

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1980

УДК 541.64:536.4

### ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ АДСОРБИОННЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Логвиненко П. Н., Гороховский Г. А.*

Методом ИК-спектроскопии установлена хемосорбция ПММА на дегидроксилированных и гидроксилированных поверхностях окислов алюминия и магния. Исследовано взаимодействие адсорбированных макромолекул ПММА с поверхностью окислов Al, Mg, Si в широком температурном интервале. Показано, что образование химической (ионной) связи между боковыми группами макромолекул и катионами окислов металлов (Al, Mg) активирует процесс термического разложения полимера, что проявляется в снижении  $E_a$  термодеструкции ПММА на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и MgO. В то же время поверхность всех трех окислов практически полностью ингибирует процесс термодеструкции адсорбированных макромолекул в области  $275^\circ$ , инициируемый распадом концевых двойных связей.

Поверхность металлов и окислов активирует термо- и мехаподеструкцию полимеров [1–4]. Предполагается, что в основе механизма этого влияния лежит катализическое действие поверхности твердого тела на процессы деструкции. Исследования, дающие основание для такого вывода [1–3], были выполнены в условиях экранирования макромолекул от катионов кристаллической решетки окислов или металлов монослоем гидроксильных групп. Влияние стереохимии поверхности, определяющей ее катализические свойства [5], на деструкцию в этом случае, по-видимому, изменяется.

Задача данного исследования состояла в изучении некоторых аспектов механизма влияния дегидроксилированных и гидроксилированных поверхностей некоторых окислов на термодеструкцию адсорбционных слоев ПММА.

В качестве адсорбентов были взяты  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{уд}=100 \text{ м}^2/\text{г}$ ), MgO (ч.д.а.,  $S_{уд}=100 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и аэросил A-175. Для адсорбции использовали фракции ПММА с  $M=13\,000$ ,  $31\,000$  и  $91\,000$ . ПММА получали \* свободнорадикальной полимеризацией с последующим дробным переосаждением водой в хлороформе. ИК-спектры адсорбированного на окислах полимера регистрировали на спектрофотометре UR-20, щелевая программа 4, скорость сканирования  $64 \text{ см}^{-1}$ . Дегидроксилированную поверхность окислов получали путем высокотемпературного прогревания при  $950^\circ$  в условиях высокого вакуума ( $3\cdot10^{-7} \text{ тор}$ ). Предварительно порошки отжигали на воздухе при  $600^\circ$  для удаления органических загрязнений. Раствор полимера очищали от следов влаги в вакуумированной кювете дегазированным при  $450^\circ$  цеолитом (типа СА-4В). Степень дегидроксилирования контролировали по ИК-спектрам поглощения OH-групп поверхности окислов непосредственно перед адсорбией полимера. Отсутствие полос поглощения в области  $3400\text{--}3900 \text{ см}^{-1}$  для образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и MgO свидетельствует о полной дегидратации поверхности этих окислов; на поверхности  $\text{SiO}_2$  остается некоторая часть гидроксильных групп ( $\sim 0,5 \text{ OH-групп на } 100 \text{ \AA}^2$ ). Адсорбцию полимера вели на таблетках окислов ( $2,5\text{--}0,7 \text{ см}^2$ , толщиной  $15 \text{ мкм}/\text{см}^2$ ) из раствора в толуоле ( $c_n=0,1 \text{ г}/\text{дл}$ ) в кювете с кремниевыми окошками. Таблетку с адсорбирован-

\* Выражаем глубокую благодарность Н. Ю. Авербах за любезно предоставленные фракции ПММА.

