

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ¹

© 2005 г. В. Н. Кижняев, А. Ф. Покатилов, П. В. Котиков, А. И. Смирнов

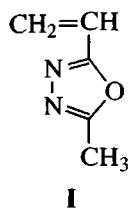
Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 20.09.2004 г.
Принята в печать 27.01.2005 г.

Изучена радикальная полимеризация виниловых мономеров, содержащих 1,3,4-оксадиазольные циклы. Обсуждается влияние заместителей в цикле и природы реакционной среды на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Установлено, что изученные 2-винил-1,3,4-оксадиазолы по своей активности в радикальной полимеризации сопоставимы с 1-венилимидацолом, на порядок уступая всем остальным известным виниловым мономерам азолов.

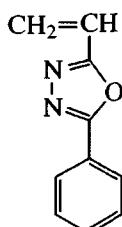
Гетероцепные полимеры, содержащие 1,3,4-оксадиазольные циклы в основной цепи, известны и широко используются в качестве хемо- и термостойких, полупроводниковых, волокнообразующих, газоразделительных материалов [1]. Информация о синтезе и свойствах карбоцепных полимеров с боковыми оксадиазольными циклами в настоящий момент отсутствует. В то же время подход к синтезу виниловых мономеров, полимеризацией которых можно получать полимеры с 1,3,4-оксадиазольными циклами, был описан еще в конце 60-х годов: реакцией 5-винилтетразола с ацилирующими реагентами был получен 2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазол [2].

Цель настоящей работы – исследование реакционной способности 2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола



I

и 2-винил-5-фенил-1,3,4-оксадиазола



II

в радикальной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику полимеризации мономеров I ($T_{\text{кип}} = 314 \text{ K}/1.33 \text{ кПа}$) и II ($T_{\text{кип}} = 395 \text{ K}/1.33 \text{ кПа}$) в воде, ацетонитриле, а также в водно-ацетонитрильных смесях под действием ДАК изучали гравиметрическим и ранее описанным спектрофотометрическим методами [3]. Скорость реакции измеряли на начальных степенях превращения (конверсия не превышала 10%). Скорость инициирования полимеризации определяли методом ингибирования иминоксильным радикалом 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом. При этом полимеризация протекала с четко выраженным индукционным периодом, продолжительность которого линейно зависела от концентрации вводимого ингибитора. Продолжительность индукционного периода фиксировали с использованием микрокалориметра ДАК-1-1А. Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C снимали на спектрометре “Varian VXR-500”, ИК-спектры регистрировали

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (проект А03-2.11-36).

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

Кинетические параметры полимеризации винилоксациазолов при 333 К, энергии активации и степени полимеризации в ацетонитриле и в воде

Мономер	Растворитель	$k_{\text{эфф}} \times 10^5 \cdot (\text{л}/\text{моль})^{0.5}/\text{с}$	$k_{\text{и}} \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_p/k_o^{0.5} \times 10^2, (\text{л}/\text{моль с})^{0.5}$	$E_{\text{эфф}}, \text{кДж}/\text{моль}$	$E_p - 0.5E_o, \text{кДж}/\text{моль}$	$P \times 10^{-3}$
I	Ацетонитрил	25.4	1.39	6.8	95.1	29.7	5.0
	Вода	444.0	1.28	124.0	74.0	15.5	18
II	Ацетонитрил	1.8	1.1	0.55	109.3	35.2	0.6

