ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 1, с. 127 - 132

УДК 541.64:532.73

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ В НИТРОМЕТАНЕ

© 1995 г. Ю. М. Михайлов, Л. В. Ганина, С. В. Курмаз, В. П. Рощупкин, В. С. Смирнов, С. М. Батурин

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 12.01.94 г.

Исследованы кинетические закономерности формирования растворов производных полиметил-5-винилтетразолов в нитрометане. Показано, что определяющее влияние на свойства растворов этих полимеров оказывает положение метильного заместителя в тетразольном гетероцикле. Приведены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии для метиловых производных поливинилтетразолов и их сополимеров. Коэффициенты диффузии возрастают прямо пропорционально содержанию 2-метил-5-винилтетразола в составе сополимера и образуют единую зависимость, если их представить как функцию разности температуры эксперимента и температуры стеклования. Оценены параметры взаимодействия Флори–Хаггинса для изученных полимеров. Методами неизометрической десорбции и УФ-спектроскопии показано, что в системе поли-1-метил-5-винилтетразол–нитрометан происходит образование устойчивого молекулярного комплекса. Предположительно установленное различие поведения поли-1-метил-5-винилтетразола и поли-2-метил-5-винилтетразола в нитрометановых растворах объясняется различным распределением электронной плотности в тетразольном цикле в зависимости от положения метильного заместителя.

Высокомолекулярные производные 5-винилтетразола представляют собой новый класс полимеров с гетероциклическими заместителями, характеризующихся комплексом перспективных эксплуатационных свойств [1 - 3]. Анализ немногочисленных литературных данных показывает существенное влияние природы и положения заместителя в тетразольном гетероцикле на физические и химические свойства этих полимеров [4 - 6]. Например, при переходе от поли-2-метил-5-винилтетразола (**ПМВТ-2**) к поли-1-метил-5-винилтетразолу (**ПМВТ-1**) наблюдается заметное изменение температуры стеклования, термической стабильности, механизма термических превращений и т.д. [4, 5]. Следует отметить также работу [6], в которой показано определяющее влияние строения мономерного звена поливинилтетразолов на их растворимость в органических растворителях и водных растворах солей. В этой связи производные 5-винилтетразолов представляют значительный интерес не только как практически важные, но и как модельные объекты, позволяющие расширить представления о закономерностях процесса растворения полимеров, о влиянии на него природы полимерной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе была изучена растворимость ПМВТ-1 и ПМВТ-2 и некоторых сополимеров на их основе в нитрометане. Гомополимеры получали радикальной полимеризацией в массе из соответствующих мономеров в присутствии ДАК. Статистические сополимеры МВТ-1 и МВТ-2 синтезировали при помощи перекиси бензоила. Отдельные характеристики исследованных ПМВТ приведены в табл. 1.

Образцы для снятия напряжений выдерживали при $T \simeq T_c + 30°C$ в течение 2 ч и медленно со скоростью $\simeq 5$ град/ч охлаждали до температуры, при которой измеряли коэффициенты диффузии.

Использованный в качестве основного растворителя нитрометан содержал 99.5 мас. % основного вещества, дополнительной очистке не подвергался. Другие растворители, упомянутые в работе, имели марку х. ч. Влагосодержание растворителя и полимеров, оцененное по методу Фишера [8], не превышало 0.2 мас. %. Исследование процесса взаиморастворения в системах поли-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики и значения температур стеклования поливинилтетразолов

Полимер	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	T_c, °C
ПМВТ-1	9.4	2.0	105
ПМВТ-2	8.7	2.1	55
ПМВТ-1 : ПМВТ-2 = 80 : 20	7.2	2.2	89*
ПМВТ-1 : ПМВТ-2 = 60 : 40	6.4	2.2	77*

* Расчет по уравнению Гордона–Тейлора [7].

