

образованная термоаналитическая кривая на фоне модельной кривой, соответствующей уравнению реакции первого порядка, хорошо описывающего кинетику рассматриваемого процесса. Однако этот способ выбора модели требует осторожного применения, так как он ограничен процессами, уравнение скорости которых представимо в форме с разделяющимися переменными T и α , т. е. корректен для всех простых и лишь единичных сложных процессов.

Таким образом, ПО, использующее бездискриминационный изоконверсионный метод расчета АП в отличие от ПО термоанализатора «Mettler TA 3000», применяющего для расчета АП дискриминацию моделей порядка реакции, позволяет для исследуемого процесса: установить сложный (стадийный) характер протекания; идентифицировать брутто-механизм; оценить энергии активации составляющих реакций; предсказать поведение вне интервала экспериментальных температур; выбрать формальную модель в приведенных координатах.

Список литературы

1. Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I. // Journ. Therm. Anal. 1987. V. 32. N 3. P. 909.
2. Вязовкин С. В., Лесникович А. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1987. № 3. С. 16.
3. Вязовкин С. В., Лесникович А. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987.
4. Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I., Gunin E. A., Guslev V. G. // Thermochim. Acta. 1988. V. 130. № 1. P. 269.
5. Mettler TA 3000. Operating Instructions. P. 320.
6. Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I. // Thermochim. Acta. 1988. V. 128. № 1. P. 69.
7. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., 1983. С. 314.
8. Вязовкин С. В., Лесникович А. И. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 2949.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972.

УДК 543.422.23:547.796.1

П. Н. ГАПОНИК, О. А. ИВАШКЕВИЧ,
Т. Н. АНДРЕЕВА, Т. Б. КОВАЛЕВА

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РОДАНИДА НАТРИЯ

Существует ряд работ [1—5] по радикальной полимеризации и сополимеризации С- и N-винилтетразолов, являющихся полупродуктами в синтезе высокоазотсодержащих материалов с ценными свойствами. В отличие от С-винилтетразолов, N-винилтетразолы при радикальной полимеризации дают полимерные продукты с относительно невысокой характеристикой вязкости. Исследовать полимеризацию указанных мономеров в сопоставимых условиях не удается ввиду ограниченной растворимости полимеров N-винилтетразолов в органических растворителях [3]. Недавно найдено [6], что полимеры винилтетразолов хорошо растворимы в водных растворах ряда солей, а универсальными растворителями для всех поливинилтетразолов являются водные растворы роданидов натрия и аммония. С другой стороны, известно, что полимеризация некоторых виниловых мономеров в подобных растворах является эффективным приемом регулирования реакционной способности мономеров и характеристик полимерных продуктов [7, 8].

В настоящей работе впервые исследована радикальная полимеризация 1-винилтетразола (ВТ), 1-винил-5-метилтетразола (ВМТ) и 2-метил-5-винилтетразола (МВТ) в водных растворах роданида натрия.

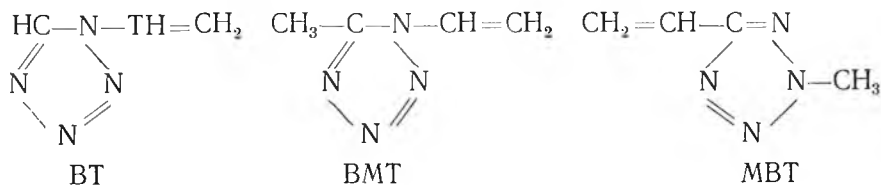


Таблица 1

Полимеризация винилтетразолов в водных растворах роданида натрия, $T = 338 \text{ K}$

