

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.796.1

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТЕТРАЗОЛЬНЫХ ЦИКЛОВ НА СВОЙСТВА КАРБО- И ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2020 г. Ф. А. Покатилов^{а,*}, В. Н. Кижняев^а, Е. В. Акамова^а, О. А. Эдельштейн^а

^а Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Россия

*e-mail: pfa72@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.09.2019 г.

После доработки 18.11.2019 г.

Принята к публикации 03.12.2019 г.

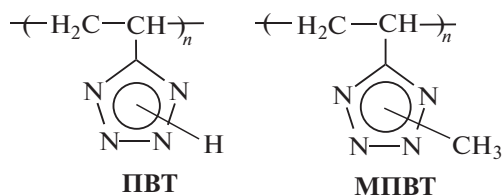
Изучены некоторые свойства продукта алкилирования тетразолилэтилового эфира целлюлозы. Проведен сравнительный анализ изменения свойств гетероцепного (тетразолированная целлюлоза) и карбоцепного (поли-5-винилтетразол) полимера при замене в их макромолекулярной структуре ионогенных N–H незамещенных тетразольных циклов на N-метилзамещенные. Продемонстрировано определяющее влияние на поведение полимеров строения бокового гетероциклического заместителя, а не природы основной цепи.

DOI: 10.31857/S2308113920030122

Продукты модификации природного полимера целлюлозы, благодаря многообразию ценных в практическом отношении свойств, нашли широкое применение в различных сферах жизнедеятельности человека [1], в том числе и в качестве полимерных связующих ингредиентов в рецептурах высокоэффективного твердого ракетного топлива, взрывчатых и газогенерирующих составов [2, 3]. В зависимости от строения производные целлюлозы подразделяются на “инертные” (например, бутират-ацетат целлюлоза) и “активные” связующие, содержащие эксплозифорные группы (тринитроцеллюлоза). Одним из структурных фрагментов, способных существенно повысить энергетические характеристики высокомолекулярных соединений, является тетразольный цикл [4–6].

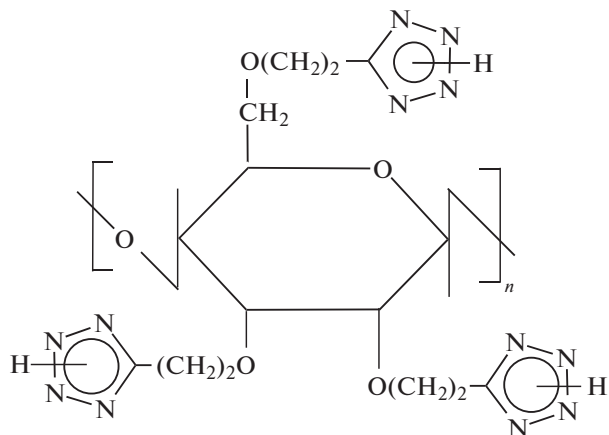
Попытки введения в макромолекулярную структуру целлюлозы тетразольных фрагментов предпринимались неоднократно [7, 8], в частности для улучшения энергетических характеристик продуктов нитрования целлюлозы [9]. Кроме того, такие полимеры должны обладать хорошей совместимостью и химической инертностью по отношению к другим компонентам смесей. Так, исследования свойств карбоцепных тетразолсодержащих полимеров продемонстрировали наилучшую совместимость среди представителей различных классов соединений с поливинилтетразолами, содержащими 2,5-диалкилтетразольные структурные фрагменты [10]. Поэтому наиболее перспективным “активным” связующим компонентом твердотопливных систем считается

не поли-5-винилтетразол, а продукт его метилирования – поли-N-метил-5-винилтетразол:



хотя и уступающий ПВТ по энергетическим характеристикам и плотности, но более совместимый с другими ингредиентами и обеспечивающий лучшие физико-механические свойства композиций [11–13].

