

УДК 541.64:678.746:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ РЯДА
МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Ю. А. Глаголева, В. Р. Регель

Замещение атомов водорода в молекуле полистирола (ПС) на метильную группу либо в винильной цепи [поли-*α*-метилстирол (ПМС)], либо в бензольном кольце [поливинилтолуол (ПВТ)], естественно, должно сказываться на свойствах полимеров. Изучение изменений свойств, вызываемых такими замещениями, может представить практический интерес, так как на основании таких данных можно судить о целесообразности замены ПС на метилзамещенный полимер, не уступающий ПС по свойствам. Помимо этого, на примере подобных исследований можно получить информацию общего характера о связи химического строения молекул полимера с его свойствами.

В настоящей работе исследовано влияние замещения атомов водорода в молекуле ПС метильными группами на состав и кинетику выделения летучих продуктов термодеструкции и на термостойкость полимеров.

Некоторые сведения о процессе термодеструкции ПС, ПМС и ПВТ и их относительной термостойкости уже известны из литературы [1—3]. Однако применение масс-спектрометров, позволяющих исследовать одновременно состав выделяющихся летучих продуктов и изменение скоростей выхода каждого компонента в отдельности, позволяет извлечь из опытов по термодеструкции полимеров дополнительную информацию.

В настоящей работе рассмотрены опытные данные о масс-спектрах продуктов деструкции ПС и его метилзамещенных производных на разных стадиях процесса деструкции и обсуждены результаты исследования кинетики деструкции этих полимеров.

Методика исследований

Исследование проводили на усовершенствованном масс-спектрометре типа МИ-1305. Для изучения кинетики деструкции полимеров была проведена замена ионного источника МИ-1305 на новый источник от масс-спектрометра МХ-1306, а также заменена непрогреваемая камера масс-спектрометра МИ-1305 на камеру из нержавеющей стали с прогреванием.

Параметры усовершенствованного прибора приведены в [4]. В связи с проведенной заменой некоторые спектры продуктов деструкции были получены как на масс-спектрометре МИ-1305, так и на том же приборе, но с источником ионов и камерой от МХ-1306.

Исследования проводили на образцах ПС, ПМС и ПВТ двух типов, отличающихся по составу изомеров (26,6% *ортого*-изомера и 73,4% *пара*-изомера (ПВТ-1); 95% *пара*-изомера и 5% *ортого*-изомера (ПВТ-2)) и на полимере 2,4-диметилстирола (ПДМС).

ПМС был получен методом анионной полимеризации с использованием катализатора нафталин-натрия в растворе в тетрагидрофуране при -78° . Остальные полимеры получены блочной полимеризацией по свободно-радикальному механизму. Молекулярные веса всех исследуемых полимеров были примерно одинаковыми (250 000—300 000).

Нагревание испытуемых образцов для получения масс-спектров летучих продуктов деструкции и при изучении кинетики деструкции производили, как и в [5], с помощью специального термодеструктора, присоединенного к штуцеру ионного источника. Образец испытывали в виде тонкой пленки (толщина до 4 μm), получающейся

из раствора полимера в бензole налесением на внутренний цилиндр термодеструктора. Образец нагревали ступенчато с помощью помещенного вне вакуума нагревателя.

На каждой температурной ступени снимали масс-спектр продуктов деструкции. Для облегчения расшифровки этих спектров были получены также масс-спектры мономеров (стирола, α -метилстирола, винилтолуола и 2,4-диметилстирола) путем напуска паров этих жидкостей через напускную систему масс-спектрометра.

Результаты и их обсуждение

Масс-спектры мономеров. Масс-спектры стирола, α -метилстирола, винилтолуола и диметилстирола приведены в табл. 1 в виде перечня относительных высот пиков (%), для ионов с разными массовыми числами m/e . Каждый мономер характеризуется присущим ему масс-спектром. Несмотря на то что молекулы α -метилстирола и винилтолуола изомерны, характер фрагментации их под действием электронного удара различен, как видно из табл. 1. Для сравнения в табл. 1 включены, помимо спектров, полученных нами на приборах МИ-1305 и МХ-1306, также и спектры из таблиц [6] и из работ [7, 8].

