

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

© 1999 г. В. Н. Кижняев, Д. Н. Баженов, А. И. Смирнов

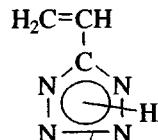
Иркутский государственный университет
664001 Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

Поступила в редакцию 07.07.98 г.
Принята в печать 12.11.98 г.

Изучены кинетические закономерности радикальной полимеризации незамещенного С-винилового производного тетразола в присутствии инициаторов различной природы. Установлено, что в присутствии пероксидных инициаторов (пероксида бензоила и персульфата аммония) в отличие от ДАК, кроме инициированной термическим разложением инициатора, возможен процесс полимеризации С-винилтетразола, вызванный свободными радикалами, которые образуются в результате взаимодействия мономера и инициатора. Склонность к подобному взаимодействию тетразолсодержащего мономера обусловлена наличием в его молекулах атомов азота с неподеленными электронными парами и незамещенной протонодонорной связи N–H.

Окислительно-восстановительные инициирующие системы радикальной полимеризации типа пероксид бензоила–амин (для неводных сред) и персульфат аммония–амин (для водных растворов) широко применяются для синтеза полимеров. Механизм продуцирования свободных радикалов при распаде пероксида бензоила [1–3] и персульфата аммония [4–7] в присутствии аминов и различных азотсодержащих протонодонорных соединений [8–11] изучен достаточно подробно и включает в себя стадию образования комплекса с переносом заряда между пероксидным соединением и амином. Известны случаи, когда партнером, вступающим в донорно-акцепторное взаимодействие с пероксидом бензоила или персульфатом аммония, сопровождающееся образованием инициирующих полимеризацию радикалов, является сам мономер [12, 13]. Такое взаимодействие существенно оказывается на активационных и кинетических параметрах полимеризации винилового мономера. Процесс полимеризации характеризуется низкими эффективными энергиями активации и может протекать при температурах ниже температуры термического распада пероксидного инициатора.

Структура 5-винилтетразола (ВТ)



молекулы которого содержат атомы азота с неподеленной электронной парой и протонодонорную связь N–H, предполагает возможность донорно-акцепторного взаимодействия мономера с пероксидом бензоила и персульфатом аммония с последующим образованием свободных радикалов, инициирующих полимеризацию данного мономера.

Цель настоящей работы – изучение влияния природы инициатора на полимеризацию ВТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику полимеризации ВТ ($T_{\text{пп}} = 399$ К) изучали описанным ранее спектрофотометрическим методом [14]. За концентрацией непрореагировавшего мономера следили по изменению интенсивности его полосы поглощения в точке максимума: $\nu = 46000$ см⁻¹ ($\epsilon = 10750$ л/моль см). Полимер в данной спектральной области не поглощает.

Скорость инициирования определяли методом ингибиравания стабильным иминоксильным радикалом 2,2,6,6,-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксилом (**ТМОПО**). Во всех изученных системах полимеризация протекала с ярко выраженным индукционным периодом. Индукционный период определяли как временной интервал от начала опыта до момента фиксирования процесса тепловыделения, обусловленного полимеризацией мономера, на микрокалориметре ДАК-1-1А или до момента исчезновения сигнала ЭПР ингибитора — на ЭПР-спектрометре марки "PS-100Х".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация ВТ в этаноле в присутствии пероксида бензоила и ДАК в интервале 323–343 К протекает как стационарный процесс без индукционного периода с половинным порядком по инициатору и полуторным по мономеру (рис. 1), что типично для полимеризации виниловых мономеров в растворе с бимолекулярным механизмом обрыва цепей. Полимеризация ВТ под действием пероксида бензоила требует больших энергетических затрат и в тех же условиях протекает с меньшей скоростью, чем процесс в присутствии ДАК. Снижение общей скорости полимеризации при использовании пероксидного инициатора обусловлено более низкими, чем в случае ДАК, значениями скоростей инициирования. Величина константы инициирования k_i при использовании пероксида бензоила в ~5 раз ниже, чем для ДАК (таблица). Такое соотношение констант инициирования под действием пероксида бензоила и ДАК характерно для полимеризации виниловых мономеров [15]. Таким образом, в условиях термического распада пероксида бензоила эффект влияния взаимодействия мономера с инициатором на кинетике полимеризации ВТ не проявляется.

