

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1976

УДК 541.64 : 536.4 : 547.244

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРОЛЕИНА, ПОЛУЧЕННОГО
В ПРИСУТСТВИИ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА*В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, В. М. Анненкова,
Т. И. Вакульская*

Исследована термическая и термоокислительная деструкция полиакролеина, полученного по катионному механизму. Установлено, что в основе деструкции лежат процессы распада тетрагидроциклических циклов по полиацетальным связям. В результате происходит образование карбонизированных остатков, обладающих значительной термической и термоокислительной устойчивостью.

К настоящему времени в литературе накоплен обширный материал по способам полимеризации акролеина и применению полученных полимеров. Между тем число публикаций по исследованию процессов деструкции полиакролеинов весьма ограничено и посвящено полимерам, полученным по радикальному механизму [1, 2].

В данном сообщении обсуждены результаты термической (ТД) и термоокислительной (ТОД) деструкции полиакролеина, полученного в присутствии эфирата BF_3 .

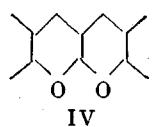
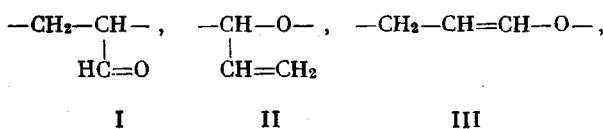
Акролеин (чистота по ГЖХ 99,9%) полимеризовали в присутствии 1% $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 0° 24 часа в атмосфере воздуха. Полимер промывали ацетоном, водой и высушивали до постоянного веса в вакууме над P_2O_5 . Относительная вязкость, определенная в водном растворе сернистой кислоты, равна 1,01 (концентрация раствора полимера 0,5%, 20°). Методы проведения ТД и ТОД описаны в работе [3].

Разделение и идентификацию летучих продуктов деструкции осуществляли методом ГЖХ и масс-спектроскопии на приборе МХ-1303. Полимер нагревали при температурах, которые устанавливали методами ТГА и ИК-спектроскопией [3] так, чтобы они характеризовали отдельные этапы деструкции (50–100°, 100–160°, 160–310° и выше 310°). В каждом температурном пределе определяли состав летучих продуктов.

Парамагнитные свойства деструктированных образцов исследовали методом ЭПР на спектрометре ТНН-252 (фирмы Томсон) с разрешающей способностью 60 мэ и чувствительностью $5 \cdot 10^{10} \text{ спин/с}$.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Полимеры прессовали в таблетки со спектрально безводным КBr. Энергии активации рассчитывали при изотермических испытаниях до 100° и методом Фримена – Керрола [4].

В полиакролеине, полученном под влиянием $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, найдено 40% $-\text{C}=\text{C}-$ -связей (методом бромирования сухой навески) и 16 мол. % альдегидных групп (методом оксимирования). Эти данные в сочетании с ИК-спектром (рис. 1, a, спектр I') позволяют предположить присутствие в макромолекулах следующих структурных фрагментов:



Методом ТГА установлено, что потеря массы для полиакролеинов наблюдается при довольно низкой температуре (50°) (рис. 2) и сопровожда-

ется (по данным ДТА) эндотермическим эффектом, обусловленным выделением сорбируемой воды. Как отмечено ранее [1], эта стадия деструкции характерна для полимеров акролеина и характеризуется незначительной энергией активации (10–12 ккал/моль). Однако для исследуемого полимера энергия активации на данной стадии ТОД, определенная методом изотермического ТГА и методом [4], соответствует 22–25 ккал/моль. Одновременная убыль двойных связей, определенных методом бромирования, понижение интенсивности полос 930–990 и 1640 cm^{-1} в ИК-спектре термо-