Синтезированный посредством реакций цианоэтилирования целлюлозы акрилонитрилом с последующим азидированием нитрильных групп тетразолилэтиловый эфир целлюлозы (ТЭЦ) [8]:



относится к энергонасыщенным высокомолекулярным соединениям, аналогам тринитроцеллюлозы. Однако ТЭЦ, как и все полимеры, имеющие в структуре N–H незамещенные тетразольные циклы, характеризуется очень узким набором растворяющих его органических жидкостей (DMFA, DMSO). Можно ожидать, что по аналогии с карбоцепными поливинилтетразолами, алкилирование тетразольных циклов в структуре ТЭЦ будет способствовать существенному улучшению совместимости гетероцепного полимера с соединениями различной природы.

В настоящей работе представлен сравнительный анализ влияния модификации гетероцепного полимера ТЭЦ и карбоцепного ПВТ посредством метилирования тетразольных циклов в их структуре на изменение свойств тетразолсодержащих полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

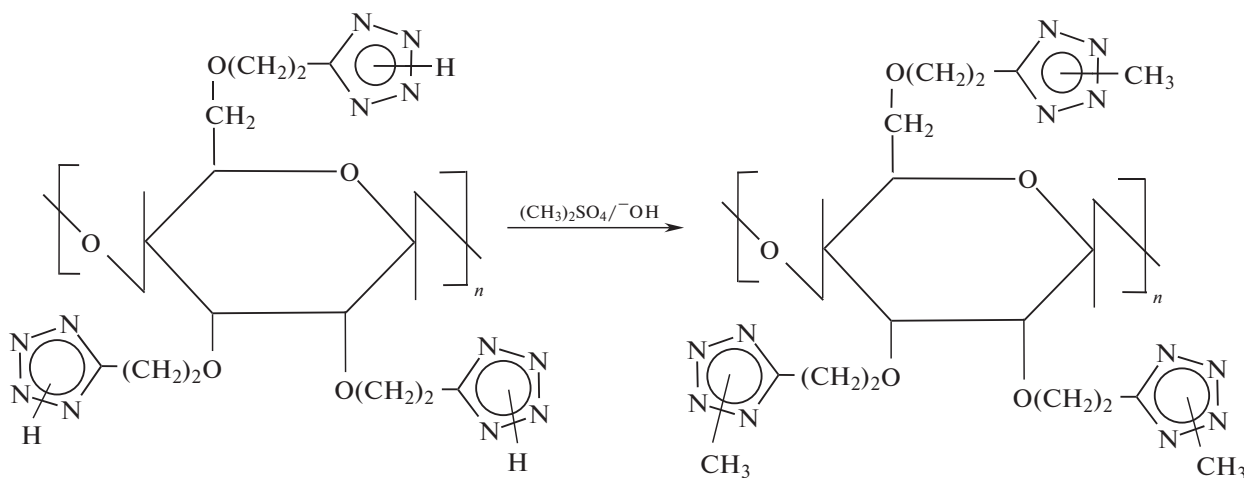
Исследовали образец тетразолилэтилового эфира целлюлозы — (степень замещения гидроксильных групп 2.85), синтезированный согласно методике [8]. Для сравнительного анализа свойств тетразолсодержащих полимеров различной природы использовали результаты, полученные для коммерческих образцов ПВТ и МПВТ (Открытое акционерное общество “Сибреактив”, Россия), синтезированных модификационным способом — азидированием полиакрилонитрила с последующим метилированием получаемого ПВТ [11, 13]. Алкилирование тетразолированной целлюлозы осуществляли следующим образом. К предварительно приготовленному раствору ТЭЦ в DMFA последовательно добавляли тонко измельченный K_2CO_3 и воду. Далее в полученный раствор калиевой соли ТЭЦ с использованием капельной воронки в течение 30 мин вводили алкилирующий реагент — диметилсульфат (эквивалентное количество по отношению к тетразольным циклам).

Смесь выдерживали при комнатной температуре и постоянном перемешивании 2 ч, после чего образовавшийся полимерный продукт высаживали в воду. Выпавший в осадок полимер промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, затем сушили под вакуумом до постоянной массы.

