

УДК 541.64:542.952:547.852

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ N-ВИНИЛТРИАЗОЛОВ

© 2003 г. В. Н. Кижняев, Н. А. Цыпина, А. И. Смирнов

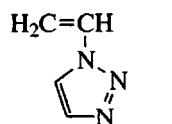
*Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1*

*Поступила в редакцию 27.11.2002 г.
Принята в печать 19.03.2003 г.*

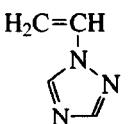
Изучена радикальная полимеризация N-винилтриазолов различного строения в воде, уксусной кислоте и в их смесях с ацетонитрилом. Добавление в реакционную систему протонодонорных растворителей оказывает ускоряющее действие на полимеризацию всех изученных мономеров. Обсуждается влияние природы реакционной среды на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров в зависимости от строения винилтриазолов.

N-Виниловые производные азолов относятся к полярным, водорастворимым мономерам, гетероциклические фрагменты которых содержат атомы азота с неподеленной электронной парой. Это обусловливает проявление в растворах винилазолов различного рода взаимодействий типа мономер–мономер и мономер–растворитель, что сказывается на их полимеризационной способности и макромолекулярных характеристиках образующихся полимеров. В литературе неоднократно отмечалось влияние природы среды и, в частности, ускоряющее действие воды на полимеризацию винилазолов [1–6], в том числе и 1-венил-1,2,4-триазола [7]. Различие в строении и свойствах вицинальных и симметричных триазольных циклов должно сказываться на кинетических параметрах полимеризации виниловых производных 1,2,3- и 1,2,4-триазолов и их чувствительности к варьированию реакционной среды.

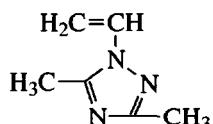
Цель настоящей работы – изучение влияния природы растворителя на активность N-винилтриазолов различного строения в процессах радиальной полимеризации:



1-венил-1,2,3-триазол (I)



1-венил-1,2,4-триазол (II)



1-венил-3,5-диметилтриазол (III)

E-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru (Кижняев Валерий Николаевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику полимеризации мономеров I ($T_{\text{кип}} = 341 \text{ K}/266.6 \text{ Па}$), II ($T_{\text{кип}} = 314 \text{ K}/1.33 \text{ кПа}$) и диметильного производного III ($T_{\text{кип}} = 361 \text{ K}/1.33 \text{ кПа}$) под действием ДАК в воде, уксусной кислоте и в смесях указанных растворителей с ацетонитрилом изучали гравиметрическим и спектрофотометрическим методами [8]. Полимеризация протекала как стационарный процесс без индукционного периода и автоускорения, и скорость ее определяли на начальных степенях превращения (конверсия не превышала 10%). Скорость инициирования полимеризации измеряли методом ингибирования иминоксильным радикалом – 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксидом. При этом полимеризация протекала с четко выраженным индукционным периодом, продолжительность которого линейно зависела от концентрации вводимого ингибитора. Спектры ЯМР ^{13}C мономеров в воде и ацетонитриле снимали на спектрометре “Varian VXR-500”. Вязкость растворов полимеров I в ДМСО, II и III в ДМФА при 293 и 298 К измеряли с помощью вискозиметра типа Уббелоде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [8] была отмечена тенденция к повышению скорости полимеризации изученных мономеров в водно-ацетонитрильных смесях при увеличении объемной доли воды Φ (рис. 1). Для мономеров I и III ускорение полимеризации

