

УДК 541.64 : 539.199

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТЕРМИЧЕСКОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-*трет*-БУТИЛАКРИЛАТА**

Литманович А. Д., Черкезян В. О.

Деструкция поли-*трет*-бутилакрилата при 165–200° протекает с резко выраженным ускорением. Сравнение начальных скоростей деструкции поли-*трет*-бутилакрилата в чистом состоянии и в композиции с полиакриловой кислотой обнаружило значительный вклад межмолекулярных взаимодействий в ускорение. Предложенный механизм ускорения включает взаимодействие *трет*-бутилакрилатной группы с двумя карбоксильными группами одновременно, при этом по меньшей мере одна из этих COOH-групп не является ближайшим по макромолекулярной цепи соседом эфирной группы. Развита ранее предложенная математическая модель макромолекулярной реакции в расплаве полимера, которая позволяет количественно описать кинетику деструкции поли-*трет*-бутилакрилата. Определены константы скорости и энергии активации термической и автокатализитических стадий реакции. Результаты свидетельствуют о решающем вкладе межмолекулярных взаимодействий в деструкцию поли-*трет*-бутилакрилата.

Недавно [1] был сформулирован принцип, согласно которому реакционная способность полимера изменяется в ходе макромолекулярной реакции вследствие изменения микроокружения реагирующих групп полимера. В соответствии с этим принципом на кинетику макромолекулярной реакции влияют как внутри-, так и межмолекулярные взаимодействия. В работе [1] выведены соответствующие кинетические уравнения. Следует ожидать, что межмолекулярные эффекты будут существенны при реакции в концентрированных растворах, особенно в расплаве полимера. Последний случай представляет собой относительно простую модель для экспериментального исследования, если реакция протекает таким образом, что отщепляется фрагмент исходной боковой группы и образовавшийся низкомолекулярный продукт покидает расплав, а реакционная среда состоит исключительно из макромолекул. В этом случае микроокружение любой реагирующей группы составляют непрореагировавшие и прореагировавшие группы полимера, которые могут взаимодействовать с реагирующей группой в данный момент времени. Две из них – ближайшие соседние звенья той же цепи (внутренние соседи), остальные – звенья, принадлежащие другим цепям (внешние соседи).

К таким реакциям относится термическая деструкция *трет*-бутиловых эфиров полимерных кислот. В 1962 г. Шеффен и Зарасон [2] показали, что деструкция поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА) (в результате реакции отщепляется изобутилен и образуется звено акриловой кислоты) протекает с значительным ускорением. Рассматривая различные возможные механизмы ускорения, эти авторы заключили, что наиболее вероятно внутривиниловое ускорение длинной последовательностью карбоксильных групп, образовавшейся по соседству с реагирующей группой эфира.

Двумя годами ранее Грент и Грасси [3] изучали влияние низкомолекулярных карбоновых кислот на термическую деструкцию поли-*трет*-бутилметакрилата. Для бензойной и нафтоевой кислот ощущимых эффектов не наблюдали, однако 3,5-динитробензойная кислота заметно повышала скорость отщепления изобутилена. Удивительно, но Грент и Грасси в этом результате усмотрели не больше и не меньше, чем способность COOH-группы ускорять деструкцию именно соседней эфирной группы, и заклю-

