

УДК 541.64:536.7

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

© 1994 г. В. Н. Кижняев, М. Б. Астахов, А. И. Смирнов

Иркутский государственный университет

664003 Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

Поступила в редакцию 28.04.93 г.

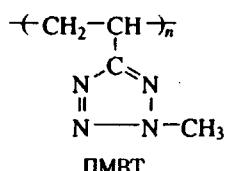
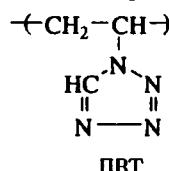
Методами светорассеяния, вискозиметрии, седиментации изучено поведение поли-1-винилтетразола в растворах. Найдены конформационные характеристики полимера в ДМФА, который является для него θ-растворителем. В ряду поли-N-ванилазолов увеличение числа атомов азота в гетероцикле бокового заместителя приводит к возрастанию термодинамической жесткости полимерных цепей. Методом калориметрии изучены процессы растворения поливинилтетразолов различного строения в сильнодонорном и сильноакцепторном растворителях. Показана симбатность зависимости величины экзоэффекта растворения поливанилазолов в сильнодонорном и антибатность зависимости этой величины в сильноакцепторном растворителях от числа атомов азота в азольном цикле. Объяснены некоторые особенности растворимости поливинилтетразолов.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что количество атомов азота в гетероцикле бокового заместителя поливанилазолов оказывает значительное влияние на конформационные характеристики полимеров, гидродинамические и термодинамические параметры их растворов. Эта зависимость, как показано на примере поливанилазолов с двумя и тремя атомами азота в кольце, обусловлена изменением основных и донорно-акцепторных свойств гетероциклического заместителя, которые определяют способность полимеров к самоассоциации и образованию электронных донорно-акцепторных (ЭДА) комплексов с растворителем [1 - 4]. Вместе с тем процессы растворения и растворы поливинилтетразолов изучены мало и приводимое в литературе небольшое количество данных относится к полимерам только на основе С-винилтетразолов [5 - 7]. В этой связи представляло интерес исследовать поведение в растворах поливинилтетразолов различного строения и обобщить закономерности изменения конформационных, гидродинамических, термодинамических параметров от количества атомов азота в кольце для всего ряда поливанилазолов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования данной работы служили поли-1-винилтетразол (ПВТ) и поли-2-метил-5-винилтетразол (ПМВТ).



ПВТ и ПМВТ синтезировали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров по методикам [8, 9] и очищали переосаждением из ДМФА в диэтиловый эфир и из хлороформа в изопропиловый спирт соответственно. Фракционирование ПВТ проводили методом дробного осаждения диэтиловым эфиром из 2%-ного раствора полимера в ДМФА при 298 К. Фракции полимера очищали переосаждением и сушили в вакууме до постоянной массы.

ММ полимеров определяли методом малоуглового светорассеяния с помощью лазерного фотометра ФСР при длине волны падающего света 6336 Å. Инкременты показателей преломления  $d\eta/dc$  для ПВТ и ПМВТ в ДМФА, измеренные на дифференциальном рефрактометре КМХ-16 при той же длине волны, составили 0.097 и 0.062 соответственно. Седиментацию растворов полимеров изучали с использованием ультрацентрифуги марки МОМ-3170 при скорости вращения ротора 60000 об/мин. Вязкости растворов определяли на вискозиметре Уббелоде при 273 К. В табл. 1 представлены результаты измерений светорассеяния, вискозиметрии и седиментации фракций ПВТ и нефракционированного образца ПМВТ.

Из линейных зависимостей  $\lg[\eta](\lg S_0) \sim f(\lg M)$  находили значения параметров  $K$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  в уравнениях Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады для растворов ПВТ в ДМФА. Были получены следующие соотношения:

$$[\eta] = 2.28 \times 10^{-3} M_w^{0.48}, \quad (1)$$

$$S_0 = 1.80 \times 10^{-2} M_w^{0.47}. \quad (2)$$

Для термохимических исследований использовали образцы ПМВТ и ПВТ с  $M = 4.96 \times 10^5$  и

