловой кислот [1], включая симбатность изменения кинетических параметров и молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров.

Таким образом, положение виниловой группы в тетразольном цикле оказывает влияние как на активность мономеров в реакциях радикальной полимеризации, так и на ее изменение при варьировании природы реакционной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Топчев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Наука, 1987.
3. Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 98.
4. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Бузилова С.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 7. С. 106.
5. Асатрян Г.Г., Карапетян З.А., Асратян Г.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 537.
6. Гапоник П.Н., Ивашикевич О.А., Андреева Т.Н., Ковалева Т.Б. // Вестн. Белорусского гос. ун-та. 1991. Сер. 2. № 2. С. 24.
7. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Бузилова С.Р., Гареев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2490.
8. Ивашикевич О.А., Гапоник П.Н. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 6. С. 523.
9. Ивашикевич О.А., Гапоник П.Н., Науменко В.Н. // Химия гетероцикл. соед. 1987. № 2. С. 236.
10. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплота смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970.
11. Островский В.А., Колдобский Г.И. Слабые органические основания. Л.: ЛГУ, 1990.

Effect of Solvent on Radical Polymerization of Vinyltetrazoles

V. N. Kizhnyaev and A. I. Smirnov

Irkutsk State University
ul. K. Markska 1, Irkutsk, 664003 Russia

Abstract – Radical polymerization of C- and N-vinyltetrazole derivatives in water, acetonitrile, and their mixtures was studied. Upon polymerization in aprotic solvent, the value of the parameter $k_p/k_o^{1/2}$ is higher for C-vinyltetrazole than for N-vinyltetrazole; in water the pattern is reversed. Effects of the monomer structure, composition of the water-acetonitrile mixture, and pH on the polymerization kinetics and molecular-mass characteristics of polymers are discussed.