

УДК 541(64+127):542.952

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ  
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СЕТЧАТЫХ  
ПОЛИЭФИРМЕТАКРИЛАТОВ**

**Волкова Н.Н., Березин М.Н., Королев Г.В.,  
Смирнов Л.П.**

Гравиметрическим методом изучена кинетика термодеструкции образцов сетчатых полимеров диметакрилового эфира триэтиленгликоля, полученных радикально-инициированной трехмерной полимеризацией. Показано, что предэкспоненциальные множители, энергия активации и предельная глубина разложения зависят от исходной глубины полимеризации образца, причем зависимость «свойство – глубина полимеризации» имеет скачкообразный характер в интервале глубины полимеризации 77–82 %. Высказано предположение, что увеличение термостабильности сильно спищих образцов полимера триэтиленгликоля связано с явлением монолитизации в ходе трехмерной радикально-инициированной полимеризации.

Закономерности термической деструкции сетчатых полимерметакрилатов (ПЭМА) в отличие от их линейных аналогов изучены недостаточно. В работах [1, 2] высказано предположение, что в области температур ниже 573 K процесс термодеструкции спищего полимера подобен процессу деструкции линейного полимера и сводится к деполимеризации в результате разрывов сетчатых макромолекул по закону случая. Данные по влиянию условий отверждения на термостабильность ПЭМА ограничиваются сообщением [3], где показано, что с увеличением концентрации инициатора полимеризации снижается количество летучих при разложении ПЭМА в вакууме.

В настоящей работе изучено влияние условий полимеризации (способа инициирования, глубины полимеризации) и степени измельчения образцов на кинетику термической деструкции сетчатого полимера триэтиленгликоля (ТГМ-3).

ТГМ-3 был очищен по методике, описанной в работе [4]. Термическую полимеризацию проводили по ступенчатому режиму в интервале температур 293–373 K в присутствии ДАК, очищенного перекристаллизацией из растворов в этаноле, бензole и ацетоне. Рационационную полимеризацию проводили при 293 K  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при дозах 0,08–12,1 Мрад и мощностях дозы 2,8–277,8 рад/с. Глубину полимеризации определяли по плотности полимеров флотационным методом [4], модули скатия образцов определяли на консистометре Геппера для цилиндрических образцов диаметром 3,5 и высотой 6 mm.

Термическую деструкцию изучали гравиметрическим методом на электронных автоматических вакуумных весах конструкции ОИХФ АН СССР при остаточном давлении 1,3 Па. Исследовали образцы полимера с массой 15–30 mg и диаметром частиц 1–2 (таблица, образцы 1–8) и 0,04–0,1 mm (таблица, образцы 1'–6'). Для получения мелких частиц образцы полимера ТГМ-3 растирали в фарфоровой ступке и затем просеивали.

Условия полимеризации и некоторые свойства полимеров приведены в таблице.

Установлено, что в результате термического разложения наименее спищие образцы полимера ТГМ-3 (таблица, образцы 1, 2) заметно уменьшаются в объеме, однако сохраняют первоначальный рельеф поверхности, при этом они из прозрачных становятся мутно-белыми; образцы 3–8 уменьшаются в объеме незначительно, желтеют, но остаются прозрачными, несмотря на большое количество внутренних трещин, заметных при увеличении под микроскопом.

Как видно из рис. 1, на котором показаны кинетические кривые относительного изменения массы полимеров (таблица, образцы 1–6), зако-

**Условия синтеза и некоторые свойства изученных образцов полимера ТГМ-3**

Образец, №	Доза облучения, Мрад	Модуль упругости, МПа	Глубина полимеризации Г, %	Диаметр частиц, мм	Стадия термодеструкции				$(\Delta m)_\infty/m$	T, K		
					мономолекулярная		автокаталитическая					
					E *, кДж/моль	$\lg k_0 * [c^{-1}]$	E, кДж/моль	$\lg k_0 [c^{-1}]$				
1	0,08	600	73-74	1-2	155	11,6	100±20	5,6±2	0,6-0,8	478-511		
1'	0,08	600	73-74	0,04-0,1	160	12,9	-	-	0,56-0,7	491-526		
2	0,1	1600	77-79	1-2	140	10,1	110±5	7,2±1	0,6-0,8	483-548		
3	0,6	2200	81-82	1-2	117	7,6	-	-	0,35-0,55	491-553		
3'	0,6	2200	81-82	0,04-0,1	110	7,3	-	-	0,34-0,47	486-548		
4	1,1	2300	81-82	1-2	130	8,8	-	-	0,27-0,45	500-553		
5	2,1	2300	82-83	1-2	142	9,6	-	-	0,24-0,45	510-563		
5'	2,1	2300	82-83	0,04-0,1	100	6,3	-	-	0,21-0,42	473-552		
6	12,1	2500	83-84	1-2	140	9,4	-	-	0,2-0,4	500-563		
6'	12,1	2500	83-84	0,04-0,1	100	6,3	-	-	0,3-0,35	510-548		
7	ДАК	1600	78-79	1-2	130	9,2	-	-	0,6-0,9	500-548		
8	ДАК	2100	80-81	1-2	134	8,8	-	-	0,4-0,62	491-553		

\* Значения энергии активации разложения E и  $\lg k_0$  определены по методу наименьших квадратов; дисперсия не больше 6 кДж и 0,6  $c^{-1}$  соответственно.

