

УДК 541.64 : 536.4

© 1991 г. М. И. Фролова, Л. А. Ошмарина, В. И. Червякова,
Э. Г. Померанцева

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИ-*n*-БУТИЛЦИАНАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК

Изучено влияние гидроксида натрия, хлористого цинка, пиперидина, *n*-толуолсульфоновой и ортофосфорной кислот на термическое разложение поли-*n*-бутилцианакрилата методами ТГА, ДТА, ИК-спектрометрии и т. д. Предложен ионный механизм разложения поли-*n*-бутилцианакрилата в присутствии гидроксида натрия.

Поли-*n*-бутилцианакрилат (ПБЦА) при прогреве деполимеризуется с высоким выходом мономера по радикальному механизму [1]. Известно, что наличие в полимерах различных добавок или примесей может существенно влиять на их термическое разложение, изменять состав выделяющихся продуктов и механизм их образования.

Поскольку α -цианакрилаты получают деполимеризацией соответствующих полимеров, представляет большой практический интерес изучить влияние различных добавок на термическое разложение полицианакрилатов.

При синтезе поли- α -цианакрилатов (ПЦА) на стадии конденсации *n*-формальдегида с цианацетатами используют основные катализаторы, например пиперидин. В качестве деполимеризующих агентов при пиролизе ПЦА применяют различные кислоты — серную, ортофосфорную (ФК), *n*-толуолсульфоновую (ТСК) [2], т. е. как в процессе синтеза, так и пиролиза ПЦА находятся в контакте с различными соединениями, которые могут влиять на их термораспад. Особенно чувствительны ПЦА к действию основных реагентов. Как показано в работе [3], характеристическая вязкость растворов ПБЦА сильно снижается при хранении полимеров даже при комнатной температуре при наличии в них гидроксида натрия, триэтиламина и других основных реагентов в очень небольших количествах.

В настоящей работе изучено влияние гидроксида натрия, хлористого цинка, пиперидина, ТСК и ФК на термическое разложение ПБЦА.

Использовали ПБЦА, полученный при полимеризации свежеперегнанного *n*-бутилцианакрилата ($T_{кип}=85^\circ$ при 133 Па) в растворе ацетона (1 : 3) при добавлении десятикратного количества метанола по отношению к мономеру при комнатной температуре. Полимер трижды переосаждали из раствора в ацетоне метанолом. ММ полимера определяли вискозиметрически в растворе ацетона при 25° и рассчитывали по формуле $[\eta]=3,38 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,62}$ [3]. ММ изучаемого полимера $M_n=1,25 \cdot 10^4$. Добавки в полимер вводили с применением общего растворителя ацетона или смеси ацетона с метанолом. Растворитель испаряли при комнатной температуре. Полимер сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Добавки вводили в количестве 4 вес. %, кроме NaOH, содержание которого было 1 вес. %.

ТГ-кривые в вакууме (10^{-4} – 10^{-3} гПа) получали с помощью спиральных кварцевых весов при скорости нагревания 2 град/мин. Одновременно записывали термоманометрические (ТМ) кривые при температурах ловушек $-50 \dots -196^\circ$ и $+20 \dots -196^\circ$. ТГ-кривые на воздухе получали на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрден при скорости нагревания 5 град/мин. Использовали платиновые тарельчатые тигли. Навеска 20 мг. Для снятия кривых ДТА на воздухе использовали конические тигли с навеской 40 мг.

В изотермических условиях полимер прогревали в вакууме или на воздухе в стеклянных ампулах. Летучие продукты разложения в вакууме вымораживали жидким азотом. Хроматограммы жидких и газообразных продуктов разложения получали в условиях, аналогичных описанным в работах [4, 5] соответственно.