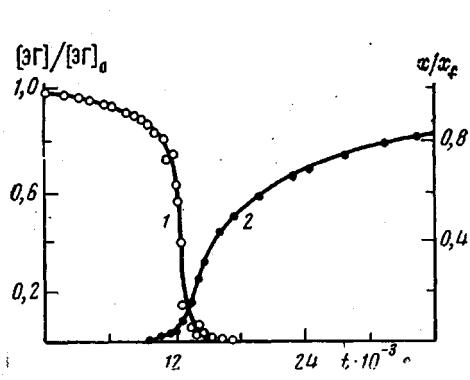


Рис. 1

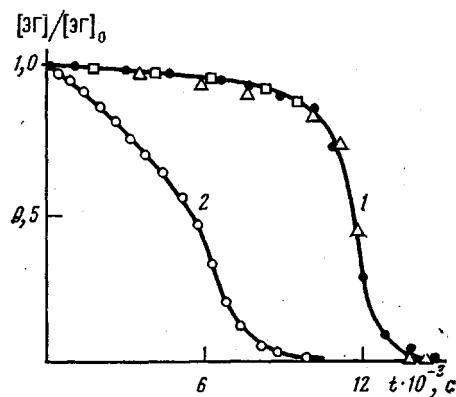


Рис. 2

Рис. 1. Деструкция ПТБА при 180°: 1 – расход эфирных групп, 2 – выделение воды; $[ЭГ]$ и $[ЭГ]_0$ – текущая и исходная концентрации эфирных групп; x и x_f – текущее и конечное количество выделившейся воды

Рис. 2. Деструкция ПТБА при 180° в чистом состоянии (1) и в композиции ПТБА : ПАК=2 : 1 (звено/звено) (2)

чили, что реакция распространяется автокатализически вдоль макромолекулярной цепи.

Таким образом, в работах [2] и [3] ускорение реакции интерпретировали исключительно в терминах внутримолекулярных взаимодействий. Стоит заметить, что ни Гренд и Грасси, ни Шеффен и Зарасон не смогли описать кинетику реакции количественно.

Мы предположили, что существенный вклад в кинетику отщепления изобутилена вносят межмолекулярные взаимодействия. Для экспериментального исследования был выбран ПТБА, так как в случае поли-*трет*-бутилметакрилата помимо отщепления изобутилена протекает и деполимеризация [3].

Трет-бутилакрилат (ТБА) синтезировали и полимеризовали в присутствии радикального инициатора согласно [2]. Образцы подготавливали к кинетическим опытам лиофильной сушкой из 2%-ных растворов в бензole.

Деструкцию полимерных образцов ($\bar{M}=3.8 \cdot 10^5$) проводили в изотермическом режиме в кварцевой ячейке, соединенной с хроматографом, при 165–200° под давлением Не (4 атм.). Постоянную температуру опыта поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Предварительно нагреванием при 110–130° удаляли абсорбированную воду. В ходе кинетических опытов газообразные продукты реакции выдували из ячейки в хроматограф периодически (время продувки 45 с), где определяли содержание изобутилена, воды и диоксида углерода.

Ряд опытов провели в терmostатированной вакуумированной кювете спектрофотометра «Перкин – Эльмер», для того чтобы проследить за изменением строения ПТБА в ходе деструкции. В этих случаях приготавливали тонкие пленки образцов на пластинах из германия, бромистого калия или KRS-5.

Температуру стеклования полимеров определяли на приборе ДСК-2 «Перкин – Эльмер».

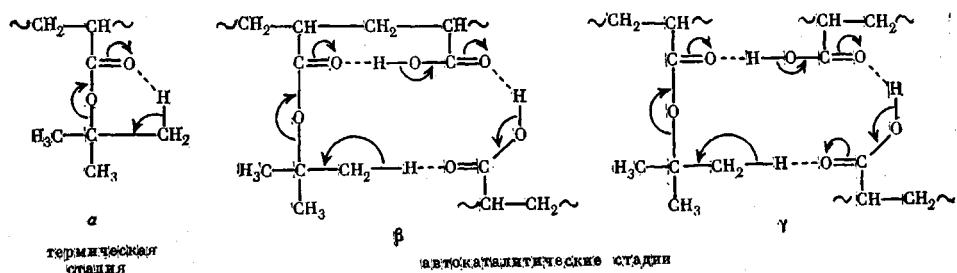
Доказательство вклада межмолекулярных эффектов. Образующиеся при отщеплении изобутилена карбоксильные группы подвергаются последующей дегидратации и (в меньшей степени) декарбоксилированию. Однако до конверсии эфирных групп 80% выделяется не более 6–8% воды в расчете на всю образующуюся при температуре опыта воду (рис. 1). Поэтому до конверсии по эфирным группам 75% мы рассматриваем деструкцию ПТБА только как реакцию отщепления изобутилена, пренебрегая последующими превращениями карбоксильных групп. Именно в пределах таких степеней конверсии реакция отщепления изобутилена подлежит количественному кинетическому описанию.