$4.57 \times 10^5$  соответственно. Применили ДМФА, абсолютированный по методике [10], и дважды перегнанную уксусную кислоту. Интегральные теплоты растворения полимеров в большом количестве растворителя и интегральные теплоты разбавления растворов заданной концентрации измеряли с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1-А. Средние и парциальные энталпии смешения рассчитывали по уравнениям, приведенным в работах [1, 2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные поливинилтетразолы различаются между собой по растворимости. ПМВТ растворим как в сильнодонорных и сильноакцепторных растворителях (ДМФА, ДМСО, уксусная кислота), так и в растворителях со средними донорными и акцепторными числами (ацетонитрил, хлорированные углеводороды). ПВТ растворим только в сильнодонорных растворителях — ДМФА, ДМСО. В отличие от поливинилазолов с меньшим содержанием атомов азота ПВТ и ПМВТ нерастворимы в воде. ПМВТ при повышенных температурах ограниченно набухает в воде, а для ПВТ вода является жестким осадителем. Добавление к раствору ПВТ в ДМФА небольших количеств воды вызывает резкое падение приведенной вязкости (рис. 1), причем количество воды, вызывающее подобный эффект, уменьшается со снижением ММ полимера. В области падения вязкости растворов ПВТ наблюдается резкое увеличение коэффициента седimentации и усиление процессов диффузии, что проявляется в уширении пиков на седиментограммах. Это может указывать на ухудшение качества растворителя при добавлении к ДМФА воды и на компактизацию макромолекул полимера. Аналогичная картина наблюдается при добавлении воды к растворам ПМВТ в ДМФА. В этой связи для получения достоверных конформационных и термодинамических характеристик полимеров в растворе ДМФА использовали тщательно абсолютированный растворитель, без следовых примесей воды.

ПВТ — неионогенный полимер, что выражается в линейной зависимости приведенной вязкости, обратной величины коэффициента седimentации и рэлеевского фактора рассеяния  $KC/R_\theta$  от концентрации растворов полимера в ДМФА.

Таблица 1. Характеристики образцов поливинилтетразолов

Фракция ПВТ	$M_w \times 10^{-3}$	$[\eta] \times 10, \text{м}^3/\text{кг}$	$S_0, \text{ед. Сvedberga}$
1	53	0.43	2.9
2	74	0.47	3.4
3	105	0.52	4.3
4	236	0.91	6.1
5	457	1.18	8.1
6	525	1.27	9.0
7	706	1.37	—
ПМВТ*	496	0.63	—

\* Нефракционированный образец.

Значения  $\alpha$  и  $\beta$  в уравнениях (1) и (2) для вязкостных и седиментационных зависимостей, близкие к 0.5, указывают, что ДМФА для ПВТ является  $\theta$ -растворителем. С использованием уравнения Штокмайера-Фиксмана [11] были определены невозмущенные размеры макромолекулярного клубка  $K_\theta$  и  $(h^2/M)^{1/2}$ , длина статистического сегмента  $A$ , число мономерных звеньев в нем  $S$ , параметр заторможенности внутреннего вращения цепи  $\sigma$ . Результаты расчетов конформационных характеристик ПВТ, а также приведенных в литературе данных для поли-1-винилимидазола (ПВИ), поли-1-винил-1,2,4-триазола и ПМВТ представлены в табл. 2.

Сравнение конформационных характеристик макромолекул в ряду поли-N-винилазолов указывает на снижение термодинамической гибкости полимерной цепи при переходе от ПВИ к поли-1-винил-1,2,4-триазолу и далее к ПВТ. Об этом свидетельствует возрастание величин  $A$ ,  $S$ ,  $\sigma$ , являющихся мерой термодинамической гибкости. Вероятно, увеличение числа атомов азота в азольном цикле способствует возрастанию энергии взаимодействия боковых заместителей и повышению жесткости макромолекул. Сопоставление конформационных параметров ПВТ и ПМВТ приводит к выводу о значительно большей гибкости полимерной цепи второго полимера, несмотря на одинаковое количество атомов азота в гетероцикле. Можно согласиться с предположением авторов работы [5], объясняющих высокую гибкость макромолекул ПМВТ

Таблица 2. Конформационные характеристики поливинилазолов

Поливинилазол	Растворитель	$K_\theta \times 10^4$	$(h^2/M)^{1/2}, \text{\AA}$	$A, \text{\AA}$	$S$	$\sigma$	Литература
ПВИ	Этанол	9.6	0.71	20	7.6	2.2	[11]
Поли-1-винил-1,2,4-триазол	ДМФА	22	—	33	13.3	3.0	[12]
ПВТ	ДМФА	16.5	1.1	46	18.5	3.5	
ПМВТ	ДМФА	—	0.62	20	8.0	2.1	[5]

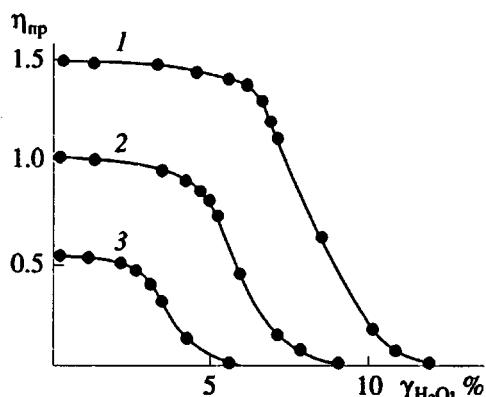


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов ПВТ в ДМФА от содержания воды:  $M \times 10^{-3} = 706$  (1), 236 (2) и 53 (3).

