

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-*n*-АЛКИЛАКРИЛАТОВ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ МОНОМЕРОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1993 г. П. В. Згонник, В. В. Зуев, Н. Г. Степанов,
Л. Д. Туркова, Ю. Н. Сазанов, Л. А. Шибаев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 17.08.92 г.

Методом пиролитической газовой хроматографии исследована термодеструкция при 450°C ряда поли-*n*-алкилакрилатов и соответствующих мономеров. Определены образующиеся при пиролизе продукты и установлен механизм реакций пиролиза. Подтверждено, что выход различных продуктов при пиролизе как полимеров, так и мономеров связан с электронным влиянием алкильного заместителя.

Исследование механизма деструкции полимеров имеет важное значение для понимания путей их стабилизации, расширения температурных интервалов эксплуатации, создания новых полимерных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. В настоящей работе с привлечением метода пиролитической газовой хроматографии было продолжено изучение термического разложения поли-*n*-алкилакрилатов (ПАА-*n*)¹, начатое нами ранее [1]. В результате удалось идентифицировать и качественно определить большую часть образующихся при термодеструкции ПАА-*n* продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристики ПАА-*n* и мономерных *n*-алкилакрилатов (АА-*n*) описаны ранее [1].

Исследования термодеструкции ПАА-*n* и АА-*n* методом пиролитической газовой хроматографии проводили на установке, включающей хроматограф "Цвет-100" с пиролитической ячейкой проточного типа, снабженной магнитной пипеткой, описанной ранее [2]. Хроматографическая система: колонка длиной 1 м, диаметр 2 мм, носитель — целик-545, неподвижная фаза — лукоил, газ-носитель — гелий при скорости 30 см³/мин, детектор — ДИП.

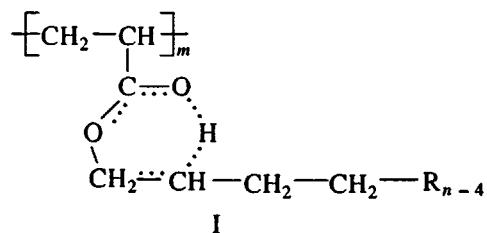
Количественное определение продуктов деструкции проводили как в изотермическом режиме, так и с программированием температуры колонки в интервале 20 - 140°C на основании калибровочной зависимости, полученной при прямой калибровке прибора смесями АА-*n*. Типичная хроматограмма продуктов деструкции ПАА-*n*

приведена на рис. 1а; мономерного АА-*n* — на рис. 1б.

Критерием выбора температуры деструкции было достижение полноты разложения ПАА-*n* при возможно более низкой температуре пиролиза, что было достигнуто при 450°C. Эта температура и была выбрана для проведения опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении пиролиза ПАА-*n* в изотермическом режиме при 450°C всегда в тех или иных количествах (за исключением ПАА-9) образуется мономер. График зависимости количества образующегося мономера от значения *n* приведен на рис. 2. Как было установлено нами [1], механизм термодеструкции ПАА-*n* связан с образованием циклического переходного состояния



Данный механизм играет значительную роль при температурах 350 - 380°C [1]. Вместе с тем при 450°C наряду с фрагментацией имеет место деполимеризация, о чем свидетельствует образование мономера. Таким образом, наблюдаются по крайней мере два конкурентных процесса: деполимеризация и термодеструкция с фрагментацией на различные осколочные продукты. Вообще говоря, фрагментации подвержен и мономер. Количество образующегося при термолизе мономера тем больше, чем быстрее идет деполимери-

¹ Здесь и ниже *n* обозначает число атомов С в алкильном радикале мономеров или полимеров.