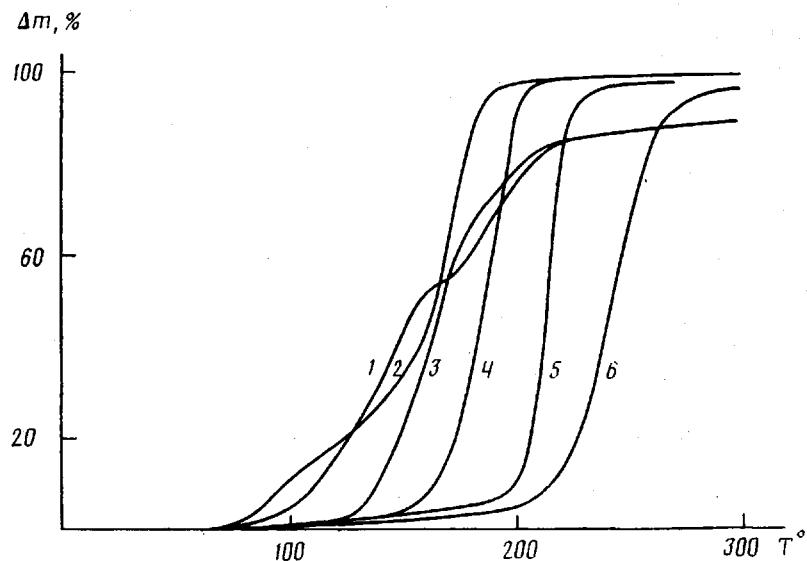


Рис. 1. ТГ-кривые ПБЦА, содержащего различные добавки, в вакууме: 1 – NaOH, 2 – пиперидин, 3 – ZnCl₂, 4 – контрольный, 5 – ТСК, 6 – ФК. Δm – потеря в весе

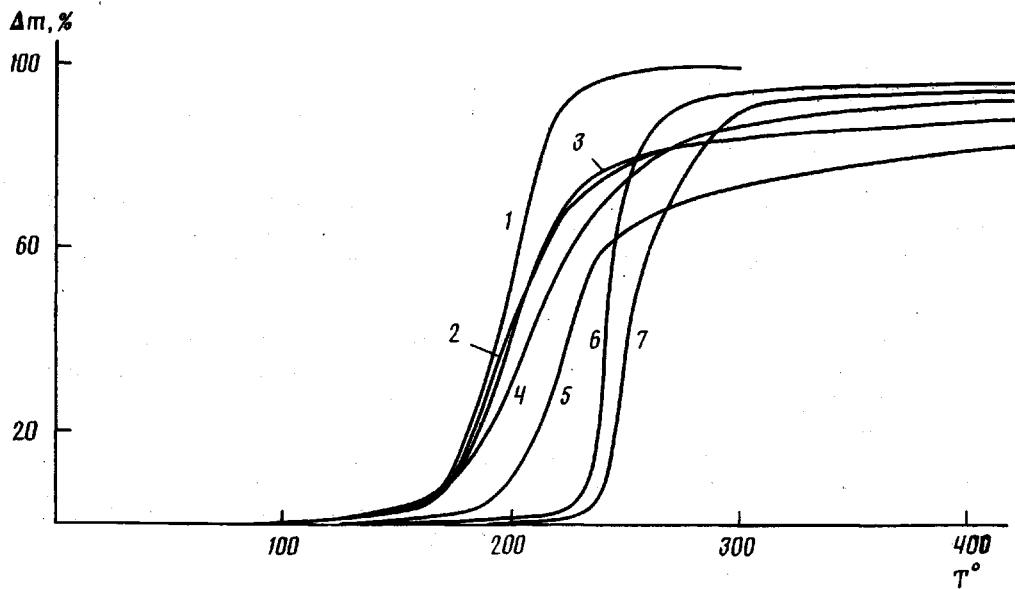


Рис. 2. ТГ-кривые ПБЦА, содержащего различные добавки, на воздухе: 1 – контрольный, 2 – пиперидин, 3 – ZnCl₂, 4 – NaOH, 5 – CuCl, 6 – ТСК, 7 – ФК

На рис. 1 представлены полученные в вакууме ТГ-кривые образцов ПБЦА, содержащих различные добавки. Видно, что NaOH, ZnCl₂ и пиперидин ускоряют разложение полимера. Следует отметить, что при разложении ПБЦА последний улетучивается и наблюдается недостаточно хорошая воспроизводимость опытов. ФК и ТСК, напротив, смещают температуру начала разложения полимера в область более высоких температур.