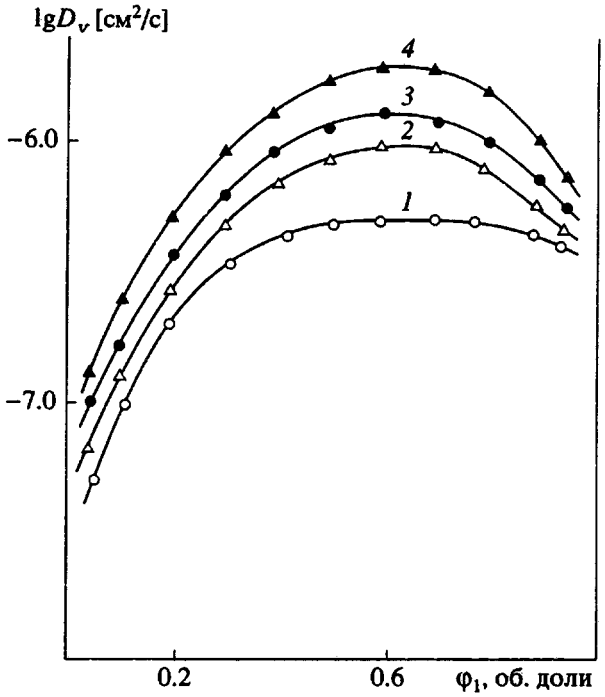


Рис. 1. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава системы ПМВТ-1 (*1*), сополимеров МВТ-1 : МВТ-2 = 80 : 20 (*2*) и 60 : 40 (*3*), а также ПМВТ-2–нитрометан (*4*) при 35°С.

мер–растворитель осуществляли при помощи интерференционного микрометода. Техника диффузионного эксперимента и методика обработки результатов не отличались от описанных ранее [9]. Коэффициенты диффузии рассчитывали методом Матано–Больцмана [10] с ошибкой не более 8 отн. %. Для изучения закономерностей сорбции (десорбции) нитрометана использовали вакуумно-сорбционную установку [9] и термовесы АТВ-14М с чувствительностью соответственно ~1.5×10^{-2} и 1×10^{-1} мг. МК- и УФ-спектры полимеров и их растворов регистрировали на спектрофотометрах "Specord-75" и "Spekord UV-VIS".

Выполненные при помощи интерференционного микрометода оценки коэффициентов диффузии подтвердили резко различную растворимость метиловых производных поли-5-винилтетразола. Так, ПМВТ-2 неограниченно растворяется при 20°С во многих распространенных полярных растворителях: ацетоне, хлороформе, этилацетате, ДМСО, ДМФА, нитрометане. В то же время ПМВТ-1 из перечисленных низкомолекулярных жидкостей образует растворы только с нитрометаном, ДМФА и ДМСО. Отметим, что во всех случаях при формировании зоны растворов движение фронта растворителя имеет фиковский характер, несмотря на то что ПМВТ-1 во всех, а другие полимеры во многих экспериментах находились при $T < T_c$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось, наиболее подробно были рассмотрены системы на основе нитрометана, который растворяет и гомополимеры, и сополимеры МВТ-1 и МВТ-2. Кроме того, он имеет достаточно высокую упругость пара, что позволяет исследовать сорбционные процессы в принятой постановке эксперимента [9]. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии D_v для исследованных полимеров приведены на рис. 1. Можно видеть, что природа ПМВТ заметно сказывается на скорости взаиморастворения и характере ее изменения с составом раствора. В случае ПМВТ-1 зависимость lgD_v–φ_1 (φ_1 – объемная доля растворителя) лежит ниже, а для ПМВТ-2 – выше, чем для сополимеров. При этом в области концентрированных растворов изменение коэффициентов диффузии с составом происходит для всех систем примерно одинаково. В средней области составов, т.е. при $0.3 \le \varphi_1 \le 0.7$ зависимости заметно расходятся, имея наибольшее различие в значениях D_v при $\varphi_1 \simeq 0.6$.

