

УДК 541.64:547.796.1

Ю. В. ГРИГОРЬЕВ, И. М. ГРИГОРЬЕВА, академик О. А. ИВАШКЕВИЧ

СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННО ВЫПУСКАЕМОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь
azole@bsu.by; inna.61@mail.ru; nauka@bsu.by

В данном сообщении представлены результаты изучения процессов тетразолирования промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты. Установлено, что в найденных оптимальных условиях превращение нитрильных группировок в тетразольные гладко протекает на 90–95 % при использовании азидирующей смеси $\text{NaN}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ в диметилформамиде. Алкилирование получаемых тетразолсодержащих полимеров бифункциональными галоген- и гидроксилсодержащими соединениями приводит к получению сетчатых полимеров, степень сшивки которых регулируется изменением соотношения исходный полимер–сшивающий агент.

Ключевые слова: сополимеры полиакрилонитрила, тетразолсодержащие полимеры, алкилирование.

Y. V. GRIGORIEV, I. M. GRIGORIEVA, O. A. IVASHKEVICH

SYNTHESIS OF TETRAZOLE-CONTAINING POLYMERS BASED ON A COMMERCIAL POLYACRYLONITRILE COPOLYMER

Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus,
azole@bsu.by; inna.61@mail.ru; nauka@bsu.by

This article presents the research results of tetrazolation of a commercial copolymer of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid. Transformation of nitrile groups into tetrazole-5-yl moieties was found to proceed smoothly in dimethylformamide using $\text{NaN}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ as an azidation system reaching 90–95 % conversion of nitrile groups. Alkylation of poly-5-vinyltetrazole with halogen and hydroxyl substituted bis-alkylating agents have been found to produce cross-linked polymers. The degree of cross-linking can be regulated by changing the polymer – alkylating agent ratio.

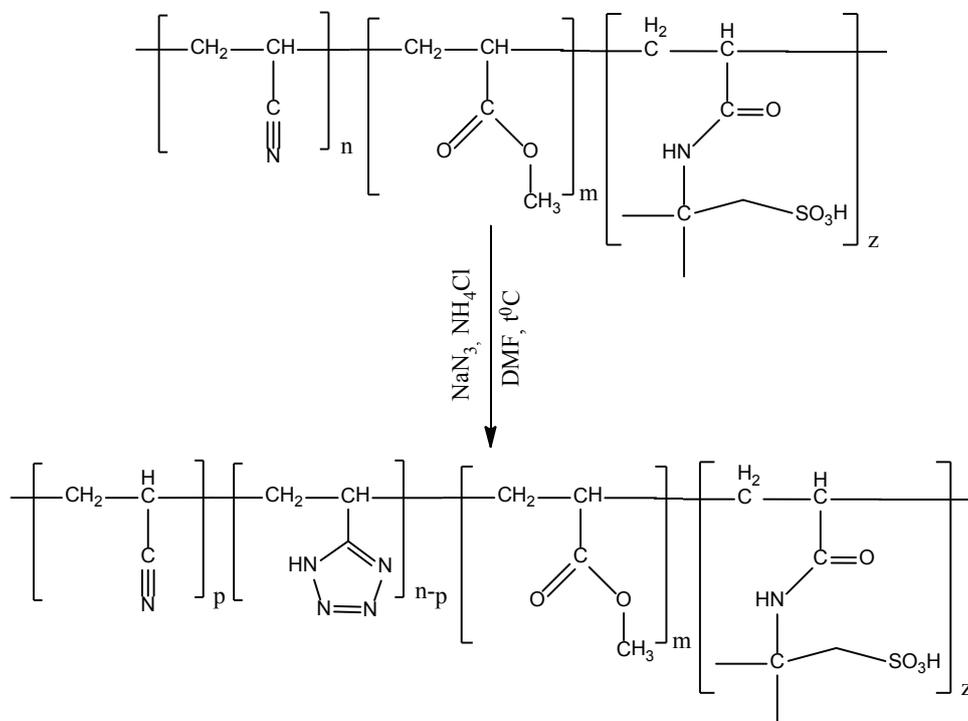
Keywords: polyacrylonitrile copolymers, tetrazole containing polymers, alkylation.