Разложение ПБЦА в присутствии ФК и ТСК происходит практически полностью, в то время как в присутствии NaOH и ZnCl₂ после разложения полимера до 500° остается темный остаток.

На рис. 2 приведены полученные на воздухе ТГ-кривые образцов ПБЦА с различными добавками. В данном случае в присутствии NaOH и ZnCl₂ наблюдается замедление термического разложения ПБЦА. Повидимому, в процессе разложения происходит образование промежуточ-

ных соединений, ингибирующих термоокислительный распад полимера. При нагревании на воздухе до 500° ПБЦА, содержащего NaOH, ZnCl₂, пи-перидин и CuCl₂, наблюдается образование темного остатка.

В таблице представлены данные по потере в весе ПБЦА с различными добавками в изотермических условиях в вакууме и на воздухе в течение 6 ч при 110°. Данные, относящиеся к изотермическим условиям, согласуются с данными, полученными в динамических условиях. После нагревания полимера в вакууме при 110° потери в весе минимальны для ПБЦА, содержащего ФК и ТСК, и значительны для ПБЦА, содержащего NaOH и ZnCl₂. В присутствии воздуха потери в весе незначительны для всех образцов.

Основной продукт термического разложения ПБЦА, содержащего NaOH, — мономер. Его ориентировочное содержание, определенное по весу полимера, образовавшегося на стенках сосуда при деструкции при 110° в течение 6 ч, составляет ~90 вес.% от количества летучих. Таким образом, основной реакцией распада является деполимеризация. Кроме мономера

Потеря в весе ПБЦА в вакууме и на воздухе при 110° в течение 6 ч

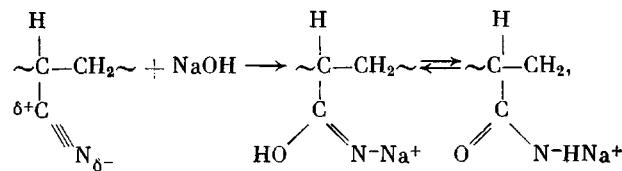
Добавка	Потеря в весе, %		Внешний вид остатка
	вакуум	воздух	
ФК	4,0	0,9	Бесцветный
ТСК	1,2	1,3	»
NaOH	0,3	0,4	»
ZnCl ₂	23,3	2,1	Темно-желтый
	19,6	1,8	Коричневый

в летучих продуктах разложения ПБЦА, содержащего NaOH, хроматографически обнаружены диоксид и оксид углерода, бутилен, бутиловый спирт и другие соединения. Наличие оксида и диоксида углерода, бутилена и бутилового спирта в продуктах разложения свидетельствует о распаде эфирной группы.

На рис. 3 представлены термоманометрические кривые термического разложения ПБЦА. Из рисунка следует, что в динамических условиях прогревания диоксид углерода (кривая 3) выделяется в две стадии, что, по-видимому, соответствует распаду эфирной группы, находящейся в неизменной полимерной цепи (стадия I) и в полимерной цепи, претерпевшей термические превращения (стадия II).

Для выяснения строения полимеров после прогревания были исследованы их ИК-спектры. В ИК-спектре ПБЦА, не содержащего добавок, после прогревания в вакууме и на воздухе изменений не обнаружено. ИК-спектры непрогретых образцов ПБЦА, содержащих различные добавки, существенно не отличаются от ИК-спектра ПБЦА без добавок, за исключением образцов с NaOH. В непрогретых образцах ПБЦА, содержащих NaOH, обнаружены полосы поглощения 2170 и 1600 см⁻¹.

