

УДК 541.64:536.4

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА  
ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПОЛИМЕРА НА ЕГО ОСНОВЕ**

*Асеева Р. М., Шашкова В. Т., Ушков В. А.,  
Кефели Т. Я., Заиков Г. Е.*

Изучена термодеструкция сетчатого полимера диметакрилового эфира триэтиленгликоля, а также определены кинетические параметры испарения и диффузия этого олигомера через полимер. Установлено, что деполимеризация полимера осуществляется в две стадии. На начальную стадию большое влияние оказывают условия полимеризации и формирования сетчатой структуры.

Полимер диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) является одним из представителей большого класса жесткоцепных сетчатых полимеров непредельных олигоефиров, известных под названием олигоефир-акрилатов (ОЭА) и широко применяемых в технике [1].

Молекулярная структура подобных полимеров может быть представлена в виде пространственной сетки, главные цепи которой построены из углеводородных звеньев, а спивающие мостики являются гетероцепными. В зависимости от строения исходного олигоефира они могут содержать различные типы гетероатомных связей. Полимер ТГМ-3 выбран в качестве соединения, моделирующего структуру большого числа полимеров, спивающие мостики которых включают простые и сложные эфирные связи.

Цель настоящей работы состояла в изучении термических свойств указанного олигоефира и полимера на его основе. В частности, представляло интерес определить параметры испарения олигоефира, его диффузии в полимере, а также формальные кинетические закономерности термодеструкции полимера. Хорошо известно, что газификация полимеров при тепловом воздействии осуществляется в результате деструкции высокомолекулярных соединений. Однако в зависимости от реальных условий ее могут лимитировать как диффузия, так и испарение образующихся продуктов [2]. В этом случае возможны различные вторичные реакции. Следует отметить, что в литературе отсутствует информация о кинетических параметрах испарения ОЭА и их диффузии в полимерах. Между тем такие данные важны не только для понимания кинетических закономерностей деструкции ОЭА, но и полезны при рассмотрении реакций, протекающих при полимеризации ОЭА на глубоких стадиях превращения, модификации полимеров олигоефир-акрилатами и других процессов.

В работе использовано два образца ТГМ-3: промышленный (ТУ 6-16-2010-76) и монодисперсный. Промышленный образец очищали от примесей ингибитора путем трехкратного пропускания 30%-ного раствора в бензоле через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Растворитель затем удаляли испарением в вакууме  $10^{-2}$  tor при комнатной температуре. С помощью ГЖХ на приборе «Хром-4» в составе полученного образца помимо основного продукта ТГМ-3 (85 вес.%) установлено наличие 15%  $\alpha, \omega$ -диметакрилата диэтиленгликоля (ДГМ-2). Условия анализа: детектор ДИП, колонка ( $l=1,2$  м,  $d=4$  мм) заполнена сорбентом Chromaton-N-AW (0,25–0,315 мм), пропитанным 5%-ным ХЕ-60. Температура испарителя 180°; температуру колонки повышали

шли от 180 до 230° со скоростью 3 град/мин. Газ-носитель – азот, его давление на входе в колонку 0,3 кГ/см<sup>2</sup>.

Монодисперсный образец получали дополнительной перегонкой ТГМ-3 фирмы «Lewan», отбирали фракцию с т. кип. ~150°/2 тор.

При изучении испарения и диффузии олигомера во избежание полимеризации применяли насыщенный аналог ТГМ-3 –  $\alpha, \omega$ -дизобутират триэтиленгликоля (ТГИ-3). Продукт был синтезирован в лабораторных условиях. При перегонке отбирали фракцию с т. кип. 130–131°/1 тор. Она содержала 15 вес.% гомолога ДГИ-2. Характеристика олигомеров приведена ниже.

Олигомер	ТГМ-3	ТГИ-3
Число омыления, мг КОН/г	386,1(391,9 *)	–
Кислотное число, мг КОН/г	0,4	0,0
Бромное число, г Br/100 г	109,2(111,7 *)	–
$n_D^{20}$	1,4610	1,4371
Плотность, г/см <sup>3</sup>	–	1,0795

Кинетику термодеструкции ТГМ-3, испарение и диффузию изучали термогравиметрическим методом, используя автоматические весы ВТВ-1. Остаточное давление (1–2)·10<sup>-4</sup> тор.