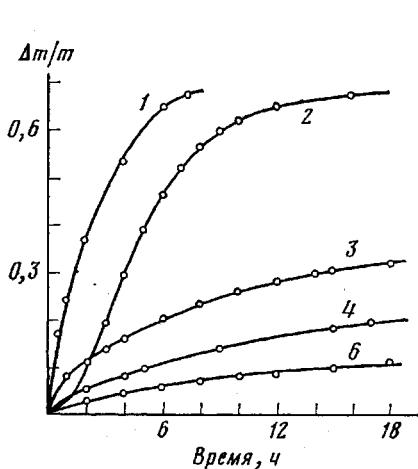


Рис. 1. Кинетические кривые термического разложения образцов (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице), 500,5 K

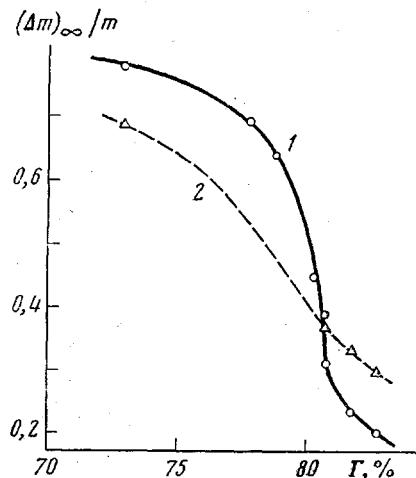


Рис. 2. Зависимость предельной глубины разложения от исходной глубины полимеризации образцов 1-6 (1) и 1'-6' (2) при 510,5 K

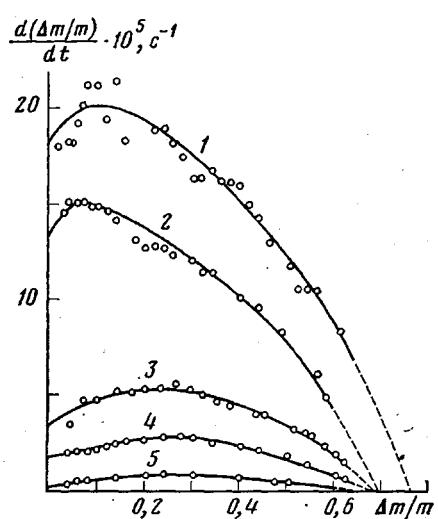


Рис. 3. Зависимость скорости термического разложения от изменения массы об разца 2 при 539 (1), 533 (2), 511 (3), 500,5 (4), 483 K (5)

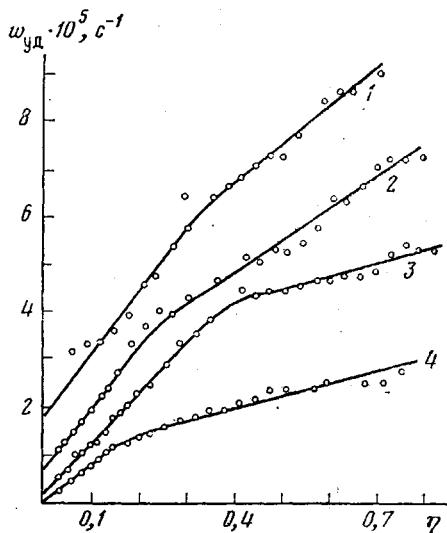


Рис. 4. Зависимость удельной скорости от глубины термического разложения образца 2 при 500,5 (1); 494,5 (2); 491 (3); 483 K (4)

