

УДК 541.64:542.92

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-1-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТETРАЗОЛА

Неделько В. В., Рощупкин В. П.,
Асатрян Г. Г., Асратян Г. В., Афанасьев Н. А., Королев Г. В.,
Ларикова Г. С., Фрончек Э. В.

Методами термогравиметрии, пиролитической масс-спектрометрии, хроматографии, ИК- и УФ-спектроскопии исследованы кинетика и механизм термической деструкции поли-1-метил-5-винилтетразола в вакууме при 260–350°. Показано, что этот полимер более термостабилен, чем поли-2-метил-5-винилтетразол вследствие иного механизма термического раскрытия гетероцикла. Установлено, что термостойкость сополимеров 1- и 2-метил-5-винилтетразолов аддитивно определяется их составом.

Поли-1-метил-5-винилтетразол, $-\left[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}=\text{NN}=\text{NNMe})-\right]_n-$, (ПМВТ-1) относится к новому малоизученному классу виниловых полимеров с гетероциклическими заместителями. Данные о строении и свойствах полимеров такого класса очень ограничены. В работе [1] была исследована термическая деструкция поли-2-метил-5-винилтетразола, $-\left[-\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}=\text{NN}(\text{Me})\text{N}=\text{N}-)\right]_n-$ (ПМВТ-2). Настоящая работа посвящена изучению термодеструкции ПМВТ-1 с целью выяснения влияния положения метильной группы в гетероцикле на кинетику и механизм термических превращений поливинилтетразолов.

Из немногочисленных публикаций по термическому разложению низкомолекулярных тетразолов [2–5] просматривается заметное влияние природы и положения заместителей на устойчивость тетразольных гетероциклов. Как правило, термораспад тетразолов изучали в жидкой и газовой фазах, и параметры таких процессов могут оказаться неприемлемыми для прогнозирования термической стабильности полимеров, деструкция которых протекает в конденсированном состоянии в условиях специфического влияния полимерной матрицы [6]: плотности молекулярной упаковки, молекулярной подвижности, температуры стеклования T_c (для ПМВТ-1 $T_c=105$ и для ПМВТ-2 – 55°) и других факторов.

Для выявления возможного влияния полимерной матрицы на термостабильность 1- и 2-метилзамещенных тетразольных циклов исследовали термическую деструкцию статистических сополимеров соответствующих тетразолов в широком диапазоне составов. Мерой такого влияния могло бы быть отклонение наблюдаемой термостабильности от аддитивной зависимости их свойств от состава.

ПМВТ-1 получен радикальной полимеризацией 1-метил-5-винилтетразола в присутствии ДАК. Среднечисленная ММ полимера составляла $\sim 1 \cdot 10^5$.

Сополимеры МВТ-1 и МВТ-2 синтезированы радикальной полимеризацией смесей мономеров, инициируемой ПБ. ММ сополимеров изменяется от $8 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$. Кинетику термической деструкции изучали термогравиметрически на электронных автоматических термовесах АТВ-14 [7]. Продукты термической деструкции идентифицировали на масс-спектрометре МХ1320, снабженном системой прямого ввода образца в камеру источника ионов в кварцевой ампуле с Pt-нагревателем. Спектральные характеристики исходных и претерпевших термодеструкцию на различные глубины полимеров получали на спектрофотометре «SPECORD IR-75». Образцы готовили в виде таблеток, содержащих одинаковые количества полимера (3 мг) и бромистого калия (250 мг), что позволяло количественно оценивать изменения в структуре полимера, обусловленные термодеструкцией. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре «SPECORD UV-VIS».