Испарение олигомера рассматривали в динамическом (скорость нагревания 0,6 град/мин) и изотермическом режимах (59–111°). Масса образца в опыте 140–150 мг, площадь испарения 1,205 см<sup>2</sup>.

Для исследования диффузии олигомера в полимере применяли плоские образцы толщиной 0,6–0,7 мм и массой 150 мг. Их готовили путем полимеризации в блок-композиции 84,8% монодисперсного ТГМ-3 и 15,2% ТГИ-3 при комнатной температуре в присутствии 0,5% гидроперекиси кумола и 0,2% ускорителя В (раствор V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в трибутилфосфате).

Для изучения термодеструкции полимера ТГМ-3 образцы готовили в виде тонких пленок (0,03–0,06 мм). В качестве инициатора полимеризации применяли перекись бензоила (0,5–1,8%). Полимеризацию очищенного ТГМ-3 проводили при 75±0,1° в отсутствие кислорода. Для удаления непрореагировавшего олигомера (~3 вес.%) пленки экстрагировали ацетоном в токе азота в аппарате Сокслета и затем высушивали до постоянного веса при нагревании в вакууме 10<sup>-2</sup> тор при 80°. Глубину полимеризации оценивали по изменению оптической плотности полосы поглощения двойных связей (1636 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах полимера.

На рис. 1 показаны кривые ТГА монодисперсного образца ТГМ-3 и полимера с глубиной полимеризации 78,4%. Как видно из рисунка, при нагревании олигомера его улетучивание начинается при температуре выше 50° и быстро прекращается из-за полимеризации. Последующее выделение летучих наблюдается при температуре выше 250° и связано с деструкцией образующегося полимера. Участки интенсивного выделения летучих продуктов в интервале 250–335° практически совпадают для кривых 1 и 2. Единственным летучим продуктом термической деструкции полимера в этом интервале температур является исходный олигоэфир.

Таким образом, пространственно-сетчатый полимер ТГМ-3 деполимеризуется в этих условиях так же, как и линейный полиметилметакрилат. Дальнейшее повышение температуры вызывает разрушение связей мостичных блоков (связей самой олигомерной молекулы) и образование большого числа летучих соединений.

Испарение ТГМ-3 на участке 50–90° (рис. 1, кривая 1) подчиняется уравнению нулевого порядка. Эффективная энергия активации испарения олигомера для данного участка составляет 11±0,5 ккал/моль (рис. 2, кривая 1). Она рассчитана по методу Райха по уравнению нулевого порядка [3]

$$\ln(W_i - W) = \ln(A\Delta T/R_a) - E_v/RT,$$

где  $R_a$  – скорость нагревания, град/мин;  $W_i$  и  $W$  – масса образца при  $T_i$  и  $T$  соответственно;  $\Delta T = \text{const}$ , равная 5 град;  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

Скорость испарения вещества прямо пропорциональна площади поверхности испарения. Из зависимости удельной скорости испарения насы-

\* Вычислено.

щенного олигоэфира от температуры (изотермические условия) определена эффективная энергия активации испарения ТГМ-3 (рис. 2, прямая 2). Константа скорости испарения  $k_v = 1,35 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{13000 \pm 2000}{RT}\right) \text{ г/см}^2 \cdot \text{с.}$

Уолл для расчета теплоты  $\Delta H_v$  и энергии активации испарения  $E_v$  линейных алканов предложил использовать эмпирические уравнения [4]

$$E_v = 3,21 \cdot N^{2/3} - 0,0223T + 2,92 \text{ (ккал/моль)} \quad (1)$$

$$\Delta H_v = 3,21 \cdot N^{2/3} - 0,0193T + 2,92 \text{ (ккал/моль),} \quad (2)$$

где  $N$  — число атомов углерода в молекуле углеводорода;  $T$  — средняя температура в эксперименте, К;  $^{2/3}$  — показатель, отражающий свертывание молекул при испарении.

