

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXIV

№ 10

1982

УДК 541(64+127):536.7

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИМЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ *н*-АЛКИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

*Ломакин С. М., Асеева Р. М., Шашкова В. Т.,
Кефели Т. Я., Заиков Г. Е.*

Изучена термодеструкция сетчатых полимеров диметакриловых эфиров *н*-алкиленгликолей. Установлено, что термическое разложение полимеров протекает в две стадии, для которых определены эффективные кинетические параметры. Рассмотрено влияние строения диметакриловых эфиров *н*-алкиленгликолей на термостабильность полимеров и на связь последней с термодинамическими параметрами исследуемых систем.

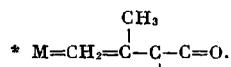
Термодеструкции полимеров линейного строения, полученных полимеризацией непредельных эфиров, посвящено большое число работ. Детально рассмотрены механизм и кинетика этих процессов при различных условиях.

В этом отношении пространственно-сетчатым полимерам непредельных эфиров в настоящее время уделяется недостаточное внимание.

Таблица 1

Характеристика ДАГ

Мономер *	Эфирное число, мг KOH/1 г		Бромное число, г Br/100 г		n_d^{20}	d_{40}^{20} , г/см ³	η , сСт	P_x , %	ϵ
	найдено	вычислено	найдено	вычислено					
M-O-(CH ₂) ₂ -O-M (МЭ)	580,5	566,4	157,2	161,5	1,4538	1,046	3,0	68,0	0,36
M-O-(CH ₂) ₄ -O-M (МБ)	498,5	495,8	135,1	141,3	1,4579	1,024	4,7	74,0	0,43
M-O-(CH ₂) ₆ -O-M (МГ)	441,1	441,3	124,6	125,7	1,4587	0,991	5,9	83,0	0,66
M-O-(CH ₂) ₁₀ -O-M (МД)	378,5	361,4	106,2	103,0	1,4609	0,966	12,4	81,5	0,63



Цель данной работы — установление общих закономерностей термодеструкции сетчатых полимеров диметакриловых эфиров *н*-алкиленгликолей (ДАГ), а также выяснение влияния их строения на термостабильность полимеров. В этой связи сделана попытка оценить термодинамические параметры указанных систем и рассмотреть их взаимосвязь с кинетическими параметрами процессов термодеструкции полимеров.

ДАГ были получены прямой этерификацией *н*-алкиленгликолей метакриловой кислотой в среде толуола в присутствии *н*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора [1, 2]. Низшие представители ДАГ очищали дистилляцией в вакууме при 1–2 тор. Более высокомолекулярные гомологи очищали сорбционным методом — пропусканием 30%-ного раствора мономера в толуоле через колонку с активированной Al₂O₃ марки «для хроматографии» с последующим удалением растворителя в вакууме. Характеристики ДАГ приведены в табл. 1.

Полимеризацию ДАГ осуществляли при комнатной температуре в присутствии 0,5% гидроперекиси кумола и 0,1% ускорителя В. Последующую термообработку осуществляли при температуре на 10–15° выше температуры стеклования в течение 24 ч. Глубину полимеризации оценивали по изменению оптической плотности полосы поглощения двойных связей (1636 см⁻¹) в ИК-спектрах полимеров.

Кинетику термодеструкции ДАГ изучали термогравиметрическим методом, используя термоаналитические весы TG-750 «Stanton Redcroft» в слабом потоке He

