

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 8

УДК 541.64:547.538.141

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД СТАТИСТИЧЕСКИХ И ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ

*С. С. Зислина, Л. М. Терман, Ю. Д. Семчиков,
З. Н. Тихонова, Р. Я. Хваливицкий*

Исследованы кинетика и продукты термического распада в вакууме при 300° статистических и чередующихся сополимеров бутилакрилата со стиролом БА—Ст. Термораспад сополимера БА—Ст включает ряд цепных радикальных реакций, из которых основными являются разрушение акриловых звеньев с выделением CO₂, бутилена, бутилового спирта и деполимеризация. Скорость распада статистических сополимеров уменьшается с увеличением содержания Ст и молекулярного веса сополимеров. Чередующиеся сополимеры разлагаются с меньшей скоростью, и продукты их распада содержат меньше спирта по сравнению с аналогичными по составу статистическими сополимерами БА—Ст. Изменение молекулярного веса статистических сополимеров в ходе распада зависит от содержания Ст в сополимере. Сополимер БА—Ст с содержанием последнего до 60% растворим, молекулярный вес его быстро падает в процессе распада. Наибольшее падение молекулярного веса наблюдается для состава 1:1. Сополимеры с содержанием Ст выше 60% в процессе распада становятся нерастворимыми.

Совокупность реакций, приводящих к термическому разрушению полимера, можно условно разделить на две группы: 1) реакции, не затрагивающие функциональные группы мономерных звеньев, например, деполимеризация, разрыв цепи по закону случая; 2) реакции превращения функциональных групп, такие, как отщепление этих групп в поливинилхлориде, поливинилацетате, разрушение эфирных групп в полимерах акриловых эфиров. Если функциональная группа реагирует по механизму, отличному от мономолекулярного, то скорость ее превращения зависит от окружения, в первую очередь от соседних звеньев. Меняя природу соседних звеньев, можно в широких пределах изменять скорость превращения функциональных групп.

В данной работе исследовано влияние звеньев стирола (Ст) на термическую стойкость эфирных групп на примере статистических и чередующихся сополимеров Ст с бутилакрилатом (БА).

Экспериментальная часть

Использовали мономеры промышленного производства. Техника очистки и анализа БА приведена ранее [1]. Ст очищали вакуумной фракционной перегонкой. По данным хроматографического анализа (прибор «Цвет-1»), содержание основного вещества в стироле не ниже 99,9%, n_d^{20} 1,5462. Статистические сополимеры получены сополимеризацией BA(M₁) с Ст(M₂) в массе до 15%-ного превращения при 25°, инициатор — 0,5% дициклогексилпероксидкарбоната (ДЦК). Состав рассчитывали, исходя из литературных данных по относительным активностям ($r_1^{\text{ст}}=0,15$, $r_2^{\text{ст}}=0,48$ [2]), и контролировали элементным анализом.

Чередующиеся сополимеры получены в присутствии различных количеств ZnCl₂ при 22°. О степени чередования судили по величинам $r_1^{\text{ст}}$ и $r_2^{\text{ст}}$. Глубина полимеризации — 10%, инициатор — 0,2% ДЦК. Статистические сополимеры очищали двукратным переосаждением метанолом из ацетона, чередующиеся — шестикратным. Состав чередующегося сополимера определяли элементным анализом. Отсутствие

$ZnCl_2$ в полимере подтверждалось анализом на Zn [3]. Кинетические измерения проводили на высокотемпературных весах Мак-Бена, снабженных кварцевой пружиной. Техника кинетических измерений и хроматографического анализа продуктов термического распада описана ранее [1].

В некоторых опытах кинетику распада изучали по изменению давления в системе. В этом случае ампулу с образцом припаивали к капиллярному ртутному манометру, и систему откачивали до 10^{-4} мм. Вязкость растворов полимеров измеряли на вискозиметре Уббелоде в ацетоне при 25° . ИК-спектры полимерных остатков снимали на приборе ИКС-14.

Результаты и их обсуждение

При 300° сополимер БА — Ст разлагается с выделением летучей фракции, конденсирующейся в отростке ампулы, охлаждаемом жидким азотом, и малолетучей, конденсирующейся в горизонтальной трубке, при комнатной температуре.

Содержание малолетучей фракции в продуктах термического распада сополимера БА — Ст в вакууме (300° ; 4,5 часа) приведено ниже.

