

10. Никонович Г. В. В кн.: Методы исследования целлюлозы. Рига: Зинатне, 1981, с. 7.
 11. Головин В. А., Лотменцев Ю. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1310.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
10.XII.1982

УДК 541.64:536.4

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИДИМЕТАКРИЛАТОВ

Ломакин С. М., Асеева Р. М., Заиков Г. Е.

Ранее нами была изучена низкотемпературная деструкция сетчатых полидиметакрилатов ($T < 300^\circ$) [1, 2].

Было показано, что в этих условиях происходит деполимеризация сетчатого полимера. Процесс последовательно протекает через стадию образования участков разветвленного линейного полимера, деполимеризация которых ведет к образованию соответствующего мономера.

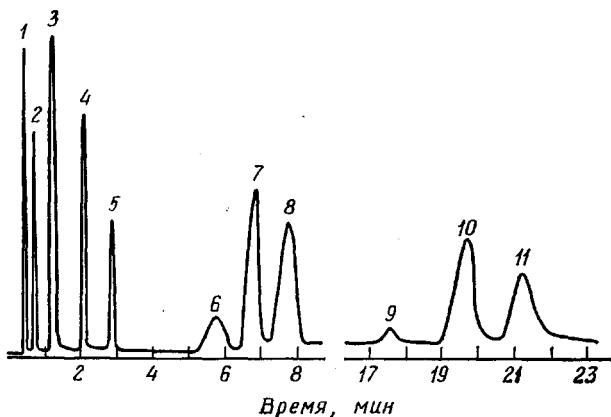


Рис. 1. Хроматограмма низкомолекулярных продуктов пиролиза ПМЭ при 600° в режиме программированного подъема температуры колонки с 25 до 200° : 1 – CO, 2 – CH₄, 3 – CO₂, 4 – C₂H₄, 5 – C₂H₆, 6 – H₂O, 7 – C₃H₄, 8 – C₃H₆, 9 – C₅H₈O₂, 10 – C₆H₁₀O₂, 11 – C₆H₈O₂

В рассмотренной схеме равновесной реакции деполимеризация=полимеризация константы равновесия, а также термодинамические параметры полимеризации исходных диметакриловых эфиров по двум реакционно-способным группам были приняты неравными. Анализ экспериментальных результатов подтвердил это предположение [2].

Цель работы – изучение закономерностей термодеструкции сетчатых полимеров, полученных на основе диметакриловых эфиров *n*-алкиленгликолей (ДАГ), в интервале 300–800°.

Исследовали сетчатые полимеры диметакрилового эфира этиленгликоля (ПМЭ) и 1,10-декандиола (ПМД), а также ПММА марки ЛСОН с $M_w = 140\ 000$.

Образцы сетчатых полимеров получены радикальной полимеризацией ДАГ, характеристика которых и условия полимеризации приведены в работе [1].

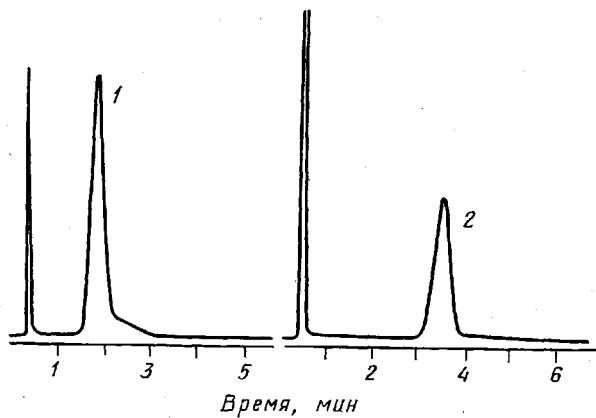


Рис. 2. Хроматограммы мономеров МЭ (1) и МД (2) при температуре пиролиза 600° соответствующих полимеров

Для изучения термической деструкции полимеров использовали пиролитическую приставку, непосредственно соединенную с хроматографом «Цвет-100». Навеска образца 3–5 мг, размер частиц навески не превышал 0,5 мм. Время экспозиции образца в зоне пиролиза 40 с. Пиролиз осуществляли в потоке Не (квалификация о. ч.) со скоростью 30 мл/мин.