Таблица 1
Масс-спектры мономеров

m/e	Стирол				α -Метилстирол				Винилтолуол		2,4-Диметилстирол	
	[6]		[7]	[8]	МИ-1305	[6]		[8]	МИ-1305	МИ-1305	БТ-1	БТ-2
					МХ-1306							
39	—	11,6	7	9	8	—	13,5	17	29	8	24	
50	15	15,1	10	10	14	—	7,5	8	11	2	4	
51	—	29	21,2	23	30	30	17,8	27	26	7	16	
52	—	10,8	7,8	8	10	—	4,4	6	6	3	5	
63	—	7,4	—	8	7	—	—	9	12	6	11	
65	—	1,8	—	2	—	—	—	9	14	10	17	
77	19	20	16,6	20	20	27	19,6	31	9	8	17	
78	32	31	26,4	48	48	36	27,2	35	4	6	8	
91	—	—	—	—	—	—	16,2	27	36	41	40	
103	39	38	37,6	40	42	59	47,6	57	11	13	8	
104	100	100	100	100	100	—	4,1	7	3	4	6	
105	—	—	—	—	—	—	2,6	2	—	1	10	
115	—	—	—	—	—	—	18,1	30	48	43	46	
116	—	—	—	—	—	—	6,2	6	9	9	18	
117	—	—	—	—	—	72	59,5	75	100	100	100	
118	—	—	—	—	—	100	100,0	100	86	87	14	
131	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27	
132	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87	
133	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	

Наблюдаемые расхождения в спектрах, полученных разными авторами, могут быть объяснены различием в условиях ионизации молекул в различных по конструкции ионных источниках, а также, возможно, и различием в содержаниях примесей в исследуемых мономерах.

Кроме того что масс-спектры, приведенные в табл. 1, дают возможность идентифицировать присутствие мономеров в продуктах деструкции соответствующих полимеров, по ним можно сделать вывод об относительной стойкости к электронному удару мономерных молекул, в которых водородный атом замещен на метильную группу. Об этом можно судить по отношению высоты пика, соответствующего молекулярному иону мономера, к суммарному ионному току всех остальных осколков молекулы.

Масс-спектры продуктов деструкции полимеров. Распределение интенсивностей пиков в масс-спектрах летучих продуктов термодеструкции при $\sim 300^\circ$ приведено в табл. 2. В этой таблице обращает внимание, прежде всего, спектр летучих продуктов ПМС. Из сопоставле-

ния его со спектром исходного мономера видно, что для ПМС основным летучим продуктом является мономер; это согласуется с известными данными [3]. Опыт показал, что все масс-спектры продуктов деструкции ПМС на стадиях нагревания и охлаждения, полученные при разных температурах, совпадают с масс-спектром мономера (в пределах ошибки эксперимента). Таким образом, для ПМС состав летучих продуктов практически не зависит от температуры деструкции.

Что касается масс-спектров продуктов деструкции ПС, то было замечено, что по мере увеличения температуры состав летучих изменяется.

Идентифицируя в летучих продуктах мономерную и олигомерную фракции, можно проследить за изменением относительного содержания их в процессе деструкции. Об этом свидетельствует увеличение отношения h_{104} / h_{91} с повышением температуры деструкции. В [4] показано, что в интервале температур от 220 до 320° зависимость h_{104} / h_{91} от температуры оказывается линейной.

Если замена α -водорода в молекуле ПС на метильную группу (в случае ПМС) резко сдвигает процесс деструкции в сторону деполимеризации, то замещение водорода в бензольном кольце на метильную группу (ПВТ) не меняет качественной картины деструкции ПС. ПВТ при деструкции (как и олигомеры). При этом об относительном содержании мономерной и олигомерной фракций в продуктах распада ПВТ можно судить по отношению высот пиков h_{117} / h_{105} .

Рис. 1. Зависимость отношения выхода мономерной фракции к олигомерной (A) от температуры деструкции: 1 — ПС; 2 — ПВТ-1

и ПС) распадается на мономер с содержанием мономерной и олигомерной фракций в продуктах распада ПВТ можно судить по отношению высот пиков h_{117} / h_{105} .

Относительное содержание мономера в летучих продуктах деструкции ПВТ при одинаковых температурах выше, чем для ПС. Это означает, что введение CH_3 -группы в бензольное кольцо изменяет соотношение мономерной и олигомерной фракции в сторону большей деполимеризации, причем количество мономера, образующегося при термодеструкции ПВТ-1 (большее содержание *ортого*-изомера), несколько выше.

Таблица 2

Масс-спектры продуктов деструкции полимеров при 300°

m/e	ПС	ПМС	ПВТ-1	ПВТ-2	ПДМС	m/e	ПС	ПМС	ПВТ-1	ПВТ-2	ПДМС
39	12	17	4	14	22	104	50	6	6	3	4
50	8	9	1	4	5	105	14	—	100	100	13
51	20	25	4	10	17	115	10	31	41	27	41
52	5	7	2	3	4	116	8	7	11	9	18
63	6	10	3	8	12	117	25	76	78	63	100
65	10	10	6	10	16	118	5	100	56	58	9
77	21	33	9	12	16	131	—	—	—	—	29
78	27	38	4	5	6	132	—	—	—	—	85
91	100	26	40	39	39	133	—	—	—	—	11
103	27	60	14	11	7						