Строение продукта метилирования ТЭЦ устанавливали по данным ИК-спектроскопии, ЯМР ^{13}C и ЯМР 1H , элементного анализа и потенциометрического титрования. Элементный анализ осуществляли на CHN-анализаторе “FLASHBA 112 Series”. ИК-спектры образцов полимеров в виде пленок снимали на ИК-фурье-спектрометре “Инфралюм ФТ-801”. Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР 1H регистрировали на спектрометре “VarianVXR-500” в растворах дейтерированного DMSO. Термический анализ полимеров проводили на термогравиметрическом анализаторе “NETZSCHSTA 449 F3 Jupiter” в динамическом режиме; скорость нагревания на воздухе составляла 5 град/мин. Потенциометрические измерения для установления остаточного содержания N–H незамещенных тетразольных фрагментов выполняли на иономере ЭВ-74. Фазовые диаграммы систем тетразолсодержащий полимер–вода получали методом равновесного набухания образца полимера в парах воды при заданной температуре. Плотность определяли пикнометрическим способом, вискозиметрические измерения растворов полимеров осуществляли с использованием вискозиметра Уббелодде при 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате реакции алкилирования ТЭЦ диметилсульфатом в щелочной среде был получен (N-метилтетразолил)этиловый эфир целлюлозы (МТЭЦ):



который, по данным элементного анализа (най­дено – 32.9% N, вычислено – 33.2%) и потенцио­метрии, практически не содержит N–H незаме­щенных тетразольных фрагментов. Данный факт подтверждается и результатами спектральных ис­следований. В ИК-спектрах исходного ТЭЦ и продукта его метилирования присутствуют поло­сы поглощения, характерные для тетразольного цикла, при 1060–1063, 1097, 1397, 1464 и 1496 см⁻¹. Однако в спектре МТЭЦ отсутствует ряд полос, соответствующих различным типам колебаний связи N–H в незамещенном тетразольном цикле, в областях 1250, 1550–1560 и 2200–3700 см⁻¹ [14]. Алкилирование тетразольного цикла в присут­ствии основания всегда влечет формирование двух изомерных форм с расположением метиль­ных групп при первом (N₁-изомер) и втором (N₂-изомер) атомах азота гетероцикла. Как следствие, в ЯМР ¹³C-спектрах МТЭЦ исчезает сигнал атома углерода N–H незамещенного тетразольного цикла при 156.4 м.д., а появляются два сигнала, относящиеся к атомам углерода двух изомерных форм N-метильных производных тетразола, при 154.2 м.д. (N₁-изомер) и 164.1 м.д. (N₂-изомер). Как и для ТЭЦ, в спектре МТЭЦ присутствуют сигналы метиленовых групп боковых заместите­лей при 23.9 и 63.0–63.8 м.д., а также уширенные сигналы 18–22, 57–62 и 68–71 м.д., соответствующие атомам углерода основной цепи макромоле­кулы целлюлозы. Сигнал метильного заместителя N₁ изомерной формы гетероцикла проявляется при 33.9 м.д., сигнал же метильной группы N₂ изомерной формы в области 38–39 м.д. перекры­вается интенсивным сигналом растворителя ДМСО. В спектрах ЯМР ¹H сигналы протонов метильных заместителей, находящихся у разных атомов азота тетразольного цикла, четко прояв­ляются при 4.01 м.д. (для N₁-изомера) и при 4.26 м.д. (для N₂-изомера). Согласно спектрам, соотноше­ние изомеров N₁ : N₂ = 1 : 2.