Продукты пиролиза исследуемых полимеров разделяли на колонках двух типов. Низкомолекулярные продукты пиролиза на трехметровой стальной колонке, заполненной Rorapak-Q (0,15–0,20 мм) в режиме программированного подъема температуры от 25 до 200° со скоростью 20 град/мин. Программированное нагревание осуществляли через 8 мин после начала анализа. Газ носитель — Не, скорость потока 30 мл/мин, детектор — катарометр.

На рис. 1 представлена программа низкомолекулярных продуктов пиролиза ПМ при 600°.

Мономеры МЭ и МД разделяли на стальной колонке (1 м), заполненной носителем Chromaton-N-AW (0,200–0,250 мм), пропитанным 15% Carbowax 1500. Температура колонки при пиролизе ПМЭ и ПМД 250 и 290° соответственно, детектор — катарометр, скорость Не 30 мл/мин (рис. 2).

Для оценки выхода низкомолекулярных продуктов пиролиза полимеров предварительно, методом абсолютной калибровки, были определены калибровочные коэффициенты для ряда соединений (H_2O , CO_2 , ММА). Для количественной оценки выхода других продуктов калибровочные коэффициенты определены по известным соответствующим весовым факторам для детекторов — катарометров [3]. Эти факторы с коэффициентами были нормализованы

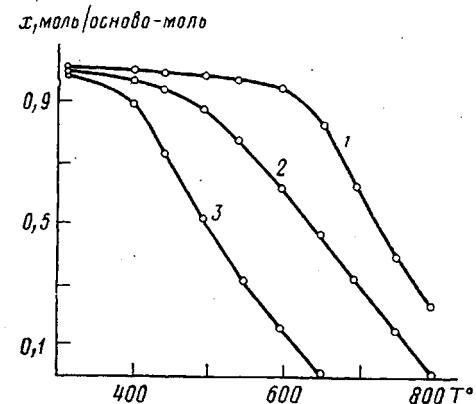


Рис. 3. Зависимость выхода x мономеров ММ (1), МЭ (2) и МД (3) при пиролизе соответствующих полимеров от температуры

целью получения абсолютных калибровочных коэффициентов для H_2O , CO_2 и ММА.

Калибровочные коэффициенты мономеров МЭ и МД определяли по методу абсолютной калибровки с использованием растворов соответствующих мономеров в этаноле.

Установлено, что при температурах выше 300° сетчатые полимеры деструктируют, образуя наряду с мономером большое количество низкомолекулярных продуктов.

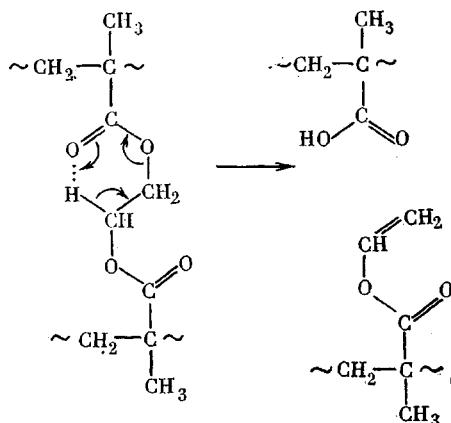
Как видно из рис. 3, выход мономера при пиролизе резко понижается с увеличением ММ исходного непредельного эфира. Относительное уменьшение выхода мономеров при пиролизе в ряду ПММА—ПМЭ—ПМД соответствует такой же последовательности в уменьшении термической стабильности исходных метакрилатов [4, 5].

Хроматографический анализ низкокипящих продуктов деструкции, полученных при пиролизе ПМЭ и ММД