№№ п/п	Мономер	Концентрация ДАК, мол. %	Концентрация раствора, %	Выход полимера, %	$[\eta]$, дл/г
1	2-Метил-5-винилтетразол	0,10	30	7,2	3,10
2		0,10	40	54,1	3,29
3		0,10	50	73,3	3,35
4		0,10	60	79,5	3,38
5		0,25	40	68,6	2,76
6		0,25	50	78,7	2,84
7		0,25	60	86,1	3,11
8		0,50	40	86,3	2,32
9		0,50	50	82,3	2,73
10		0,50	60	82,8	2,97
11		1,0	40	89,8	2,00
12		1,0	50	88,2	2,20
13		1,0	60	75,6	2,54
14	1-Винилтетразол	0,25	50	38,0	4,15
15		0,25	60	53,7	4,96
16		0,25	70	93,0	—
17		0,5	—	60,0	1,75
18		0,5	13	51,6	2,20
19		0,5	50	63,5	3,28
20		0,5	60	95,2	4,20
21		1,0	50	99,3	2,40
22		1-Винил-5-метилтетразол	0,25	40	49,8
23	0,25		50	57,3	3,45
24	0,25		60	76,6	3,80
25	0,50		40	99,0	2,25
26	0,50		50	99,2	2,85
27	0,50		60	98,8	3,50

BT и BMT синтезировали винилированием соответственно тетразола и 5-метилтетразола винилацетатом в присутствии ацетата ртути (II) [9] и очищали двукратной дистилляцией в вакууме. Т. кип. 364—365 К/66,7 Па, n_D^{20} 1,5003 (BT); 365—366 К/0,123 кПа, n_D^{20} 1,4915 (BMT). MBT получали и чистили по методике [10]. Т. кип. 330 К/0,93 кПа, n_D^{20} 1,4850. Полимеризацию проводили в ампулах в атмосфере аргона при 338 К в присутствии ДАК. Инициатор предварительно растворяли в мономере, который затем смешивали с раствором NaSCN. Концентрация мономера в полученном растворе во всех случаях составляла 1 моль/л. После окончания процесса полимерные продукты выделяли осаждением в воду, многократно промывали водой до отсутствия реак-

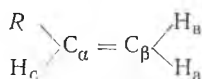
ции на роданид-ион (Fe^{3+}) и сушили в вакууме при 323 К до прекращения изменения массы. Поли-2-метил-5-винилтетразол (ПВМТ) дополнительно очищали переосаждением из раствора в хлороформе в изопропанол. Характеристическую вязкость полимеров измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде с диаметром капилляра 0,044 мм при 293 К. В случае ПВМТ в качестве растворителя использовали ДМФА, а для остальных полимеров ввиду их нерастворимости в органических растворителях — 50 %-й раствор роданида натрия в воде. В опытах использовали NaSCN квалификации ч. д. а.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов мономеров в D_2O в присутствии NaSCN регистрировали на спектрометре «Bruker-WM-360» (90,56 МГц для спектров ЯМР ^{13}C) при 310 К. В качестве внешнего стандарта использовали ГМДС.

Полученные данные (табл. 1) показывают, что полимеризация винилтетразолов в водных растворах роданида натрия во многом подобна полимеризации акрилонитрила в аналогичных условиях [8] и носит, по-видимому, комплексно-радикальный характер [7]. Использование растворов NaSCN в качестве реакционной среды позволяет получать высокомолекулярные полимерные продукты, причем полимеризация протекает существенно быстрее, чем в органических растворителях [2, 3]. С ростом концентрации инициатора характеристическая вязкость полимерных продуктов закономерно снижается, а увеличение концентрации роданида натрия при фиксированном содержании инициатора приводит к возрастанию $[\eta]$. Получение более высокомолекулярных продуктов возможно при дальнейшем снижении концентрации инициатора и повышении концентрации соли в исходном растворе, однако это приводит к значительному снижению скорости процесса.

Таблица 2

Зависимость химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C винилтетразолов от природы растворителя и концентрации роданида натрия в D_2O



R	Растворитель	Мольное соотношение мономер: NaSCN	Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H , д, м. д.					Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C , д, м. д.			
			H_a	H_b	H_c	$H_{\text{цикла}}^{\#}$	$H(\text{CH}_2)$	C_{α}	C_{β}	$C_{\text{цикла}}$	NaSCN
1-Тетразолил	В массе	—	5,58	6,20	7,68	9,64	—	—	—	—	—
	CDCl_3	—	5,39	5,97	7,32	8,87	—	125,97	108,50	140,74	—
	D_2O	—	5,51	6,05	7,50	9,52	—	127,50	111,66	142,75	—
	—»—	2:1	—	—	—	—	—	127,33	111,21	142,74	133,66
	—»—	1:1	5,68	6,19	7,58	9,54	—	127,30	111,25	142,30	133,50
	—»—	1:2	5,71	6,21	7,63	9,55	—	127,18	111,15	142,50	133,38
1-Метил-5-тетразолил	В массе	—	6,02	6,47	6,99	—	4,33	—	—	—	—
	CDCl_3	—	5,65	6,36	6,78	—	4,31	—	—	—	—
	D_2O	—	5,70	6,21	6,69	—	4,27	—	—	—	—
	—»—	1:1	5,75	6,26	6,75	—	4,35	—	—	—	—
	—»—	1:2	5,81	6,30	6,80	—	4,42	—	—	—	—
	—»—	1:3	5,87	6,37	6,85	—	4,48	—	—	—	—
—	NaSCN в D_2O	—	6,05	6,46	6,96	—	4,54	—	—	—	133,80