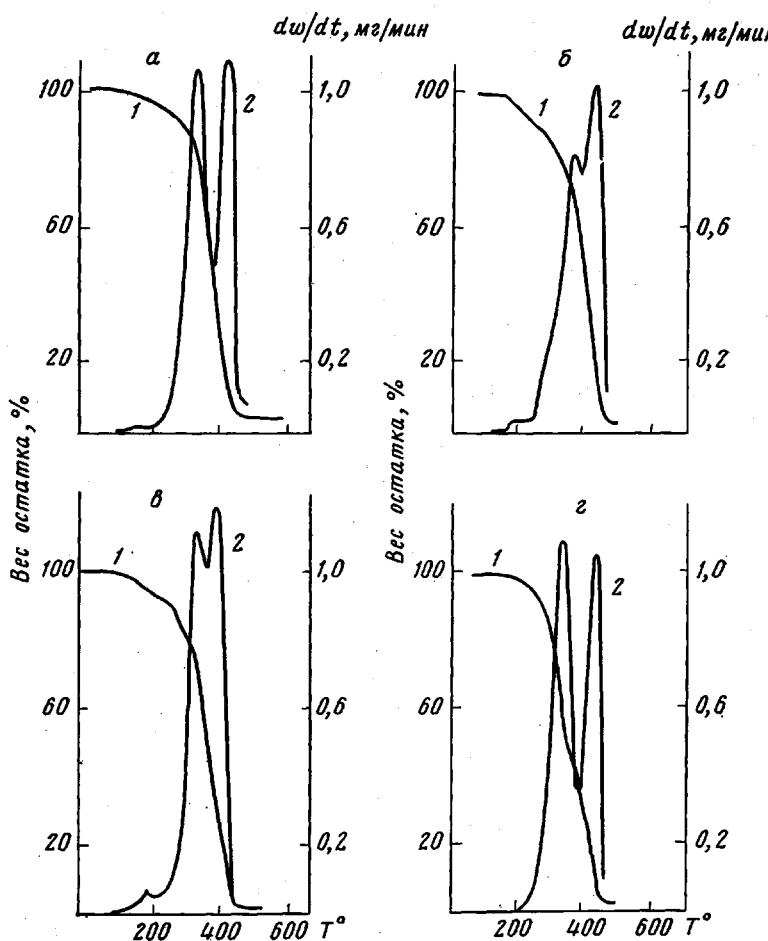
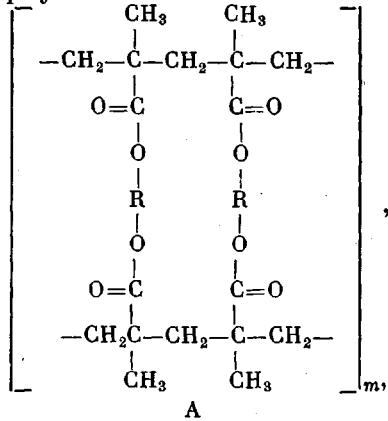


Рис. 1. Кривые ТГА (1) и ДТА (2) для ПМЭ (а), ПМБ (б), ПМГ (с) и ПМД (д)

(5 мл/мин) при нагревании со скоростью 20 град/мин. Навеска полимеров ДАГ составляла 5–10 мг в виде измельченного полимера с диаметром частиц ~0,05 мм.

Для изучения термодеструкции полимеров ДАГ использовали пиролитическую приставку к хроматографу «Цвет-100».

Структурную ячейку идеализированного полимера ДАГ можно представить следующей формулой:



где R = (CH₂)_n, n = 2, 3, 4...10...

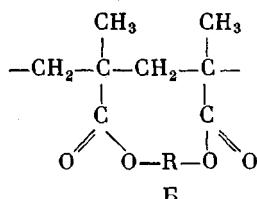
В действительности при полимеризации ДАГ полнота исчерпания двойных связей мономеров не достигается. Размеры элементарной ячейки сетки меняются из-за наличия мономерных единиц, прореагировавших с одного конца. Предполагается, что возможна циклополимеризация ДАГ с уча-

Таблица 2

Эффективные кинетические параметры первой и второй стадий деструкции полимеров ДАГ

Полимер	T° пр	T° 30%	$n_{\text{эф}}^I$	$n_{\text{эф}}^{II}$	$E_{\text{эф}}^I$	$E_{\text{эф}}^{II}$	$A \cdot 10^{-8} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{мг}^{n-1}$
					кДж/моль	кДж/моль	
ПМЭ	243	360	1,5	1,8	105,4	153,7	1,10
ПМБ	235	348	1,6	1,7	100,0	172,2	0,61
ПМГ	226	340	1,5	1,8	99,1	166,3	1,01
ПМД	210	322	1,0	2,0	95,8	235,2	0,49

стием обеих метакриловых групп в росте одной молекулярной цепи [3]. В этом случае структура полимера должна включать также фрагменты циклического строения



Исследование деструкции ДАГ позволяет выяснить в определенной степени строение макромолекул сетчатых полимеров.

Термодеструкция полимеров ряда ДАГ осуществляется в две стадии, отличающиеся по своим кинетическим параметрам (рис. 1). По кривым термогравиметрии можно определить содержание свободного мономера в полимере, относительную термостабильность полимеров и рассчитать эффективные кинетические параметры двух стадий деструкции.

В присутствии свободного мономера в системе в низкотемпературной области (меньше 200–240°) на кривых наблюдается дополнительный пик, связанный с выделением мономера. За критерий термостабильности полимеров принята температура начала интенсивного разложения $T_{\text{пр}}$ и температура, соответствующая 30%-ной потери в весе. Расчет эффективных кинетических параметров деструкции полимеров проведен по методу Фримена и Кэрролла [4]. Полученные данные приведены в табл. 2.

Термостабильность полимеров ДАГ уменьшается в ряду полимеров ПМЭ – ПМД. Наблюдаются понижение эффективной энергии активации первой стадии деструкции. Порядок реакции деструкции полимеров на этой стадии равен единице для полимера МД и близок к 3/2 для других членов ряда. Эффективные энергии активации второй стадии деструкции выше, чем первой. Они возрастают в рассматриваемом ряду полимеров.