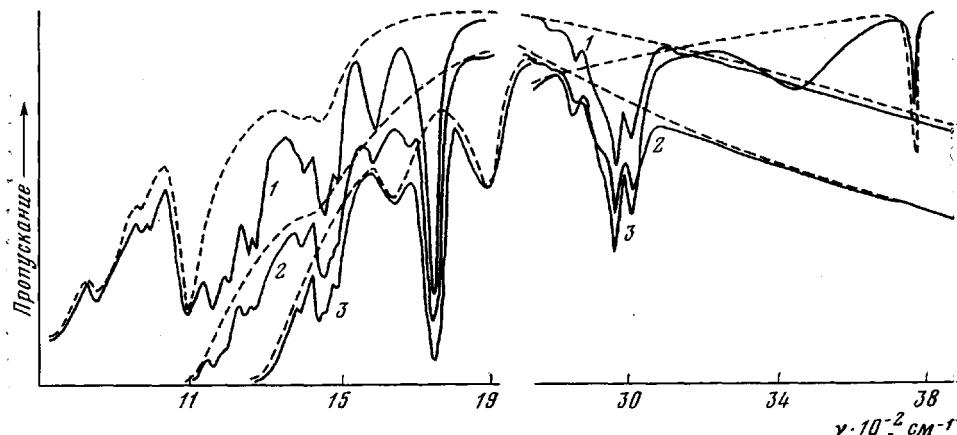


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ПММА, адсорбированного на дегидроксилированной поверхности  $\text{MgO}$  (1),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2) и  $\text{SiO}_2$  (3). (Штриховые линии — фон поглощения до адсорбции полимера.)

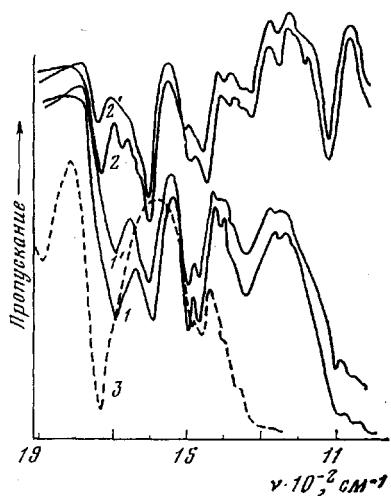


Рис. 2

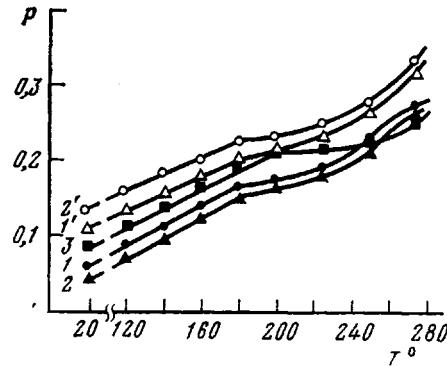


Рис. 3

Рис. 2. ИК-спектры поглощения МИБ, адсорбированного на дегидроксилированной поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{MgO}$  (2) и  $\text{SiO}_2$  (3):  
1, 2, 3 —  $t_{\text{адс}} = 10$  мин, 1', 2' — через 120 час после удаления физически адсорбированного МИБ.

Рис. 3. Зависимость величины  $P$  от температуры и молекулярной массы ПММА:  
1, 1' — 13 000, 2, 2' — 31 000, 3 — 91 000 (1', 2' — гидроксилированная, 1—3 — дегидроксилированная поверхность  $\text{MgO}$ )

ным полимером в кювете неподвижно закрепляли в луче спектрофотометра, после чего регистрировали ИК-спектры исходного образца и после соответствующей термообработки.

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения ПММА, адсорбированного на дегидроксилированных поверхностях  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Отсутствие полос поглощения в области  $3400\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$  для первых двух свидетельствует о том, что раствор полимера полностью очищен от следов влаги и процесс регидратации поверхности во время адсорбции был исключен. В таком случае центрами адсорбции могут выступать координационо-ненасыщенные катионы металлов поверхности окислов, способные образовывать донорно-акцепторную связь с  $\text{C=O}$ -группами ПММА. Существование таких центров подтверждается (рис. 1) наличием в ИК-спектре адсорбированного на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  полимера и низкомолекулярной