Ст в сополимере, мол. %	20	30	50 (статистический)	50 (передующийся)	65	90	100
Малолетучая фракция, вес. %	52	68	60	58	60,5	52	59

Видно, что относительные количества фракций мало зависят от состава сополимера. ИК-спектры малолетучей фракции полностью идентичны ИК-спектрам соответствующих сополимеров, откуда следует, что малолетучая фракция представляет собой осколки основной цепи. Данные по составу летучей фракции приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные продукты летучей фракции при термораспаде сополимеров БА — Ст в вакууме (300° ; 4,5 часа)

m ₁ , мол. %	Глубина распада, %	Продукты, вес. % от суммы продуктов летучей фракции					
		CO ₂	бутылен	бутиловый спирт	толуол	БА	Ст
0	4,6	1,0	—	—	1,2	—	97,0
20	9,4	4,6	7,4	6,2	0,7	3,6	69,5
30,5	9,4	5,5	7,2	15,5	2,0	5,8	60,0
37	7,1	3,2	7,1	32,0	1,8	5,7	48,0
44	9,3	9,2	28,8	28,5	0,9	4,6	23,3
50	12,1	8,0	24,0	40,0	1,0	6,2	17,0
69	23,5	23,1	18,0	48,5	0,3	2,0	4,8
80	26,8	25,1	13,8	53,8	0,1	1,0	2,0
90	23,6	14,8	15,2	69,0	0,1	0,5	0,3
100	20,3	19,2	13,5	66,5	—	0,5	—

Таблица 2

Основные продукты летучей фракции при термораспаде статистического и передующегося сополимеров БА — Ст (50 : 50) в вакууме (300°)

Сополимер	Продолжительность термораспада, часы	Глубина распада, %	Продукты, вес. % от суммы летучих						
			CO ₂	бутылен	бутиловый спирт	толуол	БА	Ст	ненденцированный продукт
Чередующийся Статистический	4,5	9,9	8,2	36,3	25,5	0,8	10,6	15,4	0,9
	4,5	12,1	8,0	24,0	40,0	1,0	6,2	17,0	1,4
	9,5	19,8	8,9	24,0	23,6	0,8	8,8	33,2	3,7
	14,5	30,3	9,2	15,3	22,2	1,7	8,1	34,5	7,8

Основными продуктами термического распада сополимеров являются CO_2 , бутилен, бутиловый спирт и мономеры. Кроме того, нами в продуктах распада (при 300°; 4,5 часа) хроматографическим методом обнаружен водород.

m_1 , мол. %	0	25	37	50	69	95
H_2 , вес. %	0,003	0,008	0,005	0,022	0,008	0,007,

причем, максимальное его количество выделяется из сополимера состава 50 : 50.

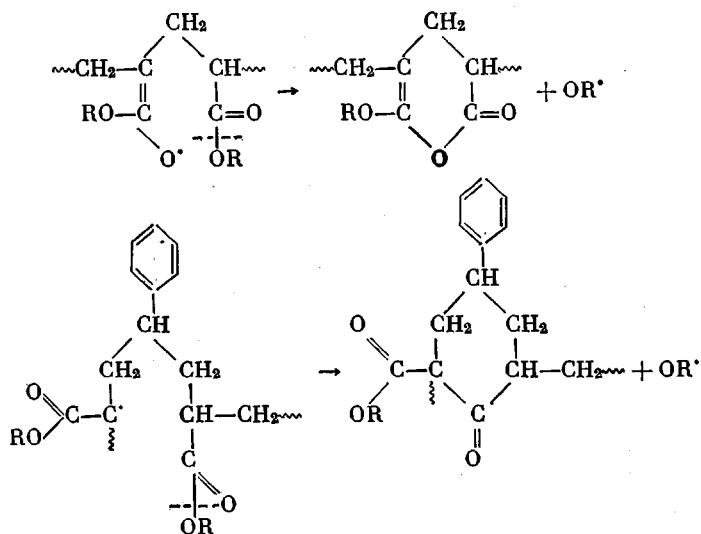
В табл. 2 приведены сравнительные данные по составу продуктов распада статистического и чередующегося эквимольных сополимеров.