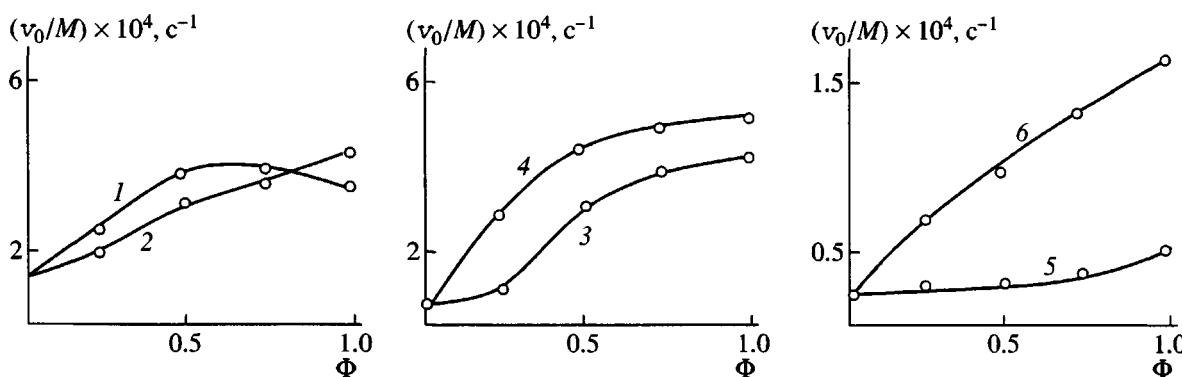


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации при 333 К (1, 2), II (3, 4) и III (5, 6) от состава смешанного растворителя ацетонитрил–вода (1, 3, 5) и ацетонитрил–уксусная кислота (2, 4, 6). Здесь и на рис. 2 и 3 Φ – объемная доля воды или кислоты соответственно.

обусловлено ростом величины $k_p/k_o^{0.5}$, так как константа инициирования k_i с увеличением доли воды в системе уменьшается вследствие “клеточного эффекта”, создаваемого водой (рис. 2). Из представленных в табл. 1 значений отношений $k_p/k_o^{0.5}$, рассчитанных с использованием стационарных скоростей полимеризации и скоростей инициирования, видно, что в водной среде активность винилтриазолов I и III выше, чем в ацетонитриле, соответственно в 4 и 2.5 раза. Для процесса полимеризации соединения II в воде указанное отношение констант роста и обрыва не определяли, поскольку в отличие от первых двух мономеров для соединения II, согласно работе [7], при переходе к полимеризации в воде не сохраняется по-

рядок реакции по инициатору, равный 0.5, соответствующий классической схеме радикальной полимеризации.

Причину ускоряющего действия воды на радикальную полимеризацию винилтриазолов следует искать в изменении электронного состояния мономеров при переходе от ацетонитрила к водным растворам. Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C указывают на сдвиг сигналов (на 1.5–2.7 м.д.) β -углеродного атома виниловой группы в область слабого поля и уменьшение разности хим. сдвигов C_α и C_β ($\Delta\delta_{\alpha\beta}$) (табл. 2) в спектрах мономеров в водных растворах по сравнению с ацетонитрильными. Соответствующие изменения в спектрах ЯМР указывают на снижение электрононасыщенности β -углеродного атома и полярности связи $\text{C}=\text{C}$ виниловой группы, причиной чему может являться возрастание электроноакцепторных свойств гетероциклического фрагмента вследствие образования водородных связей с молекулами воды:

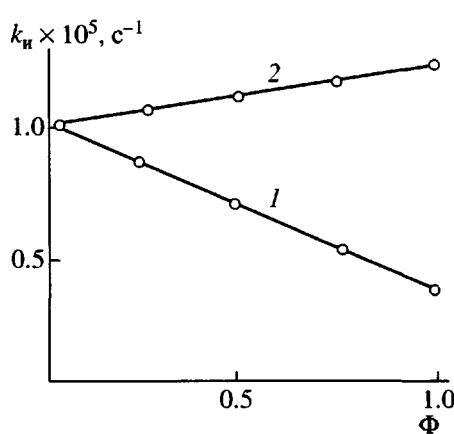
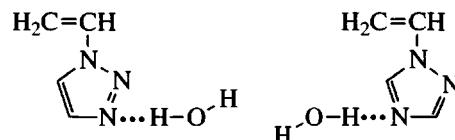


Рис. 2. Зависимость константы скорости инициирования полимеризации винилтриазола I под действием ДАК при 333 К от состава смешанного растворителя ацетонитрил–вода (1) и ацетонитрил–уксусная кислота (2).



Ранее неоднократно отмечалось [6, 9, 10], что для данного класса соединений подобное изменение в электронной структуре молекул мономеров сопровождается возрастанием полимеризационной активности. Исходя из данных ЯМР-спектроскопии (табл. 2, значения $\Delta\delta_{\beta\beta}$), наибольшие изменения в электронном состоянии виниловой группы при переходе от ацетонитрила к воде

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации N-винилтриазолов в среде различных растворителей при 333 К

