

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-ДИ-*трет*- БУТИЛФУМАРАТА

Ермаков И. В., Якубович О. В., Саламатина О. Б.,
Фатеев О. В., Литманович А. Д.

Исследована кинетика деструкции *трет*-бутилкарбоксилатных групп в поли-ди-*трет*-бутилфумарате при 413–453 К и в сополимерах ди-*трет*-бутилфумарат – стирол при 443 К. В случае гомополимера в условиях опыта система находится в стеклообразном состоянии, сополимеры реагируют в высокоэластическом состоянии. Реакция протекает с ускорением, величина которого уменьшается с увеличением содержания звеньев стирола в сополимере. Кинетические данные и анализ стерических факторов (с помощью объемных атомных моделей) свидетельствуют о значительном вкладе межмолекулярных взаимодействий в кинетику реакции.

Недавно [1, 2] на примере деструкции *трет*-бутилкарбоксилатных групп поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА) и сополимеров *трет*-бутилакрилат (ТБА) – стирол при 438–473 К была впервые количественно описана кинетика макромолекулярной реакции в расплаве полимера с учетом как внутри-, так и межмолекулярных эффектов. Показано, что образующиеся в результате отщепления изобутилена боковые карбоксильные группы ускоряют реакцию, при этом определяющий вклад в ускорение вносит межмолекулярное взаимодействие эфирных и карбоксильных групп.

Для дальнейшего развития общей теории реакционной способности макромолекул (особенно в плане выявления роли межмолекулярных эффектов в реакциях полимеров) представляется весьма ценной возможность исследовать подобную реакцию в полимере, находящемся в стеклообразном состоянии. Отсу и др. [3, 4] синтезировали поли-ди-*трет*-бутилфумарат (ПДТБФ) и сообщили, что при температурах выше 443 К этот полимер быстро и количественно превращается в полифумаровую кислоту с выделением изобутилена. При этом, как следует из данных ДТА, деструкция начинается ниже температуры стеклования T_c полимера. Кинетику реакции, однако, авторы работ [3, 4] не изучали.

В настоящей работе исследована кинетика деструкции *трет*-бутилкарбоксилатных групп в ПДТБФ при разных температурах, а также в сополимерах ДТБФ со стиролом при 443 К.

ДТБФ синтезировали по реакции фумароилхлорида с *трет*-бутиксинатием в смеси *трет*-бутанола с бензолом; полимеризовали в массе при 353 К в присутствии перекиси бензоила (20 ммоль/л) согласно [3]. Молекулярную массу ПДТБФ ($M_n=52\,000$) определяли по $[\eta]$, как предлагают авторы работы [3].

Сополимеризацию ДТБФ со стиролом проводили в вакуумированных запаянных ампулах в растворе в присутствии перекиси бензоила при 343 К. Растворитель – бензол, объемное соотношение смеси мономеров и растворителя составляло 1:3. Сополимеры выделяли осаждением в смесь метанол – вода (10:1 по объему), растворяли в бензоле и сушили лиофильно.

Кинетику деструкции изучали в изотермическом режиме при 413–453 К методом пиролитической ГЖХ [1]. T_c образцов определяли методом ДСК на приборе DSC-910 фирмы «Du Pont Instruments»; навески образцов 4–7 мг, скорость сканирования 20 град/мин.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 («Carl Zeiss», «Jena») при щелевой программе 4, скорость записи спектров $64\text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Спектры гомополимеров снимали в растворе в бензоле или CCl_4 , спектры сополимеров – в пленках, полученных из растворов в бензоле.