В случае ТГИ-3 ( $N=14$ ) и его гомолога на основе диэтиленгликоля ( $N=12$ ) при средней экспериментальной температуре  $85^\circ$  эффективные

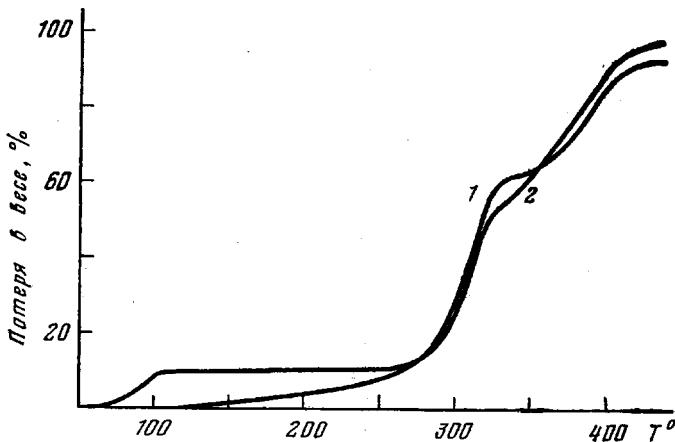


Рис. 1. Термогравиметрические кривые, полученные при нагревании олигомера (1) и полимера ТГМ-3 (2) в вакууме

энергии активации испарения должны быть равны 13,5 и 11,6 ккал/моль, а значения теплот испарения олигоэфиров — 14,6 и 12,7 ккал/моль соответственно.

Установлено, что в изотермических условиях нагревания ТГИ-3 наблюдается испарение обоих гомологов. В составе летучих, испарившихся, например, при  $73^\circ$  в течение 10 мин хроматографически выявлено 43 вес. % ТГИ-2 и 57 вес. % ТГИ-3, т. е. при испарении олигомера происходит триизильтное обогащение дистиллята низкокипящим компонентом. Эффективная энергия активации испарения олигомера при этом является величиной усредненной. Она близка к рассчитанной по формуле Уолла и правилу аддитивности.

Удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных значений  $E_v$  олигомеров указывает на применимость уравнений Уолла не только к углеводородным, но и к сложноэфирным системам рассматриваемого типа.

Для оценки параметров диффузионного переноса олигомера в полимере проанализированы кривые десорбции ТГИ-3 из полимера при  $145-187^\circ$ . С помощью ГЖХ установлено, что в этих условиях не наблюдается выделение ТГМ-3. Можно поэтому полагать, что деструкция сетчатого полимера в этом температурном интервале не протекает. Известно, что разбавители (в данном случае насыщенный олигомер ТГИ-3) влияют на скорость полимеризации олигоэфиракрилатов, увеличивают предельную глубину полимеризации. Предполагается, что разбавитель при этом раз-

рыхляет сетчатую структуру полимера, ускоряет протекание релаксационных процессов. Глубина полимеризации исследуемых образцов полимера ТГМ-3 с иммобилизованным ТГИ-3 составляла 83%.

В общем случае характер диффузионного переноса олигомера в пространственно-сетчатом полимере зависит от его морфологии, температуры, природы и исходной концентрации олигомера, сил взаимодействия последнего с субстратом и других факторов. Для установления соответствующих зависимостей параметров диффузии олигомеров необходима по-

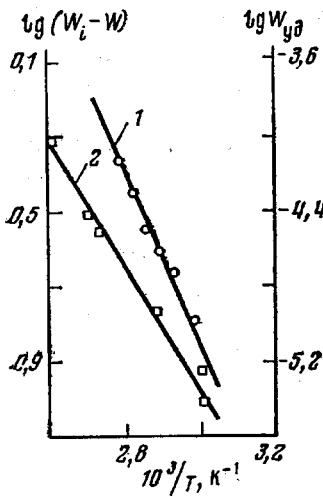


Рис. 2

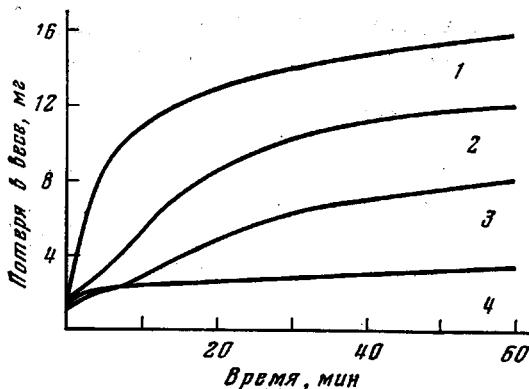


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\lg(W_i - W)$  (1) и  $\lg W_{ud}$  (2) испарения олигомера от температуры  
Рис. 3. Термогравиметрические кривые десорбции олигомера ТГИ-3 из полимера:  
1 – 187, 2 – 167, 3 – 150 и 4 – 145°

