

УДК 541.64:536.5

**О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С НЕКОТОРЫМИ ДИМЕТАКРИЛАТАМИ**

**Чмыхова Т. Г., Никифорова Н. И., Самарин Е. Ф.,  
Штаркман Б. П., Померанцева Э. Г., Терман Л. М.**

Исследована кинетика термического распада ПММА, спищего диметакрилатами диолов. Показано, что деструкция проходит двухстадийно, причем длина углеводородной цепочки диметакрилата оказывает влияние только на вторую стадию. Сшивание ПММА приводит к снижению максимальной скорости первой стадии распада; на вторую стадию повышение концентрации спивающего агента в сополимерах оказывает обратное действие. Совокупность влияния концентрации диметакрилата на обеих стадиях и определяет экстремальную зависимость общей скорости деструкции от степени сшивания.

В литературе прочно укрепилось представление о спищих полимерах как о более термостабильных по сравнению с линейными [1–3]. Однако сообщения последних лет в какой-то мере опровергают это. Так, Аламинов и Михайлов [4] наблюдали снижение термической стабильности спищих сополимеров метилметакрилата (ММА) и объясняли этот факт низкой термической устойчивостью простых эфирных групп спивающего агента. Грасси [5], изучая термическую деструкцию ПС, спищего *n*-ди-(хлорметил)бензолом, показал, что с увеличением частоты сшивания температура начала выделения летучих понижается в результате ослабления связей за счет стерических факторов и присутствия в цепи третичных и четвертичных атомов углерода.

Цель работы – исследование влияния концентрации и строение диметакрилатов диолов, используемых в качестве спивающих агентов, на термическую стабильность их сополимеров с MMA.

Сополимеры получали полимеризацией MMA с диметакрилатами этиленгликоля (ДМЭГ), 1,4-бутандиола (ДМБД), 1,6-гександиола (ДМГД) в массе при 323К в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната. Образцы содержали от 0,5 до 2% остаточного мономера, который определяли по методу [6].

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с КBr. Оптическая плотность полос поглощения определяли по методу базовой линии [7], температуры стеклования  $T_c$  – термомеханическим методом на автоматическом приборе [8] при скорости нагревания 0,03 град/с.

Изучения кинетики термической деструкции проводили на дериватографе системы Пауллик – Пауллик – Эрдеи. Скорость подъема температуры 0,03 град/с, масса образца  $2 \cdot 10^{-7}$  кг.

Из рис. 1 и 2 видно, что распад сополимеров проходит в две стадии с максимальными скоростями при 480 и 488К. С увеличением концентрации диметакрилата в сополимерах максимальная скорость первой стадии распада уменьшается, а второй – возрастает (рис. 1). Для количественной характеристики распада из термогравиметрических кривых был определен процент потери веса образца при максимальных скоростях распада. У всех диметакриловых сополимеров процент потери веса при 480К уменьшается с ростом концентрации спивающего агента и проходит через максимум при 488К. Процент потери веса, соответствующий первому

Рис. 1. Дифференциальные термогравиметрические кривые ПММА (1) и сополимеров ММА - ДМБД при содержании ДМБД 2,4 (2); 4,8 (3) и 27,3 мол. % (4)

Рис. 2. Дифференциальные термогравиметрические кривые сополимеров ММА - ДМЭГ (1), ММА - ДМБД (2) и ММА - ДМГД (3) при содержании спижающего агента 0,5 (а) и 20 мол. % (б)