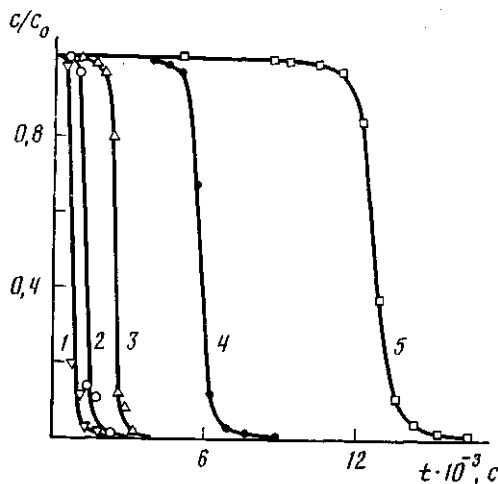


Рис. 1

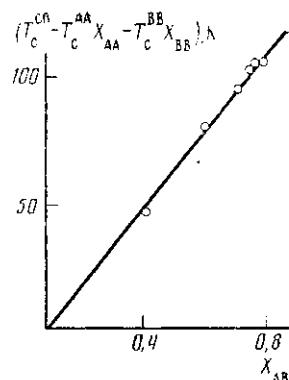


Рис. 3

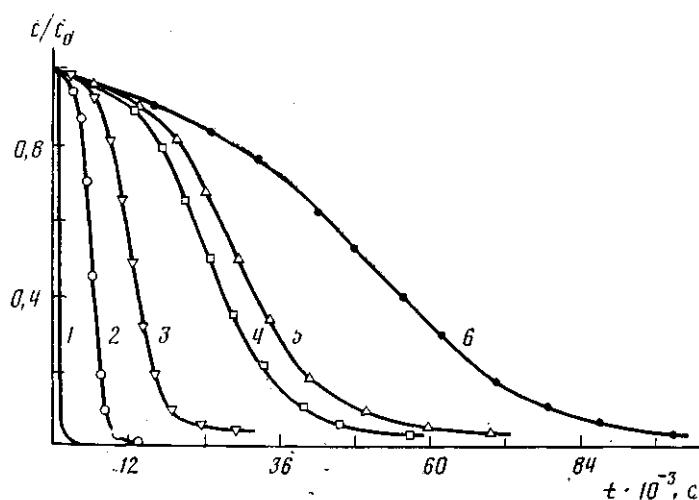


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые деструкции ПДТБФ при 453 (1), 443 (2), 433 (3), 423 (4) и 413 К (5). Здесь на рис. 2 c_0 и c – исходная и текущая концентрация трет-бутилкарбоксилатных групп

Рис. 2. Кинетика деструкции сополимеров ДТБФ – стирол при 443 К. Доля ДТБФ в сополимерах 1 (1); 0,67 (2); 0,57 (3); 0,49 (4); 0,44 (5) и 0,32 (6)

Рис. 3. Зависимость T_c сополимеров ДТБФ – стирол от состава (в терминах уравнения Уемацу – Хонда)

На рис. 1 представлены данные по кинетике деструкции ПДТБФ при разных температурах. Видно, что деструкция боковых групп в ПДТБФ протекает с резко выраженным ускорением после медленной первой стадии. По аналогии с деструкцией ПТБА естественно предположить, что медленная стадия связана с чисто термическим распадом, а ускорение обусловлено катализитическим действием образующихся в ходе реакции карбоксильных групп. С помощью объемных атомных моделей был собран фрагмент цепи частично деструктированного ПДТБФ, содержащий одну сложноэфирную и три карбоксильные группы (при сборке учитывали, что ПДТБФ имеет, вероятно, трео-дизотактическую структуру [3]). Анализ модели показал, что стерические затруднения не позволяют ни одной из трех ближайших COOH-групп образовать с эфирной группой комплекс, необходимый для ускорения реакции [1]. Из этого следует, что ускорение, по-видимому, обусловлено главным образом межмолекулярным взаимодействием трет-бутилкарбоксилатной группы с карбоксильными.

На основе кинетических данных можно оценить соотношение эффективных скоростей термической и автокаталитической стадий процесса деструкции. Ниже приведены данные по скоростям отщепления изобутилена при конверсиях 0 (v_0) и 50% (v_{50}).

T, K	413	423	433	443
v_{50}/v_0	1300	800	410	320

Видно, что скорость автокаталитической стадии при 443 К, например, в ~300 раз выше скорости термической стадии. При этом скорость термической стадии увеличивается в ~2 раза, а автокаталитической — в 1,5 раза с повышением температуры на каждые 10°. Заметим, что в случае ПТБА при той же температуре (443 К) $v_{50}/v_0=90$ [1]. При этом реакция протекает в расплаве, а к концу процесса, возможно, в высокозластическом состоянии; во всяком случае значительно выше T_c конечного продукта — полиакриловой кислоты (ПАК): T_c ПТБА 325 К [5], T_c ПАК 413 К [6].