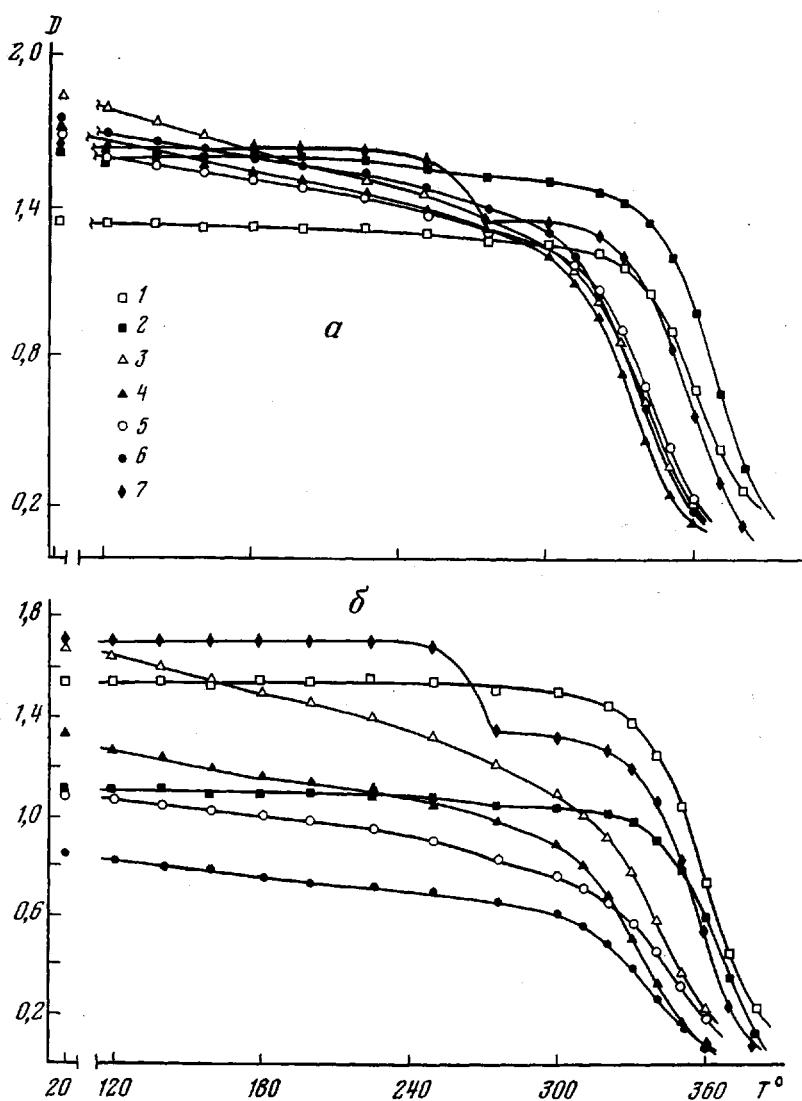


Рис. 4, *α, β*

модели ПММА – метилизобутират (МИБ) [6] (рис. 2) полосы поглощения  $1675 \text{ cm}^{-1}$ . Как известно [7], в этой области наблюдается поглощение  $>\text{C}=\text{O}$ -групп сложных эфиров при присоединении к ним электроноакцепторных молекул галогенидов металлов. Следовательно, полосу  $1675 \text{ cm}^{-1}$  можно отнести к поглощению карбонильных групп полимера, образовавших донорно-акцепторные связи с катионами  $\text{Al}^{3+}$ . Наряду с полосой  $1675 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается интенсивная полоса  $1565 \text{ cm}^{-1}$ , соответствую-

щая поглощению карбоксилат-ионов типа  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^{\text{-}}\text{Me}^+$  [8].

У ПММА на поверхности  $\text{MgO}$  появляется дополнительно только полоса  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая поглощению карбоксилат-ионов, в то время как в ИК-спектре адсорбированного на  $\text{MgO}$  метилизобутират наблюдается кроме нее полоса  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая поглощению донорно-акцепторных комплексов. Интенсивность полос  $1675$  и  $1650 \text{ cm}^{-1}$  со време-