Прежде всего необходимо установить, действительно ли существует межмолекулярный ускоряющий эффект в деструкции ПТБА. С этой целью приготовили композицию ПТБА с ПАК лиофильной сушкой общего 2%-ного раствора этих полимеров в смеси *трет*-бутиanol : вода =

=100:14 (по объему). Такой метод, по-видимому, позволяет получить композиции с хорошо развитой межфазной поверхностью [4–6].

Кинетика деструкции ПТБА в чистом состоянии и в композиции представлена на рис. 2. Мы не интерпретируем характер всей кинетической кривой вследствие сложности: карбоксильные группы ПАК расходуются при дегидратации, в то же время образуются COOH-группы в цепи ПТБА в результате отщепления изобутилена; кроме того, неизвестна величина межфазной поверхности и ее изменение в ходе реакции. Однако достаточно заметить, что в присутствии ПАК значительно увеличивается начальная скорость деструкции ПТБА. Поскольку в начале реакции в системе нет других карбоксильных групп, кроме принадлежащих ПАК, увеличение начальной скорости однозначно доказывает наличие существенного вклада межмолекулярных взаимодействий звеньев акриловой кислоты и эфирных групп звеньев ТБА в ускорение деструкции ПТБА.

Предполагаемый механизм. Предварительные расчеты показали, что порядок реакции по COOH-группам больше единицы (качественно это можно видеть из формы кинетических кривых на рис. 1 и 2). Поэтому предположили, что ускорение обусловлено взаимодействием одной эфирной и двух карбоксильных групп. С помощью сферических атомных моделей установлено, что для ускорения благоприятны две ситуации: одна из двух карбоксильных групп является внутренним соседом, а другая — внешним или обе они — внешние соседи. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие предполагается необходимым компонентом механизма ускорения.



Здесь α , β , γ — константы скорости соответствующих стадий.

Итак, деструкция ПТБА включает термическую и автокаталитические стадии (схема). В термической стадии отщепление изобутилена сопровождается переносом метильного протона на карбонильный кислород. В автокаталитической стадии на карбонильный кислород переходит подвижный карбоксильный протон. Подвижность этого протона усиливается благодаря ассоциации двух карбоксильных групп. Указанное на схеме перераспределение электронной плотности облегчает перенос метильного протона на вторую карбоксильную группу (точнее, на образующийся карбоксилат-анион).

Здесь следует остановиться на опытах по деструкции ПТБА при 190° в кювете спектрометра. В ходе деструкции появляется широкая полоса при 3000–3500 см⁻¹, которую обычно относят к валентным колебаниям H-связанных карбоксильных OH-групп [7]. Существование таких H-связей в условиях кинетических опытов согласуется с механизмом ускорения, поскольку такие H-связи необходимы для образования и стабилизации промежуточного реакционного комплекса.

Модель реакции. Пусть A и B — звенья трет-бутилакрилата и акриловой кислоты соответственно. В триадах AAA, AAB (или BAA) и BAB центральные звенья A различаются по реакционной способности вследствие различной природы их внутренних соседей. Мгновенная реакционная способность таких звеньев характеризуется величинами k_{AA} , k_{AB} , k_{BB} соответственно. Будем называть эти величины коэффициентами скорости в отличие от констант скорости, поскольку они зависят от степени конверсии вследствие изменения природы внешних соседей по ходу реакции.