Замена кислотного протона в тетразольном цикле на метильную группу сказывается на неко­торых физико-химических свойствах полимера, например, может приводить к незначительному увеличению плотности полимерного продукта: 1.33–1.37 г/см³ для образцов МТЭЦ против 1.30–1.32 г/см³ у ТЭЦ. Вместе с тем, для пары карбо­цепных поливинилтетразолов прослеживается совершенно иная тенденция: 1.4–1.45 г/см³ у ПВТ и 1.25–1.33 г/см³ для образцов метилза­мещенного полимера МПВТ. Вероятно, причина различного влияния алкилирования бокового тетразолильного заместителя на плотность поли­меров заключается в природе модифицируемых макромолекул полимеров. В случае гибкоцепного полимера метилирование гетероцикла приводит к разрыхлению полимерной упаковки вследствие

исчезновения двутяжных участков полимерных цепей ПВТ [10], стабилизированных водородны­ми связями и диполь-дипольными взаимодей­ствиями, способствующих компактизации мак­ромолекул и их более плотной упаковке. Для па­ры жесткоцепных полимеров ТЭЦ–МТЭЦ, вероятно, проявляется обратный эффект; исчез­новение сильных внутри- и межмолекулярных взаимодействий, вследствие замены кислотного протона на метильную группу, сопровождается возрастанием гибкости макромолекул, что благо­приятствует их более плотной упаковке, способ­ствующей повышению плотности метилирован­ных образцов полимеров.

Поведение тетразолсодержащих полимеров при температурном воздействии определяется термической стабильностью тетразольного фраг­мента, которая в некоторой степени варьируется в зависимости от природы заместителей в гетеро­цикле. Так, алкилирование тетразольного фраг­мента в структуре ПВТ и ТЭЦ обуславливает по­вышение температуры начала разложения для модифицированных полимерных продуктов на 20–40°C (рис. 1, кривые термогравиметрического анализа 1–4); с 200–220°C у ТЭЦ до 240–260°C для МТЭЦ и с 230 до 250°C для пары поливинил­тетразолов ПВТ и МПВТ. Процесс термического разложения тетразольных циклов сопровож­дается высоким экзотермическим эффектом (рис. 1, кривые ДСК 1–4).

Растворимость выступает как одно из важней­ших свойств у полимеров, поскольку определяет совместимость их с различными классами соеди­нений, а также возможные варианты переработки и практического применения. В этой связи пред­ставляло интерес провести сравнительный ана­лиз влияния модификации посредством метили­рования тетразольных циклов в макромолекулах отличных по природе тетразолсодержащих поли­меров на их совместимость с различными жидки­ми системами. Присутствие в структуре ТЭЦ и ПВТ незамещенных тетразольных циклов N–H, склонных к донорно-акцепторным и диполь-ди­польным взаимодействиям, обуславливает спо­собность указанных полимеров растворяться только в полярных сильно донорных органиче­ских жидкостях ДМФА и ДМСО (табл. 1). Суще­ственное ослабление внутри- и межмолекуляр­ных взаимодействий при алкилировании тет­разольных циклов в карбоцепном полимере помогает существенному расширению арсенала органических жидкостей, являющихся раствори­телями для МПВТ. Гораздо менее критические изменения отмечены при модификации жестко­цепного тетразолсодержащего полимера; к числу органических растворителей для МТЭЦ также можно отнести нитрометан. Еще в ряде жидко­стей, растворяющих МПВТ, полимер на основе целлюлозы лишь ограниченно набухает. Возмож­