Для количественной интерпретации столь сильных ускоряющих эффектов в случае ПДТБФ существенно, в частности, установить, как изменяется фазовое состояние системы в ходе реакции. Как упоминалось выше, авторы работы [3], основываясь на данных ДТА, отметили, что ПДТБФ начинает разлагаться до достижения T_c . Однако в работе [3] не приведено данных о фазовом состоянии системы при глубоких конверсиях. Мы исследовали методом ДСК как исходный ПДТБФ, так и продукт 100%-ной деструкции, т. е. полифумаровую кислоту. Для обоих образцов не обнаружено переходов, соответствующих T_c , при нагревании вплоть до 463 К, т. е. во всем диапазоне температур кинетических опытов (413–453 К) реакция, очевидно, протекает в твердой фазе.

Важную информацию о влиянии внутри- и межмолекулярных эффектов на кинетику реакции можно получить, изменяя концентрацию реагирующих групп с помощью подходящего разбавителя. Таким «разбавителем» могут служить включенные в полимерную цепь и инертные по отношению к исследуемой реакции звенья стирола [2].

Мы синтезировали сополимеры ДТБФ — стирол разного состава и изучили кинетику деструкции *трет*-бутилкарбоксилатных групп этих сополимеров при 443 К. Результаты сополимеризации приведены в табл. 1.

Состав сополимеров определяли тремя методами: ПМР, ИК-спектроскопии и пиролитической ГЖХ. Мольную долю ДТБФ в сополимерах при использовании метода ПМР рассчитывали из соотношения площадей сигналов фенильных и остальных протонов. В случае пиролитической ГЖХ долю ДТБФ вычисляли по суммарной площади пиков, соответствующих выделившемуся в ходе реакции изобутилену. При этом пользовались калибровочной зависимостью этой величины от абсолютного количества *трет*-бутилкарбоксилатных групп в образце [7]. Определение состава сополимеров по данным ИК-спектроскопии проводили по следующим аналитическим полосам в спектре сополимера: 1730 и 1155 (валентные колебания связей C=O и C—O в звене ДТБФ) и 700 см⁻¹ (деформационные С—С-колебания бензольного кольца в звене стирола). С этой целью предварительно определили соответствующие мольные коэффициенты экстинкции для ПДТБФ в растворах в бензоле и СС₄: $\varepsilon_{1155}=756\pm13$ л/моль·см, $\varepsilon_{1730}=705\pm11$ л/моль·см; мольный коэффициент экстинкции полосы 700 см⁻¹ определен ранее в работе [8], $\varepsilon_{700}=210$ л/моль·см. Результаты определения состава сополимеров, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой

Таблица 1

Результаты радикальной сополимеризации ДТБФ со стиролом при 343 К
(инициатор — перекись бензоила)

Образец, №	[ДТБФ] в мономерной смеси, мол. %	[Перекись бензоила], ммоль/л	Продолжительность полимеризации, ч	Конверсия, %	[ДТБФ] в сополимере, мол. %
1	20,0	10	4,5	11,2	21,4
2	40,0	20	12	26,1	32,2
3	65,0	20	13	23,5	44,0
4	79,7	10	4,5	7,2	48,9
5	89,9	20	8	9,3	57,2
6	94,0	20	8	9,9	66,7

(табл. 2). Для расчета констант использовали усредненные по данным трех методов значения состава сополимеров.

Константы сополимеризации, рассчитанные методом Келена – Тюдеша для случая глубоких конверсий [9, 10], равны (M_1 – ДТБФ): $r_1=0,037\pm 0,014$, $r_2=0,77\pm 0,12$ (ошибки определены для 95% -ого уровня вероятности согласно [10]). По этим данным для ДТБФ рассчитаны величины $Q=0,29$ и $e=1,09$.