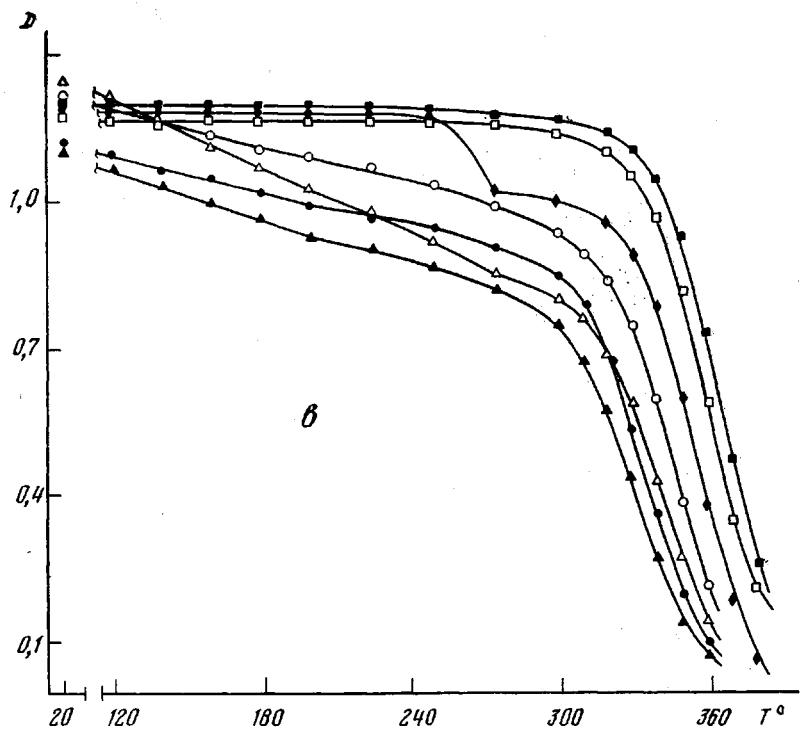
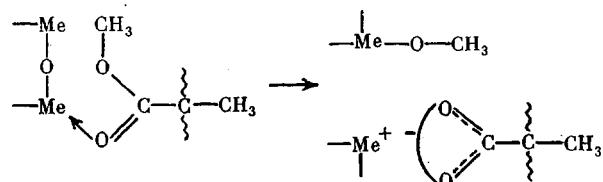


Рис. 4. Зависимость  $D_{1735}$  от температуры обработки

Молекулярная масса ПММА: а — 13 000, б — 31 000, в — 91 000; 1, 2 — SiO<sub>2</sub>, 3, 4 — MgO, 5, 6 — α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1, 3, 5 — гидроксилированная, 2, 4, 6 — дегидроксилированная поверхность окислов, 7 — пластина Si

нем заметно падает, а полос  $1665$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$  увеличивается (рис. 2), что свидетельствует о постепенном превращении донорно-акцепторного комплекса в карбоксилат-ионы. По соотношению интенсивностей полос  $1675$  и  $1565 \text{ см}^{-1}$  (в случае  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $1650$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$  (для MgO) адсорбированного МИБ можно сделать вывод, что скорость превращения на поверхности MgO примерно на порядок выше, чем на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В случае полимера превращение донорно-акцепторного комплекса в карбоксилат-ионы осуществляется, судя по интенсивностям соответствующих им полос (рис. 1), быстрее, что и приводит к прочной хемосорбции макромолекул. Этому процессу, протекающему под воздействием избыточной поверхностной энергии дегидроксилированной поверхности при комнатной температуре, способствует ослабление связи катиона металла с соседним анионом  $\text{O}^{2-}$ -решетки окисла [9] и уменьшение прочности связи  $\text{O}-\text{CH}_3$  в эфирной группе [7]. Превращение протекает, по-видимому, следующим образом:



О разрушении простой эфирной связи свидетельствует (рис. 2) уменьшение (симбатно с падением интенсивности полосы  $1675 \text{ cm}^{-1}$ ) интенсивности полосы  $1325 \text{ cm}^{-1}$ , которую следует отнести к колебанию связи  $\text{C}=\text{O}$  донорно-акцепторного комплекса МИБ-Al [7].

