

АЦ разрывное удлинение системы возрастает из-за увеличения однородности матрицы. Наполнитель не оказывает влияния на прочность образцов, по-видимому, из-за недостаточной адгезии его к поверхности полимера-матрицы.

$T_{\text{тр}}$ образцов, где матрицей служит ПМА-фаза, естественно, близка к $T_{\text{тр}}$ чистого ПМА (около 0°). Образцы с содержанием АЦ-фазы выше 60% при температурах ниже 0° представляют собой систему, состоящую из стеклообразной АЦ-матрицы и хрупкого, практически недеформируемого наполнителя. С уменьшением содержания наполнителя относительная деформация матрицы увеличивается, что проявляется в понижении $T_{\text{тр}}$ такой композиции.

Итак, свойства системы, представляющей собой при комнатной температуре композицию стеклообразной АЦ- и ПМА-фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии (причем $T_{\text{тр}} \text{ АЦ} < T_{\text{тр}} \text{ ПМА}$), достаточно просто связаны со свойствами ее компонентов (таблица).

Не исключено, что структура и свойства изученной системы окажутся существенно иными, если прививку проводить в гомогенных условиях.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
5 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустина, Колloidн. ж., 18, 257, 1956.
2. А. Н. Каменский, В. Ф. Мальцев, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., Б12, 574, 1970.
3. Ю. Г. Овanesов, В. Н. Кулезнев, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., Б12, 691, 1970.
4. M. Matsuo, C. Nozaki, J. Jio, Polymer Engng and Sci., 9, 197, 1969.
5. M. Matsuo, A. Ueda, J. Kondo, Polymer Engng and Sci., 10, 253, 1970.
6. М. П. Зверев, Р. А. Бычков, Т. Ф. Костица, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1964, № 3, 15.
7. В. В. Юрьевич, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., Б13, 685, 1971.
8. Ямamoto, Химия и технол. полимеров, 1984, № 4, 141.
9. A. Dobgy, F. Boyeg-Kowenok, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
10. Е. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.

УДК 541.64:536.4

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

В. З. Погорелко, Н. А. Карапникова, А. В. Рябов

Интерес к исследованию вакуумной деструкции поликислот определяется не только возможностью выяснения механизма разложения, кинетических и скоростных характеристик их пиролиза. Полимерные кислоты, особенно их первые представители — полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК) — могут быть рассмотрены как макромолекулярные модели, позволяющие проследить судьбу активной функциональной группы (в данном случае карбоксильной), связанный с углеводородной цепочкой. Ряд авторов считают ее наиболее уязвимым и менее стойким к пиролизу фрагментом в полимерных и сополимерных цепях [1, 2].

В данной работе поставлена задача детально исследовать механизм вакуумной деструкции указанных поликислот в широком температурном интервале с целью выявления основных направлений их пиролиза, детализировать соотношение отдельных стадий деструкции в изученном температурном интервале.

Экспериментальная часть

Использовали полимеры акриловой и метакриловой кислот, полученные на основе очищенных трехкратной перегонкой мономеров. Молекулярный вес ПМАК — $3,32 \cdot 10^6$, ПАК — $2,2 \cdot 10^6$.

Изучение кинетики термодеструкции поликислот выполнено на вакуумной установке с пружинными весами методом непрерывного взвешивания [3] с одновременной записью скорости процесса по изменению вакуума в системе. Продукты деструкции анализировали на хроматографе «Цвет-1» с колонкой, наполненной полихромом, модифицированным 15% полизтиленгликолем $M = 15\,000$. Спектральный анализ частично деструктированных поликислот выполняли в таблетках с КBr на спектрометрах «Регин-Элмер» и UR-20.

Результаты и их обсуждение

Наиболее распространенным методом анализа процессов пиролиза полимеров является снятие временной зависимости потери веса образца при фиксированной температуре, однако большую информацию удается получить при регистрации скорости выделения летучих. Дифференциальные

