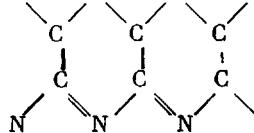
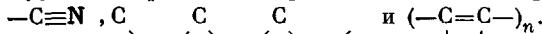


УДК 541.64:536.4

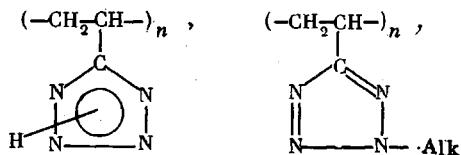
В. П. Рошупкин, В. В. Неделько, Т. С. Ларикова, С. В. Курмаз,  
Н. А. Афанасьев, Э. В. Фрончек, Г. В. Королев

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ ПОЛИМЕРОВ 5-ВИНИЛТETРАЗОЛА  
И ЕГО 2-АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ**

Изучена кинетика и механизм термической деструкции в вакууме полимеров 5-винилтетразола, 2-пропил-5-винилтетразола и 2-бутил-5-винилтетразола. Во всех полимерах наблюдается двустадийный характер процесса. Показано, что низкотемпературная стадия обусловлена в основном превращениями тетразольных циклов, а высокотемпературная — главных карбонатных циклов. Для объяснения более высокой термической стабильности полимеров с алкилзамещенными циклами предложена гипотеза специфического теплозащитного эффекта алкильных групп, обусловленного наличием у них низкочастотных крутильных колебаний, обеспечивающих быструю релаксацию энергии термического возбуждения гетероциклов. Процессы термодеструкции исследованных поливинилтетразолов сопровождаются сильной модификацией их структуры и образованием разновидных полимеров, содержащих группы



В работах [1, 2] исследована термическая деструкция полимеров 1- и 2-метил-5-винилтетразолов (ПМВТ) и сополимеров на их основе. Сравнение кинетических и активационных параметров изученных реакций обнаружило значительное влияние положения заместителя в гетероцикле на термическую стабильность и механизм термических превращений. В настоящей работе такое исследование выполнено для незамещенного поли-5-винилтетразола (ПВТ), поли-2-*n*-пропил-5-винилтетразола (ППВТ) и поли-2-*n*-бутил-5-винилтетразола (ПБВТ) с целью выяснения факторов, влияющих на характер термической деструкции полимеров в гомологическом ряду



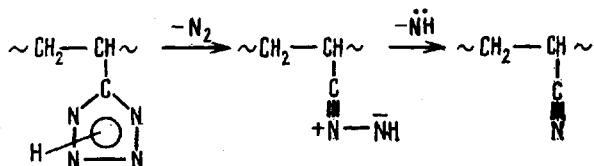
где Alk=Mt, *n*-Pr, *n*-Bu.

Этот ряд интересен тем, что влияние заместителя на термическую стабильность может осуществляться несколькими путями: непосредственно — через изменение энергии сопряжения гетероцикла и косвенно — за счет изменения скорости релаксации энергии теплового возбуждения цикла, а также в результате изменения свойств окружающей полимерной матрицы (устранения сетки водородных связей, изменения температуры стеклования и т. п.). С целью дифференциации «химических» и «физических» эффектов заместителей в работе использован комплекс экспериментальных методов: термогравиметрия, хроматография, ИК- и УФ-спектроскопия.

Образцы ПВТ, ППВТ, ПБВТ получены радикальной полимеризацией в растворах хлороформа, инициатор — ДАК. Полимеры очищали от остатков мономера, инициатора и растворителя переосаждением и вакуумной сушкой. Строение полученных полимеров подтверждено ИК-спектрами. Среднечисленная ММ полимеров составляла  $5 \cdot 10^4$ – $10^5$  при коэффициенте полидисперсности 2,0–2,2. Свойства исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Кинетика термической деструкции полимеров изучена в вакууме в режиме линейного нагревания образцов со скоростью 1,5 град/мин и в изотермических условиях на автоматических электронных термовесах АТВ-14, сконструированных и изготовленных в ОИХФ АН ССР [3]. Расчет активационных параметров реакций осуществляли посредством обработки кинетических данных на ЭВМ с применением программы, основанной на методе наименьших квадратов. ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрофотометре «Specord IR-75», УФ-спектры — на приборе «Specord VIS». Анализ газов проводили на хроматографе ЛХМ-8МД.