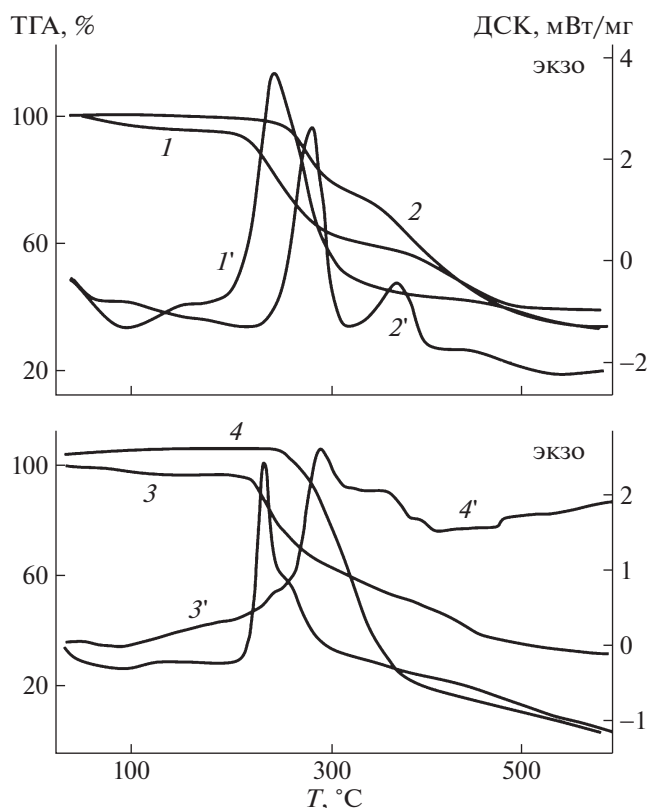


Рис. 1. Кривые динамического ТГА (1–4) и ДСК (1'–4') для ПВТ (1, 1'), МПВТ (2, 2'), ТЭЦ (3, 3') и МТЭЦ (4, 4').

но, причиной этому послужило присутствие в структуре производного целлюлозы остаточных гидроксильных групп, способствующих проявлению более сильных, чем в случае МПВТ, полимер-полимерных взаимодействий и препятствующих растворимости МТЭЦ.

Вода не служит растворителем ни для одного из рассматриваемых полимеров, даже по отношению к ТЭЦ и ПВТ, в структуре которых присутствуют кислотные N–H незамещенные тетразольные циклы, так как имеет место сильное внутри- и межмолекулярное водородное связывание с участием боковых гетероциклических фрагментов. Однако определенное сродство у всех четырех тетразолсодержащих полимеров к воде проявляется в виде способности к ограниченному набуханию (рис. 2).

Нарушение системы водородных связей в макромолекулах ПВТ и ТЭЦ посредством добавления к воде некоторых органических жидкостей (этанол, ацетон, ацетонитрил), даже не принадлежащих к растворителям по отношению к указанным полимерам, способствует растворимости последних в водно-органических смесях [8, 10]. Аналогичная особенность сохраняется и у соответствующих алкилированных производных – МПВТ и МТЭЦ, вероятно, вследствие присутствия в структуре незначительного количества N–H незамещенных тетразольных циклов. Однако диапазон соотношений вода : органический растворитель, проявляющих растворяющую способность, заметно сужается и сдвигается в область большего содержания органической компоненты смешанного растворителя (рис. 3). Повышение температуры мало сказывается на растворяющей способности смешанного растворителя.

Зависимость вязкости растворов всех изученных полимеров от соотношения компонентов водно-органической смеси носит экстремальный характер с максимумом при соотношении жидкостей, отвечающему наилучшему термодинамическому качеству растворителя (рис. 4). Так, для системы вода–ацетонитрил наилучшей растворяю-

Таблица 1. Растворимость тетразолсодержащих полимеров

Растворитель	Растворимость тетразолсодержащих полимеров			
	ПВТ [10]	МПВТ [10]	ТЭЦ [8]	МТЭЦ
ДМСО	р	р	р	р
ДМФА	р	р	р	р
Ацетон, ацетонитрил, дихлорэтан, этилацетат	н	р	н	Набухает
Нитрометан	н	р	н	р
Вода	н	н	н	н
Водный раствор NaOH	р	н	р	н
Водный раствор H ₂ SO ₄	36%	20%	50%	28%
Водный раствор муравьиной кислоты	н	24%	48%	44%
Водный раствор NH ₄ CNS	2.0 моль/л	0.8 моль/л	5.0 моль/л	1.0 моль/л
Водный раствор LiClO ₄ *	2.1 моль/л	0.9 моль/л	2.5 моль/л	2.2 моль/л

Примечание. Для водных растворов кислот и солей приведены минимальные значения растворяющей концентрации; р – растворим, н – не растворим.