Иная картина наблюдается при полимеризации ВТ в водной среде в присутствии в качестве инициатора персульфата аммония. В водных средах в интервале 323–343 К прослеживается четкое влияние концентрации мономера на кинетику реакции. Ранее [16] отмечалось, что при концентрациях ВТ менее 0.3 моль/л полимеризация протекает только при термическом разложении инициатора и характеризуется первым порядком реакций по мономеру и половинным по инициатору. В области концентраций мономера 0.5–2 моль/л отмечена прямая зависимость значений $k_{\text{эфф}}$ и k_i от концентрации ВТ, причем формальный порядок реакции по мономеру становится значительно больше единицы (рис. 1, прямые 4, 5). Эффективная энергия активации полимеризации составля-

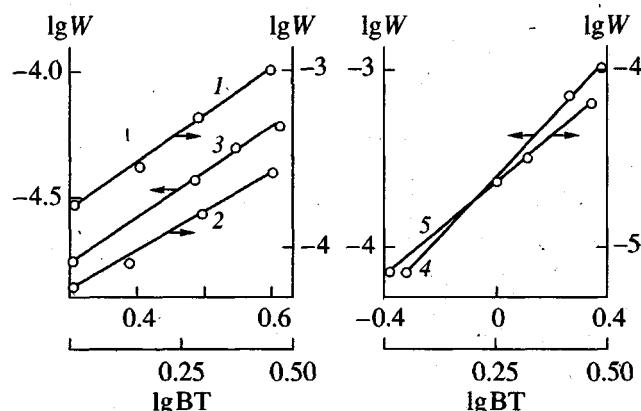


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ВТ в этаноле (1–3) и в воде (4, 5) от концентрации мономера при 333 (1, 2, 4) и 293 К (3, 5) в присутствии инициаторов. [ДАК] = 5×10^{-3} моль/л (1) [пероксид бензоила] = 5×10^{-3} (2) и 2.5×10^{-2} моль/л (3), [персульфат аммония] = $= 10^{-3}$ моль/л (4, 5).

ет 49.3 кДж/моль и приближается к энергии активации реакций, инициируемых окислительно-восстановительными системами. Найденная методом ингибиравания величина k_i для полимеризации ВТ в присутствии персульфата аммония выше аналогичных значений для ДАК и пероксида бензоила в ~2 и ~8 раз (таблица), что обеспечивает большие скорости реакции. Таким образом, низкое значение $E_{\text{эфф}}$, завышенный кинетический порядок по мономеру указывают на возможность взаимодействия мономера с персульфатом аммония, которое сказывается на кинетике полимеризации ВТ.

Кроме того, для систем ВТ–персульфат аммония и ВТ–пероксид бензоила проявляется общая особенность: полимеризация винилового мономера может протекать при комнатной температуре в условиях отсутствия термического разложения

Кинетические и активационные параметры полимеризации ВТ

Инициатор	Раство- ритель	E_a , кДж/моль	T , К	Порядок по мономеру	$k_{\text{эфф}} \times 10^4$, л/моль·с	$k_i \times 10^5$, с ⁻¹
ДАК	Этанол	83.3	333	1.5	28.0	0.96
Пероксид бензоила	Этанол	92.0	333	1.5	12.9	0.20
"	"	22.1	293	1.9	0.87	0.007
Персульфат аммония	Вода	49.3	333	1.8	16.4	1.67
"	"	25.4	293	1.85	2.2	0.16