Термическая деструкция всех исследованных полимеров, как показывают данные термогравиметрического анализа (рис. 1), носит стадийный характер. Первая стадия деструкции ПВТ реализуется в интервале 200–290° и характеризуется 37%-ной потерей веса. Доминирующим продуктом является N<sub>2</sub>. Сравнение ИК-спектров исходного ПВТ и полимера, прошедшего термообработку при 230° в течение 1 ч с потерей веса 34,5% (рис. 2), свидетельствует о значительной модификации его структуры. Исчезают полосы поглощения 1045, 1237 и 1540 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям тетразольного цикла [4]. Одновременно в ИК-спектре термолизованного ПВТ появляется новая полоса 2230 см<sup>-1</sup>, относящаяся к колебаниям нитрильных групп. Совокупность этих данных позволяет сделать вывод о том, что первая стадия деструкции ПВТ представляет собой раскрытие гетероциклов с выделением азота и нитрена



Обладающий высокой активностью нитрен, по-видимому, внедряется по связям C—H с образованием звеньев H<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>. Об этом свидетельствует появление в ИК-спектре термообработанного полимера полос поглощения при 3350 и 3200 см<sup>-1</sup>, относящихся соответственно к антисимметричному и симметричному колебаниям связей  $\text{—N}(\text{H})_2$ , и 1100 см<sup>-1</sup>, относящейся к колебанию связи C—N [5].

Следует также отметить возможность межмолекулярного 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрильных групп к промежуточным нитрилиминным фрагментам с образованием 1,2,4-триазолов [6] и сшив-

Таблица 1

Характеристики исследованных поливинилтетразолов

Полимер	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c^\circ$	$H$ , кДж/моль	$\eta$ , дL/g
ПВТ	1,312	100	1990	0,4
ППВТ	1,179	5–10	1095	0,77
ПБВТ	1,136	–(12–10)	807	0,39

Примечание.  $d$  — плотность;  $T_c$  — температура стеклования;  $H$  — энталпия образования;  $\eta$  — характеристическая вязкость.

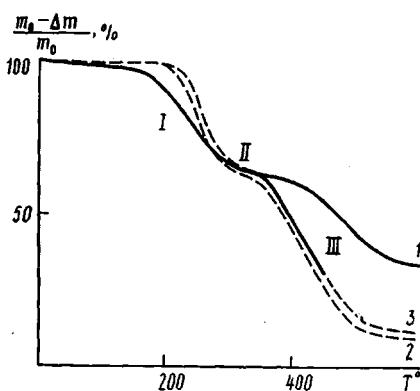


Рис. 1

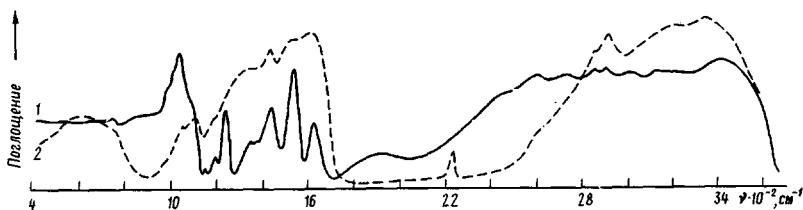
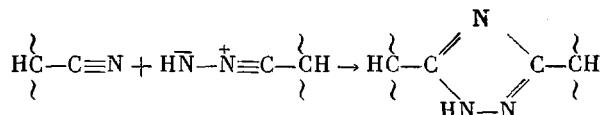


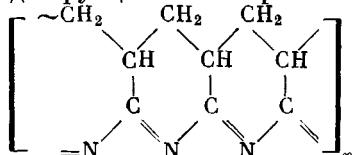
Рис. 2

кой цепей



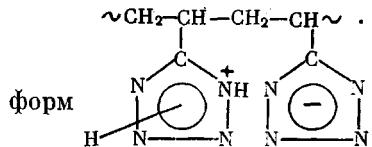
В пользу этого предположения свидетельствует более высокая термическая стабильность полимерных триазолов по сравнению с тетразолами [7].

Естественно предположить, что вследствие появления нитрильных групп термохимические превращения ПВТ частично могут протекать по механизму термодеструкции полиакрилонитрила с образованием циклических структур



и полиеновых последовательностей ( $-\text{C}=\text{C}-$ )<sub>n</sub> [8–10]. Появление в ИК-спектре термообработанного ПВТ (рис. 2) новых интенсивных полос поглощения в интервале 1550–1650  $\text{cm}^{-1}$  действительно говорит в пользу образования последовательностей сопряженных связей  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{C}=\text{C}$  с широким распределением длинам.

