

УДК 541.64:536.4

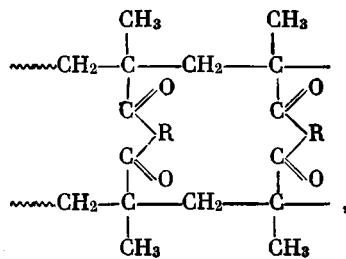
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭФИРМЕТАКРИЛАТА
ПРОСТРАНСТВЕННО-СЕТЧАТОГО СТРОЕНИЯ

*P. M. Асеева, Т. В. Зеленецкая, О. Г. Сельская,
А. А. Берлин*

Процесс термической деструкции полиэфирметакрилатов (ПЭМА) сетчатого строения [1] в отличие от линейных аналогов в настоящее время почти не изучен. Между тем широкое применение подобных полимеров в различных областях народного хозяйства диктует необходимость детальных исследований кинетики и механизма деструкции последних.

Известно, что полиметилметакрилат (ПММА) при деструкции деполимеризуется практически полностью [2]. Изучая термодеструкцию спиртого ПЭМА, имеющего небольшое число сшивок (порядка 5%) и полученного сополимеризацией метилметакрилата с этиленгликольдиметакрилатом, Грасси и Мелвилл установили, что сшивки не влияют на скорость деполимеризации. В этом процессе обе винильные группы тетрафункционального мономера участвуют независимо [3].

Представляло интерес выяснить, как протекает термодеструкция трехмерного ПЭМА более сложного строения, типа



характеризующегося наличием поперечных сшивок и массивного заместиеля у каждого звена основной цепи и содержащего в мостиковом блоке простые и сложноэфирные связи. Известно, что введение простых эфирных связей в состав диметакриловых эфиров вызывает резкое понижение термостабильности полимеров [1]. В настоящей работе исследовали деструкцию полимера, полученного на основе α,ω -диметакрилат-(диэтиленгликольфталата) со средним коэффициентом полимеризации $n = 2$ (МДФ-2); т. е. $R = -[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OC}]_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\cdot -\text{CH}_2\text{O} -$.

Экспериментальная часть

МДФ-2, полученный и очищенный по методике [1], имел следующие показатели: бромное число 43,6 г Br / 100 г; число омыления 465 мг KOH/g; молекулярный вес, определенный по методу [4] в метилэтилкетоне, 540 (вычислено 714). Методом тонкослойной хроматографии установлено, что продукт неоднороден. Кроме олигомера с $n = 2$ он содержит фракции полимераналога с $n = 0$ (около 20%), полимергомологов с $n = 1$ и 3, небольшие количества более высокомолекулярных фракций, а также следы этиленгликольдиметакрилата.

Полимеризацию МДФ-2 осуществляли в тонком слое в вакууме (10^{-2} мм) при 76° , используя в качестве инициатора перекись бензоила (ПБ) или динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) в количестве ~ 2 вес.%. Глубину полимеризации определяли по бромному числу и уменьшению интенсивности полосы валентных колебаний двойных связей при 1636 см^{-1} . Достигаемая в этих условиях глубина полимеризации составляет $95\text{--}96\%$.

Для удаления непрореагировавших продуктов пленки полимера экстрагировали бензолом в токе аргона в аппарате Соклета и затем вакуумировали при остаточном давлении 10^{-4} мм/80° в течение нескольких суток до постоянного веса.