Обращает на себя внимание, что для ПМВТ-2 характерен достаточно ярко выраженный максимум на зависимости lgD_v–φ_1, а для ПМВТ-1 в широкой области составов D_v практически не зависит от концентрации. Наблюдаемые различия можно объяснить, исходя из существующих представлений о причинах концентрационной зависимости D_v в системах полимер–растворитель [11 - 13]. Согласно этим представлениям, в концентрированных растворах D_v преимущественно зависит от коэффициента самодиффузии низкомолекулярного компонента ($D^*_{1,\varphi}$) и при прочих равных условиях определяется транспортными характеристиками полимерной среды [14]. В средней области составов и разбавленных растворах на форме зависимости lgD_v–φ помимо этого сказывается подвижность макромолекул, а также влияние термодинамического фактора. Переход метильного заместителя в тетразольном гетероцикле из положения 2 в положение 1, по-видимому, приводит также к изменению уровня термодинамического сродства в растворах нитрометана.

Чтобы установить влияние данного фактора, на основании концентрационных зависимостей относительного коэффициента диффузии $D_1 = D_v/(1 - \varphi_1)$ оценивали параметр Флори–Хаггинса χ_{12} по соотношению [13]

$$\frac{D_{1,\varphi_1 \to 1}}{D^*_{1,1}} \simeq 1 - 2\chi_{12}.$$

Здесь $D_{1,\varphi_1 \to 1}$ – относительный коэффициент диффузии, экстраполированный на нулевое содержание полимера (рис. 2), $D^*_{1,1}$ – коэффициент самодиффузии растворителя. Последний рассчи-

тывали, используя подход [15], обеспечивающий отклонение расчетных данных от экспериментальных не более чем на 10 - 12 отн. %.

Согласно найденным значениям χ_{12} (табл. 2), переход от ПМВТ-1 к ПМВТ-2 приводит к заметному изменению уровня термодинамического сродства компонентов в разбавленных растворах.

В концентрированных растворах, как отмечалось, коэффициенты диффузии нитрометана определяются преимущественно транспортными характеристиками среды. Коэффициент диффузии нитрометана при его содержании, стремящемся к нулю, представлен на рис. 3. Как удалось установить, в этих условиях зависимость $\lg D_1$ (D_v) от состава сополимера удовлетворительно описывается эмпирическим соотношением

$$\frac{1}{\lg D^{(i)}_{1,\varphi_1\to 0}} = \frac{\omega_1}{\lg D^{(1)}_{1,\varphi_1\to 0}} + \frac{\omega_2}{\lg D^{(2)}_{1,\varphi_1\to 0}}. \qquad (1)$$

Внешне оно повторяет упомянутое выше уравнение Гордона–Тейлора и позволяет оценивать скорость массопереноса растворителя в сополимерах различных составов.

В этих соотношениях $D^{(1)}_{1,\varphi_1\to 0}$, $D^{(2)}_{1,\varphi_1\to 0}$ и $D^{(i)}_{1,\varphi_1\to 0}$ – значения коэффициентов диффузии нитрометана в ПМВТ-1, ПМВТ-2 и сополимере i-го состава, а ω_1 и ω_2 – массовые доли мономеров в сополимере соответственно. Отметим, что аналогичное соотношение удовлетворительно описывает диффузию пластификаторов в сополимерах ПВА и ПВХ [11, 13]. Наблюдаемое снижение скорости массопереноса при переходе от ПМВТ-2 к ПМВТ-1 можно, по-видимому, объяснить большей удаленностью температуры стеклования последнего от температуры эксперимента и соответственно меньшей долей свободного объема f_T, присущей ему в этих условиях.

Свободный объем в полимерных стеклах, как принято считать [7, 13], является суммой равновесного, обусловленного тепловым движением фрагментов макромолекул, и неравновесного свободного объема, связанного с предысторией материала. Условия подготовки образцов в настоящей работе позволяют предположить, что доля неравновесного свободного объема в них мала, в связи с чем основной вклад приходится на равновесный свободный объем. В результате можно принять, что

$$f_{T<T_c} \simeq f_{T_c} - \alpha(T_c - T),$$

где α – температурный коэффициент свободного объема при $T < T_c$.