Компоненты	Концентрация, моль/осново-моль от веса разложившегося полимера					
	300°	400°	500°	600°	700°	800°
ПМЭ						
CO	—	Следы	0,102	0,254	0,385	0,330
CH ₄	—	Следы	0,014	0,108	0,230	0,300
CO ₂	—	Следы	0,152	0,224	0,266	0,232
C ₂ H ₄	—	—	0,027	0,061	0,118	0,022
C ₂ H ₆	—	—	0,002	0,009	0,009	0,002
H ₂ O	0,030	0,039	0,077	0,085	0,111	0,094
C ₃ H ₄	—	Следы	0,024	0,069	0,017	—
C ₃ H ₆	—	—	0,011	0,022	0,010	0,006
C ₅ H ₈ O ₂	—	—	—	следы	0,029	0,044
C ₆ H ₈ O ₂	—	Следы	0,031	0,033	следы	—
C ₆ H ₁₀ O ₂	—	Следы	0,010	0,048	0,059	0,014
ПМД						
CO	—	Следы	0,044	0,097	0,134	0,147
CH ₄	—	—	0,006	0,076	0,412	0,519
CO ₂	Следы	0,003	0,070	0,360	0,455	0,589
C ₂ H ₄	—	—	0,044	0,254	0,354	0,340
C ₂ H ₆	—	—	0,009	0,031	0,026	0,021
H ₂ O	0,019	0,027	0,067	0,103	0,110	0,134
C ₃ H ₄	Следы	Следы	0,054	0,324	0,293	0,032
C ₃ H ₆	—	Следы	0,012	0,111	0,239	0,074
C ₅ H ₈ O ₂	—	—	Следы	0,036	0,041	0,049
C ₆ H ₈ O ₂	—	Следы	0,015	0,028	Следы	—
C ₆ H ₁₀ O ₂	—	Следы	0,003	0,059	0,066	0,029

В таблице представлены низкокипящие продукты деструкции ПМЭ и ПМД, образующиеся при пиролизе в диапазоне 300–800°.

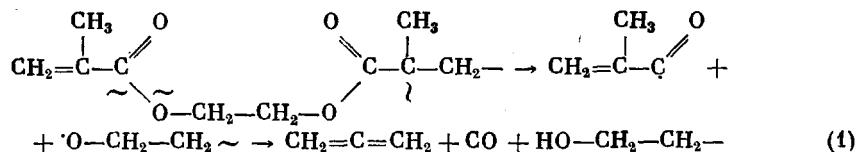
Как видно из таблицы, при 400° замечен распад эфирных мостичных блоков сетки. В интервале 400–600° распад осуществляется по внутримолекулярному механизму через шестичленное переходное состояние с *цикло-элиминированием водорода* [6].



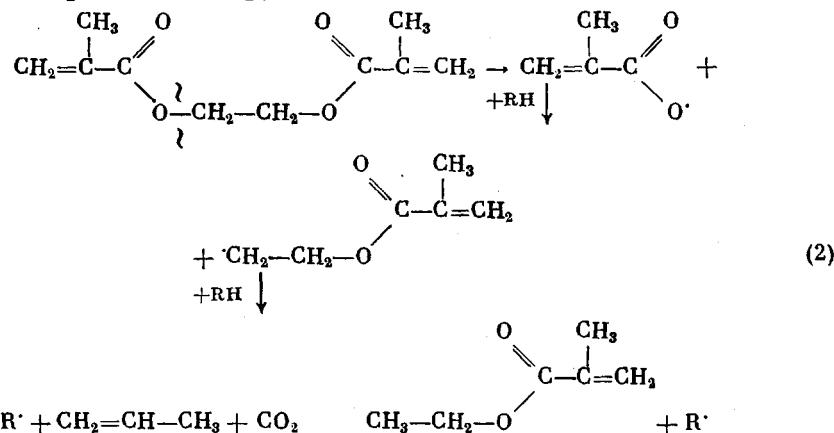
В результате образуется винилметакрилат и кислотные фрагменты. Дегидратация и декарбоксилирование последних объясняет образование значительного количества H₂O и CO₂ в продуктах пиролиза.

Наряду с процессом разрыва эфирных связей по внутримолекулярному механизму при высоких температурах протекают также радикальные реакции разрыва связи C–O в α- и β-положениях относительно атома угле-

рода карбоксильной группы. Диссоциация связи С—О в α -положении относительно С карбоксильной группы приводит к образованию нестабильного радикала, распадающегося с выделением CO и аллена



Уже при 400° обнаруживаются следы этих продуктов. Одновременно наблюдается образование этилметакрилата, появление которого возможно в результате диссоциации связи углерод — кислород в β -положении к атому углерода карбоксильной группы



По соотношению продуктов винилметакрилат: этилметакрилат можно сделать вывод о том, что радикальный распад связей С—О—С по схеме (2) становится преобладающим при температуре 600° и выше.