Кинетику термодеструкции полимера в вакууме исследовали с помощью термогравиметрического метода, используя для этих целей автоматическую установку ВТВ-1, разработанную ИХФ АН СССР. Остаточное давление во время опытов — $(2\text{--}4)\cdot 10^{-4}$ мм, навеска образца — 30—40 мг. Исследование деструкции проводили в условиях непрерывного подъема температуры до 450° со скоростью 3 град/мин, а также в изотермическом режиме при $214\text{--}350^\circ$. В последнем случае печь установки нагревали до заданной температуры и затем надвигали на образец. При расчете кинетических параметров отсчет времени деструкции начинали с момента достижения образцом заданной температуры (в условиях опытов равновесная температура устанавливалась через 6—8 мин.). Легколетучие продукты деструкции вымешивали жидким азотом и делили на две фракции — жидкую и газообразную при комнатной температуре. Тяжелые фракции продуктов распада, конденсирующиеся на стенах кварцевого стакана, смывали ацетоном. Продукты деструкции анализировали с помощью газожидкостного хроматографа ХЛМ-7 и тонкослойной хроматографии, а также методом ИК-спектроскопии.

Для ИК-спектрального анализа твердых остатков деструкции МДФ-2 полимеризовали непосредственно на оптических стеклах KBr и LiF и нагревали в вакууме от 100 до 400° (в среднем через 10° с экспозицией ~ 1 час при каждой температуре). Спектры снимали на приборе ИКС-14.

Термографический анализ полимера в вакууме проводили на установке НТР-64 с программирующим устройством ПРТ-1000, разработанным ЦКБ УП АН СССР. Скорость нагрева 2,5 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Получение образцов в виде тонкоизмельченного порошка при полимеризации данной системы затруднено, а измельчение полимера, как это было установлено ранее, приводит к разрушению основной цепи и генерированию макрорадикалов, способных интенсифицировать термодеструк-

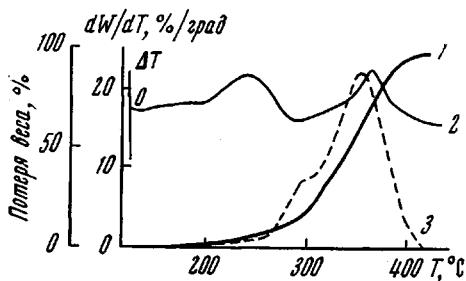


Рис. 1. Кривые ТГА (1), ДТА (2) и ДТГ (3), полученные при деструкции ПЭМА в вакууме

ции. Поэтому при исследовании термодеструкции полимера на основе МДФ-2 в данной работе использовали образцы в виде пленок. Предварительными опытами было установлено, что удельная скорость термодеструкции полимера в вакууме практически постоянна и не зависит от толщины пленки в пределах 0,03—0,3 мм.

На рис. 1 представлены кривые ТГА и ДТГ. Процесс термодеструкции ПЭМА, как видно из рис. 1, характеризуется наличием двух стадий с различными максимумами скоростей. Пикам на кривой ДТГ соответствуют эндотермические пики при $200\text{--}300$ и $300\text{--}430^\circ$ на кривой ДТА. Несовпадение в положении пиков на кривых ДТГ и ДТА обусловлено некоторым расхождением в скорости нагревания образцов при определении соответствующих параметров. Кроме того, выделению летучих, по-видимому, предшествуют реакции разрыва углеродных связей и деполимеризации, затрагивающие лишь одну винильную группу мостичного блока.

В ИК-спектрах полимерных остатков, полученных при ступенчатом

нагревании до 300°, не обнаружено существенных изменений. Однако, начиная со 190°, наблюдается относительное уменьшение интенсивности всех полос поглощения. Кроме того, обращает на себя внимание периодическое увеличение и уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний двойной связи при 1636 cm^{-1} . При прогревании выше 300° характер ИК-спектра резко изменяется, растет диффузность полос и фон поглощения (рис. 2). Полимерная пленка при этом темнеет и коробится. Таким