На рис. 2 приведены данные по кинетике деструкции *трет*-бутилкарбоксилатных групп в сополимерах ДТБФ – стирол при 443 К. Как видно из рис. 2, начальная скорость реакции, характеризующая термический распад, приблизительно одинакова для всех образцов, в то время как величина ускорения (характеризуемая соотношением скоростей при конверсиях 0 и 50%) очень резко уменьшается с обогащением сополимера стиролом. Например, для образца состава 57 мол. % ДТБФ наблюдается в 20 раз меньшее ускорение, чем для ПДТБФ при той же температуре.

[ДТБФ] в сополимере, мол. %	66,7	57,2	48,9	44,0	32,2
v_{50}/v_0	41,2	19,4	7,1	5,7	2,9

Для сравнения с данными по деструкции сополимеров ТБА – стирол при 453 К [2] мы изучили кинетику деструкции некоторых образцов сополимеров ДТБФ – стирол также при 453 К. При этой температуре для ПДТБФ $v_{50}/v_0=200$, а для сополимера, содержащего 57 мол. % ДТБФ (73 мол. % *трет*-бутилкарбоксилатных групп) $v_{50}/v_0=13$, т. е. введение 27 мол. % групп стирола привело к уменьшению ускорения в 15 раз. В тех же условиях для ПТБА $v_{50}/v_0=60$, а для сополимера ТБА – стирол с близким содержанием *трет*-бутилкарбоксилатных групп (69 мол. %) $v_{50}/v_0=13$ (по данным [2]). Здесь ускорение уменьшилось лишь в 4,5 раза. Как видим, у сополимеров ДТБФ – стирол эффект разбавления выражен значительно сильнее, чем для сополимеров ТБА – стирол.

Как и для ПДТБФ, существенно знать, в каком состоянии находятся сополимеры в условиях кинетических экспериментов. По данным ДСК, все образцы имеют T_c ниже температуры кинетических опытов, т. е. в случае сополимеров разложение *трет*-бутилкарбоксилатных групп протекает в реакционной системе, находящейся в высокозластическом состоянии.

Данные ДСК для сополимеров ДТБФ – стирол позволили оценить ожидаемую T_c ПДТБФ. С этой целью использовали формулу Уемацу – Хонда [11] для расчета T_c сополимера T_c^{cn} .

$$T_c^{cn} = T_c^{AA}X_{AA} + T_c^{AB}X_{AB} + T_c^{BB}X_{BB},$$

где T_c^{AA} и T_c^{BB} – температуры стеклования соответствующих гомополимеров; $T_c^{AB} = T_c$ чередующегося сополимера АВ; X_{AA} , X_{AB} , X_{BB} – доли диад АА, АВ = (АВ+ВА) и ВВ в сополимере. Поскольку речь идет о приближенной оценке T_c ПДТБФ, доли диад рассчитывали из величин r_1 , r_2 и состава исходных мономерных смесей [12], пренебрегая композиционной неоднородностью сополимерных образцов.

Далее, используя величины T_c^{cn} , T_c ПС ($T_c=376$ К) и рассчитанные доли диад, находили с помощью ЭВМ наиболее вероятные значения T_c^{AB} и T_c^{AA} , минимизирующие отклонения рассчитанных значений T_c^{cn} от данных эксперимента (рис. 3). Таким способом получены следующие оценочные величины: $T_c^{AA}=T_c$ ПДТБФ $\approx 525 \pm 5$ К и $T_c^{AB} \approx 400 \pm 2$ К.

Данные по деструкции ПДТБФ и сопоставление их с результатами ис-

Таблица 2

Состав сополимеров ДТБФ – стирол (данные разных методов)

Образец, №	[ДТБФ] в сополимере, мол. %			Образец, №	[ДТБФ] в сополимере, мол. %		
	ПМР	ГЖХ	ИК-спектр		ПМР	ГЖХ	ИК-спектр
1	20,7	–	21,5	4	49,8	48,9	48
2	32,3	32,4	32	5	57,2	57,2	–
3	44,5	45,0	42,5	6	66,4	–	67

следования деструкции ПТБА показали, что кинетика разложения *трет*-бутилкарбоксилатных групп в этих полимерах характеризуется, естественно, общими чертами: автоускорением, эффектами межмолекулярного взаимодействия, замедляющим реацию эффектом разбавления. Вместе с тем механизм ускорения в случае ПДТБФ, очевидно, весьма специфичен.