становка специальных исследований. В данной работе оценены коэффициенты диффузии ТГИ-3 в пространственно-сетчатом полимере ТГМ-3 при температурах, выше которых уже проявляется подвижность структурных элементов сетки ( $T_c$  ПТГМ-3 130–140°).

В используемой системе объемная доля иммобилизованного олигомера составляет  $\phi_0 = 0,173$  (рptgm-3=1,261 г/см<sup>3</sup>). Обычно при объемной доле диффузата в полимере  $\phi_0 < 0,3$  коэффициенты взаимо- и самодиффузии вещества совпадают.

Изотермы десорбции ТГИ-3 имеют аномальный двухступенчатый характер, достаточно отчетливо проявляющийся при температуре 150 и 167° (рис. 3). Такой вид изотерм обусловлен присутствием в олигомере второго компонента. Количество десорбируемого вещества на первой стадии десорбции равно содержанию ДГИ-2 в исходном продукте. Участки изотерм десорбции при относительной убыли десорбированного вещества ( $G_t/G_\infty$ )  $> 0,4$  подчиняются уравнению диффузии [5]

$$G_t/G_\infty = \left( \frac{4}{\pi} \right) \left( \frac{Dt}{l} \right)^{1/2},$$

где  $G_t$  и  $G_\infty$  – количество олигомера, десорбируемого в момент времени  $t$  и в состоянии десорбционного равновесия соответственно;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $l$  – толщина образца, см.

Из наклона зависимостей  $G_t/G_\infty = f(1/t)$  рассчитывали коэффициенты диффузии олигомера в сетчатом полимере при разных температурах и эффективную энергию активации диффузии. Первую стадию десорбционного переноса при 150–187° исключали из рассмотрения из-за низкой точ-

ности расчета. Ниже приведены параметры диффузии олигомера в пространственно-сетчатом полиэфирметакрилате ТГМ-3.

$T, ^\circ$	145 *	150	167	187
$D, \text{см}^2/\text{с}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$
$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	—	—	$3,7 \cdot 10^4$	—
$E_D, \text{ккал/моль}$	—	—	22,7	—

При температуре  $145^\circ$ , близкой к температуре торможения сегментальной подвижности углеводородных цепей сетчатого полимера ТГМ-3, коэффициент диффузии олигомера в полимере понижается в большей степени, чем следовало ожидать для ТГИ-3 и тем более ДГИ-2. Это может быть обусловлено как уменьшением предэкспоненциального фактора  $D_0$  в уравнении  $D=D_0e^{-E_D/RT}$ , обычно связываемого с долей свободного объема по-

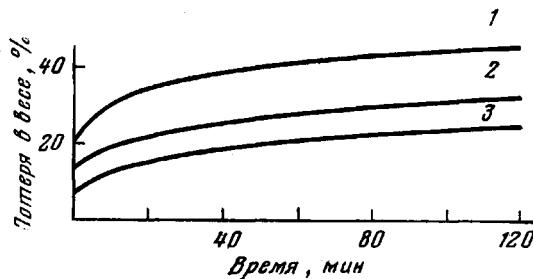


Рис. 4. Влияние концентрации инициатора ПБ на термодеструкцию полимера: 1 — 0,5, 2 — 1 и 3 — 1,8%

лимерной матрицы, так и  $E_D$  при изменении упругоэластических свойств полимера.

Полученные результаты приводят к выводу, что в данной системе диффузионный перенос олигомера может лимитировать реакции с его участием, константы скорости которых при таких температурах превышают  $10^6$ — $10^7$  л/моль·с. Найденные значения коэффициентов диффузии олигомера в сетчатом полимере ТГМ-3 являются максимально возможными, поскольку они были определены в вакууме. При увеличении давления в системе значения  $D$  должны понижаться. Напротив, в условиях протекания термической деструкции полимера значения  $D$  могут возрасти вследствие разрушения сетчатой структуры.