Деструкция полимеров ДАГ на первой стадии протекает с образованием мономеров. При температуре выше 370–390° разрыв связей основных цепей макромолекул сопровождается разрывом связей мостичных блоков. В составе летучих продуктов обнаружено большое количество продуктов – осколков мономеров.

Аналогичный характер термодеструкции был установлен ранее для полимеров диметакриловых эфиров бисдиэтиленгликольфталатов [5], триэтиленгликоля [6], а также аналогов, содержащих карбонатные группы в молекуле эфира [7]; при проведении процесса в вакууме.

Для расчета термодинамических параметров деструкции полимеров ДАГ мы приняли во внимание тот факт, что термодинамические свойства полимерных систем пропорциональны соответствующим термодинамическим свойствам мономерных веществ.

Нами рассчитаны термодинамические параметры образования ДАГ (свободная энергия Гиббса ΔG° , энталпия образования ΔH° и энтропия образования S°) для состояния идеального газа в широком температурном интервале [8, 9]. Анализ полученных данных позволяет оценить термодинамическую стабильность ДАГ, характеризующуюся условием

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T_{kp} \Delta S^\circ = 0 \quad T_{kp} = \Delta H_f^\circ / \Delta S_f^\circ$$

С увеличением числа метиленовых групп в гликолевой компоненте критические температуры распада соединений T_{kp} гиперболически уменьшаются (рис. 2). Учет чисел симметрии ДАГ приводит к характерному пилообразному уменьшению T_{kp} (рис. 2, кривая 1).

У полимеров ДАГ наблюдается такая же тенденция к снижению термостабильности, как и у исходных мономеров с увеличением числа метиленовых групп в молекуле (рис. 2, кривая 2).

Термодинамическая устойчивость полимеров ДАГ определяется значениями энталпии и энтропии реакции полимеризации мономеров.

Энталпия реакции полимеризации диметакрилатов практически не зависит от природы гликолевой компоненты, мало отличается для реакции в разных фазовых состояниях и равна 54,4 кДж/моль на одну двойную связь [1, 2].

Энтропия реакции полимеризации ДАГ в гипотетическом газообразном состоянии равна разности абсолютных значений энтропий полимера и мономера

$$\Delta S_p^\circ = S_{n(r)}^\circ - S_{m(r)}^\circ$$

или с учетом состояния

$$\Delta S_p^\circ = S_{n(t)}^\circ - S_{m(r)}^\circ,$$

где S_n° и S_m° — энтропии образования полимера и мономера.

Можно проанализировать изменение энтропии ΔS_p° с точки зрения вкладов в нее трансляционной энтропии ΔS_{tp}° , энтропии вращения ΔS_{bp}° , колебательной энтропии ΔS_k° и энтропии внутреннего вращения ΔS_{vk}° . Значения S_{tp}° , S_{bp}° , S_k° , S_{vk}° мономеров могут быть вычислены по стандартным формулам, если MM , моменты инерции и частоты колебаний известны.

Для полимера известно, что $S_k^\circ + S_{vk}^\circ \gg S_{tp}^\circ + S_{bp}^\circ$ независимо от молекулярного строения соединения. Отсюда $S_k^\circ + S_{vk}^\circ$ примерно равно стандартной энтропии газообразного полимера. Дайтон и Айвин [10] на примере полимеризации некоторых виниловых соединений показали, что потеря энтропии вращения примерно компенсируется выигрышем в колебательной и внутренней вращательной энтропии, так что потеря энтропии полимеризации $-\Delta S_{p(r)}^\circ$ приближается к значению трансляционной энтропии мономера.

Для идеальной структуры сетчатых полимеров ДАГ при полной глубине полимеризации предельная температура, выше которой образование полимера становится термодинамически невозможным, равна [11]

$$T_{np} = \frac{2\Delta H_p^\circ}{\Delta S_p^\circ},$$

где с учетом равновесного образования линейного и сетчатого продукта $\Delta S_p^\circ = (S_c^\circ - S_n^\circ) + (S_n^\circ - S_m^\circ) = \Delta S_p^\circ' + \Delta S_p^\circ''$ (S_c° — энтропия сетчатого полимера, S_n° — линейного полимера, S_m° — мономера).

Для сетчатых полимеров ДАГ неидеальной структуры предельная температура полимеризации зависит от доли мономерных молекул, прореагировавших по двум метакриловым группам, т. е. от степени спшивания

$$T_{np} = \frac{\Delta H_p^\circ (1+\varepsilon)}{\Delta S_p^\circ},$$

где $\varepsilon = 2P_x - 1$, P_x — глубина полимеризации.