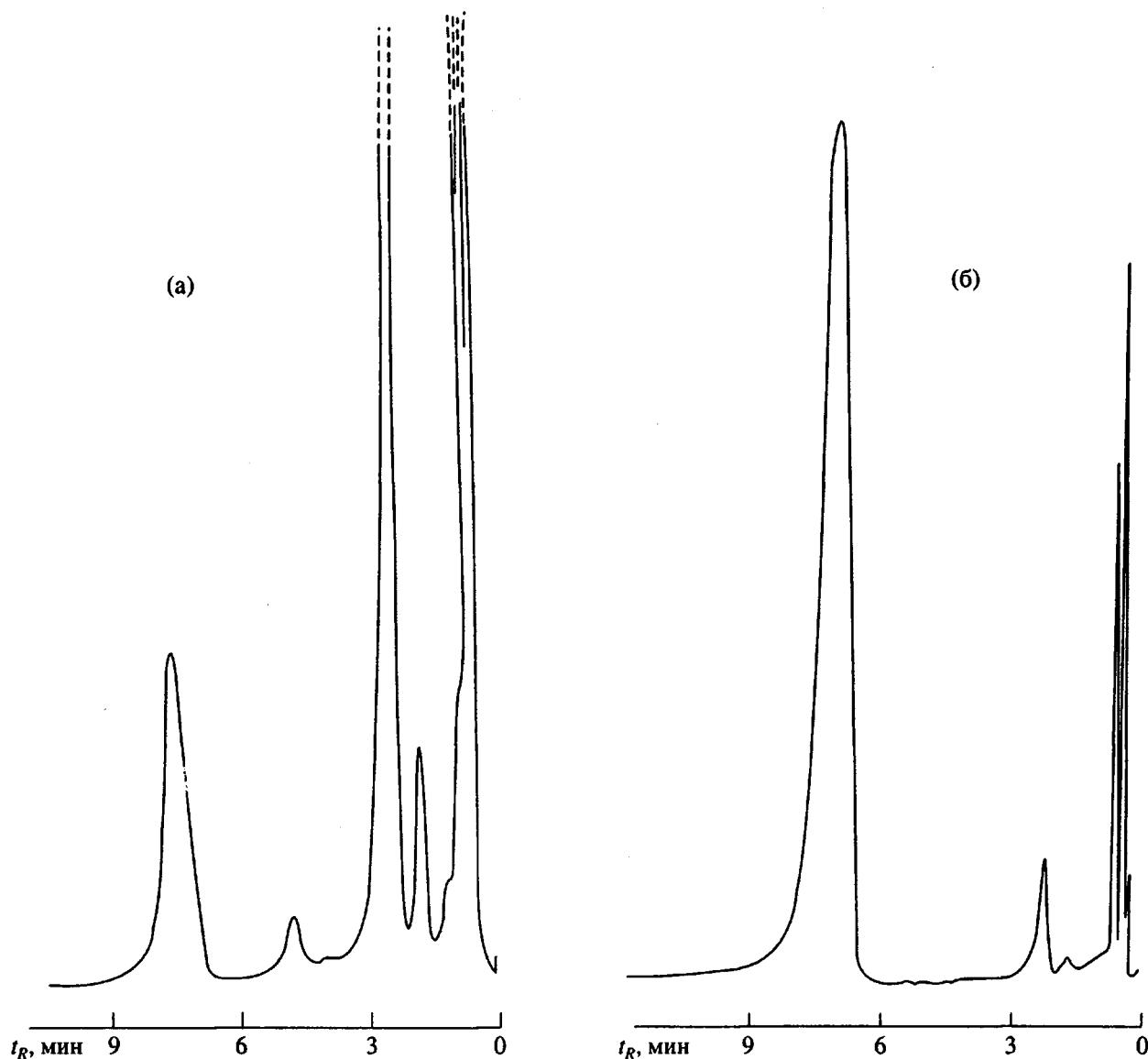


Рис. 1. Хроматограмма продуктов термодеструкции ПАА-8 (а) и исходного мономера АА-8 (б). Масса образцов 2.4×10^{-4} (а) и 3.5×10^{-5} г (б), температура колонки 120°C . t_R – время удерживания.