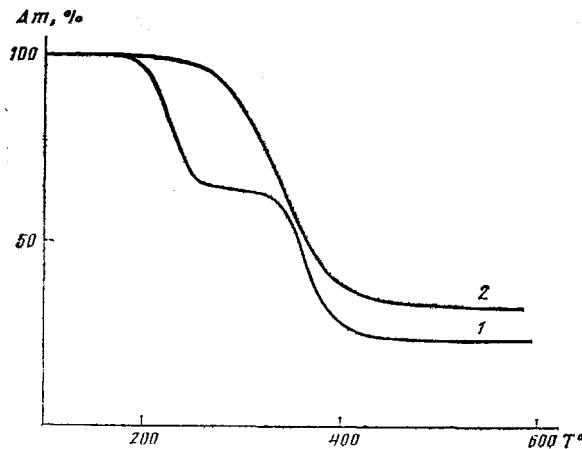


Рис. 1. Кривые ТГА – температурная зависимость потери в весе Δm для ПМВТ-1 (1) и ПМВТ-2 (2)

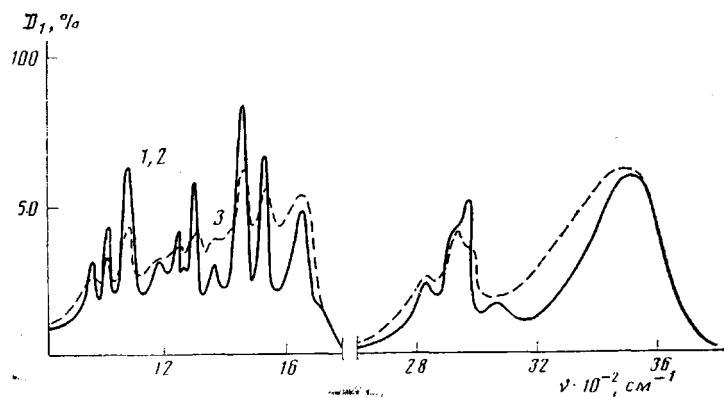


Рис. 2. ИК-спектры исходного образца ПМВТ-1 (1), а также образцов после выдержки при 240° в течение 1 ч (2) и при 280° в течение 7 ч (3)

Заметные скорости образования летучих продуктов термической деструкции ПМВТ-1 в условиях линейного нагревания (1,5 град·мин) наблюдаются при температурах $> 260^\circ$. Итенсивное отщепление N_2 от тетразольного кольца ПМВТ-2 в аналогичных условиях происходит в интервале $180\text{--}250^\circ$, а прямое нагревание полимера до температур, превышающих 250° , приводит к вспышке [1]. На рис. 1 представлены кривые ТГА для ПМВТ-1 и ПМВТ-2. Кинетически наблюдаемое различие в термической стабильности полимеров в выбранном интервале температур подтверждается спектральными данными: ИК-спектр ПМВТ-1, выдержанного при 240° в течение 1 ч (рис. 2), практически не отличается от спектра исходного образца, тогда как аналогичная термообработка вызывает существенные изменения в ИК-спектре ПМВТ-2 [1]. Для значительной модификации структуры ПМВТ-1 необходим более жесткий режим теплового воздействия. Такая модификация структуры ПМВТ-1 наблюдается, например, после выдержки полимера при 280° в течение 7 ч. Это наглядно демонстрируется рис. 2 (кривые 1, 3).

Обращает на себя внимание значительное уменьшение интенсивности полос 980 , 1045 и 1100 cm^{-1} , которые по аналогии со спектром 1-метилтетразола [8] отнесены нами к валентно-деформационным колебаниям тетразольного цикла. Симбатно с ними уменьшается интенсивность полос валентных колебаний метильной группы, связанной с гетероциклом, при 2955 и 3025 cm^{-1} . В то же время интенсивность полос поглощения при 2850 и 2925 cm^{-1} , относящихся к колебаниям метиленовых групп полимера, меняются незначительно. Это свидетельствует о том, что в указан-