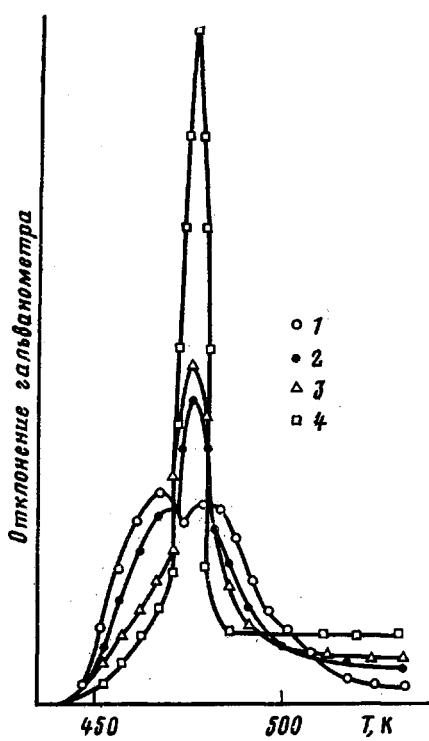


Рис. 1

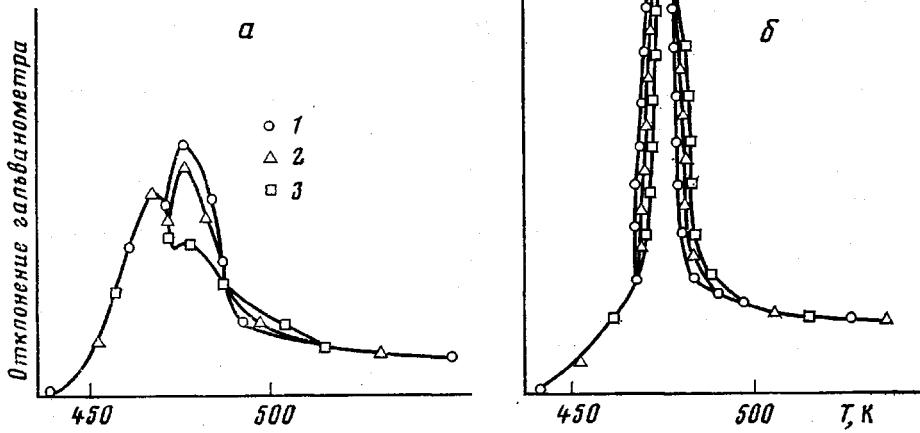


Рис. 2

максимуму на дифференциально-термогравиметрической кривой, характеризует скорость первой стадии распада. Вторую стадию распада количественно характеризовать очень трудно из-за частичного перекрывания дифференциально-термогравиметрических кривых. Поэтому рассчитанное значение потери веса, соответствующее максимальной скорости второй стадии, может служить количественной характеристикой лишь общей скорости деструкции (табл. 1).

Длина спивающего агента оказывает влияние только на вторую стадию термического распада (рис. 2, табл. 1): уменьшение числа  $\text{CH}_2$ -групп в диметакрилате повышает скорость второй стадии и как следствие общую скорость термораспада.

**Таблица 1**  
**Потеря массы образца в зависимости от концентрации и длины алкильного фрагмента диметакрилата (динамический режим нагрева, 0,03 град/с)**

Диметакрилат	Концентрация, мол. %	Потеря веса, %	
		480К	488К
Без спивающего агента	0	36	37
ДМЭГ	0,5	36	45
	2,4	30	54
	4,8	10	55
	20,0	8	55
	27,3	7	43
ДМБД	0,5	36	39
	2,4	32	50
	4,8	13	50
	14,9	11	40
	27,3	4	25
ДМГД	0,5	36	37
	2,4	30	48
	4,8	13	45
	20,0	9	36

Известно [1, 2], что при деструкции ПММА на первой стадии распадаются макромолекулы, содержащие на конце двойную связь. Можно предположить, что снижение скорости первой стадии распада сополимеров при увеличении степени спшивания вызвано: снижением скорости диффузии мономера из сополимеров вследствие повышения плотности упаковки в результате спшивания, меньшей (по сравнению с ПММА) концентрацией концевых винильных групп и обрывом цепной реакции деполимеризации в узлах спивки.

Для проверки первого предположения нами были измерены температуры стеклования сополимеров ДМЭГ и ДМБД. Вопреки классическим представлениям о том, что увеличение степени спшивания полимерных цепей должно повышать  $T_c$ , мы наблюдали некоторое снижение  $T_c$  при малых концентрациях спивающего агента (табл. 2).

В работе [9] уже сообщалось о разрыхляющем эффекте химических спивок в густосетчатых полиметакрилатах. Наряду с другими проявлениями этого эффекта было также отмечено и уменьшение  $T_c$  полидиметакрилатов по сравнению с ПММА. Таким образом, имея в виду разрыхляющий эффект спивки, мы должны сделать заключение о том, что снижение скорости первой стадии распада сополимеров ММА с диметакрилатами диолов не может быть обусловлено уменьшением скорости диффузии продуктов деструкции из образца.

Для проверки второго предположения оценивали концентрацию двойных связей по величине отношения оптических плотностей полос поглощения  $D_{1645}/D_{1485}$  ( $C=C/C-H$ ). Оказалось, что это отношение возрастает с увеличением степени спшивания (табл. 2). Следовательно, для спищих сополимеров концентрация двойных связей не является фактором, определяющим скорость деструкции, и, вероятно, обрыв в узлах сетки перекрывает эффект концевых групп.

Вторая стадия деполимеризации в ПММА инициируется за счет случайного разрыва основной цепи, причем в первую очередь происходит

**Таблица 2**  
**Влияние типа и концентрации спивающего агента на свойства сополимеров**  
**ММА – диметакрилат диола**

Диметакрилат	Концентрация, мол. %	$T_c$ , К	$D_{1645}/D_{1485}$	$D_{1270}/D_{1240}$
Без спивающего агента	0	384		0,93
ДМЭГ	0,25	379	—	—
	0,5	376	—	—
	2,5	389	—	—
	5,0	—	0,030	1,00
	10,0	396	0,033	1,00
	20,0	—	0,060	1,01
ДМБД	0,5	368	—	—
	2,5	376	—	—
	5,0	379	0,046	0,97
	10,0	388	0,052	0,98
	20,0	391	0,088	1,03
ДМГД	5,0	—	0,036	0,95
	20,0	—	0,052	1,04

распад по слабым связям [1]. Такими связями могут быть напряженные связи, играющие существенную роль в спищих полимерах. Известно, что напряженность сетчатых полимеров зависит как от густоты сетки, так и от длины спивающего агента. В работе [10], изучая гомополимеры различных диметакрилатов, авторы отметили спонтанное зарождение трещин в результате микронапряжений, причем процессы растрескивания наиболее интенсивны у полимеров с короткими олигомерными цепями. Увеличение концентрации напряженных связей с изменением густоты сетки наблюдали авторы работы [11] для сополимеров ММА – ДМЭГ.