номерности процесса термодеструкции зависят от исходной глубины полимеризации  $\Gamma$ : для более заполимеризованных образцов характерны меньшие значения скорости термодеструкции и предельной глубины разложения  $(\Delta m)_\infty/m$ , причем значения последней уменьшаются довольно резко в интервале  $\Gamma=77-82\%$  (рис. 2). Кроме того, если процесс термодеструкции сильно спитых полимеров (таблица, образцы 3-8) в изученном интервале температур удовлетворительно описывается уравнением первого порядка (рис. 1), то при переходе к менее спитым образцам 1 и 2 формально-кинетический закон разложения меняется. Из рис. 3 видно, что процесс термодеструкции полимеров 1 и 2 имеет автокатализический характер, причем при низких температурах разложения (рис. 4) на кривых зависимости удельной скорости разложения ( $w_{уд} = (1-\eta)^{-1} d\eta/dt$ ) можно выделить две стадии термораспада, каждая из которых описывается уравнением автокатализа первого порядка

$$w_{уд} = k + k_a \eta,$$

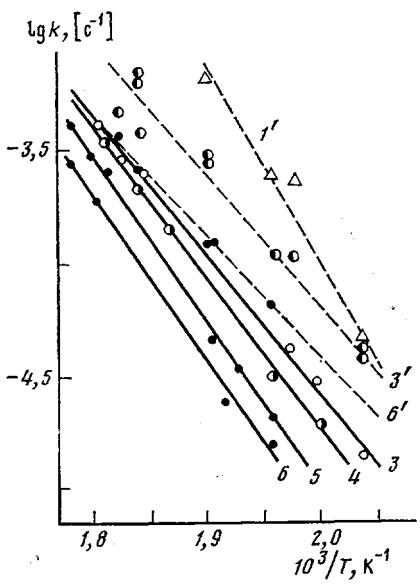


Рис. 5

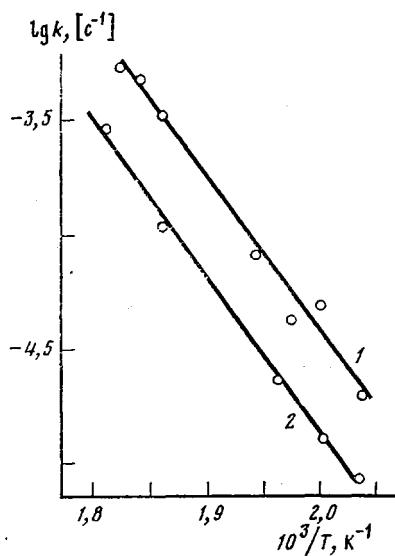


Рис. 6

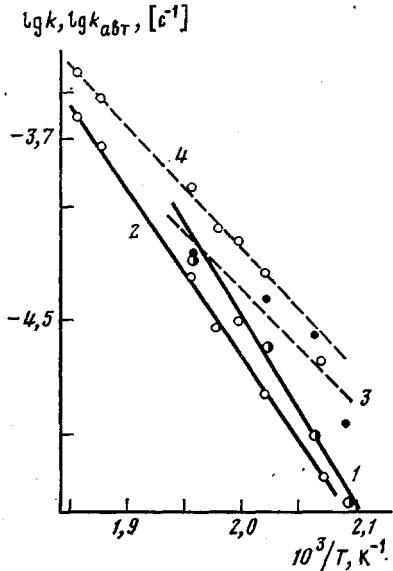


Рис. 7

Рис. 5. Температурная зависимость констант скорости термического разложения образцов 3-6 и 1'-6' (номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице)

Рис. 6. Температурная зависимость констант скорости термической деструкции образцов 7 (1) и 8 (2)

Рис. 7. Температурная зависимость констант скорости мономолекулярной стадии термической деструкции образцов 1 (1) и 2 (2) и автокаталитической стадии термического разложения образцов 1 (3) и 2 (4)

где  $\eta = \Delta m / (\Delta m)_{\infty}$ ,  $k$  — константа скорости мономолекулярной стадии,  $k_a$  — константа скорости автокаталитической стадии процесса.

Температурные зависимости констант скорости термодеструкции образцов 3-8 показаны на рис. 5 и 6, а второй стадии разложения образцов 1 и 2 — на рис. 7; соответствующие значения предэкспоненциальных множителей и эффективной энергии активации  $E$  приведены в таблице. В серии полимеров, полученных полимеризацией в результате радиационного инициирования, кинетические параметры термодеструкции сильно спищих образцов закономерно возрастают по мере увеличения исходной глубины полимеризации (образцы 3-6). При разложении же образцов 7 и 8, синтезированных с помощью ДАК, предэкспоненциальные множители и значения энергии активации термодеструкции не зависят от  $\Gamma$  (таблица), хотя имеется резкая зависимость предельной глубины разложения от исходной глубины полимеризации (таблица, рис. 2).

Скачок в свойствах, наблюдавшийся при переходе от образцов с меньшей глубиной полимеризации к более глубоко полимеризованным образцам, в очень узкой области глубин  $77 \leq \Gamma \leq 82\%$ , по-видимому, связан с явлением монолитизации в ходе трехмерной радикально-инициированной полимеризации [4], проявляющимся в этой же области  $\Gamma$ . Монолитизация, сущность которой заключается в сращивании дискретных зерен полимера, образующихся на предыдущем этапе полимеризации, в монолитную структуру, приводит к резкому уменьшению подвижности полимерной сетки. Увеличение жесткости системы ведет к возрастанию вероятности внутриклеточной рекомбинации радикалов, образовавшихся при деструкции, и тем самым снижает вероятность развития цепной деполимеризации [5]. Это приводит к резкому увеличению термостабильности полимера.