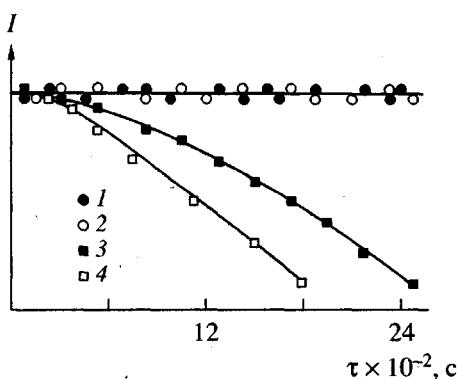


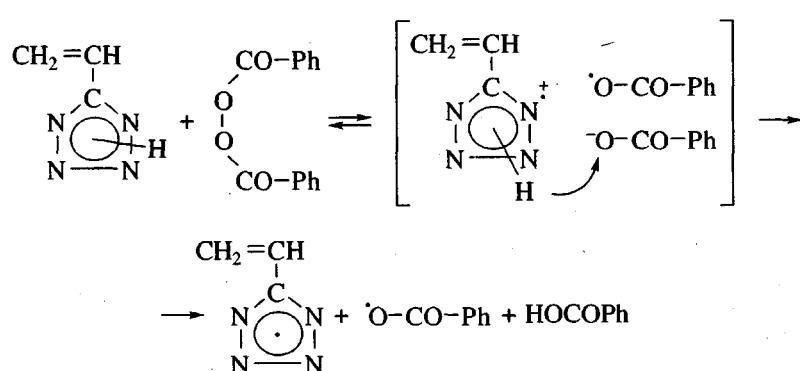
Рис. 2. Временная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР стабильного радикала ТМОПО при 298 К в этаноле с добавлением пероксида бензоила (1), системы пероксид бензоила–ВТ ([ВТ] = 1.0, [пероксид бензоила] = 10^{-2} , [ТМОПО] = 2×10^{-3} моль/л) и в воде с добавлением персульфата аммония (3), системы персульфат аммония–ВТ ([ВТ] = 1.0, [персульфат аммония] = 10^{-3} , [ТМОПО] = 10^{-4} моль/л).

инициаторов. В обоих случаях низкотемпературная (293–303 К) полимеризация ВТ характеризуется наличием индукционного периода, величина которого уменьшается с повышением концентраций мономера и инициатора. Найденные из логарифмических зависимостей скорости реакции при 293 К от концентрации ВТ (рис. 1) кинетические порядки по мономеру и определенные из температурных зависимостей $k_{\text{эфф}}$ эффективные энергии активации полимеризации ВТ в присутствии персульфата аммония и пероксида бензоила приблизительно одинаковы (таблица). Тем не менее низкотемпературная полимеризация ВТ в воде под действием персульфата аммония протекает с заметно более высокими скоростями, чем в присутствии пероксидного инициатора, что обусловлено, помимо влияния природы растворителя [16], большей константой инициирования в системе ВТ–персульфат аммония (таблица). Это мо-

жет быть свидетельством того, что донорно-акцепторное взаимодействие винилового производного тетразола с персульфатом, приводящее к образованию инициирующих радикалов, протекает легче, чем с органическим пероксидом. Возможно, этому способствует водная среда, в которой протекает инициируемая персульфатом аммония полимеризация ВТ. Как следствие, при полимеризации в условиях термического распада персульфата аммония взаимодействие мономер–инициатор оказывается на кинетических закономерностях реакции, в то время как при использовании пероксида бензоила подобное взаимодействие не проявляется.

Радикальная природа инициирования низкотемпературной полимеризации ВТ в присутствии и пероксида бензоила и персульфата аммония и участие в данном процессе мономеракосвенно подтверждено методом ЭПР-спектроскопии. Интенсивность сигнала стабильного радикала ТМОПО, введенного в систему (рис. 2), практически не меняется во времени при наличии в растворе отдельно мономера и инициаторов; это указывает на отсутствие гомолитического распада пероксида бензоила и персульфата аммония при 298 К. Добавление в систему одновременно ВТ и пероксида бензоила или персульфата аммония вызывает падение интенсивности сигнала ЭПР стабильного радикала. Это обусловлено уменьшением его концентрации в растворе вследствие рекомбинации с радикальными частицами, образующимися в результате донорно-акцепторного взаимодействия мономера с пероксидными инициаторами.