зация и чем медленнее – фрагментация. Как было показано ранее [1, 3], эффект четности в скорости этих двух процессов в зависимости от числа углеродных атомов в алкильном радикале имеет электронную природу и определяется влиянием заместителя в переходном состоянии. В случае поли-*n*-алкилстиролов (ПАС) [3] скорость полимеризации выше при нечетном числе углеродных атомов в алкильном заместителе, чем при четном. Так как термодеструкция ПАА-*n* проходит через квазиароматическое переходное состояние с участием двух метиленовых групп алкильного фрагмента, эффект четности должен проявляться при деполимеризации ПАА-*n* так же, как и для ПАС, т.е для ПАА-*n* с нечетным числом углеродных атомов скорость деполимеризации должна быть выше и соответственно количество образу-

ющегося мономера больше. Как ранее было показано [1], для процесса фрагментации влияние четности в заместителе подобное, т.е. для ПАА-*n* с нечетным числом углеродных атомов в алкильном фрагменте скорость фрагментации выше, чем для ПАА-*n* с четным числом углеродных атомов. Таким образом, процесс фрагментации уменьшает количество образующегося мономера для ПАА-*n* с нечетным числом углеродных атомов в сравнительно большей степени, чем для ПАА-*n* с четным числом углеродных атомов в алкильном фрагменте. Наложение этих двух процессов (фрагментации и деполимеризации) и объясняет сложный вид зависимости, представленной на рис. 2. Для ПАА-*n* с числом углеродных атомов в алкильном фрагменте $n < 7$ вид зависимости определяется электронным влиянием за-

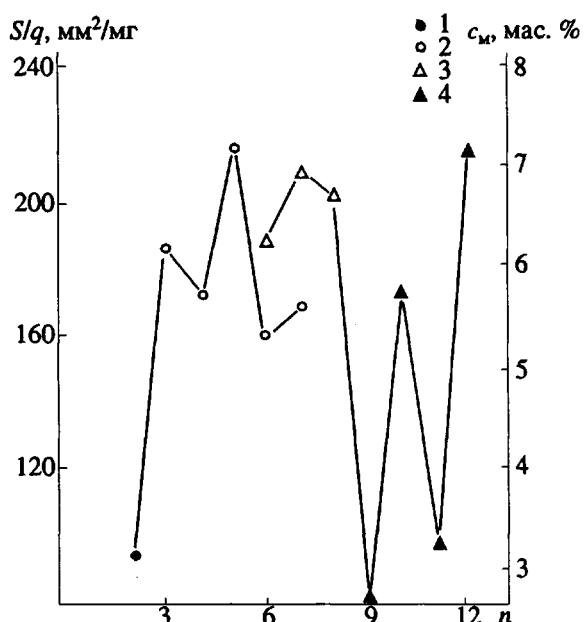


Рис. 2. Зависимость количества мономера, выделившегося при термодеструкции соответствующего ПАА-*n*, от числа атомов углерода *n* в алкильном заместителе. Температура колонки 70 (1), 90 (2), 120 (3) и 140°C (4). *c_m* — количество мономера.