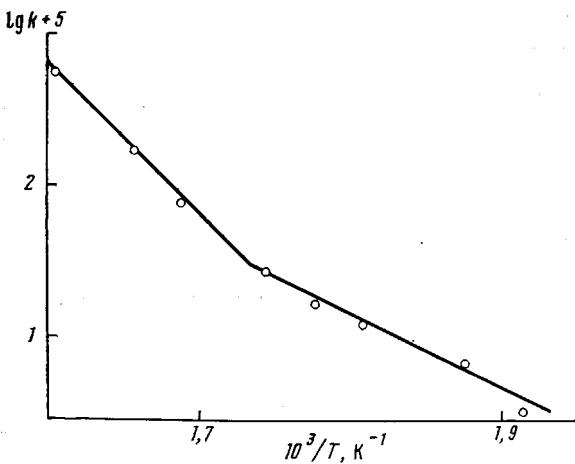


Рис. 3. Температурная зависимость констант скорости термической деструкции ПМВТ-1, в аррениусовских координатах

ных условиях доминируют термические превращения гетероциклов, тогда как главные цепи ПМВТ-1 сохраняют устойчивость.

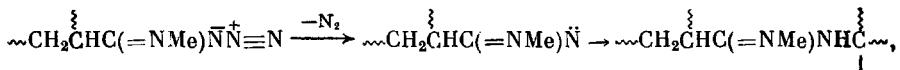
Количественной оценкой доли гетероциклов, подвергнувшихся превращению, может служить отношение плотностей полосы при 1100 cm^{-1} в спектрах исходного и прогретого образцов, равное 0,5. Из рис. 2 (кривая 3) видно, что после термообработки полимера в спектре появляются дополнительные полосы при 3120 и 1330 cm^{-1} . Первая из них может быть отнесена к валентному колебанию связи $>\text{N}-\text{H}$, вторая — к деформационному колебанию группы Me , занимающей иное положение, чем в исходном ПМВТ-1, для которого характерна частота 1370 cm^{-1} . Отметим также поведение полосы 1520 cm^{-1} , относящейся к колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$ [8]. Из сравнения кривых 1 и 3 (рис. 2) видно, что уменьшение ее интенсивности при термодеструкции выражено меньше, чем у полосы 1100 cm^{-1} , обусловленной колебаниями гетероцикла в целом [8]. Это свидетельствует о том, что при раскрытии гетероцикла образуется связь $\text{C}=\text{N}$ с иными электрооптическими параметрами, чем в исходном тетразольном кольце.

Изучение кинетических закономерностей термической деструкции ПМВТ-1 в изотермических условиях проведено при 260 – 350° . Процесс подчиняется кинетическому уравнению первого порядка до глубины превращения $\sim 80\%$. Эффективные константы скорости представлены на рис. 3. Наблюдаемый излом прямой вблизи 300° указывает на смену механизма (или, по крайней мере, лимитирующей стадии) деструкции. Обращает на себя внимание низкая эффективная энергия активации (99 кДж/моль) в интервале 260 – 300° , значительно отличающаяся от энергии активации первой стадии деструкции ПМВТ-2 (194 кДж/моль) [1]. Однако при более высоких температурах энергия активации термодеструкции ПМВТ-1 повышается до 192 кДж/моль . В низкотемпературной области доминирующими продуктами деструкции ПМВТ-1 является N_2 . Об этом однозначно свидетельствуют результаты хроматографического и массспектрографического анализов. Пиролиз ПМВТ-1 в камере источника ионов масс-спектрометра при 280° показал, что распад сопровождается выходом небольших количеств метил- и диметиламина и сложной смеси более тяжелых продуктов (амины, нитрилы и другие). Уже на низких глубинах термодеструкции ПМВТ-1 в значительной мере теряет способность растворяться в нитрометане, в котором исходный полимер хорошо растворим. Образцы ПМВТ-1, претерпевшие более, чем $10\%-ную$ глубину превращения, полностью нерастворимы в нитрометане.