Мономер	Растворитель	$v_0/[M] \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{\phi} \times 10^4, (\text{л}/\text{моль})^{0.5}/\text{с}$	$k_i \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_p/k_o^{0.5}, (\text{л}/\text{моль с})^{0.5}$
I	Ацетонитрил	1.41	18.1	1.12	0.54
	Вода	3.18	44.9	0.4	2.25
	Уксусная кислота	4.24	59.9	1.3	1.94
II	Ацетонитрил	0.72	9.9	0.96	0.32
	Вода	4.30	—	—	—
III	Уксусная кислота	4.98	70.4	0.95	2.28
	Ацетонитрил	0.22	4.6	1.0	0.15
	Вода	0.54	7.7	0.4	0.38
	Уксусная кислота	1.63	23.0	0.95	0.75

Таблица 2. Значения хим. сдвигов δ сигналов атомов углерода виниловой группы ($\text{H}_2\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}\text{HR}$) в спектрах ЯМР ^{13}C N-винилтриазолов и энタルпии смешения ΔH мономеров с водой

Мономер	Растворитель	$\delta, \text{м.д.}$		$\Delta\delta_{\alpha\beta}$	$\Delta\delta_{\beta\beta}^*$	$-\Delta H, \text{кДж}/\text{моль}$
		C_{α}	C_{β}			
I	Ацетонитрил	131.40	105.87	25.53	—	—
	Вода	129.97	107.41	22.56	1.54	1.8
II	Ацетонитрил	130.50	103.63	26.87	—	—
	Вода	129.68	106.10	23.58	2.47	3.9
III	Ацетонитрил	128.99	102.35	26.64	—	—
	Вода	127.97	105.04	22.93	2.69	13.5

* Разность δ сигналов C_{β} в спектрах мономеров в водном растворе и в ацетонитриле.

наблюдаются для диметилзамещенного винилтриазола, что, вероятно, связано с более сильной сольватацией данного мономера водой. Об этом также свидетельствуют данные калориметрии: энталпия смешения мономера III с водой в 4–6 раз превосходит аналогичные характеристики для винилтриазолов I и II (табл. 2). Однако для пары винилтриазолов I и II большая степень сольватации второго мономера сопровождается и более выраженным ускоряющим действием воды на процесс полимеризации (отношение значений $v_0/[M]$ для реакции в воде и ацетонитриле (табл. 1)). Возрастание полимеризационной активности мономера III в водной среде проявляется в меньшей степени. Вероятно, в данном случае более сильная сольватация водой молекул мономера и активных центров растущих макрорадикалов затрудняет акт роста цепи.

Активирующее действие другой протонодонорной добавки (уксусной кислоты) находится в

зависимости от основных свойств полимеризующегося винилтриазола. Повышение скорости полимеризации винилтриазола I при добавлении к ацетонитрилу уксусной кислоты по величине соизмеримо с эффектом, создаваемым добавлением аналогичного количества воды (рис. 1, кривые 1, 2). При полимеризации в среде уксусной кислоты величина $k_p/k_o^{0.5}$ для винилтриазола I, несмотря на несколько большую скорость реакции, немного ниже, чем при полимеризации этого мономера в воде, что связано с большей скоростью инициирования (k_i при 333 К в воде и уксусной кислоте равны 0.4×10^{-5} и $1.3 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно). Полимеризация более основного винилтриазола II (основность 1,2,4-триазолильного фрагмента в ~2 раза выше, чем 1,2,3-триазолильного [11]) характеризуется заметно большими скоростями при добавлении соответствующих количеств уксусной кислоты, нежели воды (рис. 1,