Используя коэффициенты скорости, можно описать кинетику деструкции ПТБА с помощью любого уравнения, выведенного для обычного (т. е. внутрицепного) «эффекта соседа» [1]. Мы используем здесь простой и удобный метод Келлера [8]

$$\begin{aligned} dP_{AA}/dt &= -(k_{AA} + 2\varphi)P_{AA} \\ dP_{AB}^*/dt &= 2\varphi P_{AA} - (k_{AB} + \varphi)P_{AB}^* \\ dP_{BB}/dt &= \varphi P_{AB}^* - k_{BB}P_{BB}, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\varphi = (k_{AA}P_{AA} + k_{AB}P_{AB}^*/2) / (P_{AA} + P_{AB}^*/2) \quad (2)$$

Здесь P_{AA} , $P_{AB}^* = P_{AB} + P_{BA}$ и P_{BB} — вероятности триад AAA, AAB+BAА и BBB соответственно. При $t=0$ $P_{AB}^* = P_{BB} = 0$, $P_{AA} = 1$. Решение уравнений (1) дает зависимость от времени вероятностей триад, а также кинетическую кривую, так как $P_{AA} + P_{AB}^* + P_{BB} = P$ — вероятность (или доля) звеньев А в цепи (или в полимерном образце).

Для решения системы (1) требуется зависимость коэффициентов скорости от конверсии. Такая зависимость определяется механизмом реакции, а также характером распределения непрореагировавших и прореагировавших групп в реакционном объеме.

Представим полимерный расплав как совокупность достаточно малых реакционных объемов — микрореакторов. Принимая механизм рептаций для поступательного движения макромолекул в расплаве полимера [9], получивший экспериментальное подтверждение [10], можно оценить величину поступательного смещения макромолекулы Δx за время кинетического опыта ($\sim 10^4$ с).

$$\Delta x = (D_1 N^{-2} t)^{1/2} \approx (10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot 10^{-6} \cdot 10^4 \text{ с})^{1/2} = 10^{-4} \text{ см}$$

Здесь D_1 — коэффициент диффузии для малых молекул ($\sim 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), N — степень полимеризации ($\sim 10^3$). Таким образом, диффузионным переносом макромолекул в масштабе реакционного объема можно пренебречь.

Однако внутри любого микрореактора предполагается идеальное перемешивание звеньев благодаря рептациям, так что для данного звена А вероятность столкновения с внешним соседом типа А или В пропорциональна доле последнего в микрореакторе. Предположим также в качестве первого приближения, что в любой момент времени микрореакторы не различаются существенно один от другого по составу, т. е. по соотношению А/В. В таком случае кинетическое описание для индивидуального микрореактора дает кинетическую кривую для полимерного образца в целом. Учитывая эти соображения, находим следующую зависимость коэффициентов скорости от конверсии:

$$\begin{aligned} k_{AA} &= \alpha + \gamma(1-P)^2 \\ k_{AB} &= \alpha + \beta(1-P) + \gamma(1-P)^2 \\ k_{BB} &= \alpha + 2\beta(1-P) + \gamma(1-P)^2, \end{aligned} \quad (3)$$

так как центральное звено А в триаде, например, AAB(BAA), может превращаться термически (с константой скорости α) и автокаталитически, взаимодействуя либо с одним внутренним и одним внешним звеном В (с константой скорости β), либо с двумя внешними звеньями В (с константой скорости γ) и т. п.

Кинетика деструкции ПТБА. Итак, мы используем уравнения (1)–(3) для описания кинетики деструкции ПТБА. Чтобы найти константы скорости α , β , γ , требуется решить обратную кинетическую задачу. Как обычно, варьировали значения α , β , γ и методом наименьших квадратов минимизировали отклонения рассчитанных кинетических кривых от экспериментальных данных. Все расчеты проводили на ЭВМ, используя методы случайного поиска, сопряженных градиентов, параллельных касательных, а также методы Розенброка и Нелдера – Мида [11]. Кроме того, для численного интегрирования дифференциальных уравнений применяли