Интересно отметить, что для ПВТ, как и для ПС, относительное содержание мономера в продуктах деструкции линейно растет с повышением температуры (рис. 1). Из факта зависимости состава продуктов деструкции от температуры следует, что для ПВТ, как и для ПС, энергии активации процесса термодеструкции, определенные по скоростям выхода разных

летучих компонентов (по выходу мономера или олигомера, т. е. по пикам h_{117} или h_{105}), будут различными. Следовательно, энергия активации, определенная по скоростям суммарного процесса потери образца в весе для ПВТ, как и для ПС, оказывается более сложной величиной, чем для ПМС, у которого летучие продукты деструкции состоят только из одного компонента — мономера.

Сравнение масс-спектров продуктов деструкции полимера, содержащего две метильные группы в бензольном кольце, с данными табл. 1 (для 2,4-диметилстирола) показывает, что основным летучим продуктом пиролиза полидиметилстирола является мономер. Можно полагать, что в этом случае стерические затруднения мешают внутримолекулярной передаче цепи, приводящей к образованию тяжелых фрагментов.

Кинетика деструкции исследованных полимеров. Исследование кинетики термодеструкции ряда стирольных полимеров производили так же, как это описано в работах [4, 5].

Вначале испытуемый образец выдерживали при $\sim 220^\circ$ с целью освобождения от низкомолекулярных летучих продуктов, имевшихся к моменту начала опыта в массе образца. Кинетику термодеструкции исследовали на освобожденных от остатков летучих продуктов образцах путем их ступенчатого нагревания от 220 до 300° и выше.

Опыт показал, что во всех исследованных полимерах на первой стадии деструкции разложение образца происходит со сравнительно низкой энергией активации ($E_1 \sim 30 \pm 5$ ккал/моль), но после исчерпания некоторой доли образца $\Delta W/W$ (от 2 до 15%) энергия активаций процесса термодеструкции увеличивается до значения E_2 , равного 50—60 ккал/моль. Различие между полимерами исследуемого ряда состоит в значениях энергий активации E_1 и E_2 , а также в относительной потере образцов в весе ($\Delta W/W$)_{1,2}, при которых наблюдается переход от разложения с энергией E_1 к разложению с энергией E_2 . Для некоторых из исследованных полимеров (ПМС и ПДМС) количество слабых связей, по-видимому, настолько мало, что четкой ступени с низким значением энергии активации E_1 зарегистрировать не удается, а сразу регистрируется переходная область с постепенным изменением энергии активации от E_1 к E_2 . Значение ($\Delta W/W$)_{1,2}, при котором энергия активации процесса термодеструкции достигает величины E_2 , для этих полимеров оказывается сравнительно небольшим (меньше 5%). Для ПС и ПВТ значение ($\Delta W/W$)_{1,2} достигает уже 10—12% и более, поэтому и первая стадия деструкции с энергией активации E_1 для этих полимеров выражена достаточно четко.

По-видимому, относительно малое количество слабых связей в ПМС связано со способом его полимеризации. В изотактическом ПС, полученным методом анионной полимеризации, нам так же, как и в ПМС, не удалось обнаружить значительного количества слабых связей: первая стадия деструкции с низкой энергией активации в изотактическом ПС почти отсутствовала.

Как уже указывалось, для таких полимеров, как ПС и ПВТ, которые разлагаются при деструкции на несколько различных компонентов (мономеры и олигомеры), энергии активации E_1 и E_2 могут быть различными. Для ПВТ значения E_1 и E_2 , определенные по выходу мономера, оказываются несколько большими, чем определенные по выходу олигомеров. Это следует учитывать при сопоставлении энергий активации процесса термодеструкции ряда метилзамещенных полимеров стирола. Такое сопоставление проведено нами в настоящей работе для всех полимеров исследуемого ряда по кинетике выхода одной и той же фракции-мономера.

На рис. 2 представлены опытные данные о зависимости логарифма скорости выхода мономера от обратной температуры для всех исследованных полимеров. Видно, что связь между $\lg h$ и $1/T$ во всех случаях оказалась линейной. По наклонам зависимостей $\lg h$ от $1/T$ можно оценить энергию активации E_2 для разных полимеров (все данные на рис. 2 при-

ведены для случаев, когда потеря веса образца к началу опыта была достаточно велика, т. е. когда $\Delta\dot{W}/W > (\Delta W/W)_{1,2}$. Величины E_2 для исследованных полимеров (с точностью ± 2 ккал/моль) таковы: ПС — 52, ПВТ-1 — 50, ПВТ-2 — 50, ПМС — 63, ПДМС — 63.