Особенностью ПВТ является наличие сильных Н-связей между гетероциклами, вплоть до полного переноса протона и образования солевых



Об этом свидетельствуют полосы поглоще-

Рис. 1. Кинетика термической деструкции: 1 – ПВТ, 2 – ППВТ, 3 – ПББТ. Скорость нагревания 1,5 град./мин; начальная навеска образца  $m_0=10-10,2$  мг. Стадии термохимических превращений: I – раскрытие гетероциклов и выделение  $\text{N}_2$ ; II – образование термостойких полимеров с сопряженными л-связями; III – деструкция модифицированных полимеров

Рис. 2. ИК-спектры ПВТ: 1 – исходный полимер, 2 – после выдержки при 230° в течение первого часа

ми группировки  $\text{—C}=\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—H}$  [11]. Разрушение гетероциклов приводит к исчезновению этих полос (рис. 2).

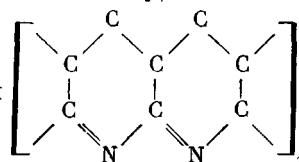
Рассмотренные данные показывают, что первая стадия термолиза ПВТ не сводится только к разрушению гетероциклов, а сопровождается значительной модификацией структуры полимера, проявляющейся в образовании разнозвездных макромолекул, сшивании цепей и перестройке сетки водородных связей.

В интервале 290–330° весовые потери полимера составляют всего 7–8%, что свидетельствует о формировании в процессе первой стадии деструкции относительно термостойкой модификации полимера. Несмотря на образование малых количеств летучих продуктов деструкции, в этом температурном интервале продолжается развитие системы сопряжения и сетчатой структуры полимера. В интервале 380–470° наблюдается второй участок высоких скоростей потери веса полимером (рис. 1), обусловленный разрушением модифицированных цепей ПВТ.

Сравнение представленных на рис. 1 термогравиметрических кривых, полученных при нагревании образцов ПВТ, ППВТ и ПБВТ в идентичных условиях, свидетельствует о качественной аналогии в поведении полимеров. Вместе с тем просматривается большая термическая устойчивость ППВТ и ПБВТ по сравнению с ПВТ. Быстрые потери веса полимерами с алкилзамещенными гетероциклами реализуются при температурах выше 220°. Первая стадия термолиза этих полимеров более узкая (220–270°), что свидетельствует о более сильной температурной зависимости скоростей деструкции, чем у ПВТ.

Из ИК-спектров ППВТ и ПБВТ, приведенных на рис. 3 и 4, можно заключить, что изменения структуры этих полимеров в ходе первой стадии термодеструкции в общем подобны тем изменениям, которые в аналогичных условиях претерпевают ПВТ и исследованный ранее ПМВТ [1]. В спектрах обоих полимеров, прошедших термообработку, наблюдается уменьшение интенсивности полос колебаний гетероциклов и появление полосы нитрильной группы при 2230  $\text{cm}^{-1}$ . Четко фиксируется уменьшение интенсивности полосы колебания  $\text{C}=\text{N}$  в тетразольных гетероциклах при 1490  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленное их раскрытием, и появление новой полосы при 1515  $\text{cm}^{-1}$ , относящейся, согласно [10], к колебаниям дли-

ных циклических последовательностей



Наличие

в спектрах термообработанных ППВТ и ПБВТ полосы 1600  $\text{cm}^{-1}$  подтверждает образование полиеновых структур.

Рассмотрим далее кинетические характеристики термической деструкции исследованных полимеров. Изотермическая кинетика первой стадии деструкции ПВТ измерена при 190–230°. Анализ кинетических кривых говорит о сохранении кинетического закона первого порядка до 80%-ной потери веса образцов, соответствующей завершению первой стадии. Величины эффективных констант скорости первой стадии равны

$T^\circ$	192	201	210	221	230
$k \cdot 10^5, \text{ c}^{-1}$	$2,74 \pm 0,20$	$5,62 \pm 0,32$	$12,65 \pm 0,35$	$38,0 \pm 1,1$	$66,6 \pm 1,1$

Реакция подчиняется уравнению Аррениуса  $k = A \exp(-E_a/RT)$ . Зависимости констант скорости первой стадии термической деструкции ППВТ и ПБВТ от температуры также описываются уравнением Аррениуса. Эффективные величины активационных параметров термической деструкции, константы скорости реакции и времена достижения 50%-ной потери веса при 150° исследованных полимеров приведены в табл. 2. Здесь же приведены кинетические характеристики термической деструкции ПМВТ, определенные ранее в работе [1]. Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о значительном различии в термической стабиль-