Данные ИК-спектроскопии в совокупности с кинетическими измерениями, анализом продуктов и литературными данными по термораспаду 1,5-двузамещенных тетразолов [2–5] позволяют сделать ряд предположе-

ний о механизме термической деструкции ПМВТ-1. В отличие от ПМВТ-2, где начальной стадией деструкции является отщепление N_2 от гетероцикла, ПМВТ-1 по аналогии низкомолекулярными 1,5-двузамещенными тетразолами претерпевает таутомерную азидаоазометиновую перегруппировку:

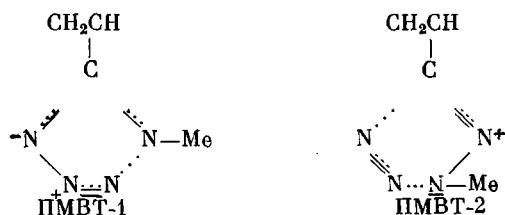
$\sim CH_2CH(C=NN=NNMe) \rightleftharpoons \sim CH_2CH(C(=NMe)NN=N) \sim$. Подобная перегруппировка низкомолекулярных 1,5-двузамещенных тетразолов описана в работах [8–11]. Азидаоазометиновой перегруппировкой в литературе объясняется факт большей термической стабильности и устойчивости к фрагментации под действием ионизирующих электронов 1,5-двузамещенных тетразолов по сравнению с 2,5-двузамещенными аналогами [2, 4, 9]. Образующийся в первой стадии полимерный азид, отщепляя N_2 , превращается в нитрен, активный во внедрении по связи C–H



Именно образованием в случае ПМВТ-1 связанного с карбонцепью нитрина объясняем высокую склонность полимера к сшивке цепей.

Таким образом, полученные результаты показывают, что термическая деструкция ПМВТ-1, равно как и ПМВТ-2, не сводится только к разрывам химических связей и выделению летучих продуктов, а сопровождается также внутри- и межмолекулярными реакциями, приводящими к глубокой модификации структуры и свойств исходных полимеров. Важным результатом настоящей работы является установление существенного отличия механизма раскрытия гетероцикла при термодеструкции ПМВТ-1 и ПМВТ-2. Если при деструкции ПМВТ-2 гетероцикл раскрывается, по-видимому, с выбрасыванием молекулы азота в результате разрыва (возможно, синхронного [5]) связей C–N и N–N, то в случае ПМВТ-1 имеет место перегруппировка кратных связей с разрывом только одной связи N–N. Квантово-химический анализ молекулы 1-метилтетразола показал, что образование азидаоазометина происходит в результате разрыва связи N^1-N^2 , которой соответствует наименьшее значение индекса кратности связи [5].

Исходя из данных о механизме деструкции, можно предположить, что вид переходных конфигураций для реакций термораспада 1- и 2-метилзамещенных тетразольных циклов также существенно различен



Для выяснения причин, обусловливающих наблюдаемую разницу в термостойкости и механизме термодеструкции ПМВТ-1 и ПМВТ-2, провели сравнительное исследование строения гетероциклов в обоих полимерах методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Согласно теории внутримолекулярных перегруппировок [12, 13], возможность той или иной перегруппировки в целом определяется изменением межатомных расстояний за счет внутримолекулярных колебаний. Применительно к переходным конфигурациям реакций термического раскрытия 1- и 2-замещенных гетероциклов, представленных выше, это означает, что соответствующие изменения и перераспределения электронных плотностей должны определяться особенностями колебаний данных циклов. Рассмотрим конкретные примеры связи между различиями в ИК-спектрах ПМВТ-1 и ПМВТ-2, с одной стороны, и предполагаемыми переходными конфигурациями – с другой.

На рис. 4 представлены ИК-спектры исследуемых полимеров в области, где в основном проявляются колебания гетероциклов. При сравнении