Видно, что величины E_2 отличаются для различных полимеров, изменившись в пределах от 50 до 63 ккал/моль. Влияния изомерного состава ПВТ на величину E_2 не наблюдается. Можно отметить, что значения энергий активации для процесса термодеструкции ПС, ПМС и ПВТ, полученные Мадорским [1] по потере веса образца, почти одинаковы и составляют 55 ккал/моль.

Сведения об относительной термостойкости исследуемого ряда полимеров для температур деструкции в пределах 200—300°, которые можно по-

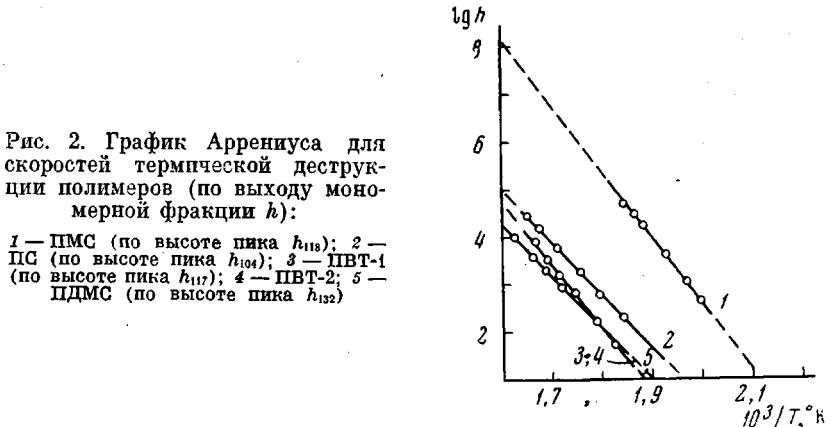


Рис. 2. График Аррениуса для скоростей термической деструкции полимеров (по выходу мономерной фракции h):

1 — ПМС (по высоте пика h_{118}); 2 — ПС (по высоте пика h_{104}); 3 — ПВТ-1 (по высоте пика h_{117}); 4 — ПВТ-2; 5 — ПДМС (по высоте пика h_{132})

лучить из рис. 2, совпадают с литературными данными для некоторых из исследованных полимеров [1]. Наименьшей стабильностью при нагревании в вакууме обладает ПМС. Введение метильной группы в бензольное кольцо увеличивает термостабильность полимера в исследуемом интервале температур.

Авторы благодарят А. В. Амелина и О. Ф. Позднякова за помощь в работе и участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Получены масс-спектры продуктов пиролиза полистирола (ПС) и его метилзамещенных производных при разных температурах деструкции и по ним проведена идентификация состава летучих продуктов деструкции.

2. Показано, что с повышением температуры в летучих продуктах деструкции ПС и поливинилтолуола увеличивается относительное содержание мономера и уменьшается количество олигомерной фракции.

3. Найдено, что замещение водорода в бензольном кольце молекулы ПС на одну и две метильные группы повышает относительное количество мономера в летучих продуктах термодеструкции.

4. По выходу мономеров изучена кинетика термодеструкции ряда метилзамещенных производных ПС. Показано, что для всех исследованных полимеров наблюдаются две стадии деструкции. На первой стадии распад макромолекул происходит по слабым связям со сравнительно низкой энергией активации, на второй стадии, когда рвутся основные связи, энергия активации термодеструкции повышается.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
29 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

- С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров. изд-во «Мир», 1967.
- D. H. Richards, D. A. Salter, Polymer, 8, 139, 1967.
- D. W. Brown, L. Y. Wall, J. Phys. Chem., 62, 848, 1958.

4. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 4, 152.
 5. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., А11, 1926, 1969.
 6. Index of mass-spectral acta. A.S.T.M. Special Technical Pub. № 356.
 7. P. Bradt, V. H. Dibeler, F. H. Mohler, J. Res. Nat. Bur. Standards, 50, 201, 1953.
 8. R. C. Taylor, R. A. Brown, Analyt. Chem., 20, 396, 1948.
-

**A STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF A NUMBER
OF METHYL-SUBSTITUTED STYRENE POLYMERS BY MEANS
OF MASS-SPECTROMETRY**

Yu. A. Glagoleva, V. R. Regel

Summary

Mass-spectra of pyrolysis products of polystyrene (PS), polyvinyltoluene (PVT), poly- α -methylstyrene (PMS) and the polymer of 2,4-dimethylstyrene (P2,4DMS) were obtained and used for identification of volatile products at thermal degradation. The kinetics of thermal degradation of these polymers were evaluated on the basis of monomer yield. It has been shown that all the polymers are characterized by two — stage degradation process. The initial stage involves the scission of weak bonds with relatively low activation energy, and the final stage consists in scission of main bonds in the chain with a higher activation.