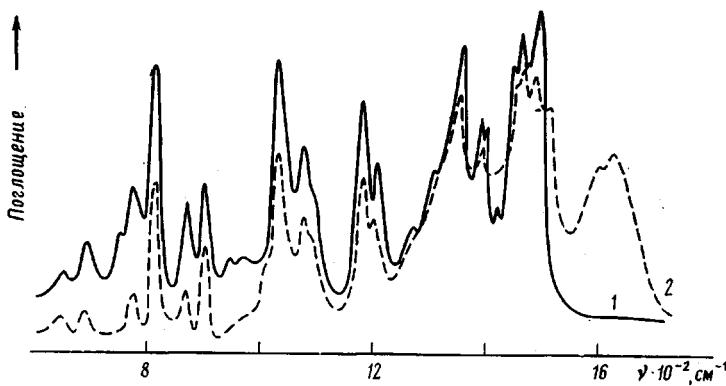


Рис. 3

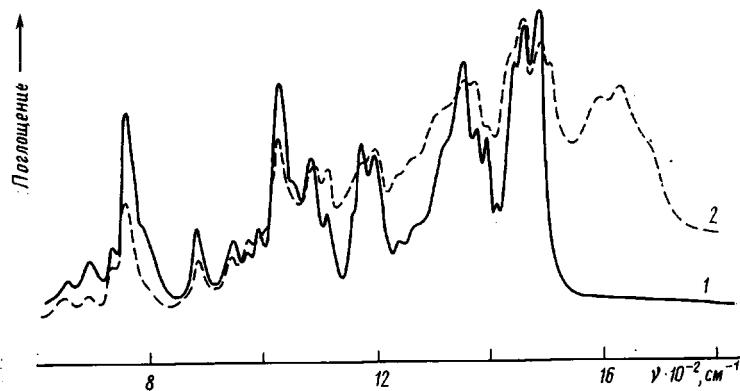


Рис. 4

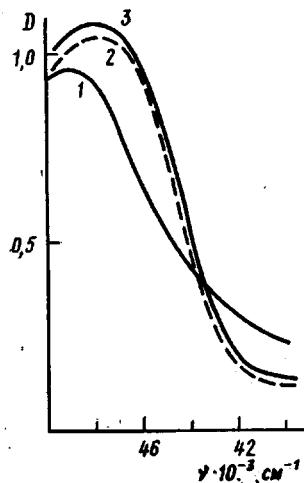


Рис. 5

Рис. 3. ИК-спектры ППВТ: 1 – исходный полимер, 2 – после выдержки при 234° в течение 15 мин (50% потеря веса по первой стадии)

Рис. 4. ИК-спектры ПБВТ: 1 – исходный полимер, 2 – после выдержки при 230° в течение 30 мин (60% потеря веса по первой стадии)

Рис. 5. УФ-спектры: 1 – ПВТ, 2 – ППВТ, 3 – ПБВТ. Образцы в виде пленок

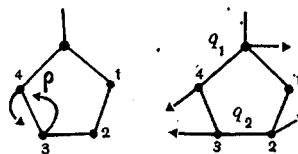
ности между ПВТ и его алкилированными аналогами. Поскольку для всех изученных полимеров в первой стадии деструкции характерно отщепление N<sub>2</sub>, особый интерес представляет выяснение факторов, определяющих более высокую термическую устойчивость полимеров с 2-алкилзамещенными гетероцикликами по сравнению с ПВТ.

Сильные водородные связи определяют более высокую температуру стеклования ПВТ по сравнению с алкилзамещенными полимерами. Известно, что жесткие полимерные матрицы увеличивают эффективную энергию активации реакций термического разложения вследствие огра-

ничения амплитуд колебаний химических связей [12]. Однако сравнение данных табл. 1 и 2 свидетельствует об отсутствии симметрии между величинами  $T_c$  и  $E_a$ . Это обусловлено тем, что термостабильность полимеров изучена при температурах, намного превышающих  $T_c$ , когда все они находятся в высокоэластическом состоянии. При этом вклад энергии межмолекулярного взаимодействия в величину  $E_a$ , определяемый как энергия упругой деформации матрицы при образовании переходной конфигурации, согласно оценкам [12], пренебрежимо мал. Следовательно, главные причины различий в термической стабильности исследованных поливинилтетразолов, по-видимому, лежат в особенностях электронной и динамической колебательной структуры самих гетероциклов.