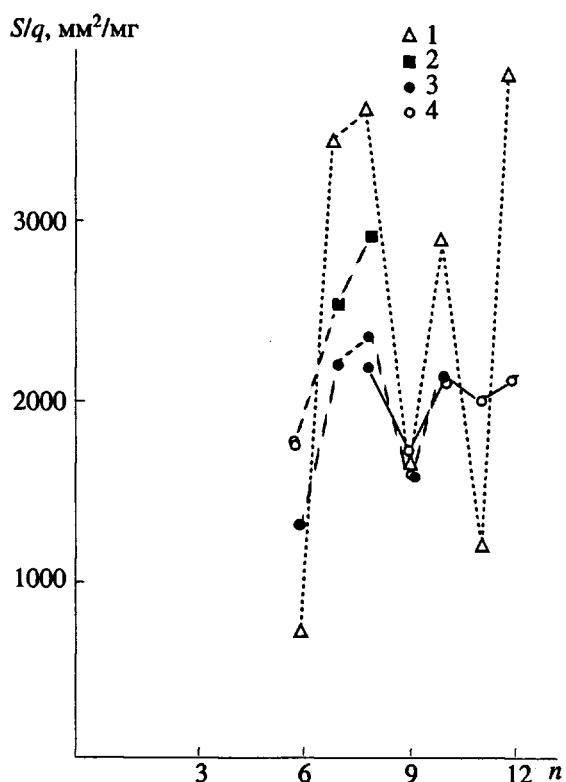
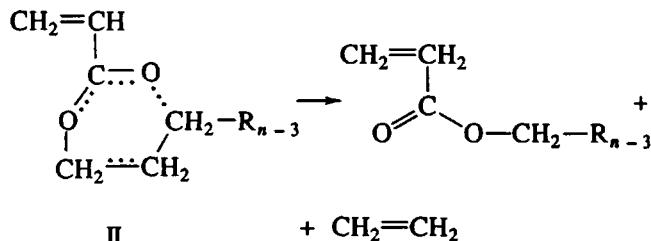


Рис. 3. Зависимость количества мономера AA-*n*, неразложившегося при термодеструкции соответствующего AA-*n*, от числа атомов углерода в алкильном радикале *n*. Мономер вносили в пиролитическую ячейку в виде раствора в CHCl₃ (1, 3) или CCl₄ (2, 4). Температура колонки 120-140 (1, 4), 90 (2) и 120°C (3).

местителей на процесс деполимеризации, с *n* > 8 — влиянием на процесс фрагментации (плюс в этом случае образующийся мономер сравнительно медленнее удаляется из зоны пиролиза из-за меньшей летучести, поэтому он также подвергается пиролизу), а сбой регулярности в зависимости при *n* = 7-8 определяется конкурентностью этих процессов.

Чтобы подтвердить справедливость данного предположения, нами была изучена термодеструкция соответствующих мономерных акрилатов AA-*n* при 450°C и фиксировалось количество неразложившегося мономера. Зависимость количества неразложившегося мономера от числа *n* углеродных атомов в алкильном заместителе приведена на рис. 3. Ясно, что количество неразложившегося мономера тем выше, чем ниже скорость фрагментации, а влияние электронных факторов (влияние заместителя) в переходном состоянии для полимера и мономера одинаково. В силу экспериментальных причин представленная зависимость начинается с *n*-гексилакрилата. Таким образом, качественное совпадение зависимостей выхода мономера в случае ПАА-*n* и AA-*n* с *n* = 7 доказывает верность нашего предположения о том, что вид зависимости определяется электронным влиянием заместителя на скорость процесса фрагментации (деполимеризация, естественно, для мономера отсутствует).

При термодеструкции мономерных акрилатов нами были обнаружены значительные количества AA-*n* с уменьшенным числом углеродных атомов в алкильном заместителе в сравнении с исходным AA-*n* (рис. 4). Очевидно, что их образование является следствием мономолекулярного согласованного или электроциклического процесса, проходящего через циклическое переходное состояние, подобное наблюдавшемуся для процесса фрагментации ПАА-*n* и AA-*n*. При этом в наибольшем количестве образуется AA-*n* с числом углеродных атомов в заместителе на два меньше, чем в исходном мономере. Вероятно, данный процесс аналогичен ретро-реакции Дильса-Альдера



В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что процесс наиболее эффективен в том случае, когда образуется особенно стабильный фрагмент, и наиболее часто он наблюдается тогда, когда таким продуктом является этилен [4]. Поскольку переходное состояние II весьма сходно с переходным состоянием I, влияние заместителей