Введение. Достаточно высокая термостабильность при значительной энергоёмкости и высоком содержании азота, своеобразные кислотно-основные, комплексообразующие, фармакологические, фотохимические и другие свойства определяют значительный интерес к производным тетразола, включая тетразолсодержащие полимеры, как к перспективным многофункциональным материалам [1]. На фоне почти 130-летней истории химии тетразолов, тетразолсодержащие полимеры исследуются относительно недавно. На начальном этапе они представляли интерес преимущественно в связи с возможностью их использования в качестве связующих компонентов ракетных топлив, порохов, газо-генерирующих и взрывчатых композиций, зажигательных составов и т. п. [2–4]. В последнее десятилетие в ряде работ показана перспективность использования тетразолсодержащих полимеров для получения протонпроводящих мембран, сорбентов ионов металлов, микропористых материалов, металлокомплексных катализаторов и для других целей [1].

Известно, что удобным и безопасным методом получения поли-5-винилтетразолов являются процессы полимераналогичных превращений, основанные на реакциях [2+3]-циклоприсоединения нитрильных групп макромолекул к соединениям, содержащим азидогруппу, и эта реакция достаточно хорошо изучена для гомополимера акрилонитрила [5; 6].

Материалы и методы исследования. В рамках настоящей работы нами изучена возможность использования этого подхода для получения тетразолсодержащих полимеров путем азидирования доступного, промышленно выпускаемого заводом «Полимир» ОАО «Нафтан» сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1), использующегося для производства полиакрилонитрильного волокна Нитрон Д-5 (схема 1).

Схема 1



В результате установлено, что наличие в исходном полимере звеньев метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты не препятствует превращению нитрильных группировок в тетразольные, и процесс гладко протекает при использовании азидирующей системы NaN₃–NH₄Cl в диметилформамиде.

Следует отметить, что сведения о тетразолировании сополимеров полиакрилонитрила и исследовании физико-химических свойств получаемых тетразолсодержащих полимеров весьма ограничены [7; 8].

В результате изучения влияния соотношения используемых в процессе реагентов на протекание процесса установлено, что степень превращения нитрильных групп может эффективно регулироваться использованием соответствующего количества азидирующей смеси, что позволяет целенаправленно получать полимеры с заданной степенью тетразолирования. Максимальная степень конверсии нитрильных групп в тетразольные достигается при использовании 15 %-ного мольного избытка азидирующей смеси и проведении реакции при 115–120 °С в течение 20 ч. В изученных условиях проведения процесса превращение «нитрил–тетразол» происходит на 90–95 %. Поскольку получаемые тетразолсодержащие полимеры являются слабыми кислотами и независимо от степени тетразолирования нерастворимы в воде, количественный анализ на содержание тетразольных звеньев в синтезированных полимерах проводили методом неводного кислотного-основного титрования, описанного в [6], с использованием в качестве растворителя диметилформамида, а в качестве титранта раствор КОН в *изо*-пропиловом спирте.

Получаемые сополимеры поливинилтетразола (СПВТ), выделяемые из реакционного раствора осаждением в разбавленный раствор HCl, представляют собой липкую резиноподобную массу, которая после высушивания в вакууме превращается в твердый стеклообразный продукт. Порошкообразный СПВТ может быть получен в результате осаждения реакционной массы

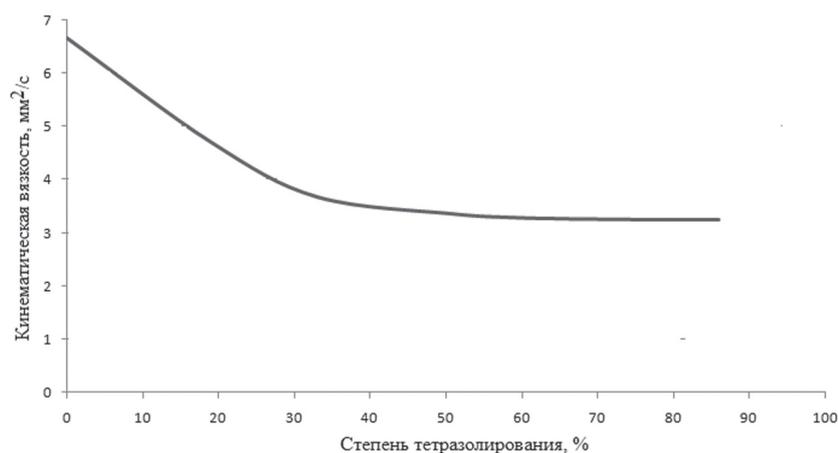


Рис. 1. Изменение кинематической вязкости 2 %-ных растворов СПВТ в диметилформамиде в зависимости от степени тетразолирования