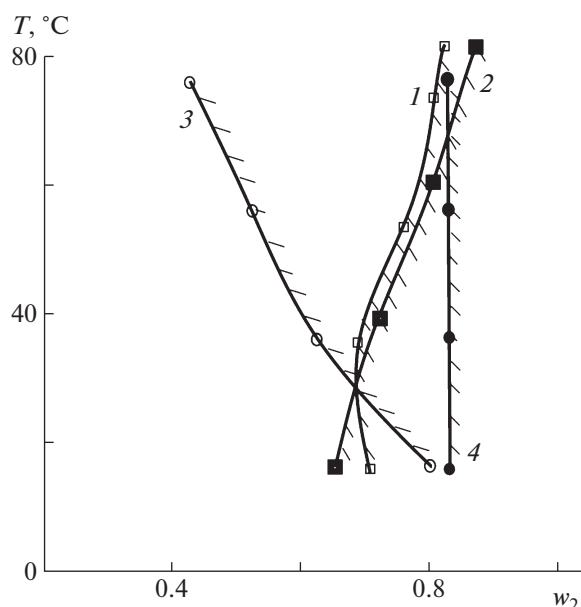


Рис. 2. Фазовая диаграмма полимер–вода: 1 – ПВТ, 2 – МПВТ, 3 – ТЭЦ и 4 – МТЭЦ. Заштрихованная область отвечает гомогенному состоянию системы; w_2 – массовая доля полимера.

шей способностью по отношению к ПВТ, ТЭЦ, МТЭЦ и МПВТ обладают смеси с содержанием ацетонитрила 0.25, 0.6, 0.7 и 0.9 массовых долей соответственно.

Можно отметить еще одно отличие в поведении незамещенных и метилзамещенных тетразолсодержащих полимеров в смешанных растворителях. Изменение значений вязкостных характеристик растворов, а следовательно, и конформационного состояния макромолекулярных клубков при варьировании состава смешанного растворителя в случае неионогенных полимеров МТЭЦ и МПВТ существенно менее критично, чем для ионогенных растворов, содержащих в структуре N–H незамещенные тетразольные циклы, ПВТ и ТЭЦ.

Ионизация тетразольных циклов влечет неограниченную совместимость с водой образцов ТЭЦ и ПВТ в солевой форме. Модификация же ТЭЦ и ПВТ посредством алкилирования тетразольных циклов приводит к утрате кислотных свойств и, как следствие, потери способности МТЭЦ и МПВТ растворяться в водных растворах щелочей. Между тем, наличие слабых основных свойств у тетразольного цикла способствует растворимости изучаемых тетразолсодержащих полимеров в некоторых минеральных кислотах (кроме ПВТ) и даже в муравьиной кислоте (таблица). Повышение основных свойств тетразольного фрагмента при замене протона на метильную группу приводит к снижению минимальной растворяющей концентрации водных растворов кислот, как в случае гибкоцепных (ПВТ и МПВТ), так и жесткоцепных тетразолсодержащих полимеров (ТЭЦ и МТЭЦ).