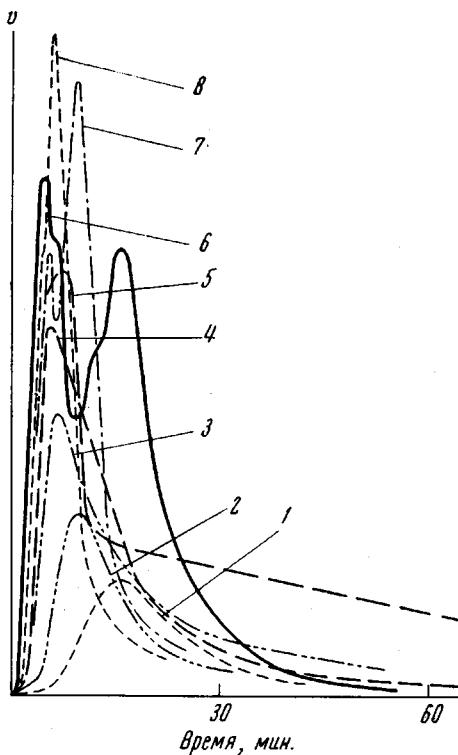


Рис. 1

Рис. 1. Изменение скорости деструкции v ПМАК при 60 (1); 80 (2); 100 (3); 150 (4); 200 (5); 230 (6); 280 (7) и 350° (8)

Рис. 2. Зависимость $\lg v$ от $1/T$ для термодеструкции ПМАК (1) и ПАК (2)

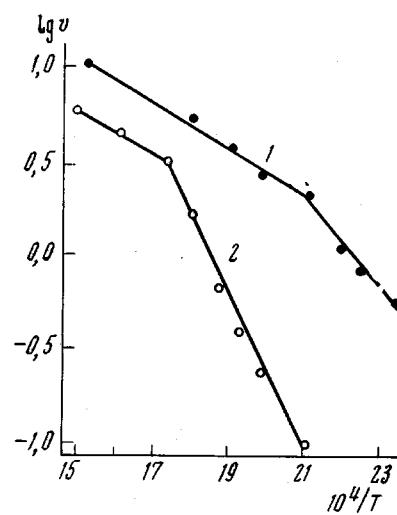


Рис. 2

кривые деструкции ПМАК (рис. 1), полученные таким образом при 60—400°, показывают, что этот полимер разлагается при температурах на 100—150° ниже температуры стеклования. По сравнению с ПМАК ПАК является более устойчивой до 200°, что обнаружено при детальных кинетических исследованиях ее пиролиза. Установлено, что дифференциальные кривые пиролиза исследуемых поликислот имеют по два максимума, меняющихся с температурой, что может свидетельствовать о протекании по меньшей мере двух стадий разрушения, максимальные скорости которых смешены по температуре. Исследование энергетики пиролиза поликислот также подтверждает наличие двух процессов. Кривые температурной зависимости логарифма скорости пиролиза (рис. 2) обнаруживают резкое изменение углового коэффициента, что формально дает основание просчи-

тать для каждой поликислоты по два значения кажущейся энергии активации деструкции. Так, для высоких температур энергия активации пиролиза ПАК и ПМАК равна 5,6 ккал/моль, при низких температурах это значение повышается для ПАК до 19,1, а для ПМАК до 12,8 ккал/моль. Рассмотрение данных хроматографического анализа продуктов деструкции поликислот показывает наличие углекислого газа в продуктах разложения, начиная с 60° как для ПАК, так и для ПМАК. Хотя по количеству углекислоты можно заключить, что реакция декарбоксилирования в температурной зоне 60–150° идет с мало возрастающей скоростью, однако

Рис. 3. Температурная зависимость оптической плотности полосы 1040 см^{-1} образцов ПАК, деструктированных при различных температурах (1), и содержание H_2O (2) и CO_2 (3) в продуктах деструкции

Рис. 4. Температурная зависимость оптической плотности полосы 1040 см^{-1} (1), содержания воды в продуктах пиролиза (2) и отношения оптических плотностей полос 1750 и 1795 см^{-1} образцов ПМАК, деструктированных при различных температурах (3)