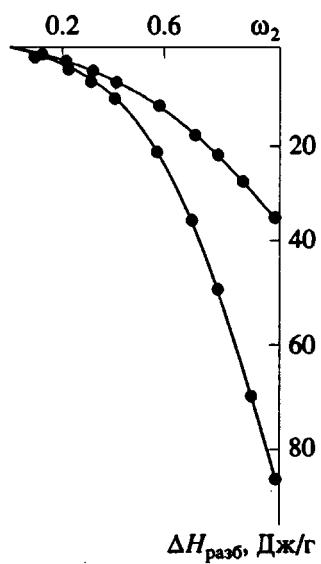


Рис. 2. Концентрационная зависимость энталпии разбавления растворов ПВТ (1) и ПМВТ (2) в ДМФА при 298 К.

пониженной полярностью бокового заместителя (дипольные моменты 2,5-замещенных тетразолов значительно ниже таковых величин для 1-замещенных тетразольных фрагментов [13]). Как следствие этого, ПМВТ в отличие от ПВТ растворим не только в высокополярных, но и в растворителях средней полярности (хлорированных углеводородах).

Ранее было показано [4], что растворение поли-N-венилазолов в сильнодонорных и сильноакцепторных растворителях сопровождается образованием ЭДА-комплексов между полимером и растворителем. Естественно было предполагать существование таких комплексов в растворах ПВТ и ПМВТ. С этой целью проведены калориметрические исследования, которые являются

одним из информативных методов изучения реакций комплексообразования.

Растворение поливинилтетразолов в таком сильнодонорном растворителе, как ДМФА, сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Тепловые эффекты проявляются даже при разбавлении низкоконцентрированных растворов полимеров. Величины теплот разбавления  $\Delta H_{\text{разб}}$ , энталпии смешения  $\Delta h''$ , парциальной энталпии компонентов (полимера  $\Delta \bar{H}_2$  и растворителя  $\Delta \bar{H}_1$ ) отрицательны. Их концентрационные зависимости имеют вид, типичный для систем поливинилазол-ДМФА (рис. 2 и 3). Однако минимумы кривых  $\Delta h'' \sim f(W_2)$  для поливинилтетразолов в меньшей степени сдвинуты в сторону больших концентраций полимера, чем для ПВИ или поли-1-винил-1,2,4-триазола. Избыточная теплоемкость растворов поливинилтетразолов в ДМФА положительна ( $C_p^E > 0$ ), хотя температурная зависимость энталпии растворения  $\Delta H_{\text{раст}}$  ПВТ и ПМВТ менее выражена, чем у ПВИ и поли-1-винил-1,2,4-триазола, и по виду приближается к кривой для поливинилпиразола (ПВП) [4] (рис. 4).

Все это свидетельствует об образовании в растворах полимеров в ДМФА ЭДА-комплексов. Причем взаимодействие между компонентами в системе ПВТ-ДМФА значительно сильнее, чем для пары ПМВТ-ДМФА, на что указывают найденные значения  $\Delta H_{\text{раст}}$  (298 К), равные 83 и 36 Дж/г соответственно. Поливинилазолы ведут себя по отношению к ДМФА как акцепторы электронов, поэтому введение метильного радикала в гетероцикл приводит к снижению его акцепторных свойств и, как следствие, к ослаблению взаимодействия с донорным растворителем [4].

Сопоставление величин  $\Delta H_{\text{раст}}$ , предельной парциальной молярной энталпии  $\Delta \bar{H}_2$  ПВТ (7.98 кДж/моль) с  $\Delta \bar{H}_2$  ПВИ и поли-1-винил-1,2,4-триазола [2] указывает на усиление взаимодействия полимеров с ДМФА по мере увеличения количества атомов азота в гетероцикле, что проявляется в возрастании экзотермического эффекта процесса растворения (рис. 5, кривая а). Этот факт еще раз подтверждает, что поливинилазолы при образовании ЭДА-комплексов с ДМФА ведут себя как акцепторы электронов, поскольку по мере увеличения содержания азота в гетероцикле усиливаются его акцепторные свойства. Введение четвертого атома азота приводит к более резкому увеличению акцепторных свойств, чем при переходе от имидазольного к триазольному циклу [14]. Поэтому тепловой эффект растворения ПВТ в ДМФА возрастает более резко.