Тогда по аналогии с изменением D_1 при $T > T_c$ [14] легко показать, что зависимость коэффициентов диффузии от температуры можно записать в виде зависимости $\lg D^{(1)}_{1,\varphi_1\to 0}$ от $(T_c - T)$. Значения $D_{1,\varphi_1\to 0}$ для всех исследованных систем и температур образуют единую зависимость (рис. 4), подтверждая высказанное предположение об определяющем влиянии свободного объема матрицы на скорость переноса нитрометана. Отметим, что подобный подход при описании диффузии в полимерных стеклах на основе полигидрооксиэфиров был использован в работе [15].

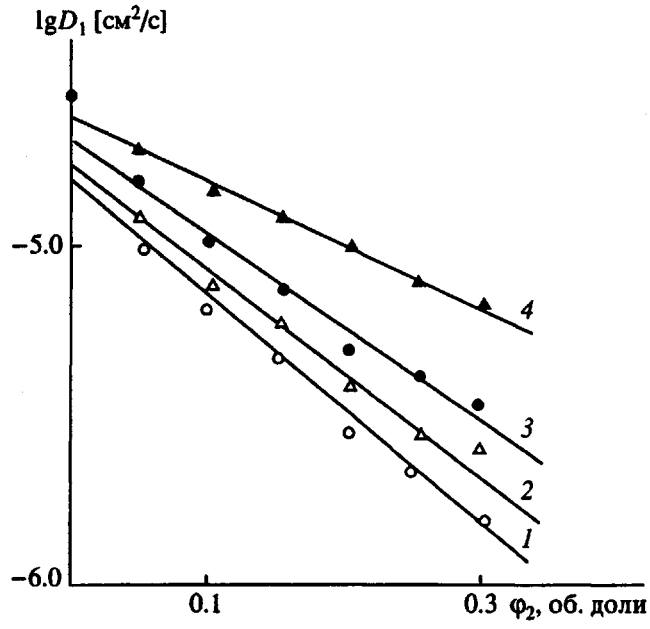


Рис. 2. Зависимость относительного коэффициента диффузии нитрометана при 35°C от содержания в растворе ПМВТ-1 (*1*), сополимеров МВТ-1 : МВТ-2 = 80 : 20 (*2*) и 60 : 40 (*3*), а также ПМВТ-2 (*4*). Точка на оси – значение коэффициента самодиффузии нитрометана при 35°C.

Полезную информацию о свойствах концентрированных растворов полимеров можно получить, исследуя процессы сорбции и десорбции растворителя [12]. Оценки показали, что течение процесса сорбции при низких активностях пара нитрометана мало различается для сравниваемых полимеров. В то же время десорбция нитрометана из пленок ПМВТ-1 и ПМВТ-2, в частности в неизотермическом режиме, происходит по-разно-

Таблица 2. Относительные коэффициенты диффузии и параметры взаимодействия χ_{12} в системе поливинилтетразол–нитрометан

Полимер	$D_{1,\varphi\to 1}\times 10^5$, см²/с	χ_{12}
ПМВТ-1	1.51	0.24
ПМВТ-1 : ПМВТ-2 = 80 : 20	1.70	0.21
ПМВТ-1 : ПМВТ-2 = 60 : 40	2.00	0.15
ПМВТ-2	2.51	0.07