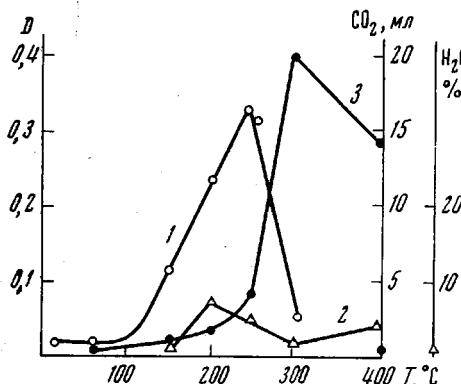


Рис. 3

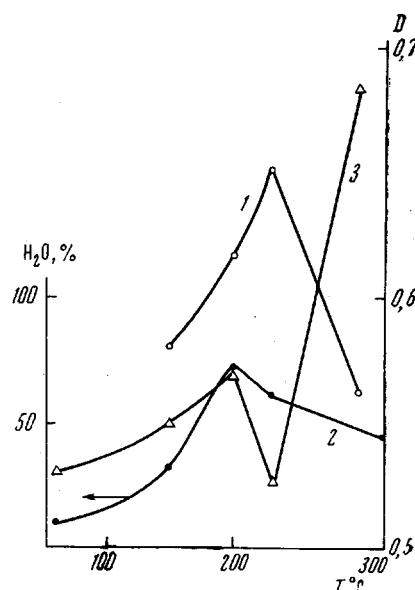


Рис. 4

сам факт наличия этого процесса заставляет изменить ранее существовавшее мнение о том, что в этой температурной зоне протекает только дегидратация полимера [4]. Соотношение процессов декарбоксилирования и дегидратации при пиролизе поликислот может быть детально рассмотрено при сравнении результатов хроматографического и спектрального анализов (рис. 3 и 4). Пиролиз поликислот может быть охарактеризован тремя температурными зонами: в области температур 60–150° идет декарбоксилирование; при $\sim 200^\circ$ наиболее существенной становится стадия дегидратации с образованием полиангидридных структур; дальнейшее повышение температуры приводит к более глубокому разрушению поликислоты, причем декарбоксилирование становится преобладающим, и образование углекислого газа происходит за счет разрушения циклических структур, а также, по-видимому, за счет повышения степени структурирования продукта деструкции. Таким образом, процесс разрушения поликислоты завершается исчерпыванием боковых групп функционального обрамления и образованием пространственной структуры, по-видимому, близкой к структуре спиртного полиэтилена. В случае полного отщепления боковых групп полимера без разрушения основной цепи теоретически рассчитанное значение максимальной потери веса должно составлять 62,5% для ПАК и 52,3% для ПМАК. Экспериментальное значение величины потери веса для ПАК при 395° составило 61,75%, тогда как для

ПМАК при 425° – 87,75 %. Увеличение потери веса в процессе деструкции ПМАК, по сравнению с теоретическим, обусловлено значительной долей процесса деполимеризации, о чем свидетельствует мономер, присутствующий в жидкой фракции продуктов пиролиза при всех температурах, что не наблюдается при деструкции ПАК, в продуктах пиролиза которой мономер присутствует в незначительных количествах.

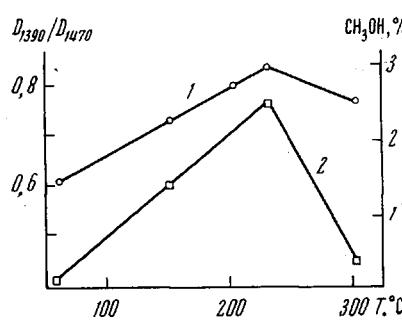
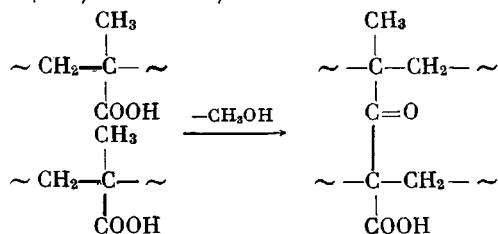


Рис. 5. Зависимость содержания метанола в продуктах пиролиза ПМАК от температуры по изменению отношения оптических плотностей полос 1390 и 1470 см^{-1} (1) и по данным хроматографического анализа (2)

Важной особенностью деструкции ПМАК является наличие метанола в продуктах пиролиза, что указывает на новое направление деструкции поликислот. Нам неизвестны работы, в которых бы упоминалось о таком процессе. Некоторые авторы при термодеструкции сополимеров метакриловой кислоты наблюдали выделение метанола, причем отмечали, что количество выделяющегося метанола растет при увеличении доли метакриловой кислоты в сополимере, однако объясняли его появление при этом с помощью механизма сложноэфирного распада таких цепей. Для поликислоты выделение метанола может быть представлено как процесс взаимодействия α -метильной группы полимера с кислородсодержащими участками цепи, возможно, по схеме



Процесс выделения метанола подтверждает также анализ спектральных данных (рис. 5). По изменению оптической плотности полос поглощения 1390 и 1470 см^{-1} можно судить об изменении относительной концентрации α -метильных групп в цепи полимера, т. е. о выделении метанола в ходе деструкции. Симметричный ход кривых показывает, что максимум выделения метанола соответствует 230° как по данным спектрально-го, так и хроматографического анализов.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
5 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

- С. Е. Бреслер, М. М. Котон, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, М. Н. Савицкая, Высокомолек. соед., 1, 1070, 1969.
- A. Eisenberg, T. Yokoyama, E. Sambalido, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1717, 1969.
- С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
- D. H. Grant, H. Grassie, Polymer, 1, 125, 1960.