Рассмотрим низкотемпературную стадию термодеструкции полимера ТГМ-3 ( $250$ — $325^\circ$ ). Выделение летучих при деструкции, как было установлено, не лимитируется их диффузией при толщине пленок  $<0,06$  мм. Условия трехмерной полимеризации олигомера заметно влияют на динамику деполимеризации. Так, с увеличением концентрации инициатора — перекиси бензоила (ПБ) — от 0,5 до 1,8 вес.% глубина полимеризации ТГМ-3 незначительно возрастает от 75,5 до 78,4%. Однако количество летучих, выделяющихся при  $240^\circ$  в течение 120 мин, понижается почти вдвое (рис. 4).

Из опыта следует, что по своей ответной реакции деполимеризации на изменение концентрации инициатора сетчатый полимер ТГМ-3 отличается от линейного аналога ПММА. Для последнего с увеличением концентрации ПБ наблюдается рост скорости выделения мономера. Это связано с тем, что увеличение скорости инициирования полимеризации метилметакрилата приводит к уменьшению молекулярной массы полимера, росту числа концевых ненасыщенных групп, образуемых по реакции диспропорционирования при обрыве цепи. Соответственно возрастает скорость инициирования деструкции с конца макромолекул.

\* Отнесен к диффузии ДГИ-2.

При деструкции сетчатого полимера для образования олигомера необходимо, чтобы реакция деполимеризации затронула обе его метакриловые группы. В дефектной сетке, содержащей фрагменты с фиксированными непрореагировавшими метакриловыми группами олигомера, достаточно разрыва связей одной углеродной цепи.

Анализ ИК-спектров образцов полимера ТГМ-3 в ходе деструкции показал существенное увеличение степени ненасыщенности нелетучих остатков. Например, у образца с начальной глубиной превращения 75,5% (0,5% ПБ) после экспозиции при 240° в течение 120 мин степень ненасыщенности возросла до 44,3%. У образца, полученного с 1% ПБ, она

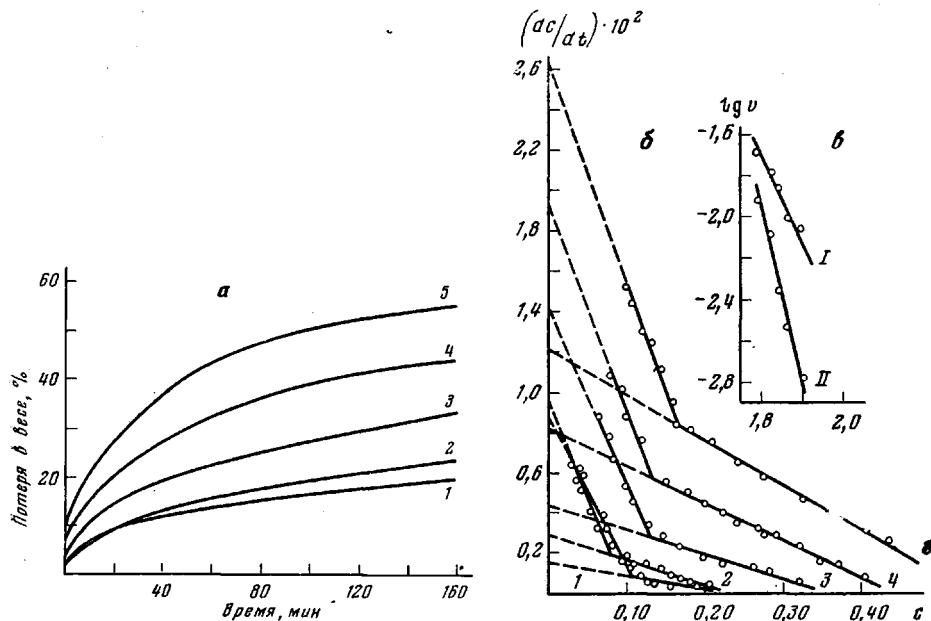


Рис. 5. Потери веса при нагревании полимера ТГМ-3 (а), а также зависимость скорости деструкции от глубины превращения (б) и температуры (в)  
а, б: 1 — 251, 2 — 264, 3 — 268, 4 — 274, 5 — 285°; в: римские цифры — стадии деполимеризации