в трифторуксусную кислоту или в избыток уксусной кислоты. Следует, однако, отметить, что при использовании в качестве осадителя уксусной кислоты велика вероятность получения смешанного полимера, имеющего в структуре как тетразольные звенья, так и звенья тетразолат аммония, образующиеся в процессе тетразолирования. Последнее связано с близкими значениями pK_a тетразольного цикла и уксусной кислоты [9]. Получаемые тетразолсодержащие полимеры, так же как и исходный сополимер, нерастворимы, за исключением диметилформаида и диметилсульфоксида, в органических растворителях, однако становятся растворимы в водных растворах оснований при достижении степени тетразолирования более 30 %. Кинематическая вязкость растворов СПВТ в диметилформамиде заметно снижается с увеличением содержания в полимере тетразолильных групп, выходя на плато после достижения степени тетразолирования ~50 % (рис. 1).

Изучение кинетики процесса тетразолирования (100 °С) показало, что скорость протекания процесса изменяется нелинейно, существенно замедляясь со временем (рис. 2).

В ИК-спектрах синтезированных СПВТ проявляются полосы поглощения, характерные для валентно-деформационных колебаний тетразольного цикла в области 1000–1400 cm^{-1} и валентных колебаний NH-связи тетразольного цикла (3125–3130 cm^{-1}). При этом интенсивность харак-

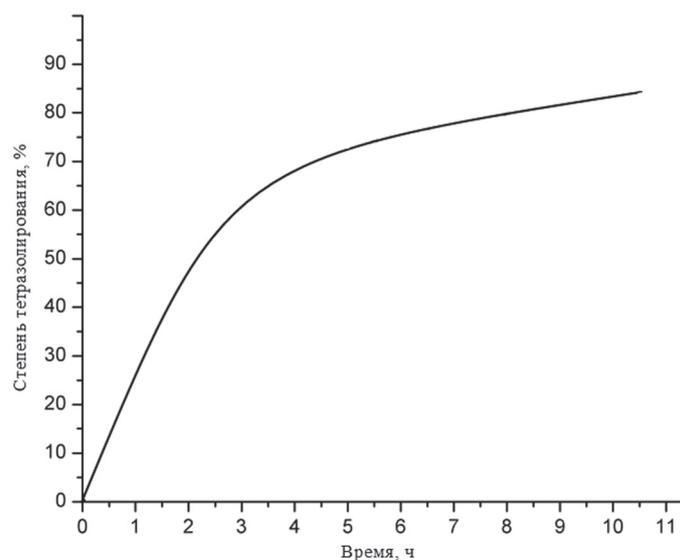


Рис. 2. Кинетическая кривая процесса тетразолирования сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоуксусной кислоты (93 : 6 : 1) при 100 °С

терной для полиакрилонитрила полосы поглощения группы $-C\equiv N$ (2243 см^{-1}) закономерно уменьшается с увеличением степени тетразолирования.