Известно, что алкилирование соединений, содержащих системы сопряженных  $\pi$ -связей, увеличивает энергию сопряжения и повышает их стабильность. Одним из признаков увеличения энергии сопряжения является длинноволновый сдвиг полос поглощения в УФ-спектрах [13]. Такой сдвиг действительно наблюдается при переходе от ПВТ к ППВТ и ПБВТ (рис. 5). Однако величина сдвига  $100 \text{ см}^{-1}$  (12 кДж/моль) не позволяет отнести наблюдаемые различия в  $E_a$  только на счет различий в энергиях сопряжения тетразольных гетероциклов, тем более что различия в энергиях электронных переходов определяются различиями в энергиях как основного, так и возбужденного состояний молекул.

Из теории внутримолекулярных перегруппировок [14, 15] следует, что распад гетероцикла может происходить, когда амплитуда колебательной координаты, соответствующей координате реакции, достигает критического значения. Сильно упрощая реальную картину, за координату реакции эlimинирования  $N_2$  можно принять колебательную координату  $\rho$  самого низкочастотного изгибного колебания цикла, выражаемую через отклонение угла между плоскостями  $N^2N^3N^4$  и  $N^3N^4C$  от равновесного значения  $\rho=0$ .



Валентные колебания кольца также способствуют эlimинированию молекулы азота при синхронном изменении координат  $q_1$  и  $q_2$ . Однако из-за высокой частоты ( $\nu > 1000 \text{ см}^{-1}$ ) их вклад в константу скорости реакции должен иметь второстепенное значение.

Согласно данным работы [4], изгибному деформационному колебанию циклов в молекулах тетразола и 5-метилтетразола соответствуют интенсивные полосы при  $665$  и  $680 \text{ см}^{-1}$ . Вместо аналогичных полос в ИК-спектре ПВТ (рис. 2) в области  $700$ – $400 \text{ см}^{-1}$  наблюдается необычно высокий уровень сплошного ИК-поглощения (рис. 3 и 4), указывающий на наличие здесь нескольких перекрывающихся полос поглощения. Эти полосы можно отнести к колебаниям гетероциклов, деформированных под действием  $\pi$ -связей. Естественно предположить, что деформация циклов, сопровождающаяся понижением частоты изгибного колебания,

Таблица 2

**Активационные и кинетические характеристики термической деструкции поливинилтетразолов**

Полимер	$\lg A [\text{с}^{-1}]$	$E_a, \text{ кДж/моль}$	$k^{150} \cdot 10^8, \text{ с}^{-1}$	$\tau_{1/2}^{150}, \text{ сут}$
ПВТ	$13,8 \pm 0,8$	$164 \pm 7$	49	16
ПМВТ	$16,8 \pm 0,6$	$196 \pm 6$	6,3	127
ППВТ	$17,6 \pm 1,2$	$203 \pm 8$	5,5	146
ПБВТ	$16,0 \pm 0,8$	$189 \pm 7$	7,2	111

приближает их к переходной конфигурации и будет активировать их термораспад. Такое предположение согласуется с нормальными значениями предэкспоненциального множителя  $A$ , наблюдавшегося у ПВТ (табл. 2). Завышенные значения  $A$  у алкилзамещенных полимеров, по-видимому, отражают кооперативный характер процесса, обусловленный участием колебаний алкильных групп в формировании переходной конфигурации. Такой вывод подтверждается наличием компенсационного эффекта между величинами  $A$  и  $E_a$  (табл. 2), который является, согласно [14, 15], характерной чертой кооперативных перегруппировок, идущих с изменением нескольких колебательных координат.

Изложенные соображения не исчерпывают вопроса о проявлении колебаний в процессах термодеструкции исследованных полимеров. Нам представляется, что главная причина увеличения термостабильности алкилированных тетразольных циклов кроется в специфическом «теплозащитном эффекте» алкильных групп, обусловленном наличием у них низкочастотных крутильных колебаний, обеспечивающих быструю релаксацию энергии термического возбуждения гетероциклов. Известно, что релаксация полной колебательной энергии молекулы зависит главным образом от одноквантовых колебательно-поступательных переходов низкочастотных осцилляторов, для которых вероятность перехода гораздо выше, чем для высокочастотных [16].