Процесс растворения поливинилтетразолов в акцепторных растворителях был изучен на приме-

ре системы ПМВТ–уксусная кислота, поскольку ПВТ нерастворим в уксусной кислоте, а вода не является растворителем для обоих полимеров.

Растворение ПМВТ в кислоте сопровождается экзотермическим эффектом, однако по абсолютной величине он ниже, чем для систем уксусная кислота–ПВИ или поли-1-винил-1,2,4-триазол (рис. 5, кривая 6). Ранее отмечалась корреляция между энталпией растворения и основностью азольного кольца [4]. Эта зависимость сохраняется и при введении в цикл четвертого атома азота (рис. 6). Поливинилазолы в акцепторных растворителях выступают в роли доноров электронов и акцепторов протонов, поэтому снижение основности азольного цикла приводит к ослаблению эффекта взаимодействия полимера с растворителем и уменьшению количества тепла, выделяемого при растворении. В ряду азолов тетразольные циклы являются самыми слабыми основаниями [15]. Следовательно, тетразолсодержащие полимеры обладают менее выраженными донорными свойствами по отношению к акцепторным растворителям.

Полученные результаты гидродинамических и термохимических исследований в какой-то степени объясняют некоторые особенности растворимости полимеров на основе винилтетразолов.

Растворимость ПВТ и ПМВТ в ДМФА понятна исходя из акцепторной природы  $\pi$ -системы тетразольного цикла. Однако следует отметить, что повышенная полярность гетероциклического заместителя и, как следствие, повышенная склонность к самоассоциации у поли-N-винилтетразола (об этом свидетельствует меньшая термодинамическая гибкость макромолекулярных цепей ПВТ по сравнению с ПМВТ) приводят к тому, что для поли-1-винилтетразола ДМФА является  $\theta$ -растворителем. Для поли-2-метил-5-винилтетразола ДМФА – “хороший” растворитель. Меньшая склонность к самоассоциации макромолекул ПМВТ обусловливает его растворимость в жидкостях умеренной донорной и акцепторной природы. Ухудшение растворимости поливинилтетразолов в акцепторных растворителях можно объяснить ослаблением взаимодействия полимера с растворителем по сравнению с другими поливинилазолами (по калориметрическим данным) вследствие снижения основных (донорных) и усиления акцепторных свойств тетразольного цикла. Если ПМВТ, содержащий в гетероцикле метильную группу, растворим в уксусной кислоте, но уже нерастворим в воде, то склонный к самоассоциации ПВТ, гетероциклы которого являются еще более слабым основанием [15], но более сильным акцептором, нерастворим ни в кислоте, ни в воде. Несмотря на низкую основность, можно было ожидать, что ПМВТ будет растворяться в воде. Однако, как и в случае ПВП [4], центр основности, которым в тетразольном кольце является атом азота в положении 4, расположен близ-

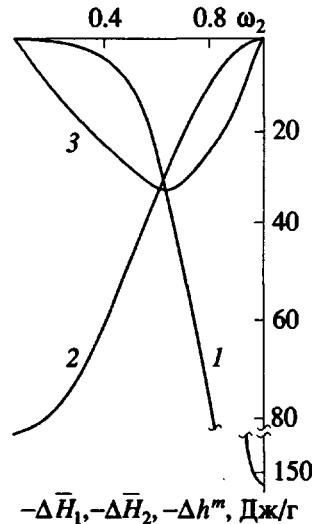


Рис. 3. Концентрационная зависимость парциальной энталпии компонентов  $\Delta\bar{H}_1$  (1) и  $\Delta\bar{H}_2$  (2) и энталпии смешения  $\Delta H^m$  (3) при 298 К в системе ПВТ–ДМФА.

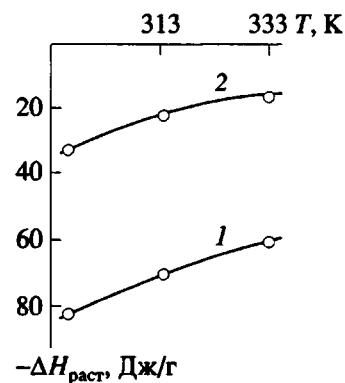


Рис. 4. Температурная зависимость энталпии растворения ПВТ (1) и ПМВТ (2) в ДМФА.