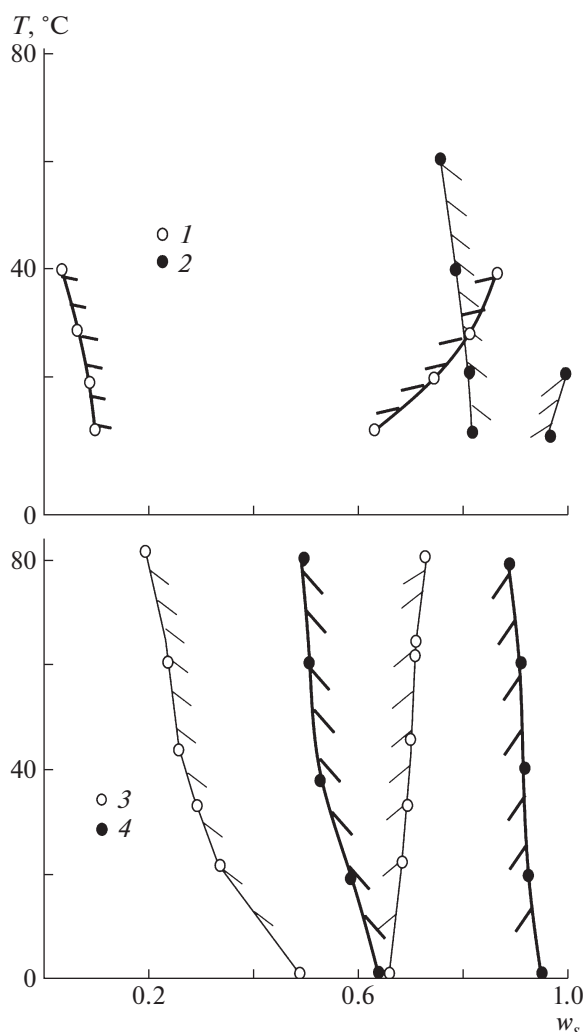


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем полимер–вода–ацетонитрил: 1 – ПВТ, 2 – МПВТ, 3 – ТЭЦ и 4 – МТЭЦ. Заштрихованная область отвечает однофазному состоянию системы; w_s – объемная доля ацетонитрила в смеси с водой.

Еще одним типом растворителей для тетразолсодержащих полимеров служат водные растворы некоторых солей, в частности роданида аммония и перхлората лития [10]. Сравнивая поведение ПВТ, ТЭЦ и их метильных производных в растворах указанных солей, можно выделить две тенденции. Во-первых, для растворения жесткоцепных полимеров на основе целлюлозы требуется более концентрированный водный раствор соли по сравнению с соответствующим гибкоцепным поливинилтетразолом (табл. 1). Во-вторых, метилзамещенные производные МПВТ и МТЭЦ растворяются при меньших значениях концентрации низкомолекулярных солей в воде, чем их незамещенные предшественники ПВТ и ТЭЦ. Причиной этого является ослабление тенденции к ассоциативным процессам у полимеров при замене кислотного протона на метильную группу в тетразольных циклах. В свою очередь,

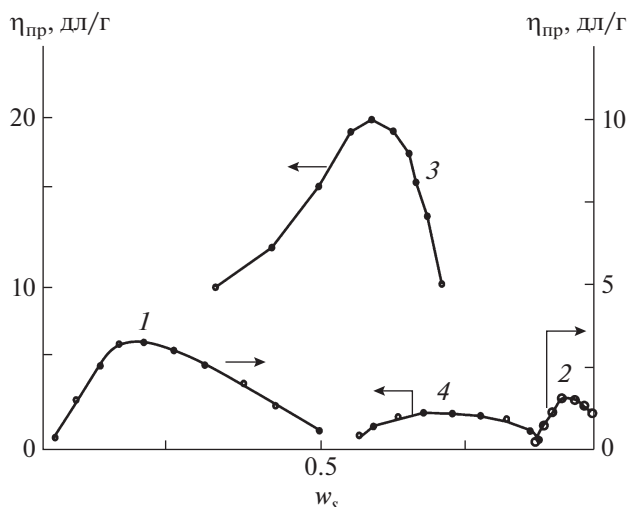


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости систем полимер–вода–ацетонитрил от объемной доли w_s ацетонитрила в смеси с водой: 1 – ПВТ, 2 – МПВТ, 3 – ТЭЦ и 4 – МТЭЦ.

гидрофобизация макромолекул, обусловленная введением метильного радикала в тетразольный цикл, приводит к тому, что для водно-солевых растворов МПВТ и МТЭЦ характерно наличие нижней критической температуры растворения. Для обоих полимеров температура фазового разделения возрастает с увеличением концентрации низкомолекулярной соли в растворе (рис. 5).

Еще одна общая закономерность отмечена при модификации как гибкоцепных, так и жесткоцепных тетразолсодержащих полимеров. Полимеры, содержащие в структуре метилзамещенные тетразольные циклы (МПВТ и МТЭЦ) обладают пленкообразующими свойствами, в то время как ПВТ и ТЭЦ, содержащие N–H незамещенные тетразольные циклы, лишены этого свойства. Этот факт предполагает, что МТЭЦ, как и МПВТ, может являться эффективным связующим для конденсированных многокомпонентных энергетических систем, обеспечивающим требуемые физико-механические характеристики композиций.