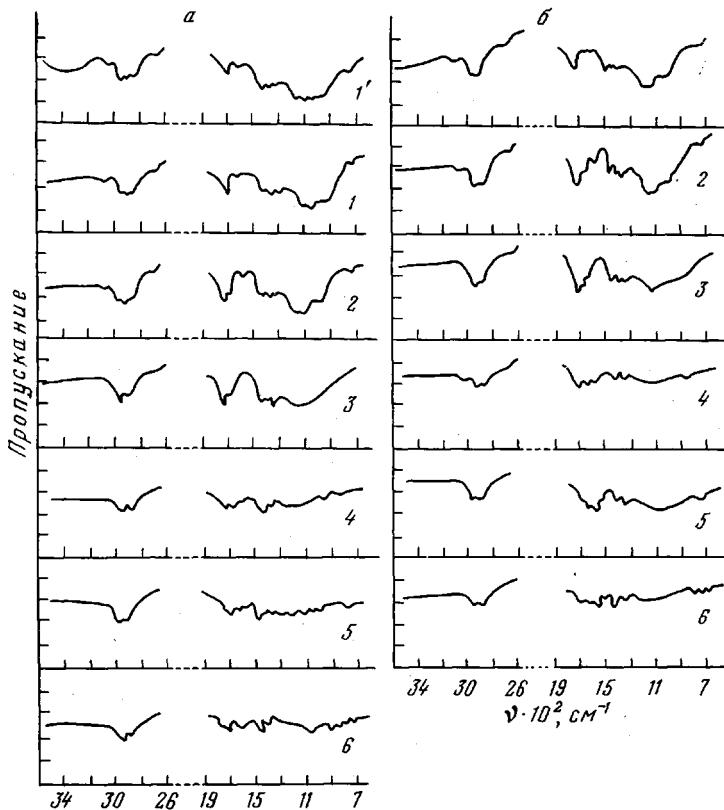
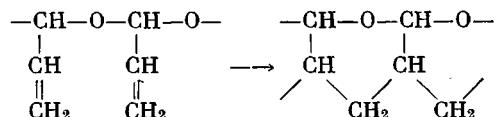


Рис. 1. ИК-спектры образцов полиакролеина, термообработанных в атмосфере азота (а) и на воздухе (б).

Температура термообработки: 1 — 100, 2 — 140, 3 — 200, 4 — 260, 5 — 340, 6 — 400°; 1' — исходный полимер

окисленного полимера (рис. 1, б) при незначительной потере массы (2,5%), свидетельствует о циклизации боковых винильных групп по схеме



Термодеструкция этого полимера, по данным функционального анализа и ИК-спектрам (рис. 1), до 100° не сопровождается циклизацией. С повышением температуры ТД циклизация винильных групп также имеет место, причем скорость циклизации возрастает, начиная от температуры 180°, и достигает максимума при 240–260°.

ТД и ТОД полимера в области температур 100–160° сопровождается появлением в ИК-спектрах твердых остатков полосы 1680 cm^{-1} (рис. 1), которая характеризует возникшую систему сопряжения $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -связь.

зей. Одновременно наблюдается увеличение интенсивности полосы 1380 см^{-1} . При исследовании летучих продуктов методом масс-спектрометрии было установлено появление в спектрах новых пиков. Понижение энергии ионизации приводило к возрастанию интенсивности пиков молекулярных ионов с массовыми числами 44, 56, 58, которые были отнесены к ацетальдегиду, акролеину и пропионовому альдегиду соответственно, что подтвердили и данные ГЖХ. Эти изменения связаны с термическим и термоокислительным распадом структур I—III, ранее описанным в работе [1], приводящим к разрыву макромолекулярных цепей и образованию новых двойных связей.

Для изучения кинетических закономерностей образования сопряжения $-\text{C}=\text{C}-$ и $\text{C}=\text{O}$ -связей проводили непосредственное прогревание образцов полимера в резонаторе ЭПР-спектрометра при $120\text{--}200^\circ$, в результате чего были получены синглетные спектры. Концентрация ПМЦ в начале прогревания возрастила, достигая значений $10^{14}\text{--}10^{15}$ спин/г, к 200° наблюдалось некоторое понижение концентрации ПМЦ. Однако в спектрах ЭПР образцов, прогретых при 220° и выше, концентрация ПМЦ снова возрастает. В ИК-спектрах полосы, характерные для связей $-\text{C}=\text{C}-$, смещаются в коротковолновую область до $1600, 1590 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1), что свидетельствует о появлении сопряженных связей $-\text{C}=\text{C}-$.

В то же время, начиная со 100° , в ИК-спектрах термообработанных и термоокисленных образцов полиакролеина закономерно уменьшается интенсивность широкой полосы $950\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для конденсированных тетрагидропирановых циклов. Основная масса летучих продуктов ТД и ТОД, по данным масс-спектрометрии и ГЖХ, приходится на газообразную фракцию, состоящую преимущественно из окислов углерода. С повышением температуры ТД и ТОД увеличивается содержание углерода в твердых остатках полимера. В летучих продуктах наблюдается появление ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксиол и мезитилен) при довольно низкой температуре (180°).