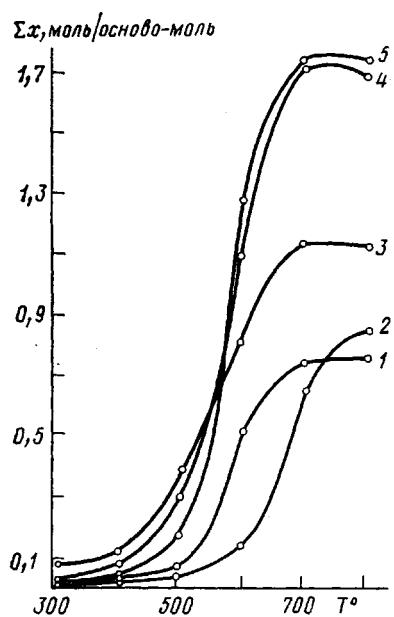
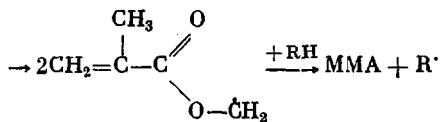


Рис. 4. Зависимость суммарного выхода низкомолекулярных продуктов деструкции полимеров и мономеров Σ_x МЭ (1), ПММА (2), ПМЭ (3) ПМД (4) и МД (5) от температуры пиролиза

$$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\diagup}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\brace{\quad\quad}}{\text{CH}_2}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\diagdown}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow$$



В данных условиях сетчатый полимер очень быстро превращается в плавящийся разветвленный полимер. Деструкция этого полимера по «подвескам» с метакриловой концевой группой по упомянутым связям C—C ведет к образованию MMA.

Если для исходных мономеров и полимеров сравнить сумму выходов низкомолекулярных продуктов деструкции (CO, CH₂, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂O, C₃H₄, C₃H₆), выраженную в моль/осново-моль, то нетрудно убедиться, что она существенно растет с увеличением ММ мономера, при этом разница между полимером и мономером нивелируется (рис. 4). Этот факт свидетельствует о возрастающей роли вторичных процессов при деструкции полимеров в ряду ПММА < ПМЭ < ПМД вследствие уменьшения летучести мономеров с ростом ММ, а также понижения термической стабильности мономеров в этом же ряду [2, 3].

Таким образом сетчатая структура полиметакрилатов оказывает существенное влияние на протекание как низкотемпературной, так и высокотемпературной деструкции этих соединений.

Авторы благодарят сотрудников ИХФ АН СССР Т. Я. Кефели и В. Т. Шашкову за предоставленные образцы полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Ломакин С. М., Асеева Р. М., Шашкова В. Т., Кефели Т. Я., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2078.
- Ломакин С. М., Берлин А. А., Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Хим. физика, 1982, № 10, с. 1380.
- Dietz W. A. J. Gas Chromatography, 1967, v. 5, № 1, p. 68.
- Ломакин С. М., Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 9, с. 2031.
- Lomakin S. M., Assejewa R. W., Saikow G. Plaste und Kautschuk, 1980, B. 27, № 11, S. 611.
- Zeman A. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, B. 31, S. 1.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
19.XII.1982

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИСУЛЬФОНАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОСУЛЬФОНФЕНОЛФТАЛЕИНОВ

*Хараев А. М., Микитаев А. К., Шустров Г. Б.,
Кунижев Б. И., Дорофеев В. Т.*

Ароматические полисульфоны и полисульфонарилатные блок-сополимеры представляют большой интерес для различных отраслей народного хозяйства в качестве тепло- и термостойких материалов конструкционного назначения [1, 2]. Полисульфон на основе фенолфталеина и 4,4'-дихлордифенилсульфона по сравнению с широко известным полисульфоном на основе дифенилолпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона обладает большей теплостойкостью — выше 473 К [3].

В настоящей работе с целью получения блок-сополисульфонарилатов с высокой ММ, теплостойкостью и хорошими физико-механическими свойствами синтезированы блок-сополимеры на основе олигосульфонфенолфталеинов (ОСФ) с концевыми гидроксильными группами и дихлор-