Таким образом, замена N–H незамещенных тетразольных циклов на N-метилзамещенные тетразольные фрагменты в структуре карбо- и гетероцепных полимеров обуславливает ожидаемо схожие изменения в физико-химических свойствах модифицированных полимеров, а потеря полиэлектролитных и усиление органофильных свойств – появление способности к пленкообразованию. Однако, несмотря на определяющее влияние на поведение полимеров природы бокового гетероциклического заместителя, в случае гетероцепных полимеров ТЭЦ и МТЭЦ амплитуда изменения свойств выражена в меньшей степени, нежели для пары ПВТ и МПВТ.

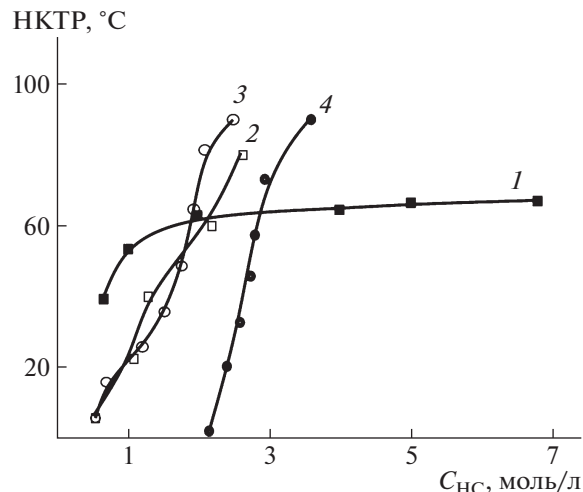


Рис. 5. Зависимость НКТР водно-солевых растворов ПВТ (1), МПВТ (2), ТЭЦ (3) и МТЭЦ (4) от концентрации роданида аммония (1, 3) и перхлората лития (2, 4).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Госзадание № 4.5183.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tkacheva N.I., Morozov S.V., Grigor'ev I.A., Mogonov D.M., Kolchanov N.A. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 7–8. P. 409.
2. Volk F., Bathelt H. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1997. V. 22. № 3. P. 120.
3. Agrawal J.P., Field J.E. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1998. V. 24. № 1. P. 1.
4. Ha H.X., Cao Y.L., Sun Z.X. // *Chin. J. Energetic Mater.* 2007. V. 15. № 5. P. 492.
5. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А. // *Вестн. Белорусского гос. ун-та. Сер. 2*. 2013. № 1. С. 3.
6. Ostrovskii V.A., Popova E.A., Trifonov R.E. // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2017. V. 123. P. 1.
7. Dietrich M., Delaittre G., Blinco J.P., Inglis A.J., Bruns M., Barner-Kowollik Ch. // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. № 2. P. 304.
8. Pokatilov F.A., Kizhnyayev V.N. // *Polymer Science A*. 2012. V. 54. № 11. P. 894.
9. Betzler F.M., Klapotke Th.M., Sproll S. // *Centr. Eur. J. Energetic Mater.* 2011. V. 8. № 3. P. 157.
10. Kizhnyayev V.N., Pokatilov F.A., Vereshchagin L.I. // *Polymer Science C*. 2008. V. 50. № 1. P. 1.
11. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Chernavina N.I., Lesnikov A.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A. // *Angew. Makromol. Chem.* 1994. V. 219. № 1. P. 89.
12. Belousov A.M., Orlova N.A., Paznikov E.A. // *Int. Sci. J. Alternative Energy Ecology*. 2005. V. 26. № 6. P. 44.
13. Reddy T.S., Satpute R.S., Nair J.K. // *J. Polym. Mater.* 2008. V. 25. № 4. P. 557.
14. Kizhnyayev V.N., Vereshchagin L.I. // *Russ. Chem. Rev.* 2003. V. 72. № 2. P. 143.