

УДК 541.64:543.544

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-4-*n*-АЛКИЛСТИРОЛОВ

© 1995 г. П. В. Згонник, В. В. Зуев, Л. Д. Туркова, Ю. Н. Сазанов, Л. А. Шибаев

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

Поступила в редакцию 18.07.94 г.

Методом пиролитической газовой хроматографии исследовано термическое разложение ряда поли-4-*n*-алкилстиролов и соответствующих мономеров в интервале 400 - 600°C. Установлено, что в этих условиях основной термической реакцией полимеров является деполимеризация, кинетика которой зависит от числа углеродных атомов в алкильном заместителе. Обнаружено также, что при термодеструкции четных гомологов данного ряда образуется больше мономера, чем в случае нечетных. На основе полученных данных о составе продуктов деструкции дополнен механизм термических превращений поли-4-*n*-алкилстиролов.

Поли-4-*n*-алкилстиролы (**ПАС-*n***, где *n* – число углеродных атомов в алкильном заместителе в положении 4 ароматического кольца) – сравнительно недавно синтезированные полимеры, термические свойства которых исследованы пока недостаточно.

Известно, что все ПАС-*n* имеют большую термостабильность, чем ПС [1]. В отличие от ПС наряду с разрушением полимерной структуры при температурах выше 300°C в вакууме (предположительно, по механизму полимеризации) в ПАС-*n* имеет место низкотемпературная сшивка (150 - 300°C при нагревании в условиях вакуума). При быстром нагревании образцов ПАС-*n* четные представители ряда ПАС-*n* оказываются более термостабильными, чем нечетные гомологи: наблюдается эффект четности в термостабильности этих полимеров [1, 2].

В настоящей работе продолжено изучение термических превращений ряда ПАС-*n* с привлечением метода пиролитической газовой хроматографии. В результате идентифицирована и определена большая часть продуктов термической деструкции. На основании полученных данных внесены уточнения в механизм деструкции ПАС-*n*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристики ПАС-*n* и алкилстиролов-мономеров описаны ранее [3].

Исследование термического разложения представителей гомологического ряда ПАС-*n* и соответствующих алкилстиролов (**АС-*n***) проводили на установке, состоящей из газового хроматографа "Цвет-100" с пиролитической ячейкой проточного типа, описанной ранее [4]. Разделение компонентов смеси продуктов деструкции проводили на стальной колонке 1 м × 3 мм², заполненной 3% SE-30 на хромосорбе-G при скорости газа-

носителя (гелий) 15 - 45 см³/мин. Использованная в работе хроматографическая фаза обеспечивает разделение углеводородов в соответствии с их температурами кипения.

Навески образцов для термодеструкции ПАС-*n* в ряду 1 ≤ *n* ≤ 9 брали из 1%-ных растворов полимера в толуоле, АС-*n* – из 1%-ных растворов этих веществ в CCl₄. После нанесения пробы полимера на пипетку растворитель удаляли высушиванием.

Количественное определение продуктов деструкции проводили как в изотермическом режиме, так и в режиме программирования температуры колонки в интервале 40 - 170°C по калибровочной зависимости, полученной при прямой калибровке прибора смесями АС-*n*. Типичная хроматограмма смеси продуктов деструкции ПАС-*n* и АС-*n* приведена на рис. 1а и 1б соответственно. Деструкцию образцов ПАС-*n* проводили в интервале 400 - 600°C. В качестве критерия выбора температуры деструкции *T*_d в основной серии опытов было принято достижение полного разложения образца при возможно более низкой температуре, что контролировали повторным термолизом предполагаемых остатков образца при 600°C.

Для идентификации продуктов деструкции боковой группы мономерного звена ПАС-*n* осуществляли термолиз модельных *n*-алканов при 550°C. Типичная хроматограмма продуктов разложения ионана представлена на рис. 1в.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование продуктов термического разложения ПАС-*n* в интервале 400 - 600°C показало, что для всех ПАС- основным продуктом деструкции (более 50%) является мономер. Таким образом, подтверждается высказанное ранее