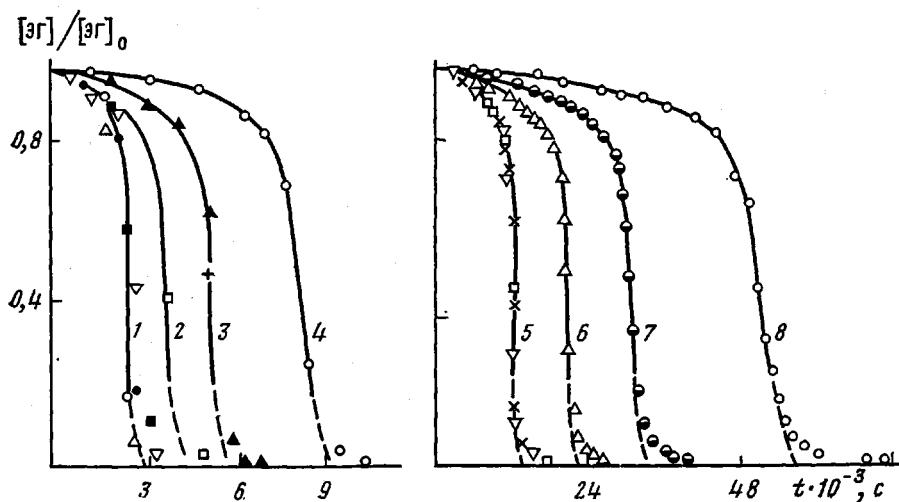


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика деструкции ПТБА при 473 (1), 468 (2), 463 (3), 458 (4), 453 (5), 448 (6), 443 (7) и 438 К (8). Точки – данные эксперимента, кривые – расчет (для констант скорости, приведенных в таблице)

Рис. 4. Зависимость Аррениуса для констант скорости деструкции ПТБА: 1 – $\alpha \cdot 10^6$, 2 – $\gamma \cdot 10^4$, 3 – $\beta \cdot 10^4$ с^{-1}

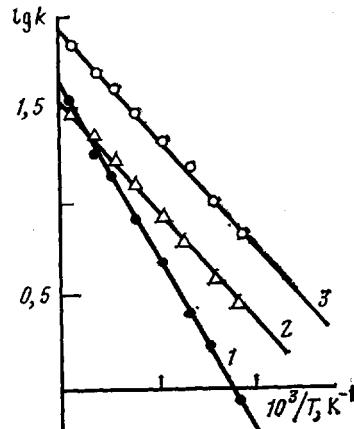


Рис. 4

методы Кутта – Мерсона и Рунге – Кутта – Фельберга [12, 13]. Значения α , β и γ при разных температурах, рассчитанные, как описано выше, приведены в таблице. Рассмотрим достоверность этих величин.

Прежде всего можно доказать, что в нашем случае существует единственное решение обратной кинетической задачи.

Далее, для заданного набора экспериментальных точек испытывали существенно различные наборы исходных значений констант скорости, и во всех случаях процесс оптимизации приводил к единственному набору значений α , β , γ . Это свидетельствует об отсутствии локальных минимумов на используемой поверхности поиска [14].

Наконец, приближенную оценку влияния экспериментальных ошибок

Константы скорости деструкции ПТБА при разных температурах (α , β , γ , с^{-1}) *

T, K	Константы скорости, с^{-1}			T, K	Константы скорости, с^{-1}		
	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^4$	$\gamma \cdot 10^4$		$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^4$	$\gamma \cdot 10^4$
438	1,0	7,0	3,0	458	8,3	31,7	13,3
443	1,7	10,8	4,2	463	15,0	43,3	18,3
448	2,5	15,8	6,7	468	20,0	51,7	25,0
453	5,0	22,5	9,7	473	36,7	73,3	33,3

* Все константы скорости имеют размерность с^{-1} в соответствии с описанием кинетики реакций в терминах вероятностей.