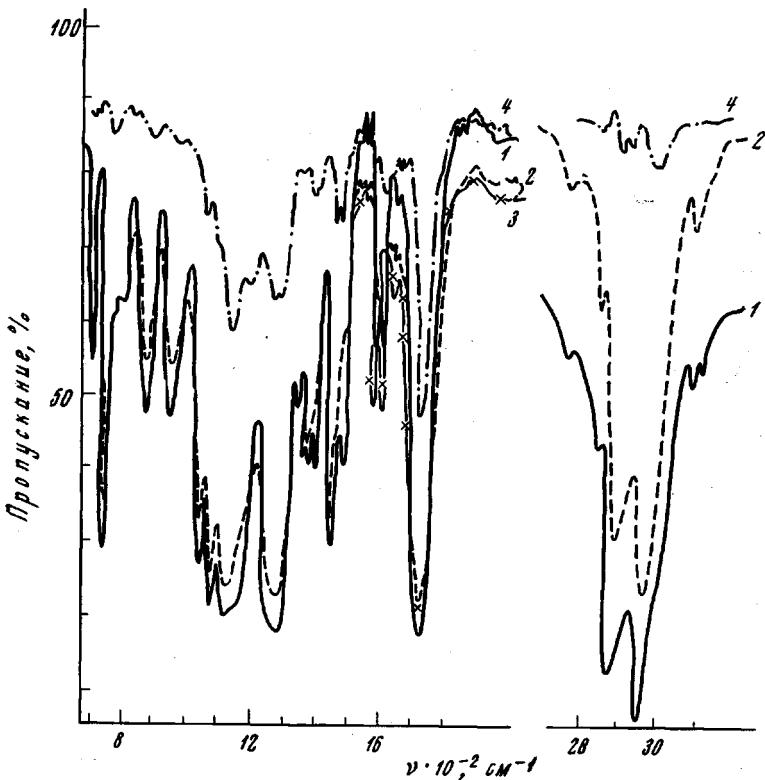


Рис. 2. ИК-спектры исходной пленки ПЭМА (1) и при ступенчатом прогревании в вакууме до 285 (2) и 320° (3)

образом, наблюдаемые изменения в ИК-спектрах полимерных остатков деструкции также указывают на различный характер пиролитических реакций в области температур до 300° и выше.

При анализе летучих продуктов деструкции ПЭМА установлено, что при нагревании в вакууме до 300° единственным продуктом является вязкая жидкость. Ее ИК-спектр полностью идентичен спектру исходного МДФ-2. Более того, методом тонкослойной хроматографии в составе вязкой жидкости выявлены все компоненты продукта МДФ-2. В более жестких условиях нагревания в составе конденсирующихся летучих продуктов деструкции наряду с МДФ-2 (при нагревании до 400° выделяется около 65% олигомера от веса исходного полимера) идентифицированы фталевый ангидрид и диэтиленгликоль. В газообразных продуктах обнаружены этилен, пропилен и двуокись углерода.

Для того чтобы выявить специфику термодеструкции сетчатого полимера, проведен анализ кинетики этого процесса. Кривая ТГА рассчитана с учетом двух стадий по методу Фримена и Кэрролла [5], согласно которому скорость деструкции описывается уравнением

$$-\frac{dW}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E}{RT}} \cdot W^n, \quad (1)$$

где W — доля образца, расходуемая при деструкции; β — скорость нагревания, A — предэкспоненциальный множитель.

Эффективные кинетические параметры определены из соотношения

$$-\frac{\Delta \lg \frac{dW}{dT}}{\Delta \lg W} = n - \left(\frac{E}{2,303R} \right) \cdot \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \lg W} \quad (2)$$

На рис. 3 показаны соответствующие зависимости, а в таблице — полученные экспериментальные значения этих параметров.

Как видно из таблицы, эффективная энергия активации $E_{\text{эфф}}$ процесса деполимеризации трехмерного ПЭМА в низкотемпературной области близка к $E_{\text{эфф}}$ деструкции ПММА. Уменьшение энергии активации деструкции при температуре выше 300° обусловлено, по-видимому, осложнением пиролитического процесса реакциями распада эфирных связей.