увеличилась почти в 3 раза. Это означает, что при деполимеризации сетчатого полимера ТГМ-3 обе метакриловые группы олигомерной молекулы ведут себя независимо друг от друга. Однако во времени их участие в деполимеризации не совпадает. В этом отношении полимер ТГМ-3 заметно отличается и от сетчатого полимера диметакрилового эфира диэтилентриколльфталата (МДФ-2). У последнего в ходе деструкции было зафиксировано лишь незначительное периодическое увеличение и уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний двойных связей при  $1636\text{ cm}^{-1}$  [6].

Увеличение концентрации инициатора полимеризации, по-видимому, сильно сказывается на структурной организации сетчатого полимера ТГМ-3. Уже при малой глубине превращения (<1%) при полимеризации ТГМ-3 система становится микрогетерогенной. Можно себе представить, что с концентрацией ПБ растет число частиц («микропректоров») трехмерной полимеризации [7], соответственно доля полимеризационных цепей в межагрегатном состоянии сокращается. Увеличение скорости полимеризации способствует возникновению микронапряжений на границе структурных единиц, активации разрыва ослабленных связей сетки при тепловом воздействии.

В начальный период деструкция сетчатого полимера протекает с большой скоростью, которая значительно уменьшается по мере роста степени разложения полимера. При  $c>0,1-0,15$  наблюдается более замедленное падение скорости деструкции. Экстраполяцией линейных участков кривых  $dc/dt=f(c)$  до пересечения с осью ординат получены кажущиеся начальные скорости двух стадий деполимеризации сетчатого полимера ТГМ-3 (рис. 5а, б). По этим данным рассчитаны эффективные энергии активации деполимеризации. Они составляют  $19,0\pm 2,0$  и  $40,5\pm 1,5$  ккал/моль для первой и второй стадии соответственно. Интересно отметить, что значение  $E_{\text{eff}}$  второй стадии деполимеризации полимера ТГМ-3 приблизительно равно  $E_{\text{eff}}$  деструкции ПММА, деполимеризующегося по закону случая.

Результаты исследования подтверждают наличие неоднородности молекулярной структуры сетчатого полимера, существование в ней фрагментов со слабыми связями.

Характер выделения олигомера при термодеструкции, влияние концентрации пероксида бензоила на динамику процесса, на развитие степени ненасыщенности полимера указывают на малую вероятность реакции циклополимеризации ТГМ-3 при формировании структуры сетчатого полимера. Более детальный анализ кинетики и механизма деполимеризации пространственно-сетчатого полиметакрилата является предметом дальнейшего исследования.

Авторы выражают благодарность О. Г. Сельской за снятие термогравиметрических кривых и полезные замечания при обсуждении результатов работы.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
2. R. F. Chaiken, W. H. Anderschun, M. K. Barsh, E. Mishack, G. Moe, R. D. Seultz, J. Chem. Phys., 32, 141, 1960.
3. Л. Райх, Д. Леви, В кн. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 148.
4. L. A. Wall, J. Elastoplastics, 5, 36, 1973.
5. К. Роджерс, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 233.
6. Р. М. Асеева, Т. В. Зеленецкая, О. Г. Сельская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А14, 1573, 1972.
7. В. П. Рошупкин, Б. В. Озерковский, В сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977, стр. 132.

#### THERMAL PROPERTIES OF TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYL ESTER AND ITS POLYMER

Aseyeva R. M., Shashkova V. T., Ushkov V. A.,  
Kefeli T. Ya., Zaikov G. Ye.

#### Summary

The thermal degradation of a network polymer of triethylene glycol dimethacryl ester has been studied and the kinetic parameters of evaporation and diffusion of the oligomer through the polymer have been also determined. As it was ascertained there is two stages of depolymerization of the polymer. Conditions of polymerization and formation of network structure exert great influence on the initial stage.