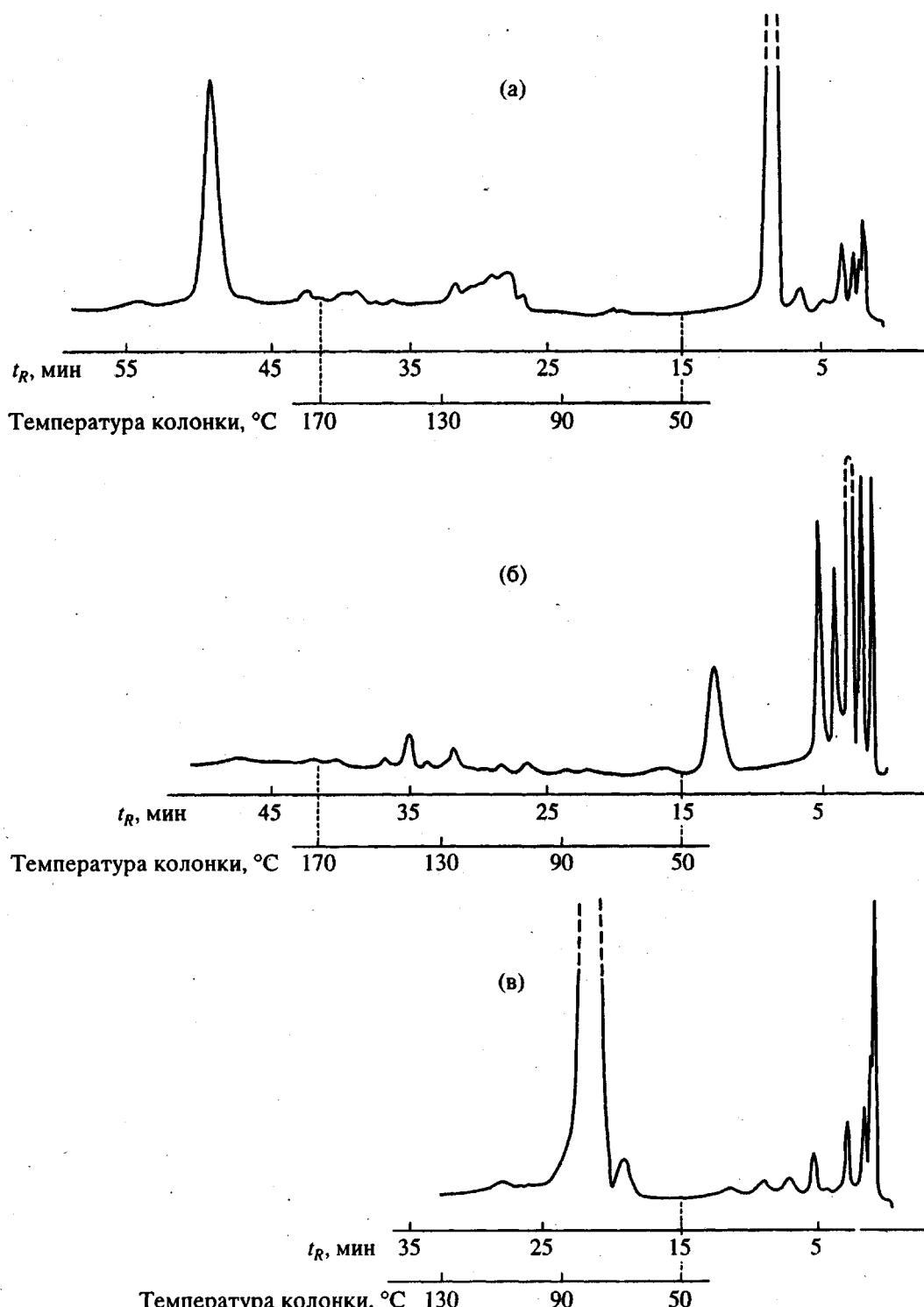


Рис. 1. Хроматограммы продуктов термодеструкции ПАС-7 (а, б) и нонана (в). Масса исходного ПАС-7 5.96×10^{-5} (а) и 2.34×10^{-5} г (б). Температура деструкции 550°C , скорость газа-носителя $11 \text{ см}^3/\text{мин}$, температура колонки 50°C (15 мин) и далее нагревание до 170°C со скоростью 5 град/мин; усиление 5×10^{-10} .

предположение [1, 2] о том, что основной реакцией, ведущей к разрушению полимерной цепи, в ряду ПАС-*n* является деполимеризация.