Установлено, что при измельчении полимера до частиц диаметром 0,04–0,1 мм его способность к термической деструкции изменяется: увеличивается скорость разложения, меняется характер зависимости энергии активации термодеструкции от исходной глубины полимеризации (рис. 5, таблица). Обычно наличие зависимости кинетических параметров термодеструкции полимеров от степени их дисперсности связывают с существованием (в случае образцов достаточно крупного размера) диффузионных ограничений выходу летучих продуктов деструкции [6]. Поскольку диффузия подобных продуктов в полимерной матрице имеет значительно более низкую энергию активации, чем энергия активации термодеструкции, то перевод суммарного процесса из диффузионной области в кинетическую (в частности, путем уменьшения размеров исследуемых образцов) должен приводить к увеличению наблюдаемой энергии активации. Однако, как видно из данных, приведенных в таблице, измельчение образцов вызывает прямо противоположный эффект – уменьшение наблюдаемой энергии активации, причем особенно существенное для жестких, более спищих образцов. Следовательно, этот эффект не может быть объяснен снятием диффузионных ограничений выходу летучих продуктов, а, по-видимому, может быть связан со структурными изменениями полимера, вызванными механодеструкционными процессами, протекающими при его измельчении (разрывы химических связей [2], возникновение механически напряженных связей). Следует ожидать, что подобные изменения вследствие протекания релаксационных процессов (релаксации напряжений, рекомбинация) носят обратимый характер, однако в случае жестких, сильно спищих образцов полимера ТГМ-З, по-видимому, релаксационные процессы существенно затруднены, что приводит к «замораживанию» структурных изменений, возникших при измельчении образцов, и к понижению энергии активации процесса термодеструкции.

Отметим, что и для измельченных образцов сохраняется зависимость кинетических параметров от глубины полимеризации (таблица, образцы 1'–6', рис. 2 и 5), при этом хорошо выполняется линейная зависимость между  $\lg k_0$  и  $E$ , характерная для так называемого компенсационного эффекта, а наклон прямой в указанных координатах приблизительно соответствует температуре в точке пересечения прямых в координатах  $\lg k_0 - 1/T$ . Однако поскольку определенные экспериментально значения констант скорости деструкции являются эффективными и относятся не к элементарному акту, а к суммарному процессу разложения, то, по мнению авторов, до выяснения детального механизма термической деструкции связывать подобную зависимость с компенсационным эффектом следует с определенной осторожностью.

Таким образом, процесс термодеструкции сетчатых ПЭМА в отличие от линейных аналогов имеет более сложный характер, что наиболее отчетливо проявляется для менее спищих образцов. Если линейные полизэфирметакрилаты в интервале температур 473–573 К практически полностью деполимеризуются [7], то сетчатые полимеры разлагаются только до определенного предела. Характерным для спищих ПЭМА является также зависимость кинетических параметров термодеструкции от исходной глубины полимеризации образца и резкое изменение термостабиль-

ности вблизи глубины полимеризации, соответствующей монолитизации полимера.

Авторы признательны В. П. Рощупкину за обсуждение работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Зеленецкая Т. В., Сельская О. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1573.
2. Зеленецкая Т. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1973.
3. Асеева Р. М., Шашкова В. Т., Ушков В. А., Кефели Т. Я., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2075.
4. Березин М. П., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1872.
5. Долгоплоск Б. А., Ерусалимский Б. Л., Миловская Е. Б., Белоносская Г. П. Докл. АН СССР, 1958, т. 120, № 4, с. 783.
6. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 42.
7. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 27.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
4.I.1982

#### INFLUENCE OF CONDITIONS OF POLYMERIZATION ON KINETIC REGULARITIES OF THERMAL DEGRADATION OF NETWORK POLYESTERMETHACRYLATES

Volkova N. N., Berezin M. P., Korolev G. V., Smirnov L. P.

#### Summary

The kinetics of thermal degradation of network polymers of dimethacrylic ester of triethylene glycol synthesized by radical-initiated three-dimensional polymerization has been studied by gravimetric method: Preexponents, activation energy and limiting conversion of degradation are shown to depend on initial conversion of polymerization of the sample. The dependence «property – conversion of polymerization» has the jump-like character in the 77–82% range. The increase of thermal stability of strongly cross-linked samples of triethylene glycol is assumed to be related with the phenomenon of monolithization during three-dimensional radical-initiated polymerization.