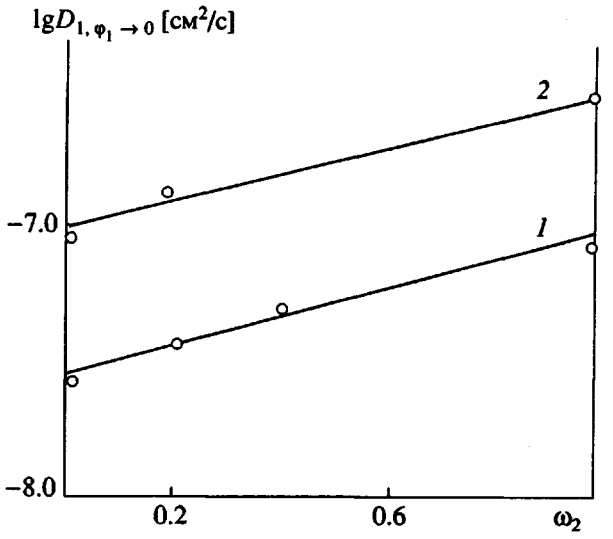


Рис. 3. Зависимость относительного коэффициента диффузии нитрометана при $\varphi_1 \to 0$ от содержания МВТ в составе сополимера при 35 (*1*) и 65°С (*2*).

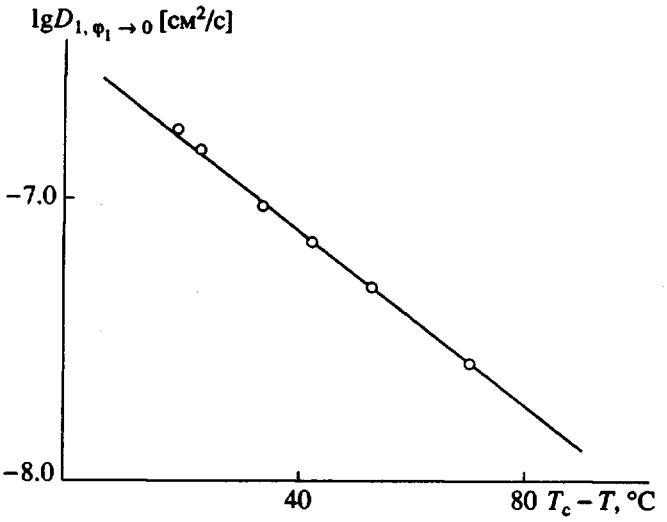
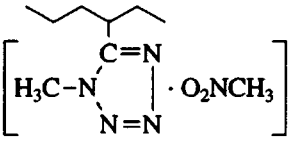


Рис. 4. Коэффициент диффузии нитрометана при $\varphi_1 \to 0$ в ПМВТ как функция удаленности температуры эксперимента от температуры стеклования.

му (рис. 5). Для системы на основе ПМВТ-2 при температуре 65 - 85°С, которая на 20 - 25°С превышает T_c чистого полимера, происходит ее интенсификация и полное удаление растворителя. В случае ПМВТ-1 темп удаления нитрометана не изменяется даже при температурах, значительно превышающих T_c полимера. В результате в образце после прогревания в вакууме до 120 - 130°С остается около 5 мас. % растворителя. Полученные результаты свидетельствуют о существенно различающихся скоростях процессов сорбции (растворения) и десорбции в системе ПМВТ-1–нитрометан. Это обстоятельство позволяет высказать предположение о возможности проявления взаимодействия более интенсивного, чем ван-дер-ваальсово.

Спектроскопические исследования, как известно, позволяют во многих случаях оценить характер взаимодействия компонентов раствора. Данные УФ-спектроскопии систем на основе ПМВТ-1 и ПМВТ-2 (рис. 6) позволяют говорить о проявлении специфического взаимодействия в системе ПМВТ-1–нитрометан. Об этом свидетельствует то, что спектр электронного поглощения набухшей в нитрометане пленки полимера (рис. 6а, кривая *1*) не является простой аддитивной суммой спектров обоих компонентов (кривые *2* и *3*). Появление дополнительной широкой области поглощения в интервале (4.7 - 4.2) × × 10^4 см$^{-1}$ указывает на наличие сильного взаимодействия молекул нитрометана с тетразольными гетероциклами. Отметим, что указанное поглощение в УФ-спектре ПМВТ-1 наблюдается и после неизотермической десорбции образца до ≈120°С. Эти сведения в совокупности с данными о десорбции нитрометана позволяют сделать вывод об образовании достаточно устойчивого молекулярного комплекса



Наблюдаемая в интервале (4.7 - 4.2) × 10^4 см$^{-1}$ широкая область поглощения, по-видимому, от-