Исследование колебательных спектров полиметакрилатов позволяет получить информацию об особенностях полиметакрилатных цепей, спищих диметакрилатами. Известно [12], что в линейном ПММА боковые группы

$\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$

могут находиться в двух различных положениях относительно главной цепи. Этим положениям отвечают различающиеся частоты скелетных колебаний сложноэфирных групп  $1240$  и  $1270 \text{ см}^{-1}$ . В исследованных сетчатых полимерах в этой области также наблюдаются две полосы поглощения, причем их относительная интенсивность зависит от степени

$\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$

спшивания (табл. 2). Такая жесткая фиксация группы  $\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$  в определенных положениях оказывает влияние и на конформационную структуру этих групп [10], что в конечном счете может привести к увеличению внутреннего давления в сетке и к появлению растягивающих напряжений в участках сетки, соединяющих плотные сетчатые агрегаты, существование которых было доказано в работе [13]. Вероятно, именно эти растя-

гивающие напряжения и будут определять как скорость второй стадии термического распада спищих сополимеров MMA, так и ее зависимость от степени спшивания и от числа  $\text{CH}_2$ -групп в спишающем агенте (т. е. от гибкости спишающего мостика).

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. Деструкция сополимеров MMA с диметакрилатами диолов проходит в две стадии. Скорость первой стадии распада не зависит от длины спишающего агента и уменьшается с увеличением степени спшивания. Такое действие спишающего агента, вероятно, можно объяснить обрывом цепи в узлах сетки. Скорость второй стадии распада определяется напряженными связями, концентрация которых возрастает с увеличением плотности спшивания. Поэтому общая скорость термической деструкции сополимеров MMA с диметакрилатами диолов при температуре выше 483–488 $^{\circ}\text{K}$  определяется скоростями обеих стадий и имеет экстремальную зависимость от концентрации спишающего агента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грасси Н. Химия процессов деструкции. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 59.
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 315.
3. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 8.
4. Аламинов Хр., Михайлов М. Дериватографическое исследование пространственно-спищих сополимеров в MMA-3 (N-2-гидрокси-, 3-аллилоксипропил)изоцианурат.–Химия и индустрия, 1972, т. 44, № 3, с. 102.
5. Grazie N., Gilks J. Thermal Analysis of Polystyrenes Crosslinked by *p*-di(chloromethyl)-benzene.–J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, N 8, p. 1985.
6. Померанцева Э. Г., Перелетчикова Е. М., Крац Э. О. Определение содержания двойных связей в нерастворимых полимерных стеклах.–Пласт. массы, 1979, № 4, с. 39.
7. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964, с. 136.
8. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979, с. 234.
9. Озерковский Б. В., Рощупкин В. П. Разрыхляющий эффект химических спишивок в густосетчатых полимерах диметакрилатов.–Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 3, с. 657.
10. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В. Молекулярная структура густосетчатых полимеров диметакрилатов.–В сб.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 132.
11. Пичугина С. В., Рязанская И. Н., Слуцкер А. И. Особенности кинетики разрушения и деформирования спищего ПММА.–Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 3, с. 171.
12. Белопольская Т. В. Влияние температуры на параметры компонент полосы 1050–1300  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах поглощения некоторых полимеров метиленового ряда и интерпретация ее структуры.–Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, с. 640.
13. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. Структурно-физические превращения в процессах радикальной полимеризации.–Высокомолек. соед. А, 1977, т. 18, № 4, с. 699.

Поступила в редакцию  
1.IV.1980

#### ON THE THERMAL STABILITY OF COPOLYMERS OF METHYL METHACRYLATE WITH SOME DIMETHACRYLATES

Tchmykhova T. G., Nikiforova N. I., Samarin Ye. F.,  
Shtarkman B. P., Pomerantseva E. G., Terman L. M.

#### Summary

The kinetics of the thermal degradation of PMMA cross-linked by diols dimethacrylates has been studied. The two-stage character of the degradation was shown with the influence of the length of the hydrocarbon chain of dimethacrylate only on the second stage. Cross-linking of PMMA results in the decrease of the highest rate of the first stage of the degradation, while the rate of the second stage is diminished with increasing of the concentration of the cross-linking agent. The combination of the influence of the dimethacrylate concentration on two stages leads to the extremal dependence of the overall rate of the degradation on the degree of cross-linking.