По соотношению оптической плотности  $D$  полос 1580 и  $1735 \text{ см}^{-1}$ , (последняя соответствует поглощению  $\text{C=O}$ -группа ПММА [10]) можно определить, что адсорбированные макромолекулы связаны с дегидроксилированной поверхностью  $\text{MgO}$  в нескольких местах цепочками. С увеличением молекулярной массы ПММА доля хемосорбированных звеньев  $P$  возрастает. На рис. 3 показаны зависимость величины  $P$  от молекулярной массы ПММА и температуры последующей за адсорбцией термообработки на дегидроксилированной и гидроксилированной поверхностях  $\text{MgO}$ . Представляет интерес область  $180\text{--}200^\circ$ , в которой нарушается линейность зависимости величины  $P$  от температуры. По-видимому, при этих температурах исчерпывается набор конформационных превращений с соответствующими энергиями активации, которые способствовали появлению новых связей между макромолекулами и поверхностью окисла. Для ПММА с  $M=91\,000$  нарушение линейности сдвигается в область  $200^\circ$ , что можно объяснить расширением конформационного набора при увеличении молекулярной массы макромолекулы. После термообработки при  $250^\circ$  значения  $P$  для всех трех фракций оказываются примерно одинаковыми и равны  $0,23\pm0,01$  и  $0,27\pm0,01$  на декарбоксилированной и гидроксилированной поверхностях  $\text{MgO}$ .

Таким образом, уже после термообработки при  $250^\circ$  около 25% элементарных звеньев адсорбированных макромолекул ПММА оказываются химически связанными с поверхностью окисла и являются дефектными местами [11] полимерной цепочки. Согласно концепции, развитой в работе [12], появление дефектных мест в макромолекулах существенно влияет на процесс термического разложения. Для ПММА, полученного радикальным инициированием, характерно [13, 14] наличие двух механизмов термодеструкции, обусловленных инициированным распадом двойных связей на концах макромолекул и разрывом полимерных цепей по закону случая. Действительно, на кривых ДТА исследованных нами фракций ПММА имеется два четких эндотермических пика в области  $275$  и  $375^\circ$ . Эффективные энергии активации  $E_a$  процесса деструкции, полученные по методу [15], оказались соответственно равны  $30\pm3$  и  $42\pm2 \text{ ккал/моль}$ , что находится в удовлетворительном согласии с литературными [13]. Однако применить такой традиционный метод для исследования термодеструкции адсорбционных слоев ПММА нам представляется некорректным по следующим причинам. Во-первых, после вскрытия кюветы образцы с адсорбированным полимером поглощают влагу и кислород из атмосферы, удалить которые потом в ячейке дериватографа полностью невозможно. Во-вторых, как показали предварительные опыты, значительная часть выделяющегося при деполимеризации метилметакрилата хемосорбируется на поверхности окислов металлов, что лишает возможности использовать кривые ТГА для расчета  $E_a$  термодеструкции. Применение метода ИК-спектроскопии позволяет без вскрытия кюветы исследовать процесс термического разложения адсорбционных слоев ПММА. Для этой цели использовали измерения оптической плотности  $D_{1735}$  в максимуме полосы  $1735 \text{ см}^{-1}$ , которая прямо пропорциональна суммарной толщине адсорбционных слоев полимера исследуемого образца. Во всех случаях ИК-спектры регистрировали после охлаждения термообработанных таблеток до комнатной температуры, что исключало погрешность в измерении оптической плотности из-за эффекта термического уширения полос. На рис. 4 представлена зависимость оптической плотности полосы  $1735 \text{ см}^{-1}$  от температуры обработки для ПММА, адсорбированного на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Для сравнения на этом же рисунке приведены подобные зависимости для тонкой пленки ПММА, полученной из раствора в толуоле на пластинке кремния. Время термообработки для температур до  $300^\circ$  составляло 20 мин, больше  $300^\circ$  — 10 мин. Существенные отличия в зависимости  $D_{1735}$

