

УДК 541

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

Говорков А. Т., Овчаренко В. В., Фомина М. П., Кригер А. Г.,
Фрончек Э. В., Морозов В. А., Грачев В. П.

Методами ИК-спектроскопии, дериватографии, вискозиметрии изучена кинетика термоокислительной деструкции поли-2-метил-5-винилтетразола в интервале 293–770 К и установлены процессы, протекающие при этом. Определены энергии активации соответствующих деструктивных процессов.

Данные по термоокислительной деструкции высокомолекулярных тетразольных соединений являются ценными для теории и практики термической стабильности и старения полимеров. Однако в литературе подобные сведения отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение кинетики и механизма термоокислительной деструкции поли-2-метил-5-винилтетразола (ПМВТ).

ПМВТ ($M_n=3,1 \cdot 10^5$) получали по методике [1], структурные изменения в полимере под действием тепла и кислорода воздуха контролировали методами ИК-спектроскопии и дериватографии. Пленки толщиной ~10 мкм готовили высушиванием из 25%-ного раствора ПМВТ в ацетонитриле. ИК-спектр в области 500–4000 см⁻¹ регистрировали на спектрофотометре «Спекорд ИВ-75». Зависимости ТГА и ДТА получали на «Q-дериватографе» производства ВНР при скорости нагревания 1,25 град/мин. Каждый эксперимент проводили с четырьмя параллельными образцами, результаты измерений усредняли. Отнесение полос ИК-поглощения в ПМВТ было выполнено на основе сравнительного анализа с уже известными из литературы и частично интерпретированными колебательными спектрами производных тетразолов [2] и углеводородов [3, 4].

Кривые ДТА и ТГА в интервале 298–770 К показывают наличие двух областей интенсивного разложения полимера с максимумами при 518 и 763 К (рис. 1). Энергия активации, соответствующая первой области и рассчитанная по потере веса, составляет 125 кДж/моль. По данным масс-спектрометрии основным газообразным продуктом пиролиза ПМВТ при 490–450 К является азот, образующийся при термораспаде тетразольного цикла, что согласуется с данными работ [5, 6] для низкомолекулярных 2,5-дизамещенных тетразолов. Эlimинирование из тетразольного цикла молекулы азота приводит к расчетной 25,4%-ной потере веса полимера, которая хорошо совпадает с потерей веса ПМВТ в указанном интервале температур, определенной по кривой ТГА (на рис. 1 помечена стрелкой).

Спектральные исследования показывают, что при термическом разложении вблизи 518 К в ПМВТ протекают глубокие физико-химические превращения (рис. 2). Деструкция затрагивает практически все фрагменты макромолекулы. Наблюдается эффективное разрушение тетразольных циклов (полоса 730 см⁻¹) и уменьшение концентрации метиленовых групп в алифатической цепи (полоса 2950 см⁻¹, вклад метильных групп в интенсивность данной полосы незначителен). Одновременно появляются новые полосы: интенсивная 1690 см⁻¹ и две слабые 1780 и 3350 см⁻¹. Первые две соответствуют валентным колебаниям карбонильных групп, а третья – гидроксильной группы. Значительная ширина полос 1690 и 3350 см⁻¹ (порядка 100–300 см⁻¹) и положение их максимумов указывает на ассоциа-

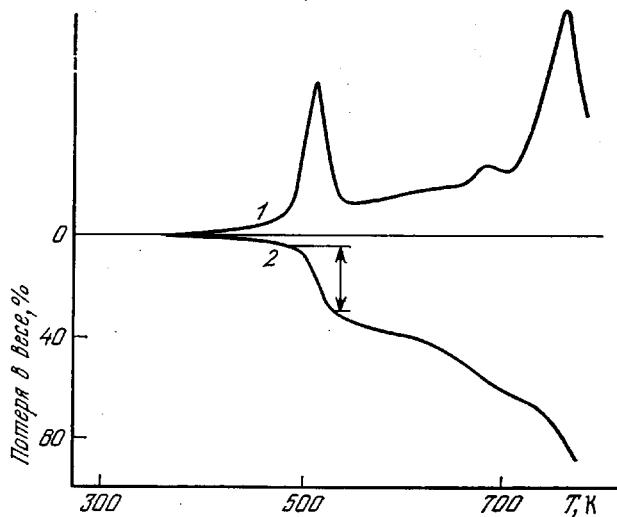


Рис. 1. Термограмма ПМВТ: 1 – ДТА, 2 – ТГА. Навеска 50 мг, скорость нагревания 1,25 град/мин на воздухе