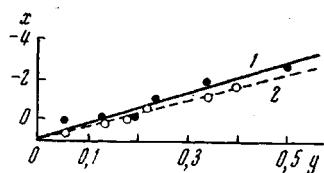


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\Delta \lg \frac{dW}{dt} / \Delta \lg W(x)$ от $\Delta \frac{1}{T} / \Delta \lg W(y)$, полученная при термодеструкции ПЭМА при 150—300 (1) и 300—430° (2)

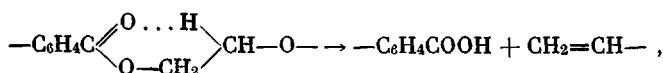
Рис. 4. Кривые ТГА деструкции ПЭМА в вакууме при изотермическом нагревании при 214 (1); 232 (2); 241 (3); 257 (4); 266 (5) и 278° (6)

Существенно, что в трехмерном полимере МДФ-2 распад связей мостичного блока, содержащего эфирные группы, происходит при более низких температурах, чем крекинг мономера, образующегося при деполимеризации ПММА. Температурная область разложения мостичного блока больше соответствует деструкции эфиров на основе фталевой кислоты.

Эффективные кинетические параметры термодеструкции

Метод расчета	$T, ^\circ\text{C}$	Эффективные кинетические параметры		
		$E_{\text{эфф}} \pm 3, \text{ ккал/моль}$	$A \cdot 10^{-9}, \text{ сек}^{-1}$	n
По термогравиметрическим кривым в изотермическом режиме	150—300	37,5	10^{-5}	1
	300—430	31,5	$6 \cdot 10^2$	1
	214—280	28,5	1	—

Учитывая результаты анализа летучих продуктов пиролиза, можно полагать, что наиболее слабыми в олигомерах типа МДФ являются фталатные сложноэфирные связи. Распад последних происходит, вероятно, через переходное состояние шестичленного цикла [6]



образованию которого благоприятствует увеличение длины и гибкости цепочки гликоля. Кроме того, смещение электронной плотности за счет индукционного влияния атома кислорода простой эфирной связи вызы-

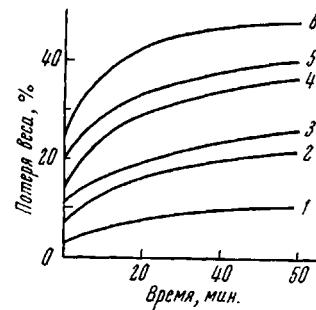


Рис. 4

вает ослабление прочности связи С—Н у а-углеродного атома. В связи с этим понятно отрицательное влияние на термостабильность полимеров простых эфирных связей в составе гликоля, отмеченное в работе [1].

Рассмотрим подробнее низкотемпературную стадию пиролиза МДФ-2. На рис. 4 показаны кривые ТГА деструкции, полученные при изотермическом режиме нагревания в интервале 214—280°.

Полагая, что скорость деструктивного процесса равна

$$-\frac{dW}{dt} = k \cdot W^n,$$

где $k = A \cdot e^{-E/kT}$ — константа скорости, а n — порядок реакции, из соотношения $\lg\left(\frac{dW}{dt}\right) = \lg k + n \lg W$

можно найти константы скорости при различных температурах, экстраполируя прямые на ось ординат при $\lg W = 0$.

На рис. 5 представлены найденные зависимости в координатах $\lg\left(\frac{dW}{dt}\right)$ от $\lg W$ и $\lg k$ от $1/T$. Как

видно, наблюдается вполне удовлетворительное подчинение экспериментальных констант скорости закону Аррениуса. По наклону прямой $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ рассчитана $E_{\text{эфф}}$ дест-

рукции ПЭМА сетчатого строения: $E_{\text{эфф}} = 28,5 \pm 3$ ккал/моль. Для высокотемпературной области $E_{\text{эфф}}$ уменьшается до 21,4 ккал/моль, что соответствует данным, рассчитанным по кривой ТГА.

Нами показано, что замена одного инициатора полимеризации МДФ-2 на другой (ПБ на ДАК) не влияет на кинетические параметры термодеструкции.