Грубую оценку релаксационных характеристик тетразольных циклов в изученных полимерах можно сделать с помощью соотношения Ламберта — Солтера [16], дающего линейную зависимость между величинами  $v_{\min}$  и  $\lg Z$ , где  $v_{\min}$  — наименьшая частота колебаний молекулы;  $Z$  — число соударений, необходимое для того, чтобы молекула потеряла один квант энергии данного типа. Как отмечалось выше, в незамещенном цикле  $v_{\min}=650 \text{ см}^{-1}$ . Согласно соотношению Ламберта — Солтера, для передачи одного кванта соответствующей энергии кольцо должно испытать  $\sim 10^3$  соударений в 1 с с соседними группами в полимерной матрице. В противоположность этому алкилированные гетероциклы, в которых крутильные колебания заместителей имеют  $v_{\min} \approx 100 \text{ см}^{-1}$ , претерпевают колебательно-поступательные переходы почти при каждом столкновении [16]. Эти оценки показывают, что дезактивация термически возбужденного гетероцикла с алкильным заместителем должна протекать гораздо быстрее, чем незамещенного.

Масштаб рассмотренного «теплозащитного эффекта» должен зависеть от конкретного вида алкильного заместителя, поскольку он определяет как скорость внутримолекулярной передачи колебательной энергии от цикла к заместителю, так и частоту соударений заместителя с окружением. Не исключено, что этим частично обусловлены различия в термостабильности полимеров с различными алкильными заместителями в гетероциклах (табл. 2). В заключение заметим, что с феноменологической точки зрения этот эффект можно трактовать как уменьшение трансмиссионного коэффициента реакции термораспада гетероциклов в полимерах с алкильными заместителями по сравнению с ПВТ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Неделько В. В., Рощупкин В. П., Ларикова Т. С., Шумакова Л. Н., Афанасьев Н. А., Корсунский Б. Л., Павлов А. П., Фрончек Э. В., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 681.
- Неделько В. В., Рощупкин В. П., Асратян Г. Г., Асратян Г. В., Афанасьев Н. А., Королев Г. В., Ларикова Т. С., Фрончек Э. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2088.
- Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Н. Измер. техника. 1971. № 4. С. 23.
- Соколова М. М., Мельников В. В., Островский В. А., Голдобский Г. И., Мельников А. А., Гидастов Б. В. // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. № 12. С. 2458.
- Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. Л., 1967.
- Huisgen R., Graskey R., Scidel M., Wallbillich G., Knipfer M. // Ann. Chem. 1962. V. 653. № 1. P. 105.
- Лопырев В. А., Салауров В. Н., Курочкин В. Н., Татарова Л. А., Ермаков Т. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 145.

8. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Грачев В. И., Смирнов Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 22. № 11. С. 2464.
9. Романова Е. П., Румынская Н. Г., Сыркина М. П., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 45.
10. Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 622.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 47.
12. Рошупкин В. П., Гафуров У. Г. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 4. С. 869.
13. Шорыгин П. П., Рошупкин В. П., Петухов В. А., Егорова З. С. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 2. С. 258.
14. Члалаян Г. М., Рошупкин В. П., Аракелян Г. Г., Минасян Л. А. // Учен. зап. Ереван. гос. ун-та. 1976. № 1. С. 130.
15. Аракелян Г. Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984. 120 с.
16. Каалир А., Ламберт Дж. // Возбужденные частицы в химической кинетике. М., 1973. С. 249.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8.02.88

V. P. Roshchupkin, V. V. Nedel'ko, T. S. Larikova, S. V. Kurmaz,  
N. A. Afanas'ev, E. V. Fronchek, G. V. Korolev

**REGULARITIES OF THERMAL TRANSFORMATIONS  
IN THE HOMOLOGICAL RANGE OF POLYMERS  
OF 5-VINYLTETRAZOLE AND ITS 2-ALKYL  
DERIVATIVES**

**S u m m a r y**

Kinetics and mechanism of thermal degradation in vacuum of 5-vinyltetrazole, 2-propyl-5-vinyltetrazole and 2-butyl-5-vinyltetrazole polymers have been studied. For all polymers the two-stage process is observed. The low-temperature stage is related mainly with transformations of tetrazole cycles, while the high-temperature one — with transformations of main carbochains. The higher thermal stability of polymers having the alkyl-substituted cycles is explained with the aid of hypothesis of the specific heat-shielding effect of alkyl groups due to their low-frequency torsion vibrations providing fast relaxation of the energy of thermal excitement of heterocycles. Thermal degradation of polyvinyltetrazole is accompanied by strong modification of their structure and formation of polymers with different unit structure