Аналогичное поглощение при 2150 см^{-1} наблюдали в работе [6] при изучении пиролиза ПАН в присутствии добавки NaOH и отнесли его к поглощению нитрильного иона



который является инициатором олигомеризации нитрильных групп ПАН, приводящей к образованию циклических структур, аналогичных гидроафтиридиновым, обусловливающих потемнение полимера.

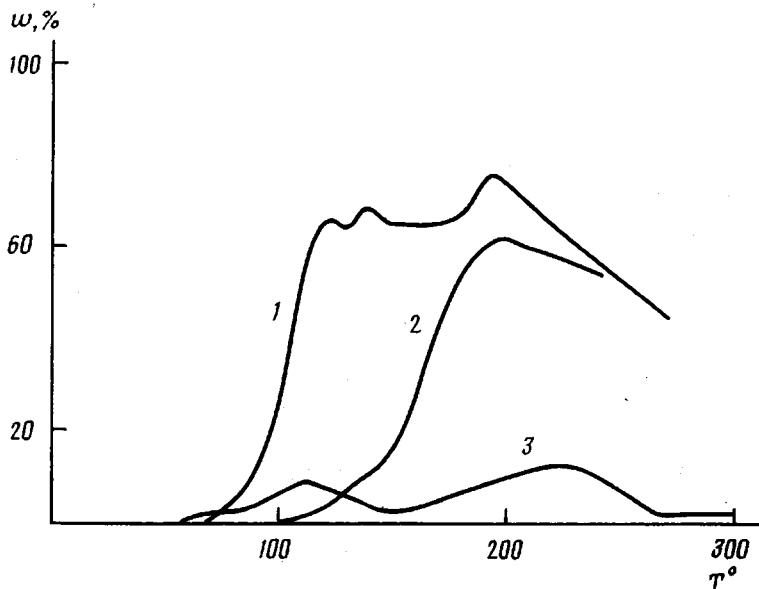


Рис. 3. Термоманометрические кривые разложения ПБЦА при температуре ловушек +20...-196° (1, 2) и -50...-196° (3), 1, 3 – ПБЦА+
+NaOH, 2 – ПБЦА. w – относительная скорость

В случае ПБЦА поглощение смещается на 20 cm^{-1} из-за влияния эфирной группы. Обнаружение поглощения нитрильного иона не вызывает затруднения, так как нитрильные ионы различного строения имеют сильные полосы поглощения в этой области [7]. Полоса 1600 cm^{-1} может быть отнесена к поглощению нитрильного иона и (или) к деформационным колебаниям N–H.

После прогревания образцов ПБЦА, содержащих NaOH, в вакууме при 110° или в динамических условиях до 170° наблюдается исчезновение полосы 2170 cm^{-1} и появление полос $2210, 1690, 1540, 1100$ и 790 cm^{-1} . Полоса 1600 cm^{-1} значительно изменяется. Уменьшается ее интенсивность и увеличивается ширина (1580 – 1620 cm^{-1}). Эту полосу можно приписать сопряженным связям C=N, образовавшимся при олигомеризации нитрильных групп. Снижение нитрильного поглощения от 2260 cm^{-1} в исходном состоянии до 2210 cm^{-1} после прогревания может быть связано с сопряжением нитрильной группы с двойной связью цепи, появляющейся при отщеплении эфирной группы. Полосы 1690 и 1540 cm^{-1} можно отнести к концевой замещенной амидной группе, появившейся при олигомеризации нитрильных групп. Не исключено также, что полоса 1690 cm^{-1} связана с валентными колебаниями изолированных связей C=N. Полоса поглощения 790 cm^{-1} может быть обусловлена деформационными колебаниями C–H и N–H. После прогревания образцов ПБЦА, содержащих NaOH, в вакууме в динамических условиях до 200° основные полосы поглощения в ИК-спектре полимера остаются теми же самыми, что и для полимера, прогретого до 170° . Значительно увеличивается поглощение при 2210 – 2220 cm^{-1} , почти полностью исчезает поглощение при 2260 cm^{-1} и появляются полосы 1420 и 770 cm^{-1} . Исчезновение поглощения при 2260 cm^{-1} свидетельствует об отсутствии исходных несопряженных нитрильных групп. Расширение полосы поглощения 2210 – 2200 cm^{-1} указывает на различные варианты сопряжения нитрильной группы с двойной связью. Полосы 1420 и 770 cm^{-1} можно приписать различным деформационным колебаниям связи C–H.