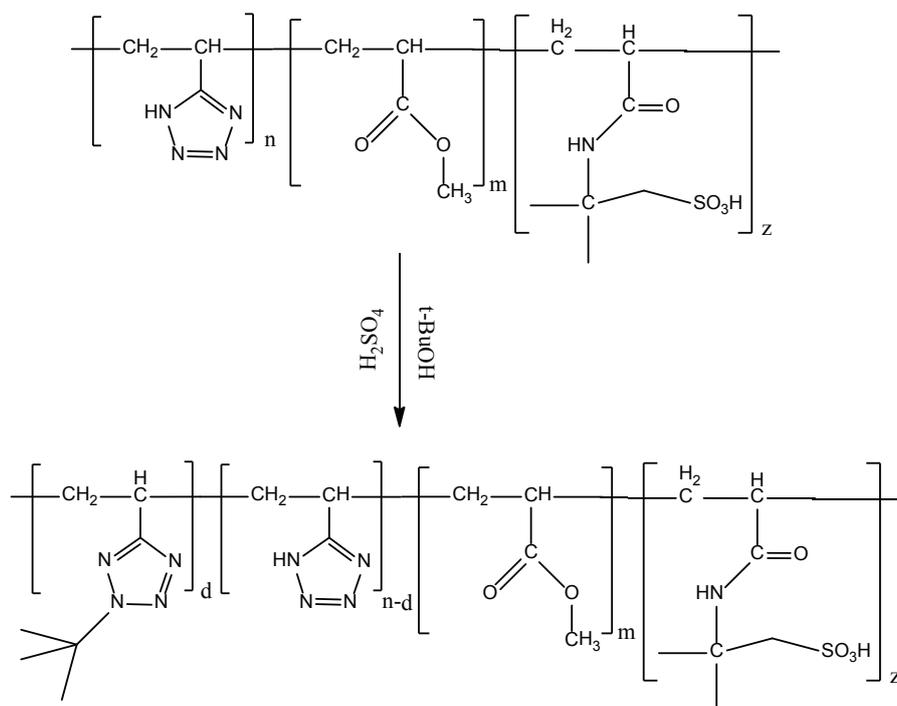
Термическое разложение полученных СПВТ в инертной атмосфере ($20\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, атмосфера N_2), независимо от степени тетразолирования, начинается при температуре около $200\text{ }^\circ\text{C}$ и протекает экзотермично с максимумом при $275\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$, что обусловлено раскрытием тетразольного цикла с последующим элиминированием азота. Дальнейшее нагревание приводит к эндотермическому разложению оставшейся части образца. Остаточная масса образцов после проведения термолиза снижается с увеличением степени тетразолирования от 45% при степени тетразолирования $19\text{ вес. } \%$ до 33% при степени тетразолирования $86\text{ вес. } \%$.

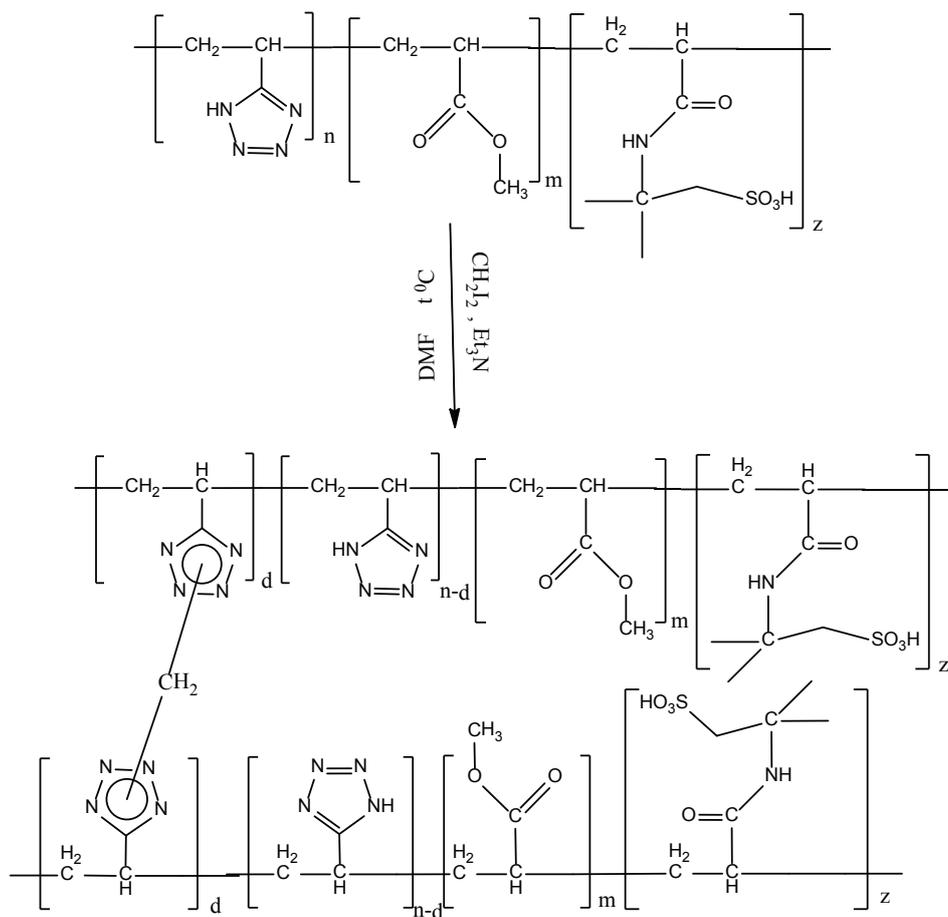
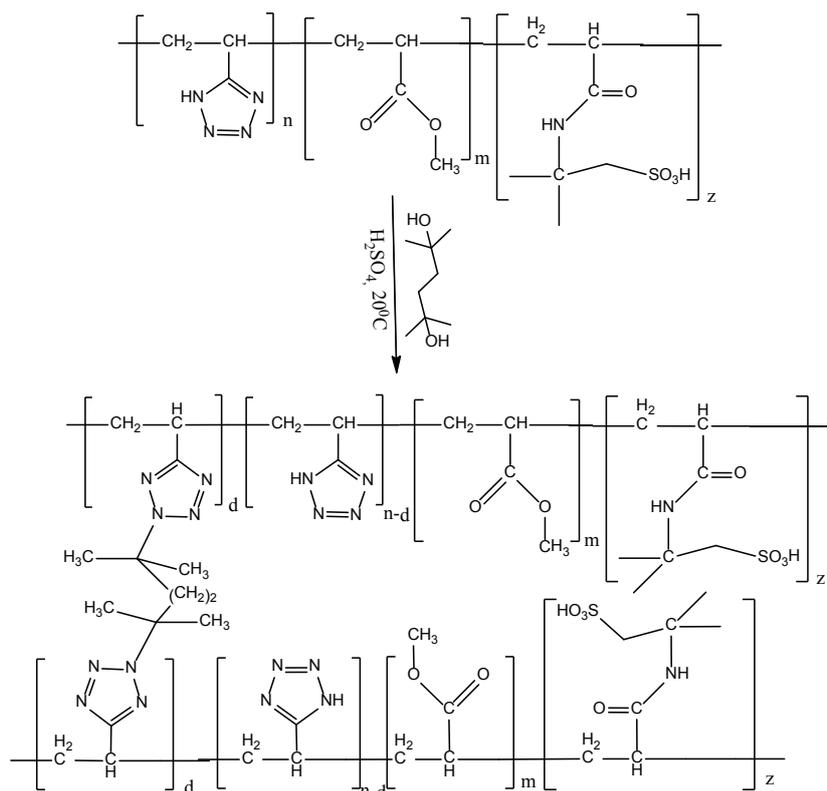
Поскольку получаемые из сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты ($93 : 6 : 1$) тетразолсодержащие полимеры имеют относительно неудовлетворительные механические характеристики (хрупкость образуемых пленок, сложность получения в порошкообразном виде), что может ограничивать перспективы их практического использования, в рамках настоящей работы изучены возможности их модификации путем алкилирования моно- и бифункциональными реагентами.