от температуры обработки для пленки ПММА и его адсорбционных слоев появляются в области  $275^\circ$ . Как и следовало ожидать, для пленки полимера после термообработки при  $275^\circ$  величина  $D_{1735}$  резко уменьшается. Значения  $\Delta D$  для фракций с  $M=13\,000$  и  $91\,000$  равны соответственно 14,21 и 15 %, что хорошо согласуется с термогравиметрическими данными (15,24 и 16 % соответственно для тех же фракций). Величина  $D_{1735}$  полимера, адсорбированного на  $\text{SiO}_2$ , практически не изменяется. Величина  $D_{1735}$  полимера, адсорбированного на  $\text{MgO}$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , монотонно падает (рис. 4) при повышении температуры обработки, однако и в этом случае после прогревания при  $275^\circ$  резкого изменения  $D_{1735}$ , наблюдавшегося для пленки полимера, не происходит. Величина  $\Delta D_{1735}$  хорошо коррелирует с ростом оптической плотности полос карбоксилат-ионов (рис. 5), т. е. с увеличением числа хемосорбированных звеньев макромолекул. Эти данные свидетельствуют о том, что дегидроксилированная и гидроксилированная поверхности всех трех окислов полностью ингибируют процесс термодеструкции адсорбированных макромолекул ПММА, инициированный распадом концевых двойных связей. Можно предположить, что распад концевой  $>\text{C}=\text{C}-$ -связи (в случае гидроксилированной поверхности) сопровождается взаимодействием макрорадикала с атомом водорода  $\text{OH}$ -группы с последующей миграцией его к соседнему углероду, образованием термостойкой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$  или  $\text{Me}-\text{O}-\text{C}-$  и прививкой макромолекулы к поверхности окисла. Последнее подтверждается опытами по отмыке адсорбированного на  $\text{SiO}_2$  полимера ( $M=31\,000$ ) после термообработки при  $275^\circ$ . На термообработанных образцах, если судить по оптической плотности полосы  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , после отмыки горячим диоксаном остается ~10 % от исходного количества адсорбированного полимера, в то время как на исходных полимер отмывается полностью.

#### Энергии активации термодеструкции ПММА, адсорбированного на поверхности окислов

Молекулярная масса ПММА	Энергия активации, ккал/моль						
	$\text{MgO}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Mg-OH}$	$\text{Al-OH}$	$\text{Si-OH}$	Пленка на $\text{Si}$
13 000	36	37	52	39	40	48	53
31 000	36	37	51	38	40	48	52
91 000	36	37	50	40	42	49	51

Таким образом, дегидроксилированная и гидроксилированная поверхности всех трех окислов до  $300^\circ$  выступают в роли ингибиторов деполимеризации ПММА. При дальнейшем повышении температуры обработки наблюдается резкое падение  $D_{1735}$  адсорбированного полимера на всех окислах (рис. 4), что свидетельствует о начале деструкции по закону случая [14].

Значения энергии активации термодеструкции (таблица) рассчитываются по уравнению Аррениуса из зависимости логарифма константы скоро-

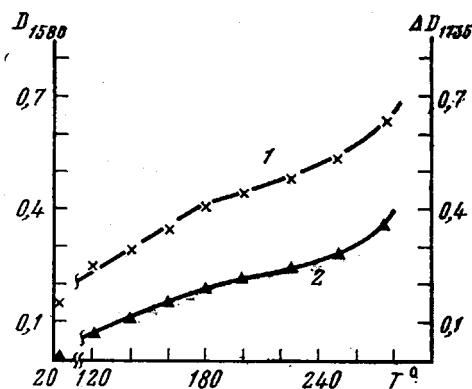


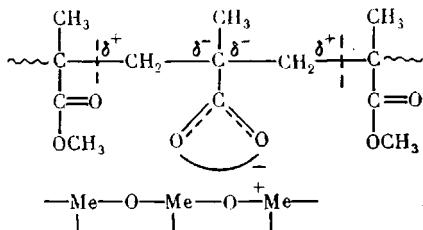
Рис. 5. Зависимость  $D_{1580}$  (1) и  $\Delta D_{1735}$  (2) от температуры обработки ПММА ( $M=31\,000$ ), адсорбированного на дегидроксилированной поверхности  $\text{MgO}$

сти реакции деполимеризации  $\lg k$  от обратной температуры. Ошибка в определении  $E_a$  не превышает  $\pm 1,5$  ккал/моль.