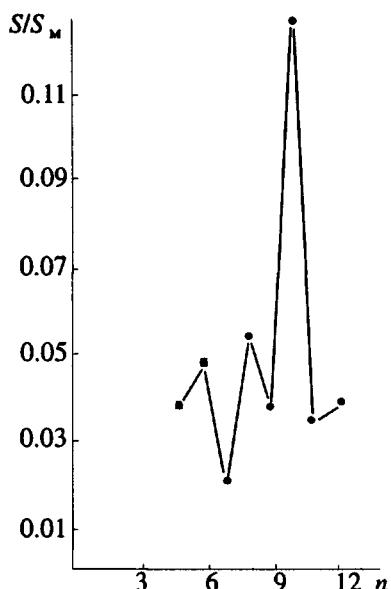


Рис. 4. Зависимость от n относительного количества продукта $\text{AA}-(n-2)$, выделившегося при нагревании $\text{AA}-n$ до 450°C . S (мм^2) – площадь хроматографического пика продукта $\text{AA}-(n-2)$, S_m (мм^2) – площадь хроматографического пика мономера.

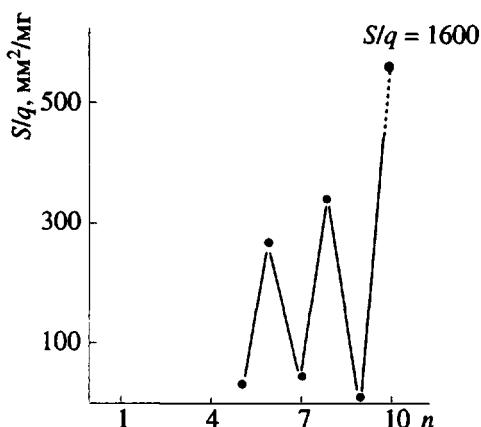


Рис. 5. Относительные количества алкилакрилатов $\text{AA}-n$ с различной длиной алкильного радикала n , образующихся в результате термодеструкции децилакрилата ($\text{AA}-10$).

на эти процессы должно быть аналогичным. Так как в переходном состоянии II участвуют три углеродных атома алкильного заместителя, эффект четности для этих процессов должен быть обратным, т.е. наибольшее количество продуктов по указанному механизму должно образовываться в случае $\text{AA}-n$ с четным n . Это наблюдается и на опыте (рис. 5).

Образование $\text{AA}-n$ с числом углеродных атомов, уменьшенным по сравнению с исходным мономером на 1 или 3, является относительно маловероятным, так как процессы с отщеплением карбена практически неизвестны, а ретро-1,3-дипольярное присоединение встречается крайне редко [4]. Действительно, $\text{AA}-(n-1)$ практически не обнаружены в наших опытах, а $\text{AA}-(n-3)$ лишь в незначительных количествах (рис. 5). Ясно, что образование $\text{AA}-n$ с числом n , уменьшенным более чем на 3, происходит в ходе повторения описанных выше процессов.

Таким образом, наблюдаемый эффект четности в выходе различных продуктов термодеструкции в ряду ПАА- n и АА- n объясняется электронным влиянием заместителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев В.В., Шибаев Л.А., Степанов Н.Г., Соловская Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 19.
2. Туркова Л.Д., Беленький Б.Г., Новикова Е.М. // Синтез, структура и свойства полимеров / Под ред. Котона М.М. Л.: Наука, 1970. С. 80.
3. Зуев В.В., Шибаев Л.А., Степанов Н.Г., Соловская Н.А., Бурыко А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1866.
4. Джилкрист Т., Стэрр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976.

A Study of the Thermal Decomposition of Poly(*n*-alkylacrylates) and Corresponding Monomers by Gas-Pyrolysis Chromatography

P. V. Zdonnik, V. V. Zuev, N. G. Stepanov, L. D. Turkova, Yu. N. Sazanov, and L. A. Shibaev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The thermal decomposition of a number of poly(*n*-alkylacrylates) and corresponding monomers at 450°C was examined using gas-pyrolysis chromatography. The mechanisms of pyrolysis reactions and their products were determined. It was shown that the yields of different products during the pyrolysis of both polymers and monomers are determined by the induction effect of the alkyl substituent.