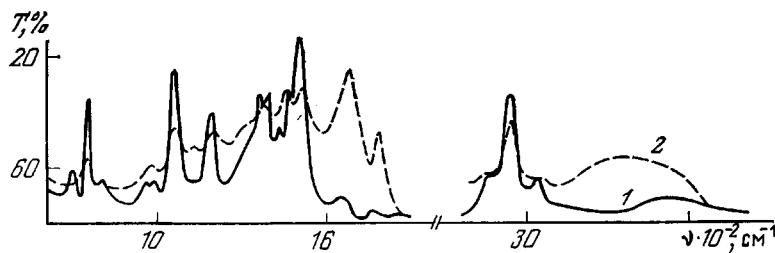


Рис. 2. ИК-спектр ПМВТ до (1) и после термообработки при 501 К в течение 90 мин на воздухе (2). Толщина пленки 10 мкм

тивный характер связей СО и ОН. Поставленные нами опыты по термолизу ПМВТ в вакууме при 513 К показывают, что скорости накопления карбонильных и гидроксильных групп в этом случае резко уменьшаются по сравнению со скоростью деструкции на воздухе.

При определении характеристической вязкости ПМВТ (ДМФА, 293 К) в процессе его термоокислительной деструкции (473 К, 30 мин) обнаружено уменьшение ММ полимера (снижение $[\eta]$ с 0,078 до 0,03 м³/кг), что связано, очевидно, с деструкцией макроцепей и распадом тетразольных циклов.

На основе кинетических исследований, выполненных спектрально в интервале 473–541 К, определены по методу [7] эффективные кинетические параметры ряда деструктивных процессов (таблица).

Эффективные кинетические параметры процесса термоокислительной деструкции ПМВТ в интервале 473–541 К

Процесс	$E_a \pm 15$, кДж/моль	$\lg A$, с ⁻¹
Деструкция тетразольного цикла	148	19,1
Распад метиленовых групп	106	15,2
Возникновение групп СО	115	15,1
Возникновение групп ОН	115	15,6

Соотношения (в относительных единицах) между числом разрушающихся фрагментов и образующихся функциональных групп в макромолекуле ПМВТ имеют вид

$$\left[\begin{array}{c} \text{тетразольный} \\ \text{цикл} \end{array} \right] : [\text{CH}_2] : [\text{CO}] : [\text{OH}] = 10,0 : 6,8 : 1,2 : 0,8$$

Количество образующихся при термоокислительной деструкции ПМВТ карбонильных и гидроксильных групп существенно меньше количества разрушенных циклов и диссоциированных связей СН.

Уменьшение интенсивности полосы 2950 см⁻¹ при деструкции ПМВТ связано с отщеплением подвижных атомов водорода в метиленовой группе. Установлено, что кислород воздуха промотирует реакции разрушения метиленовых групп.

Таким образом, термоокислительная деструкция ПМВТ протекает в две стадии. На первой происходит в основном распад тетразольных циклов с элиминированием молекулярного азота. Процесс сопровождается деструкцией макроцепей полимера и разрывом связей СН метиленовых групп с накоплением карбонильных и гидроксильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. В., Королев Г. В., Морозов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
2. 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.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 23, 28, 37, 46.
4. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 212, 259.
5. Клюев Н. А., Шурухин Ю. В., Кончиц В. А., Гранберг И. И., Русинов В. Я., Зырянов В. А., Постовский И. Я. // Химия гетероциклических соединений. 1980. № 2. С. 625.
6. Коннеске А., Richter C., Liprman E. // Z. Chem. 1979. B. 19. S. 101.
7. Эманузель Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. С. 63.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
9.II.1987

Кемеровский государственный
университет

THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLY-2-METHYL-5-VINYLTETRAZOL

Govorkov A. T., Ovcharenko V. V., Fomina M. P., Kriger A. G.,
Fronchek E. V., Morozov V. A., Grachev V. P.

Summary

Kinetics of thermooxidative degradation of poly-2-methyl-5-vinyltetrazol in the 293-770 K range has been studied by IR-spectroscopy, derivatography and viscometry methods. Activations energies of particular degradative processes were determined.