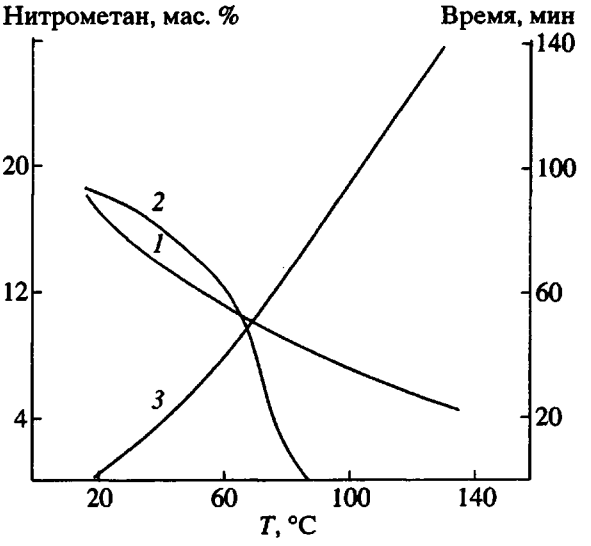


Рис. 5. Кривые неизотермической десорбции в вакууме при остаточном давлении 1 × 10^{-4} мм рт. ст. пленок ПМВТ-1 (*1*) и ПМВТ-2 (*2*), насыщенных нитрометаном при термодинамической активности пара 0.85 (25°С). Кривая *3* – график подъема температуры.

ражает существование нескольких способов координации молекулы нитрометана с гетероциклом, каждому из которых соответствует своя полоса электронного поглощения. Наложение этих полос дает результирующую картину поглощения (рис. 6а, кривая *1*).

Параллельно с изучением УФ-спектров пленок ПМВТ-1, содержащих нитрометан, эти пленки исследовали методом ИК-спектроскопии. Однако не было обнаружено существенного отклонения их спектров от аддитивного наложения спектров компонентов. Замечено лишь небольшое снижение частоты антисимметричного валентного колебания нитрогруппы от 1565 до 1550 см$^{-1}$. Данный факт свидетельствует о том, что взаимодействие нитрогруппы с тетразольным гетероциклом в меньшей степени сказывается на параметрах основного электронного состояния и в большей степени влияет на параметры уровней электронного возбуждения. Это позволяет предположить, что имеет место взаимодействие неподеленных пар электронов, локализованных на несвязывающих молекулярных орбиталях.

В случае ПМВТ-2, напротив, эволюция УФ-спектров пленок, получаемых из растворов этого полимера в нитрометане, свидетельствует о полном удалении растворителя. УФ-спектр пленки, содержащей растворитель, состоит из перекрывающихся полос поглощения (рис. 6б, кривая *1*). При этом высокочастотная полоса соответствует области поглощения нитрометана. Однако уже после кратковременного прогрева этой пленки при умеренных температурах из ее УФ-спектра полностью исчезает поглощение, связанное с нитрометаном, и в спектре пленки остается единственная полоса поглощения с максимумом при 4.8×10^4 см$^{-1}$, интенсивность которой не меняется с увеличением длительности сушки.

Важно отметить, что спектр *2* на рис. 6б идентичен спектрам пленок ПМВТ-2, полученным из растворов, например в ацетонитриле и хлороформе, а поэтому может рассматриваться как истинный спектр этого полимера, не возмущенный присутствием следов растворителя. Легкость удаления нитрометана из пленки ПМВТ-2, аддитивность спектров полимера и растворителя в растворе в отличие от рассмотренного выше случая для ПМВТ-1 позволяют сделать вывод об отсутствии между ними сильных специфических взаимодействий. Различия во взаимодействии нитрометана с исследованными гомополимерами МВТ-1 и МВТ-2, по-видимому, обусловлены спецификой и несовпадением электронного строения 1- и 2-замещенных гетероциклов. Из сравнения УФ-спектров исследованных полимеров видно, что максимум полосы поглощения гетероцикла в ПМВТ-2 сдвинут в низкочастотную область на 2000 см$^{-1}$ по сравнению с ПМВТ-1. Это свидетельствует в пользу того, что электронная