Константу скорости  $k$  определяли согласно работе [13] из уравнения

$$\frac{dyT_i}{dt} = -ky^n T_i,$$

где  $y = D/D_0$ , а  $D_0$  и  $D$  – оптическая плотность полосы  $1735 \text{ см}^{-1}$  соответственно до и после термообработки при  $T_i$ , К,  $n$  – порядок реакции, который согласно работе [11] принимался равным единице. Как видно из данных, представленных в таблице, поверхность всех окислов, за исключением дегидроксилированной поверхности  $\text{SiO}_2$ , существенно понижает  $E_a$  адсорбированного полимера по сравнению с  $E_a$  деструкции пленки ПММА на пластинке кремния. Можно полагать, что в случае  $\text{MgO}$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  понижение  $E_a$  является результатом перераспределения электронной плотности в основной цепи макромолекулы, в которой уже после адсорбции 6–15% элементарных звеньев (рис. 3) химически связаны с поверхностью. Действительно, для мономера метилметакрилата образование ионной связи с поверхностью окисла приводит к сдвигу полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $>\text{C}=\text{C}<$ -связи, на  $10 \text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область [16], что свидетельствует об упрочнении этой связи. Исходя из этого для полимера следует ожидать усиления углерод-углеродных связей четвертичного атома углерода, а следовательно, соседняя  $-\text{C}-\text{C}-$ -связь будет иметь пониженную электронную плотность (индуктивный эффект [17]).



Появление таких «слабых» мест в полимерной цепочки (на схеме указаны пунктиром), по-видимому, и обуславливает понижение  $E_a$  термодеструкции ПММА. Наличие гидроксильного покрова существенно снижает (таблица) активирующее действие поверхности  $\text{MgO}$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , причем в большей мере это проявляется для фракций с большей ММ на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющей более кислую по сравнению с  $\text{MgO}$  природу. Представляет интерес и тот факт, что  $E_a$  деструкции хемосорбированных макромолекул на дегидроксилированной поверхности  $\text{MgO}$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , практически не зависит от ММ, в то время как на гидроксилированных поверхностях она изменяется, причем антибатно по отношению к изменению  $E_a$  от ММ пленки ПММА на пластинке кремния.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
16 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Демченко, Кандидатская диссертация, Киев, ИХВС АН УССР, 1975.
2. К. Б. Пиогровский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, № 3, 242.
3. К. I. Ingold, Chem. Rev., 61, 563, 1961.
4. Г. А. Гороховский, Полимеры в технологии обработки металлов, «Наукова думка», 1975, стр. 33.
5. Г. К. Боресков, Сб. Проблемы кинетики и катализа, т. 10, «Наука», 1960, стр. 128.
6. Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., A17, 1271, 1975.
7. Д. С. Быстров, В. Н. Филимонов, Докл. АН СССР, 191, 2, 338, 1960.
8. Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов, Кинетика и катализ, 11, 989, 1970.
9. А. А. Цыганенко, В. Н. Филимонов, Сб. Успехи фотоники, Изд-во ЛГУ, 1974, стр. 51.

10. H. A. Willis, V. J. I. Zichy, P. J. Hendra, *Polymer*, 9, 737, 1969.
11. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1973.
12. В. Р. Регель, О. Ф. Поздняков, А. В. Амелин, Механика полимеров, 1975, 16.
13. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A8, 80, 1966.
14. H. H. G. Jellinek, M. D. Luh, *Makromolek. Chem.*, 115, 89, 1968.
15. A. Broido, *J. Polymer Sci.*, 7, A-2, 1761, 1969.
16. А. А. Дегтярева, А. А. Качан, Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов, Ж. теорет. и эксперим. химии, 4, 788, 1968.
17. А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, Начала органической химии, т. 1, «Химия», 1974, стр. 180.

---

## THERMAL DEGRADATION OF ADSORBTIVE LAYERS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

*Logvinenko P. N., Gorokhovskii G. A.*

### Summary

Using IR spectroscopy method, the chemisorption of PMMA has been ascertained on the de- and hydroxylated surfaces of alumina and magnesia. Within the wide temperature interval the interaction between adsorbed PMMA macromolecules and surface of Al, Mg, Si oxides has been studied. It was shown that the formation of chemical (ionic) bond between side groups of macromolecules and cations of metal (Al, Mg) oxides activates the process of thermal degradation of the polymer that manifests in decrease of the value  $E_{act}$  of PMMA thermal degradation on the surface of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and of MgO. At the same time the surface of the three oxides practically inhibits completely the thermal degradation of adsorbed macromolecules around 275° that is initiated by the scission of terminal double bonds.

---