Кинетика деструкции ПТБА и сополимеров ТБА — стирол описана количественно [1, 2] на основе весьма простого механизма ускорения: взаимодействие *трет*-бутилкарбоксилатной группы с двумя карбоксильными; при этом одна COOH-группа может быть ближайшим соседом по цепи (внутренний сосед), а вторая принадлежит другой цепи (внешний сосед) или же обе COOH-группы являются внешними соседями. Существенно, что вероятность столкновения с внешними COOH-группами принимается пропорциональной их концентрации в реакционной системе в силу достаточно высокой поступательной подвижности макромолекул выше T_c реагирующего полимера.

Такой механизм едва ли приемлем для ПДТБФ. Этот полимер содержит *трет*-бутилкарбоксилатную группу у каждого углеродного атома основной цепи и имеет весьма жесткую структуру [3, 13], очевидно, треодизотактического строения. В ходе реакции сохраняется стеклообразное состояние системы, взаимодействие эфирных групп с внутренними соседними COOH-группами стерически затруднено, так что межмолекулярные взаимодействия должны вносить решающий вклад в ускорение реакции.

«Разбавление» цепи стирольными звеньями, естественно, уменьшает степень ускорения. Однако гибкость цепи при этом увеличивается, реакционная система находится в высокоэластическом состоянии, и вероятность межмолекулярных взаимодействий должна возрастать. Учитывая этот компенсирующий фактор, следовало ожидать, что эффект разбавления у сополимеров ДТБФ — стирол будет меньшим, чем у сополимеров ТБА — стирол. Эксперимент же показал, что дело обстоит как раз наоборот.

Приходится предположить, что надмолекулярная структура ПДТБФ особо благоприятна для межмолекулярных взаимодействий и именно нарушение этой структуры при введении в цепь стирольных звеньев обусловливает столь сильный замедляющий эффект разбавления.

Полученные в работе данные следует учитывать при разработке математических моделей с целью количественного описания кинетики деструкции ПДТБФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литманович А. Д., Черкезян В. О. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1865.
2. Черкезян В. О., Литманович А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 886.
3. Otsu T., Yasuhara T., Shiraishi K., Mori S. // Polymer Bull. 1984. V. 12. P. 449.
4. Otsu T., Shiraishi K. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 9. P. 1795.
5. Черкезян В. О., Литманович А. Д., Годовский Ю. К., Литманович А. А., Хромова Т. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 112.
6. Fayt R., Forte R., Jerome R., Ouahdi T., Teyssie Ph., Varshney S. K. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 6. P. 1442.
7. Ермаков И. В. // РЖХим. 1986. 22C257деп.
8. Бейлин С. И., Воллерштайн Е. Л., Долгоплоск Б. А., Кофман В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2040.
9. Kelen T., Tudos F., Turczanyi B., Kennedy J. P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. P. 3047.
10. Kelen T., Tudos F., Turczanyi B. // Polymer Bull. 1980. V. 2. № 1. P. 71.
11. Uematsu I., Honda K. // Rept. Progr. Polymer Phys. Japan. 1960. V. 8. P. 111.
12. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. С. 253.
13. Kitano T., Ishigaki A., Uematsu I.-G., Kawaguchi S., Ito K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. № 4. P. 979.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2.X.1987

THERMAL DEGRADATION OF POLY-DI-TERT-BUTYL FUMARATE

Yermakov I. V., Yakubovich O. V., Salamatina O. B.,
Fateev O. V., Litmanovich A. D.

Summary

Kinetics of degradation of *tert*-butyl carboxylate groups in poly-di-*tert*-butyl fumarate at 413–453 K and in copolymers of di-*tert*-butyl fumarate with styrene at 443 K has been studied. Homopolymers in conditions under study are in the glassy state, copolymers react being in the rubber-like state. The reaction proceeds with the acceleration being decreased with increase of the styrene units content in a copolymer. Kinetic data and analysis of steric factors (with the aid of volume atomar model) point out the essential contribution of intermolecular interactions into the reaction kinetics.