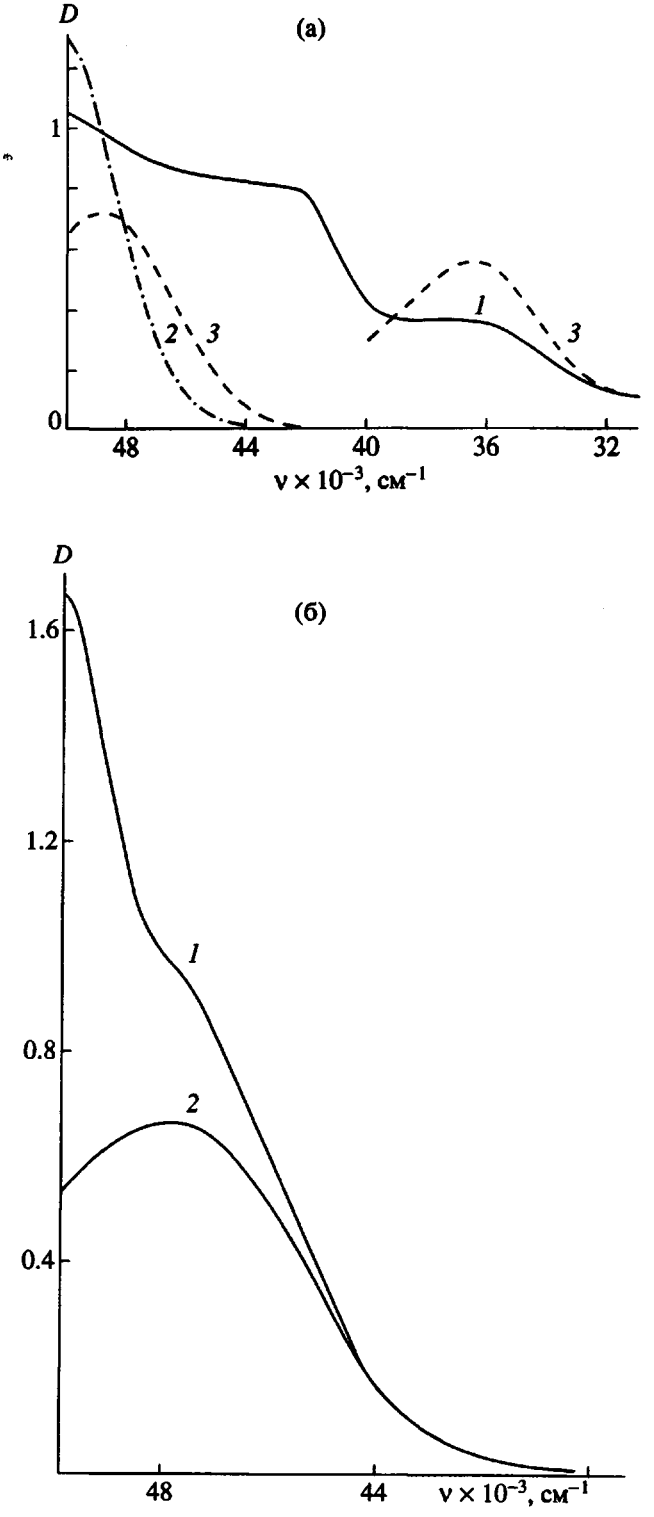


Рис. 6. УФ-спектры поглощения. а: *1* – пленка ПМВТ-1, содержащая связанный нитрометан, *2* – чистая пленка ПМВТ-1, *3* – раствор нитрометана в этиловом спирте (относительная интенсивность низкочастотной полосы нитрометана по сравнению с высокочастотной увеличена в 300 раз); б: *1* – пленка ПМВТ-2, содержащая нитрометан, *2* – пленка ПМВТ-2 после удаления нитрометана.