ИК-спектры образцов ПБЦА, содержащих ТСК и ФК, при прогревании практически не изменяются.

Олигомеризация нитрильных групп ПБЦА, инициируемая нитрильными ионами, протекает по ионному механизму. Поскольку при ионной олигомеризации необходимо разделение электростатических зарядов и мигра-

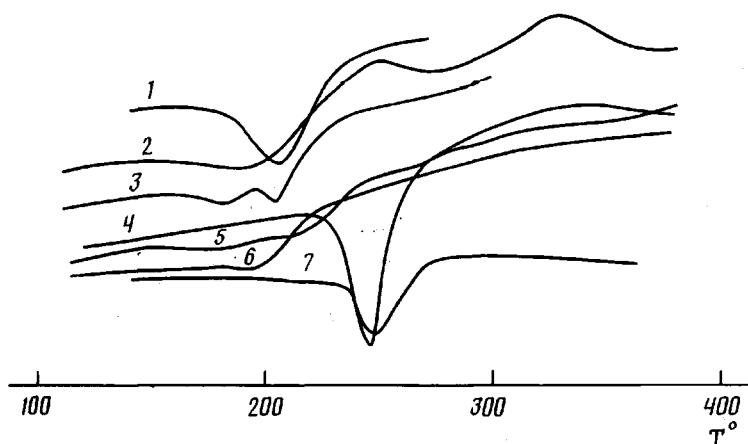
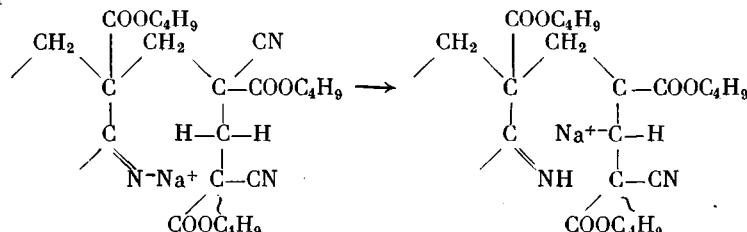


Рис. 4. Кривые ДТА для ПБЦА без добавки (1) и с добавками NaOH (2), ZnCl₂ (3), ТСК (4), CuCl (5), пиперидина (6) и ФК (7)

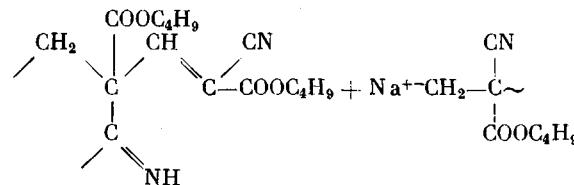
ция противоиона, следует ожидать, что реакция роста цепи будет медленной.

На кривых ДТА (рис. 4) для ПБЦА, ПБЦА+ФК, ПБЦА+ТСК наблюдается только один, четко выраженный эндотермический пик, обусловленный термораспадом полимера. Для ПБЦА, содержащего NaOH, ZnCl₂ и CuCl эндотермический пик значительно уменьшен, и при температурах ниже температуры эндотермического пика наблюдаются очень размытые экзотермические пики, обусловленные медленной олигомеризацией нитрильных групп. При температурах выше температуры эндотермического пика наблюдаются различные по величине экзотермы, связанные с окислением полимерного остатка, содержащего циклы. Инициирующее действие NaOH, различных солей, аминов и кислот на олигомеризацию нитрильных групп в ПАН описано в литературе [4]. В случае ПБЦА, содержащего ФК и ТСК, олигомеризация нитрильных групп не наблюдается. По-видимому, температура инициирования олигомеризации нитрильных групп кислотами выше температуры инициирования деполимеризации полимера. Олигомеризация нитрильных групп ПБЦА происходит внутримолекулярно, так как полимер сохраняет растворимость в ацетоне после прогревания в вакууме до 200° и на воздухе до 270°.