Низкотемпературную деструкцию сетчатого ПЭМА можно рассматривать с позиций типичного свободно-радикального процесса деполимеризации, включающего стадии инициирования, роста цепи и обрыва. Преждевременно говорить о характере реакций роста и обрыва цепи, однако некоторая информация о составе продуктов термодеструкции на самых ранних этапах дает возможность высказать предположение о стадии инициирования.

Инициирование реакции деполимеризации сетчатых агрегатов может осуществляться по следующим вероятным механизмам:

1) деполимеризация с конца цепи (образование ненасыщенных связей на конце молекулы вследствие реакции диспропорционирования при полимеризации ПЭМА благоприятствует инициированию деструкции с конца цепи); 2) разрыв основной цепи макромолекулы по закону слущая; 3) разрыв основной цепи по другим слабым связям.

В ИК-спектрах образцов пространственно-сетчатого полимера МДФ-2 всегда присутствуют две полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям двойных связей: при 1636 см^{-1} (отнесена к концевым метакрильным группам олигомера) и при 1645 см^{-1} (интенсивность последней невелика). Полоса при 1645 см^{-1} типична для концевых групп

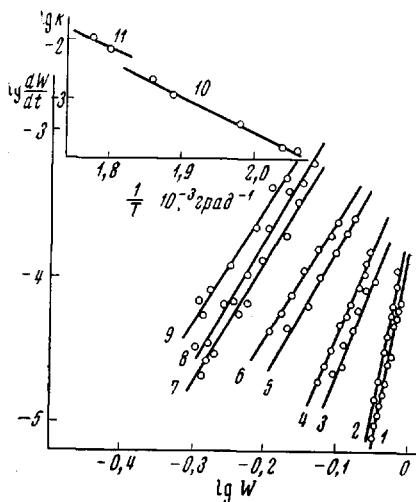


Рис. 5. Зависимость $\lg(dW/dt)$ от $\lg W$ (a) и $\lg k$ от $1/T$ (b) при 214 (1); 216 (2); 232 (3); 241 (4); 257 (5); 266 (6); 278 (7); 290 (8); 298 (9); 214—278 (10) и 290—298° (11)

типа $RCH = CH_2$, и, по-видимому, ее появление в спектрах полимера обусловлено протеканием реакции диспропорционирования. В спектре исходного олигомера эта полоса отсутствует.

Специфические особенности кинетики и механизма трехмерной полимеризации тетрафункциональных мономеров метакрилового ряда детально изучены и описаны в [1]. Для систем типа МДФ установлено, что преобладающим механизмом обрыва реакции полимеризации является бимолекулярный обрыв. Осуществляется ли он по реакциям рекомбинации или диспропорционирования, неясно. Однако по аналогии с ПММА, полученным в присутствии ПБ, можно ожидать, что вероятность диспропорционирования в обрыве растущих цепей при полимеризации сетчатых ПЭМА велика.

Бэмфорд с сотр. [7] при рассмотрении вопроса о природе обрыва свободно-радикальной полимеризации винильных мономеров отметили, что для мономеров, содержащих метильную группу наряду с другим заместителем у атома углерода $—C(CH_3)X—$, диспропорционирование имеет большое значение. Они полагают, что причиной этого являются стерические затруднения рекомбинации и иной характер переходного состояния, в котором метильная группа облегчает диспропорционирование. Таким образом, следует признать возможность наличия в сетках концевых двойных связей, способных инициировать распад так же, как и в линейном ПММА.

Исходный МДФ-2, исследуемый в данной работе, является неоднородным по составу и содержит полимераналоги и полимергомологи. Если процесс полимеризации такой неоднородной системы протекает статистически, то в летучих продуктах деструкции при разрывах по закону случая или с конца цепей сетчатых агрегатов на ранних стадиях можно ожидать наличия всех компонентов исходного МДФ-2.