система гетероцикла в ПМВТ-2 отличается большей степенью сопряжения. Такой вывод согласуется с данными рентгеноструктурного исследования металлокомплексов мономерных 1-МВТ и 2-МВТ [16]. В связи с этим можно предположить, что ароматический характер электронной системы гетероцикла ПМВТ-2 определяет его инертность к донорно-акцепторному взаимодействию с нитрометаном. В то же время наличие локализованной кратной связи в 1-замещенном гетероцикле [17] способствует такому взаимодействию и координации молекулы нитрометана.

В заключение можно предположить, что описанные особенности поведения в системах на основе метиловых производных поливинилтетразолов, по-видимому, обусловлены тем, что процесс насыщения полимера растворителем контролируется диффузией и определяется транспортными характеристиками диффузионной среды, в частности свободным объемом. В то же время удаление растворителя, по крайней мере в системе ПМВТ-1–нитрометан, по всей вероятности, определяется устойчивостью молекулярного комплекса. В этой связи представляет интерес более подробное рассмотрение кинетики и изотерм сорбции и десорбции нитрометана в области концентрированных растворов ПМВТ-1, исследование их структуры, получение констант, характеризующих устойчивость образующегося молекулярного комплекса. Данные вопросы выходят за рамки настоящей статьи, их предполагается рассмотреть в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 3036086 США. 1962 // РЖХим. 1963. 23Т76П.
2. Пат. 3386968 США. 1968 // РЖХим. 1969. 24С395.
3. Пат. 3004959 США. 1961 // РЖХим. 1963. 21Н107.
4. *Неделько В.В., Рощупкин В.П., Ларикова Т.С., Шумакова Л.Н., Афанасьев Н.А., Павлов А.Н., Фрончек Э.В., Королев Г.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 681.
5. *Неделько В.В., Рощупкин В.П., Асатрян Г.Г., Асатрян Г.В., Афанасьев Н.А., Королев Г.В., Ларикова Т.С., Фрончек Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2088.
6. *Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Корень А.О., Андреева Т.Н.* // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33. № 11. С. 1014.
7. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 198.
8. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
9. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. С. 201.
10. *Райченко А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1979.
11. *Чалых А.Е., Коробко В.И., Васенин Р.М., Кронман А.Г., Федосеев Б.И., Чекушина М.А.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 629.
12. *Роджерс К.* // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 227.
13. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
14. *Маклаков А.И., Скирда В.Н., Фаткулин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1987.
15. *Панченков Г.М., Борисенко Н.Н., Ерченко В.В.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 11. С. 2868.
16. *Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Грачев В.П., Курмаз С.В., Рощупкин В.П.* // Координационная химия. 1991. Т. 17. № 8. С. 1101.
17. *Ненахов С.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1978.

The Kinetics of Solution of Poly(methyl-5-vinyl tetrazole)s in Nitromethane

Yu. M. Mikhailov, L. V. Ganina, S. V. Kurmaz, V. P. Roshchupkin, V. S. Smirnov, and S. M. Baturin

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract – The kinetics of formation of solutions of poly(methyl-5-vinyl tetrazole)s in nitromethane is investigated. It is found that the characteristics of solutions are affected by the position of the methyl group in the tetrazole heterocycle. The concentration dependence of the diffusion coefficients of homo- and copolymers of methylated vinyltetrazoles is measured. The diffusion coefficients increase directly proportionally to the content of 2-methyl-5-vinyl tetrazole in copolymer; these coefficients fit a unique dependence when they are represented as a function of the difference between experimental temperature and the glass transition temperature. The Flory–Huggins parameters of interaction are evaluated for the polymers studied. Formation of a stable intermolecular complex in the system of poly(1-methyl-5-vinyl tetrazole)–nitromethane is confirmed with the data of anisothermic desorption and UV spectroscopy. It is supposed that different behavior of poly(1-methyl-5-vinyl tetrazole) and poly(2-methyl-5-vinyl tetrazole) in nitromethane solutions is due to different distribution of electron density in tetrazole cycle, depending on the position of methyl substituent.