на приборе "Specord M-80". За изменением концентрации мономера I в ходе полимеризации следили с использованием спектрофотометра "Specord UV-VIS". ММ полимеров определяли методом малоуглового рассеяния света на лазерном фотометре ФСР (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подобно винилазолам, содержащим в цикле исключительно атомы азота, оба оксациазольные мономеры I и II полимеризуются в условиях радикального инициирования с высоким выходом полимерного продукта (до 100 и 70% соответственно). Данные спектроскопии ИК и ЯМР ^1H полученных полимеров указывают на протекание в обоих случаях полимеризации с раскрытием двойных связей виниловой группы без участия гетероциклического фрагмента. В ИК-спектрах полимеров отсутствует полоса поглощения, относящаяся к колебаниям виниловой связи $\text{C}=\text{C}$ (1645 см^{-1}), но сохраняется поглощение при $1250, 1350, 1530, 1580 \text{ см}^{-1}$, характерное для оксациазольного цикла. В спектрах ЯМР ^1H полимеров в отличие от спектров исходных мономеров отсутствуют сигналы протонов винилового фрагмента ($5.35, 5.70, 6.20 \text{ м.д.}$ для мономера I и $5.90, 6.38, 6.60 \text{ м.д.}$ для мономера II), но проявляются сигналы протонов полимерной углеводородной цепи при $2.0\text{--}2.15 (\text{CH}_2)$ и $2.7\text{--}3.2 \text{ м.д.} (\text{CH})$. Сигналы протонов метильной группы в спектре полимера I при 2.4 м.д. и фенильного фрагмента для полимера II в области $7.2\text{--}7.6 \text{ м.д.}$ сохраняются. В УФ-спектрах для полимера, полученного из винилоксациазола I, характерно малоинтенсивное поглощение с максимумом при 201 нм ($\epsilon = 2690 \text{ л}/\text{моль см}$); в области поглощения исходного мономера при $\lambda = 234 \text{ нм}$ ($\epsilon = 7600 \text{ л}/\text{моль см}$) полимер не поглощает. Это позволило использовать метод УФ-спектроскопии для изучения кинетики полимеризации данного мономера.

Радикальная полимеризация винилоксациазолов I и II по своим кинетическим закономерностям не отличается от ранее установленных для виниловых производных азолов, содержащих в цикле только атомы азота [4–7]. В ацетонитриле и в воде в отсутствие инициатора при исследуемых концентрациях мономеров и температурах полимеризация не имеет места. В присутствии ДАК полимеризация соединений I и II протекает как стационарный процесс без индукционного периода с начальными скоростями, зависящими от концентраций реагентов и температуры. При полимеризации обоих мономеров порядок реакции по концентрации инициатора равен 0.5. Кинетический порядок по концентрации мономера в зависимости от реакционной среды колебается в пределах 1.0–1.3.

Из значений скоростей инициирования, определенных методом ингибирования, и начальных стационарных скоростей полимеризации винилоксациазолов вычислены значения активности мономеров как $k_p/k_o^{0.5}$ (таблица), использованные в качестве критерия реакционной способности мономеров в радикальной полимеризации. Сопоставление указанных параметров для полимеризации мономеров I и II в ацетонитриле указывает на существенно большую активность метилзамещенного винилоксациазола, полимеризация которого сопряжена с меньшими энергетическими затратами на стадии роста цепи. Более чем десятикратное различие в величине активности соединений I и II вряд ли можно отнести на счет электронного влияния гетероциклических заместителей на двойную связь виниловой группы. Данные ЯМР ^{13}C свидетельствуют о практически одинаковом электронном эффекте метилоксациазольного и фенилоксациазольного фрагментов: хим. сдвиги сигналов атомов углерода виниловой группы мономеров I и II равны $119.0 (\text{C}_\alpha)$ и $123.7 (\text{C}_\beta)$, $119.4 (\text{C}_\alpha)$ и $123.2 (\text{C}_\beta) \text{ м.д.}$ соответст-

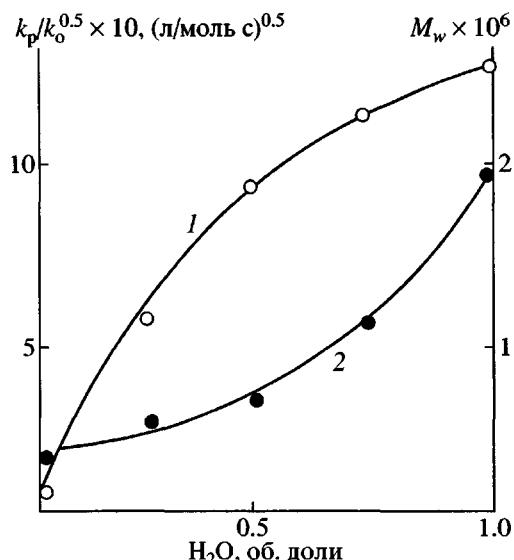


Рис. 1. Зависимости отношения $k_p/k_o^{0.5}$ при полимеризации мономера I при 333 К (1) и ММ поли-2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола (2) от состава смешанного растворителя ацетонитрил–вода.