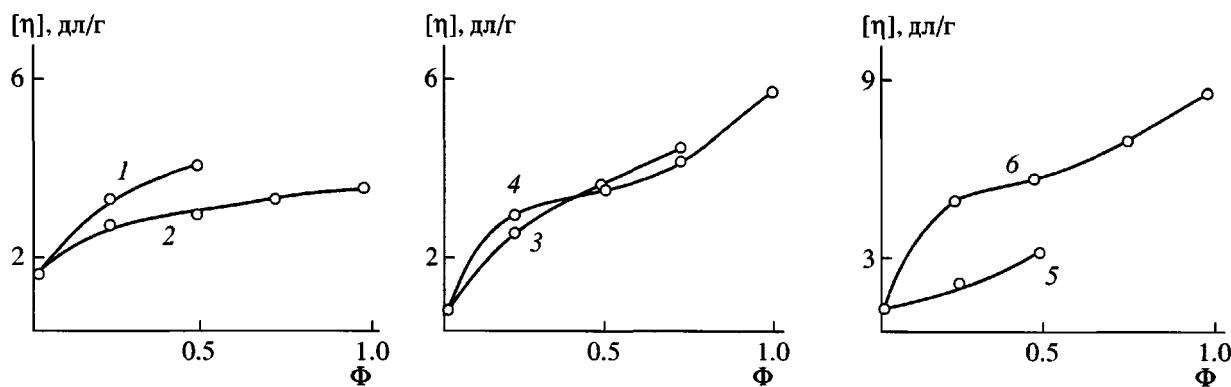


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ образующихся полимеров в процессе полимеризации при 333 К винилтриазола I (1, 2), II (3, 4) и III (5, 6) от состава реакционной смеси ацетонитрил–вода (1, 3, 5) и ацетонитрил–уксусная кислота (2, 4, 6).

кривые 3, 4). Еще в большей степени проявляется ускоряющий эффект уксусной кислоты относительно действия воды при полимеризации наиболее основного винилтриазола III (рис. 1, кривые 5, 6).

Таким образом, с возрастанием основных свойств мономера повышается чувствительность кинетических параметров полимеризации к протонодонорной способности растворителя. Если для винилтриазола I величина $k_p/k_o^{0.5}$ в среде уксусной кислоты выше, чем в аprotонном ацетонитриле в 3.5 раза, то для более основного мономера II она выше в 7 раз (табл. 1). Следовательно, чем выше основность мономера и протонодонорные свойства растворителя, тем большее активирующее действие оказывает добавка протонного растворителя на процесс полимеризации винилтриазолов. Меньшее повышение полимеризационной активности винилтриазола III при переходе от аprotонного к протонодонорному растворителю ($k_p/k_o^{0.5}$ увеличивается в 5 раз (табл. 1)), чем у соединения II, вероятно, связано с электронодонорным эффектом метильных заместителей.

Помимо ускоряющего действия на полимеризацию винилтриазолов протонодонорные жидкости способствуют возрастанию ММ образующихся полимеров, о чем свидетельствуют значения их характеристических вязкостей (рис. 3). Однако степень влияния полимеризационной среды на ММ полимеров зависит от природы как мономера, так и растворителя. Поливинилтриазолы, синтезированные при избыточном содержании воды в реакционной системе, не растворимы ни в воде,

ни в органических растворителях. Возможно, это вызвано процессами сшивания полимерных цепей при полимеризации в средах, содержащих воду. Например, длина полимерной цепи ($\bar{P} = 3.1 \times 10^3$) поливинилтриазола, полученного из соединения II в ацетонитриле, в ~2 раза превосходит длину кинетической цепи ($\bar{v} = 1.47 \times 10^3$), что указывает на рекомбинационный механизм гибели активных центров в условиях проведения реакции. Для этого же полимера, синтезированного в средах, содержащих воду, значения \bar{P} существенно превосходят соответствующие величины \bar{v} , что может быть связано с процессами сшивания цепей. Добавление к ацетонитрилу уксусной кислоты не оказывается на растворимости получаемых полимерных продуктов. При одинаковом содержании в смесях с ацетонитрилом вода по сравнению с уксусной кислотой способствует большему росту $[\eta]$ полимеров при полимеризации наименее основного и гидрофильного винилтриазола I (рис. 3, кривые 1, 2). Для более основного мономера II природа протонодонорного компонента смешанного растворителя не оказывается на степени полимеризации (рис. 3, кривые 3, 4). Варьирование состава растворителя позволяет получать полимеры винилтриазола II с ММ, рассчитанными согласно работе [12], лежащими в пределах $10^5 - 5 \times 10^6$. При полимеризации наиболее основного из изученных винилтриазолов мономера III кинетические параметры реакции и вязкостные характеристики полимеров в большей степени возрастают под действием добавок уксусной кислоты, нежели воды (рис. 3, кривые 5, 6). Это соответст-

вует определенному экспериментально большему значению $k_p/k_o^{0.5}$ при полимеризации винилтриазола III в уксусной кислоте.