Из табл. 2 следует, что одно из основных различий заключается в большем количестве спирта в продуктах распада статистического сополимера. С увеличением глубины распада относительное количество спирта в продуктах распада статистического сополимера уменьшается и приближается к величине, характерной для чередующегося сополимера. Совокупность рассмотренных выше данных дает основание заключить, что группировками, наиболее благоприятными для выделения спирта, являются диады BA, полностью отсутствующие в чередующемся сополимере и быстро исчезающие при распаде статистического. Относительные количества CO_2 существенно не отличаются для продуктов распада статистического и чередующегося сополимеров, относительное количество бутилена выше в последнем случае.

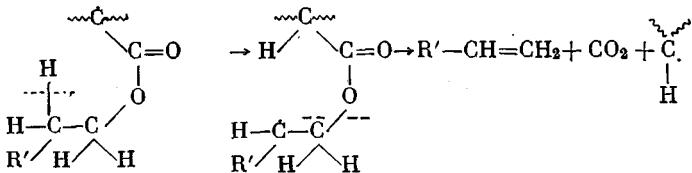
Полученные данные позволяют внести определенные корректировки в вероятные схемы образования CO_2 [4] и спирта [5], основанные на представлении о цепном радикальном характере распада эфирных звеньев полиакрилатов. В большинстве схем [5, 6] принимается, что спирт образуется из диад или триад акриловых звеньев в результате атаки срединным акриловым радикалом эфирной группы соседнего или следующего звена.

Действительно, из наших данных вытекает, что бутиловый спирт с наибольшей скоростью образуется из диад BA. Однако тот факт, что продукты распада чередующегося сополимера содержат значительные количества спирта, показывает, что спирт может образовываться с меньшей, но соизмеримой скоростью также из триад ...BA—Ст—BA... .

Ниже приведены схемы переходных комплексов, отвечающих образованию бутиоксирадикалов из диад ...BA—BA... и триад ...BA—Ст—BA... [15]



Наиболее вероятной из возможных реакций образования CO_2 считается взаимодействие в диадах акриловых звеньев [5–7]. Однако найденное нами значительное количество CO_2 в продуктах распада чередующегося сополимера, отсутствие зависимости относительного содержания CO_2 в продуктах распада от его глубины заставляет предположить, что имеется другой механизм, скорость превращения по которому по крайней мере равна скорости образования из диад. Наиболее вероятной представляется мономолекулярная реакция, рассмотренная нами ранее [1], предусматривающая одновременное образование CO_2 и бутилена.



Бутилен является продуктом двух реакций [1]; одна из них рассматривалась выше, другая связана с образованием в полимере карбоксильной группы. Поэтому при распаде сополимера БА–Ст, содержащих БА преимущественно в виде единичных звеньев, бутилен образуется в больших количествах, чем CO_2 . Для этих сополимеров по окончании распада обнаружено поглощение в области $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, характерное для карбоксильных групп; эти спектры тождественны спектрам модельных сополимеров БА – акриловая кислота в указанной области.

Из табл. 2 видно, что выход бутилена выше при распаде чередующегося сополимера по сравнению со статистическим. Это объясняется уменьшением вероятности бимолекулярного превращения радикалов в диадах акриловых звеньев, что, естественно, приводит к увеличению вероятности мономолекулярного превращения.

Природа соседних звеньев оказывает существенное влияние и на скорость разложения сополимеров различного состава. Зависимость начальных скоростей термораспада сополимеров БА–Ст в вакууме при 300° от состава (рис. 1) показывает определенное ингибирующее действие звеньев стирола, которое может быть объяснено следующим образом: а) звено Ст обладает более подвижным α -водородным атомом по сравнению со звеном БА ($Q_{\text{Cr}} > Q_{\text{БА}}$) вследствие большей стабилизации соответствующего радикала. Поэтому стирол, будучи введен в сополимер даже в меньших, чем БА, количествах, будет оказывать заметную конкуренцию БА в реакциях отрыва α -водородного атома; б) при значительном содержании Ст образовавшиеся «срединные» радикалы акриловых звеньев могут оказаться в окружении стирольных и не иметь возможности прореагировать в диаде.