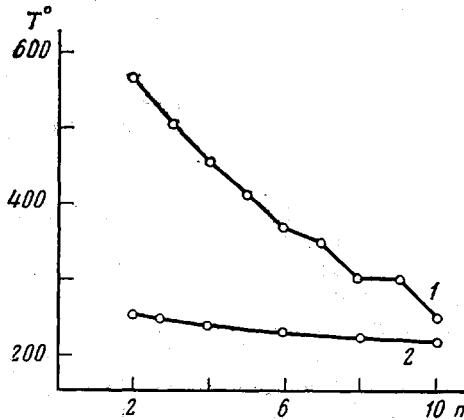


Рис. 2. Зависимость T_{kp} (1) и T_{np} (2) полимеров ДАГ от количества CH_2 -групп в гликоле

Значения энтропии полимеризации и трансляционной энтропии ДАГ

Полимер	$S^{\circ}_{\text{трДАГ}}$	$-\Delta S^{\circ}_p(\text{гт})$	Полимер	$S^{\circ}_{\text{трДАГ}}$	$-\Delta S^{\circ}_p(\text{гт})$
	Дж/моль·град	Дж/моль·град		Дж/моль·град	Дж/моль·град
ПМЭ	164,6	142,9	ПМГ	167,6	180,1
ПМБ	165,9	158,0	ПМД	170,1	183,0

Используя экспериментальные значения $T_{\text{пр}}$ и ε , а также известные значения энталпий полимеризации ДАГ, можно оценить энтропию полимеризации ДАГ (табл. 3).

Полученные результаты показывают, что энтропия полимеризации ДАГ действительно близка к трансляционной энтропии соответствующих мономеров. Однако увеличение глубины полимеризации, а следовательно, степени спшивания ε в ряду ПМЭ — ПМД, вероятно, приводит к некоторому уменьшению свободы внутреннего вращения полимера, что, в свою очередь, снижает энтропию полимера.

Снижение энтропии полимеров ДАГ имеет решающее значение в уменьшении $T_{\text{пр}}$ в ряду ПМЭ — ПМД (на 21%), поскольку энталпийный вклад с учетом ε в этом ряду возрастает в меньшей степени (15%).

Наряду с этим важно отметить, что для каждого в отдельности полимера ДАГ увеличение эффективности спшивания должно приводить к увеличению термостабильности сетчатого полимера, так как энталпийный вклад в образование последнего будет увеличиваться в большей степени, чем уменьшающаяся энтропия полимера.

Другими словами, из термодинамического рассмотрения следует, что полимер сетчатого строения должен обладать более высокой термостабильностью по сравнению с линейным аналогом.

В заключение авторы выражают благодарность Т. А. Кутейниковой за снятие термогравиметрических кривых.

Литература

- Сивергин Ю. М., Миленская И. Б., Шашкова В. Т., Коварская Б. М., Кефели Т. Я., Берлин А. А. Рукопись деп. в ВИНТИИ. М., Деп. № 1013-1969.
- Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967, 357 с.
- Lorkowski H. J., Lampe I. V. Plaste und Kautschuk., 1978, B. 25, № 12, S. 684.
- Райх Л., Леви Д. В кн.: Новое в методах исследования полимеров. М.: Мир, 1968, с. 151.
- Асеева Р. М., Зеленецкая Т. В., Сельская О. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1573.
- Асеева Р. М., Шашкова В. Т., Ушков В. А., Кефели Т. Я., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2075.
- Асеева Р. М., Ушков В. А., Серков Б. Б., Шашкова В. Т., Андрианов Р. А., Шварцман Н. А., Кефели Т. Я., Берлин А. А. Пласт. массы, 1976, № 9, с. 49.
- Ломакин С. М., Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 9, с. 2031.
- Lomakin S. M., Assejewa R. M., Saikow G. Je. Plaste und Kautschuk., 1980, B. 27, № 11, S. 611.
- Dainton F. S., Ivin K. J. Quart. Rev., 1958, v. 12, № 1, p. 61.
- Aseeva R. M., Lomakin S. M., Zaikov G. E. In: 13 Donaulandergespräch. Budapest: Müangagipari kutato interet, 1980.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14.IV.1981

STUDY OF KINETICS AND THERMODYNAMICS OF THERMAL
DEGRADATION OF NETWORK POLYMERS OF *n*-ALKYLENEGLYCOLS
DIMETHACRYLIC ESTERS

*Lomakin S. M., Aseeva R. M., Shashkova V. T.,
Kefeli T. Ya., Zaikov G. Ye.*

С у м м а г у

The thermal degradation of network polymers of *n*-alkyleneglycols dimethacrylic esters has been studied. This process was shown to proceed in two stages. The effective kinetic parameters of these stages were found. The influence of the structure of initial esters on thermal stability of polymers and on the relation of this stability with thermodynamic parameters of systems under study is discussed.