Известно, что удобным способом селективной функционализации N-незамещенных тетразолов является алкилирование третичными спиртами в кислотных средах [10]. Именно этот подход был нами использован для получения частично *трет*-бутилированного СПВТ. В качестве растворителя в процессе *трет*-бутирования использовалась концентрированная серная кислота, в качестве алкилирующего агента – *трет*-бутиловый спирт. Предполагалось, что частичное введение *трет*-бутильных группировок позволит получить полимер с большей пластичностью в сравнении с чистым СПВТ. Действительно, пленки, получаемые из *трет*-бутилированного на 10% СПВТ существенно пластичнее пленок исходного полимера. Кроме того, *трет*-бутилированный СПВТ осаждается из реакционной смеси в виде мелкодисперсного порошка, удобного для дальнейшего использования, например, при изучении сорбционной активности в отношении катионов металлов.

В ИК-спектрах продукта *трет*-бутирования СПВТ появляются характерные для группы $-C(CH_3)_3$ сильные полосы поглощения ($1372, 1238\text{ см}^{-1}$), его термическое разложение протекает в тех же температурных интервалах, как и термическое разложение исходного СПВТ (схема 2).

Схема 2





Использование для алкилирования СПВТ вместо *трет*-бутанола 2,5-диметилгександиола приводит к получению сшитого СПВТ (схема 3).

С целью сохранения в структуре получаемого полимера максимального количества NH-незамещенных тетразольных циклов в реакции использовалось 3–5 мол. % сшивающего агента. Следует отметить, что использование большего количества 2,5-диметилгександиола приводит к образованию геля в процессе проведения реакции. Получаемый сшитый 2,5-диметилгександиолом СПВТ осаждается из реакционной смеси в виде мелкодисперсного порошка и теряет растворимость в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, ограниченно набухая в этих растворителях.