Для оценки характера влияния водного раствора NaSCN на параметры процесса полимеризации винилтетразолов нами исследована зависимость химических сдвигов (ХС) протонов и атомов углерода винилтетразолов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C от природы растворителя и соотношения мономер: NaSCN в D_2O . Найдено (табл. 2), что ХС атомов углерода винильной группы ВТ существенно меняются при переходе от хлороформа к D_2O . Разность $\delta\text{C}_\alpha - \delta\text{C}_\beta$, характеризующая степень поляризации винильной связи для растворов в CDCl_3 , составляет 17,47 м. д., в D_2O — 15,84 м. д., а химический сдвиг C_β изменяется при этом на 3,16 м. д. в сторону слабого поля. Это обусловлено, очевидно, образованием Н-связей между молекулами воды и гетероциклом, в результате чего возрастают электроноакцепторные свойства тетразольного кольца и, как следствие, уменьшается электронная плотность на атоме углерода сопряженной с циклом группы $=\text{CH}_2$. Такое перераспределение электронной плотности увеличивает электрофильность двойной связи, что приводит к повышению константы скорости роста цепи [7]. Подобные существенные изменения в спектрах ЯМР ^{13}C метилметакрилата наблюдали в работе [11], где, кроме того, найдено, что изменение ХС концевого атома углерода винильной группы на 2,7 м. д. в сторону слабого поля коррелирует с увеличением скорости полимеризации в ~ 10 раз.

Роданид натрия в изученном интервале соотношений мономер/соль (от 2 : 1 до 1 : 10) практически не оказывает влияния на ХС атомов углерода винильной группы (табл. 2). В то же время наблюдается небольшой закономерный сдвиг всех протонов в область слабого поля. Средняя величина этого сдвига одинакова для всех протонов обоих мономеров (за исключением $\text{H}_{\text{цикла}}$) и составляет $0,26 \pm 0,2$ м. д. Полученные данные позволяют полагать, что значительное изменение характеристик процесса полимеризации винилтетразола в водных растворах NaSCN по сравнению с органическими растворителями [2, 3] обусловлено в большей мере активацией мономеров и радикалов роста молекулами воды, чем растворенной в ней соли. Роданид натрия, концентрированные водные растворы которого обладают «структуроразрушающим» и «всаливающим» характером [6, 12], кроме того, изменяет конформационные характеристики полимерных клубков и препятствует взаимодействию полимер-полимер, в результате чего система в процессе полимеризации остается гомогенной с увеличивающейся во времени вязкостью.

Список литературы

1. Wouters G., Smets G. // Makromol. Chem. 1982. V. 183. P. 1861.
2. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
3. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 765.
4. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Kovalyova T. B., Andreeva T. N. // Journ. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. P. 769.
5. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Ковалева Т. Б. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 39.
6. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Корень А. О., Андреева Т. Н. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33. № 11. С. 1014.
7. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. // Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987.
8. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Трубников А. В. // Кинетика и механизм процессов регулирования радикальной полимеризации виниловых мономеров. Саратов, 1986. 197 с. Деп. в Черк. отд. НИИТЭХИМ 04.08.96. № 1007-ХП86.
9. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Дегтярик М. М. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28. № 11. С. 43.
10. Pat. 3716550 USA // Chem. Abstr. 1973. V. 78. 136307g.
11. Бунэ Е. В., Журавлева И. Л., Шейнкер А. П., Богачев Ю. С., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1279.
12. Самойлов О. Я. // Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. С. 92.