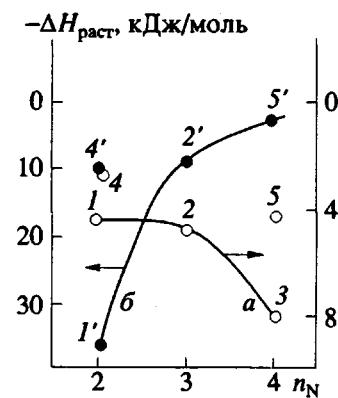


Рис. 5. Зависимость энталпии растворения поливинилазолов в ДМФА (а) и уксусной кислоте (б) при 298 К от числа атомов азота в гетероцикле: 1, 1' – ПВИ; 2, 2' – поли-1-винил-1,2,4-триазол; 3 – ПВТ; 4, 4' – ПВП; 5, 5' – ПМВТ.

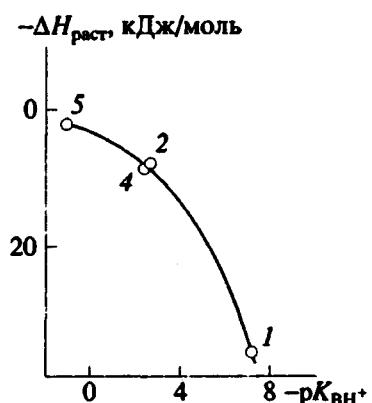


Рис. 6. Зависимость энталпии растворения поливинилазолов в уксусной кислоте от константы основности азольного цикла. 1 – ПВИ, 2 – поли-1-винил-1,2,4-триазол, 4 – ПВП, 5 – ПМВТ.

ко к углеводородному скелету. Подобное экранирование в совокупности с наличием группы  $\text{CH}_3$  в положении 2 делает пиридиновый атом  $\text{N}_4$  полностью недоступным для молекул воды, чем и объясняется нерастворимость ПМВТ в воде.

Учет структурных факторов, акцепторной природы и низкой основности гетероциклического заместителя в поливинилтетразолах, а также склонности их макромолекул к самоассоциации может являться основой подбора растворителей и пластификаторов для полимеров из винилтетразолов.

Авторы благодарят О.А. Эдельштейн за помощь в проведении термохимических исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А., Сафонов А.П., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
2. Сафонов А.П., Тагер А.А., Войт В.В., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Шагалеева Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2360.
3. Сафонов А.П., Тагер А.А., Шарина С.В., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
4. Тагер А.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 67.
5. Бычкова Т.И., Изюмников А.Л., Работникова Е.Н., Цайлингольд В.Л., Ермакова В.Д., Кригер А.Г., Фрончек Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 465.
6. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Анненков В.В., Верещагин Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.
7. Кижняев В.Н., Суханов Г.Г., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 681.
8. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Бузилова С.Р., Гареев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2490.
9. Ермакова В.Д., Кригер А.Г., Конкина Л.Н., Осинов С.А., Горшков А.В., Фрончек Э.В., Энтельис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 44.
10. Колотыркин Я.Н. Электрохимия металлов в неводных растворах. М.: Мир, 1974.
11. Эскин В.И., Магарик С.Я., Жураев У.Б., Рудковская Т.Д. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2219.
12. Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Кедрина Н.Ф., Кацкин В.А., Новиков Д.Д., Лопырев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 697.
13. Butler R.N. Advances in Heterocyclic Chemistry. Tetrazoles. New York, 1977. V. 21. 333 p.
14. Круглова В.А., Анненков В.В., Ратовский Г.В., Шиверновская О.А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 233.
15. Островский В.А., Колдобский Г.И. Слабые органические основания. Л.: ЛГУ, 1990. С. 101.

# Hydrodynamic and Thermodynamic Properties of Solutions of Polyvinyltetrazoles

V. N. Kizhnyaev, M. B. Astakhov, and A. I. Smirnov

*Irkutsk State University, ul Karla Marksaa 1, Irkutsk, 664003 Russia*

**Abstract** – Behavior of poly(1-vinyltetrazole) in solutions was studied using light scattering, viscometry, and sedimentation techniques. Conformational characteristics of the polymer in DMF, which is a  $\Theta$ -solvent for this polymer, were determined. It was found that for poly(N-vinylazole), increasing the number of nitrogen atoms in the heterocycle of the pendant substituent results in increased thermodynamic rigidity of polymer chains. Dissolution of different polyvinyltetrazoles in strong donor and strong acceptor solvents was examined calorimetrically. The exothermicity associated with dissolution of polyvinyltetrazoles in a strong donor solvent was found to change parallel to the number of nitrogen atoms in the azole ring, whereas the relationship was inverse in the case of dissolution in a strong acceptor solvent. Some specific features of the dissolution of polyvinyltetrazoles were explained.