на точность расчета констант скорости получили на ЭВМ следующим способом. Принимая 5%-ную нормальную распределенную ошибку кинетического опыта, варьировали модельные наборы «экспериментальных точек» и для каждого такого набора рассчитывали значения констант скорости. Оказалось, что величины α изменяются в пределах 15%, а β и γ — 50%.

Экспериментальные данные по деструкции ПТБА при различных температурах и кинетические кривые, рассчитанные для оптимизированных значений констант скорости (таблица), приведены на рис. 3. Как видим, расчет хорошо согласуется с экспериментом.

Все три константы скорости подчиняются зависимостям Аррениуса (рис. 4). Энергия активации термической стадии 166 кДж/моль близка к таковой для низкомолекулярных аналогов: *терт*-бутилацетата [15] и *терт*-бутилпропионата [16]. Энергии активации автокатализических стадий (108 кДж/моль) существенно ниже и равны между собой. Предэкспонент константы β больше, чем для γ , т. е. ускорение под действием одной внутренней и одной внешней карбоксильной группы стерически более благоприятно, чем под действием двух внешних групп COOH. Всё эти результаты согласуются с предложенным механизмом реакции.

Итак, на примере деструкции ПТБА показано, что предложенная здесь модель макромолекулярной реакции в расплаве полимера в совокупности с развитым в работе [1] подходом позволяет количественно описать кинетику реакции в терминах внутри- и межмолекулярных эффектов. Реакции в полимерных композициях полезны для выявления вклада межмолекулярных эффектов в кинетику реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Litmanovich A. D. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 3, p. 269.
2. Schaeffgen J. R., Sarasohn I. M. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 166, p. 1049.
3. Grant D. H., Grassie N. Polymer, 1960, v. 1, № 4, p. 445.
4. Shultz A. R., Young A. L. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 663.
5. Литманович А. Д., Черкезян В. О., Хромова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 645.
6. Jachowicz J., Morawetz H. Macromolecules, 1982, v. 15, № 3, p. 828.
7. Белопольская Т. В., Трапезникова О. Н. Оптика и спектр., 1966, т. 20, № 2.
8. Keller J. B. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 11, p. 2584.
9. Gennes De, P. G. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 2, p. 572.
10. Klein J. Nature, 1978, v. 271, № 5641, p. 143.
11. Himmelblau D. H. Appl. Nonlinear Progr. N. Y.: McGraw-Hill Book Co, 1972.
12. Lukenhart P. M. Commun. of the ACM, 1963, v. 6, № 12, p. 737.
13. Форсайт Дж., Малькальм М., Мулер С. Машинные методы математических вычислений. М., Мир, 1980.
14. Олоновский А. Н. и др. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 882.
15. Rudy C. E., Fugassi P. J. Phys. and Colloid Chem., 1948, v. 52, № 2, p. 357.
16. Warrick E., Fugassi P. J. Phys. and Colloid Chem., 1948, v. 52, № 8, p. 1314.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
26.I.1984

INTERMOLECULAR EFFECTS IN THERMAL DEGRADATION OF POLY-*tert*-BUTYL ACRYLATE

Litmanovich A. D., Cherkezyan V. O.

Summary

Degradation of poly-*tert*-butyl acrylate (PTBA) at 165–200° proceeds with essential acceleration. The comparison of initial rates of degradation of pure PTBA and in composition with polyacrylic acid shows the essential contribution of intermolecular interactions into acceleration. The proposed mechanism of acceleration includes the simultaneous interaction of the *tert*-butyl acrylate group with two carboxylic groups with at least one COOH group being not the nearest neighbor of the ester group along the chain. The mathematical model of the macromolecular reaction in the polymer melt proposed earlier is developed for quantitative description of kinetics of PTBA degradation. The rate constants and activation energies of thermal and autocatalytic stages of the reaction have been determined. The results confirm the significant contribution of intermolecular interactions into PTBA degradation.