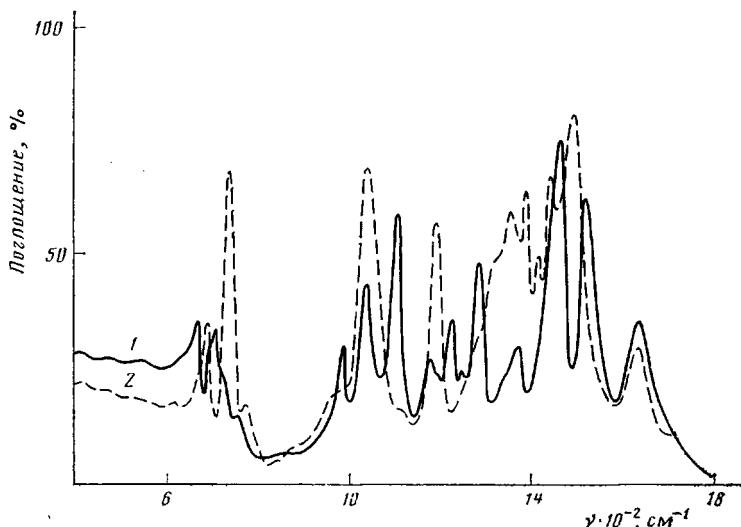


Рис. 4. ИК-спектры ПМВТ-1 (1) и ПМВТ-2 (2)

спектров обращает внимание сильное различие в относительной интенсивности I полос, относящихся к колебаниям кратных связей N=N при 1450 см^{-1} с C=N при 1500 см^{-1} [8]: в спектре ПМВТ-1 $I_{\text{N}=\text{N}} > I_{\text{C}=\text{N}}$, тогда как в спектре ПМВТ-2, наоборот, $I_{\text{N}=\text{N}} < I_{\text{C}=\text{N}}$. Поскольку величина I пропорциональна квадрату производной от дипольного момента связи μ по межъядерному расстоянию r , $I \sim (\partial \mu / \partial r)^2$, эти данные свидетельствуют о том, что колебание связи N=N в ПМВТ-1 сопровождается большим изменением дипольного момента, чем в ПМВТ-2. Такой вывод согласуется с различиями в распределении зарядов в диполярных переходных состояниях реакций термодеструкции гетероциклов, показанных на схеме.

Если отщепление молекулы N=N от 2-замещенного гетероцикла происходит путем синхронного разрыва прилегающих связей, то оно должно сопровождаться коррелированным изменением величины противолежащего угла C=N-N. Образованию переходного состояния должно способствовать наличие соответствующего валентно-деформационного колебания кольца, при котором одновременно с изменением величины этого угла изменяется и длина связей C-N и N-N. Такие колебания гетероцикла расположены в низкочастотной области спектра. В спектре ПМВТ-2 валентно-деформационному колебанию кольца может быть отнесена интенсивная полоса при 730 см^{-1} . В то же время в спектре ПМВТ-1, гетероцикл которого раскрывается по иному механизму, аналогичная полоса отсутствует (рис. 2). Таким образом, имеет место качественное согласие между особенностями колебательной динамики 1- и 2-замещенных тетразольных гетероциклов и предполагаемыми механизмами их термического раскрытия.

Наблюдаемое экспериментальное двукратное различие в эффективной энергии активации термодеструкции ПМВТ-1 и ПМВТ-2 хорошо согласуется с обсуждаемыми различиями в механизме термического раскрытия гетероциклов. Согласно теории молекулярных перегруппировок [12, 13], энергия активации кооперативной перегруппировки E , в которой участвуют несколько близких по свойствам химических связей, пропорциональна величина nq_0^2 , где n – количество связей, претерпевающих разрыв, а q_0 – критическое значение амплитуды колебаний разрывающихся связей. Поскольку согласно работе [8], параметры колебаний связей C-N и N-N в тетразольных гетероциклах очень близки, наблюдаемые различия в E естественно приписать тому, что при термодеструкции ПМВТ-2 происходит синхронный распад обеих связей, тогда как при деструкции ПМВТ-1 разрывается только связь N-N.