Влияние концевых групп сополимера можно проследить по зависимости скорости термораспада от молекулярного веса. Как видно из рис. 2, с увеличением молекулярного веса сополимера скорость термического распада уменьшается. В этом случае кинетические кривые отражают образование лишь легко летучих продуктов, таких, как CO_2 , спирт, бутилен, мономеры, но не осколки цепей. Поскольку летучие продукты термораспада содержат лишь 25% мономеров (см. выше), зависимость скорости термораспада от молекулярного веса следует в основном отнести к реакциям разрушения эфирных групп.

Мы полагаем, что эта зависимость обусловлена разной скоростью инициирования цепного радикального распада эфирных звеньев в сополимерах различного молекулярного веса вследствие неодинаковой концентрации в них инициирующих групп (слабых связей). При синтезе сополимера имеют место реакции обрыва как через диспропорционирование, так и через рекомбинацию макрорадикалов. В первом случае образуются слабые

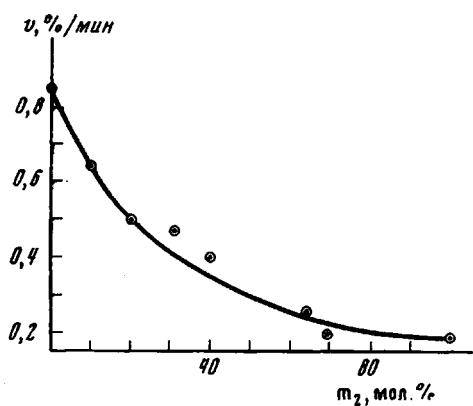


Рис. 1. Зависимость начальной скорости распада сополимеров БА-Ст в вакууме при 300° от состава

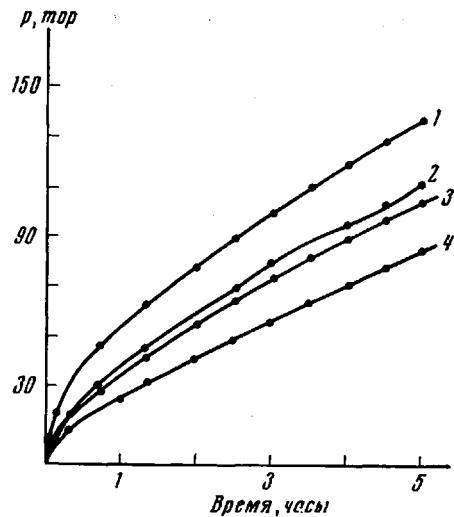


Рис. 2. Зависимости давления от времени прогрева при 300° в замкнутой системе в вакууме для сополимеров БА-Ст (50 : 50) при $[\eta] = 0,06$ (1); 0,47 (2); 0,57 (3) и 1,37 д.л./г (4)

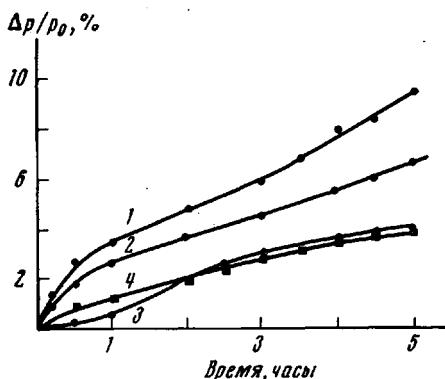


Рис. 3. Кривые потери веса сополимеров БА-Ст (50 : 50) в вакууме при 300°:
1 — статистический сополимер; 2 — полученный в присутствии 0,17; 3 — 0,44; 4 — 0,70 молей $ZnCl_2$ /моль БА

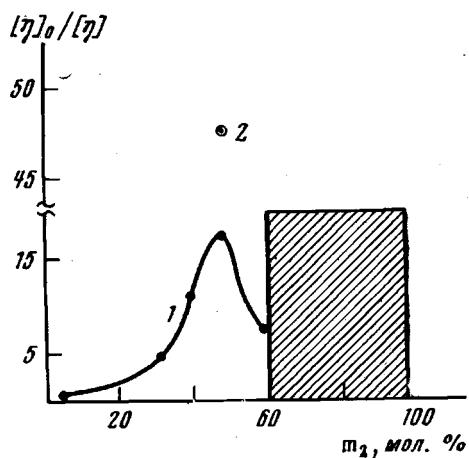


Рис. 4. Изменение характеристической вязкости статистических (1) и чередующихся (2) сополимеров БА-Ст в процессе термораспада в вакууме при 300°. Заштрихованная область — сополимер нерастворим

аллильные связи, во втором — группировки $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}(\text{COOR})-$, $-\text{CH}(\text{COOR})-\text{CH}(\text{COOR})-$.