Однако необходимо учитывать специфику формирования и упорядочения сетчатой структуры полимера. Неоднородность исходного продукта МДФ-2 способствует развитию концентрации внутренних напряжений и ослаблению прочности связей. В этом случае вероятен разрыв по таким ослабленным связям, и в составе летучих должны преобладать те компоненты МДФ-2, которые вызывают развитие концентрации внутренних напряжений.

При анализе состава продуктов деполимеризации сетчатого полимера МДФ-2 при 200° установлено, что на самых ранних этапах процесса обнаруживающаяся смесь диметакриловых эфиров обогащена этиленгликоль- и диэтленгликольдиметакрилатом. Этот факт дает основание полагать, что процесс инициирования термодеструкции исследуемого пространственно-сетчатого полимера осуществляется в результате разрыва наиболее напряженных углеродных связей основной цепи макромолекулы, затрагивающей в первую очередь неупорядоченные дефектные микрообласти структуры.

Дополнительным подтверждением этого предположения служат данные об идентичности состава продуктов термо- и механодеструкции полимера МДФ-2. Известно, что при механодеструкции полимеров разрыв осуществляется по закону случая и характер концевых групп макромолекулы не имеет существенного значения.

Таким образом, полученные данные в совокупности позволяют с уверенностью говорить о том, что при умеренных температурах процесс термодеструкции ПЭМА пространственно-сетчатого строения подобен процессу деструкции линейного аналога и сводится к деполимеризации сетчатых агрегатов. Частое расположение спивок не препятствует деполимеризации. Обе винильные группы мостичного блока участвуют в этом процессе независимо. При более высоких температурах наряду с процессом деполимеризации протекают реакции распада эфирных связей, декарбоксилирования и др. Рассмотрение же деполимеризации сетчатых

ПЭМА как обратной реакции трехмерной полимеризации требует учета влияния специфики трехмерной полимеризации и специфики формирования пространственной структуры полимера на все элементарные акты деструктивного процесса.

Выводы

1. Изучены кинетика и механизм термодеструкции полимера на основе α, ω -диметакрилат-(диэтиленгликольфталата) со средним коэффициентом полимеризации 2 (МДФ-2).

2. Показано, что процесс протекает в две стадии, различающиеся по кинетическим параметрам и характеру химических реакций. В низкотемпературной области (ниже 300°) деструкция полимера МДФ-2 осуществляется по механизму деполимеризации. В жестких условиях нагревания паряду с деполимеризацией наблюдается деструкция эфирных связей мостичного блока.

3. Высказано предположение, что инициирование деполимеризации осуществляется в результате разрыва напряженных связей в неоднородных микрообластях структуры полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967, стр. 77, 99.
2. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 27.
3. N. Grassie, N. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A199, 39, 1949.
4. Е. Д. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
5. Л. Райх, Д. Леви, Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 154; Н. S. Anderson, E. S. Freeman, J. Polymer Sci., 1, 192, 1959.
6. И. Е. Карадаш, А. И. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 156, 658, 1964.
7. C. H. Bamford, R. W. Dyson, O. C. Eastmond, Polymer, 10, 885, 1969.

THERMAL DEGRADATION OF POLY(ESTER METHACRYLATE) WITH A THREE-DIMENSIONAL NETWORK STRUCTURE

R. M. Aseeva, T. V. Zelenetskaya, O. G. Sel'skaya,
A. A. Berlin

Summary

A study has been made of the mechanism and kinetics of thermal degradation of poly(ester methacrylate) with three-dimensional network structure, based on α, ω -dimethacrylate (diethylene glycol phthalate) with the average polymerization coefficient 2. The process consists of two steps, the first step following the depolymerization mechanism (at temperatures below 300°). It is suggested that depolymerization is initiated by the rupture of the stressed bonds in nonhomogeneous microregions of the polymer structure. At higher temperatures, along with depolymerization, there occurs degradation of the ester links of the bridge blocks.