Параметры ИК-спектров в первую очередь характеризуют распределение электронной плотности в основном состоянии молекулы. Между

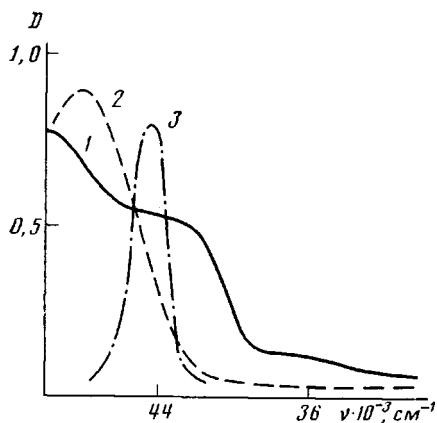


Рис. 5. ИФ-спектры пленок ПМВТ-1 (1) и ПМВТ-2 (2), а также раствор ПМВТ-2 в ацетонитриле (3)

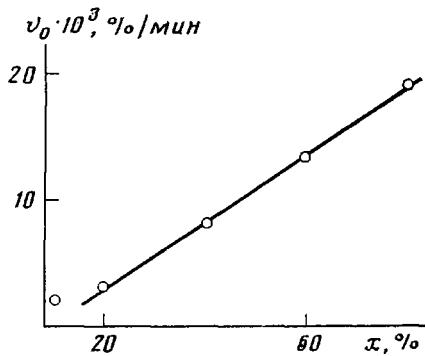


Рис. 6. Зависимость начальных скоростей термической деструкции v_0 при 250° сополимеров МВТ-1 и МВТ-2 от содержания звепьев x

тем вид переходного состояния реакции термораспада зависит и от особенностей распределения электронной плотности в возбужденных электронных состояниях. Ценную информацию об этих особенностях дает изучение влияния полярных растворителей на положение полос поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в УФ-спектрах [14]. Рис. 5 позволяет сравнить электронные спектры поглощения ПМВТ-2 в двух различных состояниях: в виде пленки и в растворе высокополярного ацетонитрила. Согласно работе [14], сильный багохромный сдвиг полосы поглощения тетразольного гетероцикла свидетельствует о том, что возбужденное электронное состояние гетероцикла характеризуется большей величиной дипольного момента, чем основное. Этот результат хорошо согласуется с обсуждаемым диполярным переходным состоянием реакции термической деструкции изученных полимеров.

Известно, что изменение частот электронных переходов в УФ-спектрах гомологических соединений, содержащих систему сопряженных π -связей, является хорошей характеристикой изменения степени сопряжения под влиянием заместителя. На рис. 5 представлены УФ-спектры поглощения ПМВТ-1 и ПМВТ-2 в области, отвечающей электронным переходам гетероциклов. Из положения максимумов полос поглощения следует, что энергия первого электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в ПМВТ-1 ($\approx 43500 \text{ см}^{-1}$) имеет более низкое значение, чем в ПМВТ-2 (47600 см^{-1}). Кроме того, в случае ПМВТ-1 в исследованную область попадает и вторая полоса поглощения, соответствующая переходу в состояние S_2 , тогда как у ПМВТ-2 она расположена в более высокочастотной области. Эти данные позволяют сделать вывод о большей энергии сопряжения 1-метилзамещенного тетразольного цикла по сравнению с 2-метилзамещенным, а следовательно, и большей стабильности гетероцикла в ПМВТ-1 по сравнению с тетразольным кольцом в ПМВТ-2 в выбранном интервале температур.

Ранее в работе [1] сообщили о явлении бескислородного горения образцов ПМВТ-2 при быстром нагревании до температур выше 250° . Поскольку известно, что ряд производных тетразола, включая поли-5-винилтетразол, способны к самораспространяющемуся высокотемпературному разложению [15], можно предположить, что и в случае ПМВТ-2 реализуется механизм «горения» в этом режиме. ПМВТ-1 не проявил склонности к такому механизму разложения в широком интервале температур. Это по нашему мнению, может быть объяснено иным механизмом его термической деструкции и, как следствие этого, иными тепловыми эффектами термораспада.