Винилтриазолы проявляют свойства слабых оснований, поэтому можно ожидать, что кинетические параметры их полимеризации, подобно полимеризации других ионизующихся виниловых мономеров [13], будут зависеть от pH среды. На рис. 4 представлена зависимость приведенной скорости полимеризации v/v_{\min} винилтриазолов I–III от pH среды. В интервале pH 3–10 для всех трех мономеров зависимость v/v_{\min} носит экстремальный характер с минимумом при pH 7.0–7.2. Понижение pH приводит к росту скорости полимеризации винилтриазолов, чему способствует протонирование триазольного цикла и усиление электроноакцепторных свойств гетероциклического заместителя в мономере и в активном центре растущего макрорадикала. Вероятно, этот эффект преобладает над эффектом электростатического отталкивания между ионизированным мономером и растущим радикалом, который должен был бы способствовать снижению скорости реакции. Ранее ускоряющее действие протонизации мономеров отмечали и для непредельных амидов, аминов, винилпиридинов, 1-винилимида зола [13–15]. Несколько неожиданным является ускорение полимеризации винилтриазолов в области pH среды от 7 до 10. Причина данного явления, возможно, заключена в способности триазольных циклов вступать в донорно-акцепторные взаимодействия с катионами щелочных металлов [16]. Триазольный цикл, имеющий атом азота с неподеленной электронной парой, при таком взаимодействии выступает как электронодонор, а ион Na^+ – как акцептор. В этом случае действие катиона металла на электронную систему молекулы мономера будет адекватно действию протона и, следовательно, будет способствовать росту полимеризационной способности винилтриазола. Следует отметить, что наибольшая чувствительность полимеризации к pH среды (особенно в щелочной области) наблюдается для винилтриазола III, как наиболее основного, следовательно, обладающего наибольшим электронодонорным эффектом.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что варьирование реакционной среды является удобным способом управления кинетически-

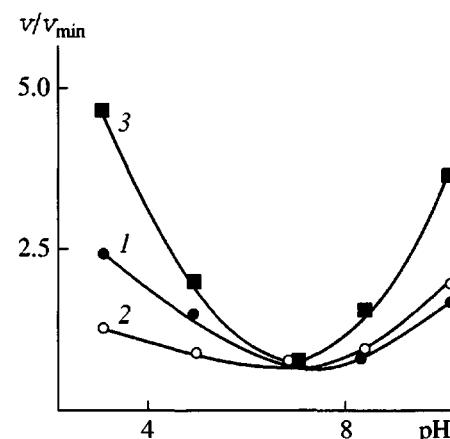


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости полимеризации винилтриазола I (1), II (2) и III (3) при 333 К от pH водного раствора. $v_{\min} \times 10^4 = 3.2$ (1), 4.3 (2) и 1.6 моль/л с (3); $[M] = 1$ (1, 2) и 3 моль/л (3); $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^3$ моль/л.

ми параметрами полимеризации винилтриазолов и молекулярно-массовыми характеристиками образующихся полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Консулов В.Б., Вольф А.А., Швец Н.В., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 8. С. 1263.
2. Скушникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 5. С. 372.
3. Скушникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 11. С. 812.
4. Скушникова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 705.
5. Шаталов Г.В., Преображенский С.А., Гридин С.А., Кузнецов В.А., Новиков В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 21.
6. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.
7. Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Берлин А.А., Разводовский Е.Ф., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф., Ениколоян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2205.
8. Цыпина Н.А., Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 358.
9. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Шиверновская О.А., Ратовский Г.В., Протасова Л.Е., Верещагин Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 10. С. 2234.

10. Kizhnyaev V.N., Bazhenov D.N., Ratovskii G.V., Smirnov A.I. // 38 Macromolecular IUPAC Symp. Warsaw, 2000. V. 2. P. 530.
11. Островский В.А., Колдобский Г.И. Слабые органические основания. Л.: ЛГУ, 1990.
12. Тамарова Л.А., Ермакова Т.Г., Кедрина Н.Ф., Кацакин В.А., Новиков Д.Д., Лопырев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 687.
13. Кабанов В.А., Топчев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
14. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
15. Van de Grampel Y.T., Tan Y.Y., Challa G. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 25. P. 5209.
16. Мазяр Н.Л., Анненков В.В., Круглова В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 2047.

Free-Radical Polymerization of N-Vinyltriazoles: Effect of Medium

V. N. Kizhnyaev, N. A. Tsypina, and A. I. Smirnov

Irkutsk State University,
ul. Karla Marksа 1, Irkutsk, 664003 Russia

Abstract—The free-radical polymerization of various N-vinyltriazoles in water, acetic acid, and their mixtures with acetonitrile was studied. It was shown that, for all the monomers in question, polymerization accelerates upon the addition of proton-donor solvents. The effect of the nature of the reaction medium on the kinetic parameters of polymerization and the molecular mass characteristics of the resulting polymers in relation to the structure of N-vinyltriazoles is discussed.