Анализ литературных данных по взаимодействию пероксида бензоила с азотсодержащими соединениями и полученного экспериментального материала позволяет предположить следующий механизм участия ВТ в стадии продуцирования радикалов, инициирующих полимеризацию мономера при пониженных температурах:



Производные тетразола – более слабые электронодоноры по сравнению с третичными аминами, поэтому ВТ менее склонен к донорно-акцепторному взаимодействию с пероксидными соединениями, чем, например, алкиламины или N,N-диметиланилин. Но наличие кислого протона в тетразольном цикле способствует распаду образующегося комплекса с переносом заряда с образованием частиц радикальной природы, инициирующих полимеризацию ВТ. Замена кислого протона в тетразольном цикле на метильный радикал (равно, как использование N-винилтетразолов) приводит к отсутствию полимеризации мономеров под действием пероксида бензоила или персульфата аммония в среде органических аprotонных растворителей при комнатных температурах. Добавление же в эти системы воды вызывает полимеризацию как 2-метил-5-винилтетразола, так и 1-винилтетразола. Этот факт указывает на необходимое участие протона в реакции взаимодействия тетразолсодержащих соединений с пероксидом бензоила или с персульфатом аммония.

В случае полимеризации ВТ в присутствии пероксида бензоила и персульфата аммония при комнатной температуре удается синтезировать наиболее высокомолекулярные полимерные продукты с ММ до 5×10^6 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефремова Е.П., Чихачева И.П., Мотов С.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 2. С. 354.
2. Ефремова Е.П., Чихачева И.П., Ставрова С.Д. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 532.
3. Ефремова Е.П., Ставрова С.Д., Рогозин К.И., Праведников А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. № 5. С. 107.
4. Акопян Р.Н., Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А., Акопян Т.Д. // Арм. хим. журн. 1972. Т. 25. № 8. С. 644.
5. Акопян Р.Н., Кафаджян А.М., Бейлерян Н.М. // Арм. хим. журн. 1984. Т. 37. № 11. С. 675.
6. Feng X.D., Guo X.Q., Qiu K.Y. // Polym. Bull. 1987. V. 18. P. 19.
7. Guo X.Q., Qiu K.Y., Feng X.D. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 3. S. 577.
8. Чайникова Е.М., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 303.
9. Чайникова Е.М. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии АН СССР, 1992.
10. Варташян О.А., Чалтыкян О.А., Хачатрян С.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47 № 6. С. 1371.
11. Мелик-Оганджанян Л.Г., Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 3. С. 579.
12. Русанова К.А., Маргаритова М.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 7. С. 515.
13. Трубицына С.Н., Исмаилов И.И., Аскarov М.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2008.
14. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Бузилолова С.Р., Гареев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2490.
15. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
16. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.

Polymerization of 5-Vinyltetrazole in the Presence of Peroxide Initiators

V. N. Kizhnyaev, D. N. Bazhenov, and A. I. Smirnov

Irkutsk State University,
ul. Karla Marksа 1, Irkutsk, 664001 Russia

Abstract—The kinetic laws of the free-radical polymerization of an unsubstituted C-vinyltetrazole derivative initiated by various systems were studied. It was found that, unlike AIBN-initiated polymerization, polymerization of C-vinyltetrazole in the presence of such peroxide initiators as benzoyl peroxide and ammonium persulfate (except for thermally decomposed initiator) proceeds with the participation of free radicals produced by the reaction between the monomer and initiator. The ability of the tetrazole-containing monomer to enter this reaction with the monomer is explained by the presence of nitrogen atoms with unpaired electrons and an unsubstituted proton-donor bond N–H in its molecules.