Располагая данными о значительном различии в термической стабильности и кинетических закономерностях термодеструкции ПМВТ-1 и

ПМВТ-2, представляло интерес изучение характера термической деструкции сополимеров, содержащих гетероциклы МВТ-1 и МВТ-2. Эксперименты, проведенные в условиях, когда связанный с полимерной карбонцепью МВТ-2 быстро отщепляет N_2 , а ПМВТ-1 еще практически не деструктирует, позволяют сделать вывод об отсутствии взаимного влияния друг на друга гетероциклов МВТ-1 и МВТ-2. Это наглядно демонстрируется пропорциональностью начальных скоростей термической деструкции сополимеров содержанию раскрывающихся в этих условиях колец МВТ-2 (рис. 6). Экстраполяция величин начальных скоростей термодеструкции на 100%-ное содержание звеньев МВТ-2 приводит к практическому полному совпадению с экспериментальными данными по термодеструкции ПМВТ-2 [1].

С учетом результатов, полученных при изучении термодеструкции сополимеров МВТ-1 и МВТ-2, можно предположить, что наблюдаемое различие в термической стабильности ПМВТ-1 и ПМВТ-2 определяется в первую очередь различием в химическом строении гетероциклов, а не физическими свойствами полимерной матрицы. Более того, перемещение Ме-заместителя из положения 2 в положение 1 приводит не только к изменению термостабильности и смене механизма термодеструкции соответствующих полимеров, но и к изменению макрокинетического поведения, выражаящемуся в потере способности ПМВТ-1 к самораспространяющемуся высокотемпературному разложению, реализующемуся в случае ПМВТ-2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неделько В. В., Рощупкин В. П., Ларикова Т. С., Шумакова Л. Н., Афанасьев Н. А., Корсунский Б. Л., Павлов Н. А., Фрончек Э. В., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 681.
2. Клюев Н. А., Шурухин Ю. В., Кончиш В. А., Гранберг И. И., Русинов В. Л., Зырянов В. А. // Химия гетероцик. соед. 1980. № 2. С. 265.
3. Smith P. A., Leon E. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 17. P. 4647.
4. Vaughan J., Smith P. A. // J. Organ. Chem. 1958. V. 23. № 13. P. 1909.
5. Шурухин Ю. В., Клюев Н. А., Островский В. А., Колдобский Г. И., Ерусалимский Г. Б. // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. № 11. С. 2458.
6. Рощупкин В. П., Гафуров У. Г. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 4. С. 869.
7. Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р. // Измер. техника. 1971. № 4. С. 23.
8. Соколова М. М., Мельников В. В., Островский В. А., Колдобский Г. И., Мельников А. А., Гидаспов Б. В. // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. № 8. С. 1744.
9. Починок В. Я., Авраменко Л. Ф., Григоренко Т. Ф., Скопенко В. Н. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 2. С. 354.
10. Cherton J.-C., Desbene P.-L., Basinet J.-J. // Canad. J. Chem. 1985. V. 63. № 1. P. 86.
11. Nishiyama K., Miyata I. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1985. V. 58. № 23. P. 2419.
12. Чулакян Г. М., Рощупкин В. П., Аракелян Г. Г., Минасян Л. А. // Учен. зап. Ереван. ун-та. 1976. Т. 1. № 2. С. 130.
13. Аракелян Г. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984.
14. Орчин М., Джраффе Г. Разрыхляющие орбитали. М., 1969.
15. Лесникович А. И., Свиридов В. В., Гапоник П. Н., Каравай В. П., Целовальникова Г. М., Дегмерик М. М. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 9. С. 824.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25.IV.1986

THERMAL DEGRADATION OF POLY-1-METHYL-5-VINYL TETRAZOLE

Nedel'ko V. V., Roshchupkin V. P., Asratyan G. G.,
Asratyan G. V., Afanas'ev N. A., Korolev G. V.,
Larikova G. S., Fronchek E. V.

Summary

Kinetics and mechanism of thermal degradation of poly-1-methyl-5-vinyl tetrazole in vacuum at 260-350° have been studied by thermogravimetry, pyrolytic mass-spectrometry, chromatography, IR- and UV-spectroscopy methods. The higher thermal stability of this polymer comparing with poly-2-methyl-5-vinyl tetrazole was shown as a result of different mechanism of thermal opening of the heterocycle. Thermal stability of copolymers of both 1- and 2-methyl-5-vinyl tetrazoles was found to depend additively on their composition.