Реакция передачи цепи может происходить внутримолекулярно и межмолекулярно с отрывом протона, скорее всего от метиленовой группы основной цепи. Отрыв протона от метиленовой группы облегчен за счет наличия двух электроноакцепторных заместителей у одного углеродного атома. Отрыв протона сопровождается образованием срединного полимерного карбаниона



Средний карбанион может претерпевать дальнейшие изменения с разрывом C—C-связи полимерной цепи и образованием концевого карбаниона



Рассмотренные в этой схеме реакции показывают образование нитрильных групп, сопряженных с двойной связью, которые вносят вклад в нитрильное поглощение ИК-спектра прогретого полимера. Концевой карбанион может далее деполимеризоваться при прогревании по анионному механизму и принимать участие в реакциях инициирования и передачи цепи. Обрыв реакции деполимеризации или гибель концевого карбаниона может происходить с образованием алкоголята натрия, оксида углерода и CN

концевой ненасыщенной группы $\text{CH}_2=\overset{\sim}{\text{C}}-\text{CH}_2$. Таким образом, нитрильный ион может инициировать целый ряд реакций, протекающих по ионному механизму при прогреве ПБЦА, в том числе реакции олигомеризации нитрильных групп, разрыв связей полимерной цепи, деполимеризация и т. д.

Измерения ММ полимера, содержащего NaOH, после прогревания в вакууме при 110° в течение 6 ч показали, что ММ снижается с $1,25 \cdot 10^4$ до $4,7 \cdot 10^3$ в то время как ММ полимера, не содержащего NaOH, прогретого в тех же условиях, не изменяется. Таким образом, присутствие в ПБЦА добавок различного типа существенно влияет на его термическое разложение.

В заключение авторы выражают благодарность Н. М. Пинчук за обсуждение работы и О. Н. Кленович за предоставленные образцы полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yonezawa M., Suzuki S., Ito H., Ito K. // J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan. 1966 V. 24, № 11. P. 1041; 1967. V. 25, № 3. P. 240.
2. Konstantinow C., Nowakow P., Kulischewa E., Kabaiwanow W. // Plaste und Kautsch. 1981. B. 28, № 12. S. 697.
3. Donnelly E. F., Pepper D. C. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1981. B. 2, № 6/7. S. 439.
4. Лазарис А. Я., Громова Г. Е., Шмуйлович С. М., Пинчук Н. М., Бадрызлова М. П. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 4. С. 719.
5. Фролова М. И., Ошмарина Л. А., Червякова В. М., Шмуйлович С. М., Лисовцев В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32, № 1. С. 16.
6. Grassie N., McGuchan R. // Europ. Polymer J. 1971. V. 7. № 11. P. 1503.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 69.

Научно-исследовательский институт
химии и технологий полимеров
им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию
11.10.90

M. I. Frolova, L. A. Oshmarina, V. I. Chervyakova,
E. G. Pomerantseva

THERMAL DEGRADATION OF POLY-n-BUTYL CYANE ACRYLATE IN THE PRESENCE OF VARIOUS ADDITIVES

Summary

Influence of sodium hydroxide, zinc chloride, piperidine, *p*-toluene sulfonic and orthophosphoric acids on thermal degradation of poly-*n*-butylcyane acrylate has been studied by TGA, DTA, IR-spectrometry and other methods. The ionic mechanism of the process in the presence of sodium hydroxide is proposed.