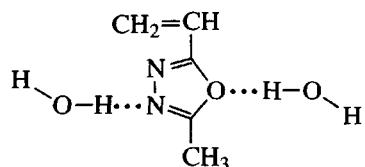
венно. Меньшую полимеризационную активность винилоксадиазола II можно объяснить либо стерическими факторами, вызванными наличием объемного фенильного заместителя, либо пониженной активностью радикального центра вследствие появления дополнительных факторов делокализации неспаренного электрона. Помимо разницы в активности при полимеризации винилоксадиазолов с различным заместителем в гетероцикле проявляется существенное различие и в ММ получаемых полимерных продуктов. Если при полимеризации в ацетонитриле мономера I получены образцы полимеров с ММ до 7×10^5 , то ММ образцов полимера II не превышала 8×10^4 .

Сравнение кинетических параметров полимеризации виниловых производных 1,3,4-оксадиазолов (таблица) с аналогичными для другого известного С-винилазола – 2-метил-5-винилтетразола ($k_p/k_o^{0.5} = 0.31$ (л/моль с) $^{0.5}$ [8]) свидетельствует о существенно меньшей полимеризационной способности оксадиазольных мономеров. Среди всего класса изученных к настоящему времени винилазольных соединений мономер I по своей активности в радикальной полимеризации сопоставим с 1-винилимидазолом ($k_p/k_o^{0.5} = 0.036$ (л/моль с) $^{0.5}$

[4]), на порядок уступая всем остальным винилазолам [8].

Как и для других винилазолов [4, 7, 9], на процесс полимеризации винилоксадиазола I ускоряющее действие оказывает добавление в реакционную систему воды. В смесях ацетонитрил–вода проявляется тенденция монотонного возрастания параметра $k_p/k_o^{0.5}$ с повышением объемной доли воды (рис. 1, кривая 1). В водной среде наблюдаются 18-кратное увеличение параметра активности и значительное снижение энергии активации процесса по сравнению с полимеризацией мономера I в ацетонитриле (таблица). Следует отметить, что вода не оказывает столь сильного активирующего эффекта на полимеризацию ни для одного из ранее изученных винилазолов (максимально 10-кратное возрастание параметра $k_p/k_o^{0.5}$ отмечено для полимеризации 1-винил-5-метилтетразола [7]).

Причина подобного явления заключается в сильной сольватации мономера I молекулами воды через образование водородных связей, в которых, вероятно, принимают участие и атомы азота, и атом кислорода гетероцикла:



Указанное явление приводит к усилению электроакцепторных свойств гетероциклического фрагмента по отношению к виниловой группе и изменению электронного состояния мономера по сравнению с таковым в среде аprotонного ацетонитрила. Снижение электрононасыщенности β -углеродного атома виниловой группы подтверждено спектроскопией ЯМР ^{13}C : в воде хим. сдвиг сигнала C_β в спектрах соединения I смешен в слабое поле на 3.2 м.д. по сравнению с ацетонитрильной средой. Такого сильного смещения сигналов углеродных атомов в спектрах винилазолов при переходе из органических сред к водным также ранее не отмечалось. В то же время для данного класса соединений подобное изменение в электронной структуре молекул мономеров сопровождается возрастанием активности в радикальной полимеризации.

Помимо ускоряющего действия на полимеризацию винилоксадиазола I добавление в реакционную систему воды способствует повышению ММ образующихся полимеров (рис. 1). В водной среде были получены образцы полимеров с ММ до 2×10^6 . Поли-2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазол представляет собой порошкообразный, бесцветный, аморфный полимер, разлагающийся без плавления при температуре ~ 573 К. Полимер растворим в полярных органических растворителях и в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 9.
2. Arnold C., Thatcher D. // J. Org. Chem. 1969. V. 37. № 4. P. 1141.
3. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Бузилова С.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 7. С. 106.
4. Скушинкова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 5. С. 372.
5. Скушинкова А.И., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 705.
6. Цыпина Н.А., Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 358.
7. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.
8. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 159.
9. Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1253.

Polymerization of Vinyl Monomers with 1,3,4-Oxadiazole Rings

V. N. Kizhnyaeve, A. F. Pokatilov, P. V. Kotikov, and A. I. Smirnov

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

Abstract—The free-radical polymerization of vinyl monomers containing 1,3,4-oxadiazole rings was studied. The effects of substituents in a ring and the nature of the reaction medium on the kinetic parameters of polymerization and molecular-mass characteristics of polymers were examined. It was shown that the 2-vinyl-1,3,4-oxadiazoles under examination are commensurable with 1-vinylimidazole in terms of their activity in radical polymerization but are an order of magnitude inferior to all other vinylazole monomers.