Учитывая вышеприведенные данные, можно предположить, что в основе деструкции полиакролеина, полученного по катионному механизму, лежат процессы распада тетрагидропирановых циклов по поликацетальным связям. Разрыв поликацетальных связей возможен как в результате процессов гидролиза, так и в результате радикальных реакций. В пользу первого процесса свидетельствует наличие в продуктах деструкции воды и веществ кислого характера, в пользу второго — наличие в термообработанных при ТОД остатках полимера гидроперекисей, следы которых были обнаружены иодометрическим методом (исследования проводили в инертной атмосфере). Оба пути распада поликацетальных связей не являются конкурирующими реакциями: при невысоких температурах ($120\text{--}140^\circ$) они приводят к образованию новых альдегидных групп в результате простых реакций. Повышение температуры деструкции сопровождается более интенсивным разрушением тетрагидропирановых циклов по поликацетальным связям и самих альдегидных групп, которые уже не были обнаружены в образцах полимера при 300° . В конечном итоге распад поликацетальных связей приводит к межмолекулярным спивкам и реакциям циклизации, что влечет за собой образование ароматических углеводородов, значительного количества CO и CO₂ в летучих продуктах ТД и ТОД, а в твердых остатках увеличивается содержание углерода.

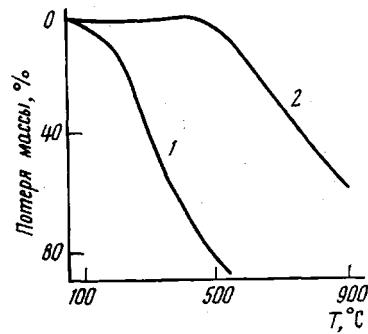


Рис. 2. Кривые ТГА полиакролеина, полученного в присутствии эфирата BF_3 :

1 — исходный; 2 — полимер, термообработанный в токе азота при 400°

Как видно из изложенного выше, процессы структурирования при $T > 200^\circ$ преобладают над процессами разрыва макроцепей, имеющими случайный характер. Уже к 220° термоокисленные и термообработанные остатки полимера становятся нерастворимыми в водном растворе сернистой кислоты.

Реакции термического и термоокислительного распада полимера выше 300° приводят не только к значительной карбонизации, но и к появлению ненасыщенности в результате перераспределения водорода. В ИК-спектрах деструктированных образцов появляются полосы $740, 750, 830, 860$ и 1590 cm^{-1} (рис. 1). Одновременное понижение высокочастотного фона указывает на образование ароматических участков. Твердые остатки полимера обладают значительной системой сопряжения (таблица) и являются весь-

Концентрация ПМЦ в термообработанных образцах
полиакролеина, полученного с $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

T, °C	ТД		ТОД	
	$N \cdot 10^{19}$, спин/г	ΔH , э	$N \cdot 10^{19}$, спин/г	ΔH , э
300	0,076	9,0	0,081	9,5
400	5,400	7,0	3,400	6,9
460	6,500	6,3	5,600	6,1

ма термостойкими материалами. Так, термообработка полимера при 400° в токе азота приводит к получению полимера (выход 39,5%), устойчивого в атмосфере воздуха до 530° (рис. 2).

Интересным является сравнение термической устойчивости полиакролеинов, полученных по радикальному механизму и рассматриваемого в настоящей работе.

Как удалось установить, в области $100-120^\circ$ для полиакролеинов характерно наличие большего или меньшего эндотермического эффекта (в зависимости от содержания альдегидных групп), обусловленного удалением сорбируемой воды. Однако для полимеров, макромолекулы которых содержат изопропенильные группировки, начальная стадия ТОД осложняется циклизацией. Второй особенностью деструкции полиакролеинов, полученных по катионному механизму, является то, что летучие продукты деструкции содержат незначительное количество воды (9, 16%) от массы полимера при ТД и ТОД соответственно, тогда как для полимеров акролеина, полученных с радикальными инициаторами, вода является основным продуктом реакции (34 и 70% от массы навески при ТД и ТОД соответственно). Это обстоятельство обусловлено очень малым содержанием альдегидных групп в макромолекулах изученного в данной работе полимера, которые не способны существовать в полуацетально-эфирных формах.

Общим свойством деструкции обоих типов полимеров акролеина является их способность при разложении как в инертной атмосфере, так и на воздухе образовывать карбонизированные продукты, обладающие значительной термостойкостью вследствие образования полисопряженных структур.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
27 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, В. М. Анненкова, В. Ю. Витковский, Высокомолек. соед., Б17, 300, 1975.
2. L. Hunter, J. W. Forbes, J. Polymer Sci., A3, 3471, 1965.
3. В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Антоник, Ж. прикл. спектроскопии, ВНИТИ, Деп. № 5771-73, 1973.
4. E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.