Альтернативным путем получения сшитых СПВТ является алкилирование последних дигалогеналканами. Так, в результате взаимодействия СПВТ с дийодметаном в присутствии триэтиламина нами получен полимер, сшитый за счет образования метиленовых мостиков между тетразольными циклами различных полимерных макромолекул (схема 4).

Поскольку известно [11], что алкилирование NH-незамещенных тетразолов галоидными алкилами протекает неселективно с образованием смеси 1- и 2-замещенных тетразолов, в случае алкилирования СПВТ дийодметаном наблюдается, по-видимому, аналогичная картина, и сшивка происходит с участием атомов азота N¹ и N² тетразольных циклов. Как и в случае сшитого 2,5-диметилгександиолом СПВТ, продукт взаимодействия СПВТ с дийодметаном осаждается из реакционной смеси в виде мелкодисперсного порошка и теряет растворимость в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, ограниченно набухая в этих растворителях.

Заключение. Установлено, что азидирование промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты смесью NaN₃–NH₄Cl в диметилформамиде приводит к получению сополимера поли-5-винилтетразола. В оптимальных условиях проведения процесса превращение «нитрил–тетразол» происходит на 90–95 %. Степень превращения нитрильных групп в тетразольные может регулироваться как использованием соответствующего количества азидирующей смеси, так и временем и температурой проведения процесса, что позволяет целенаправленно получать полимеры с заданной степенью тетразолирования. Алкилирование получаемых тетразолсодержащих полимеров бифункциональными галоген- и гидроксилсодержащими соединениями, в частности дийодметаном и 2,5-диметилгексан-2,5-дионом, приводит к получению сетчатых полимеров, степень сшивки которых регулируется изменением соотношения исходный полимер–сшивающий агент.

Список использованной литературы

1. Гапоник, П. Н. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства / П. Н. Гапоник, О. А. Ивашкевич // Вестн. БГУ. Сер. 2. – 2013. – № 1 – С. 3–28.
2. Polymers of Substituted Tetrazoles: пат. 3004959 США, МКИ C07D 55/56 / G. Finnegan, R. A. Henry, S. Skolnik; заявитель NAVY. – № 843597; заявл. 30.09.59; опубл. 17.10.61.
3. Островский, В. А. Энергоемкие тетразолы / В. А. Островский, Г. И. Колдобский // Рос. хим. журн. – 1997. – Т. 41, № 2. – С. 84–98.
4. Кижняев, В. Н. Винилтетразолы. Синтез и свойства / В. Н. Кижняев, Л. И. Верещагин // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 2. – С. 159–182.
5. Кижняев, В. Н. Разветвленные тетразолсодержащие полимеры / В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, Л. И. Верещагин // Высокомолек. соед. – 2007. – Т. 49, № 1. – С. 36–44.
6. Polymers and Copolymers Based on Vinyltetrazoles. 1. Synthesis of Poly(5-vinyltetrazole) by Polymeranalogous Conversion of Polyacrylonitrile / P. N. Gaponik [et al.] // Angew. Makromol. Chem. – 1994. – Vol. 219. – P. 77–88.
7. Copper recovery from aqueous solution by a modified industrial polymer / M. A. M. Alho [et al.] // Environment. Chem. Lett. – 2009. – Vol. 7, N 3. – P. 271–275.
8. Novel tetrazole-functionalized absorbent from polyacrylonitrile fiber for heavy-metal ion adsorption / S. Yan [et al.] // Appl. Polym. Sci. – 2012. – Vol. 125. – P. 382–389.
9. Трифонов, П. Е. Протолитические равновесия тетразолов / П. Е. Трифонов, В. А. Островский // Журн. орган. химии. – 2006. – Т. 42, № 11. – С. 1599–1620.
10. Корень, А. О. Селективное N(2)-алкилирование 5-R-тетразолов спиртами / А. О. Корень, П. Н. Гапоник // Химия гетероцикл. соединений. – 1990. – № 12. – С. 1643–1647.
11. Ostrovskii, V. A. Tetrazoles / V. A. Ostrovskii, G. I. Koldobskii // Compr. Heterocyclic Chem. III. – 2008. – Vol. 6. – P. 257–423.

Поступило в редакцию 07.10.2015