Все эти группировки имеют связи с пониженной энергией диссоциации и, следовательно, могут являться инициаторами радикальных процессов при высоких температурах. С уменьшением молекулярного веса сополимера концентрация этих связей на единицу массы полимера увеличивается, что и приводит к увеличению скорости распада. Из рис. 3 видно, что чередующиеся сополимеры распадаются с меньшей скоростью по сравнению со статистическими.

Из табл. 3 следует, что с увеличением содержания $ZnCl_2$ увеличивается молекулярный вес и степень чередования мономерных звеньев. Уменьшение начальной скорости распада чередующихся сополимеров по сравнению со статистическими можно отнести к большему молекулярному весу первых, а также к уменьшению числа диад БА–БА и, следовательно, уменьшению скорости образования спирта.

Таблица 3

Некоторые характеристики чередующихся сополимеров

$\frac{[ZnCl_2]}{[BA]}$ (исходный)	$r_2^{\text{эф}}$	$r_1^{\text{эф}}$	$[\eta]^{20}$ ацетон
0	0,48	0,15	0,57
0,17	0,11	0,06	0,85
0,44	0,03	0	1,40
0,55	—	—	2,20
0,70	0	0	2,20

Изменение молекулярного веса в ходе распада сополимера весьма сложным образом зависит от его состава (рис. 4). Поли-БА в процессе термораспада частично спицается, что объясняется, по-видимому, реакциями образования CO_2 и спирта. Сополимер БА–Ст с содержанием последнего до 60 %

растворим, причем в процессе распада молекулярный вес сополимера быстро падает. Как видно из рис. 4, наибольшее падение молекулярного веса наблюдается для сополимера состава 50:50. Это можно объяснить двумя причинами: 1) связи БА–Ст наименее прочны, 2) β -распад срединных радикалов (реакция внутримолекулярного диспропорционирования) энергетически более выгоден в диадах $\cdots BA-CT \cdots$ или $\cdots BA-CT \cdots$ по сравнению с $\cdots BA-BA \cdots$ или $\cdots CT-CT \cdots$. Наиболее выгодна реакция разрыва в диаде $\cdots BA-CT \cdots$, так как в результате ее менее стабильный радикал БА заменяется более стабильным радикалом Ст. Начиная с 60 % Ст и далее, вплоть до полистирола, сополимеры в процессе распада снова становятся нерастворимыми. Для этих сополимеров основным типом реакции разрушения эфирных звеньев является распад эфирной группы, сопровождающийся выделением бутилена и образованием карбоксильной группы в основной цепи. При столь высоких температурах (300°) карбоксильные группы в поликислотах не устойчивы и реагируют с образованием ангидрида и выделением воды. Обычно эта реакция проходит с соседними группами, однако в случае сополимеров со значительным содержанием Ст карбоксильные группы изолированы звеньями Ст и не могут взаимодействовать внутримолекулярно. Остается единственная возможность — межмолекулярного взаимодействия, что и приводит к нерастворимости сополимеров.

Таким образом, термический распад сополимера БА–Ст включает ряд цепных радикальных реакций, из которых основными являются разрушение срединных радикалов акрилового звена, образующихся после отрыва α -водорода с выделением CO_2 , спирта, бутилена, и деполимеризация.

Судя по выходу мономеров, можно заключить, что деполимеризация имеет весьма ограниченное значение для данной системы, по-видимому, вследствие вырождения на актах внутри- и межмолекулярной передачи цепи.

Горьковский институт химии
АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Н. А. Сенина, С. С. Зислина, Высокомолек. соед., A14, 238, 1972.
2. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
3. Р. Пришиба, Комплексоны в химическом анализе, Изд-во иностр. лит., 1960.
4. R. B. Fox, L. G. Isaacs, S. Stokes, R. E. Kagarise, J. Polymer Sci., A2, 2085, 1964.
5. G. G. Cameron, D. R. Kane, Makromolek. Chem., 113, 75, 1968.
6. N. Grassie, B. J. D. Forrance, J. Polymer Sci., 9, A-1, 931, 1971.
7. N. Grassie, B. J. D. Forrance, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3303, 1968.