На рис. 1а, где в качестве примера приведена типичная хроматограмма продуктов термическо-

го разложения полимера ПАС-7 при $T_{\text{д}} = 550^{\circ}\text{C}$ видно, что помимо мономера выделяются также 4-*n*-алкилстиролы с меньшей длиной алкильного заместителя, чем в мономере, продукт более труднолетучий, чем мономер (вероятно, это

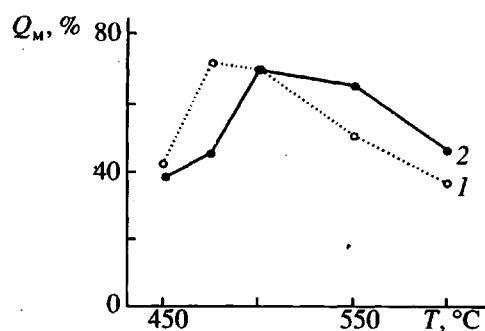


Рис. 2. Зависимость количества образованного мономера Q_m при термодеструкции ПАС-5 (1) и ПАС-6 (2) от температуры деструкции.

4-*n*-алкил- α -метилстирол, что подтверждается данными [2]), ароматические углеводороды (бензол, толуол, стирол, дивинилбензол, следы этилбензола), а также продукты деструкции алкильного заместителя. В смеси продуктов деструкции присутствуют также незначительные количества неидентифицированных веществ (вероятно, ароматических соединений), температура кипения которых выше, чем у стирола, но ниже, чем у мономера.

Типичная зависимость выхода мономера от T_d исходного ПАС-*n* (*n* = 5 и 6) представлена на рис. 2. Для всех остальных ПАС-*n* вид этой зависимости аналогичен. Для нечетных представителей ряда максимальное количество мономера выделяется при $T_d = 475^\circ\text{C}$, а для четных при 500°C , что хорошо согласуется с данными [1, 2]. Исключение составляет ПАС-1: максимум выделения мономера при термодеструкции указанного полимера достигается лишь при 550°C , в связи с чем основная часть опытов была проведена при этой температуре.

Зависимость количества выделившегося мономера от величины *n* в ряду ПАС-*n* при $T_d = 550^\circ\text{C}$ приведена на рис. 3. Видно, что имеет место альтернирование в выходе мономера: в случае разложения четных гомологов образуется больше мономера, чем при деструкции нечетных. Наблюдается также уменьшение количества образующегося мономера в целом с увеличением длины боковой цепи. В случае первого члена ряда образуется аномально высокое количество мономера, и фактор четности в этих условиях термодеструкции в гомологическом ряду ПАС-*n* проявляется начиная с *n* = 2.

Относительное количество мономера, выделившегося при термическом разложении полимера, характеризует соотношение интенсивности протекания реакции деполимеризации, с одной стороны, и всех остальных процессов деструкции — с другой. Влияние четности на это соотношение

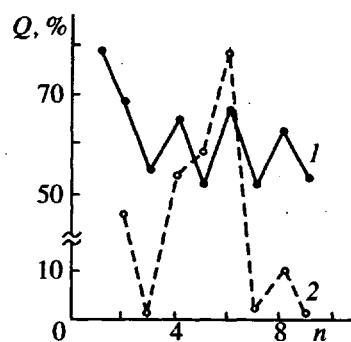
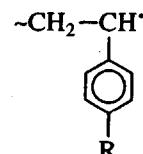


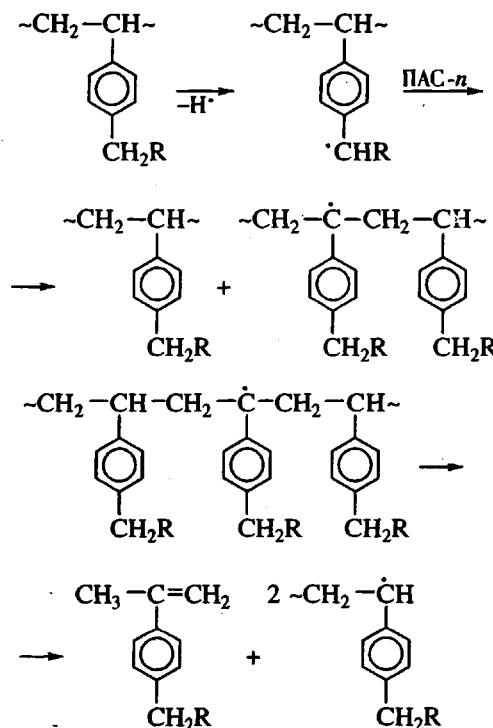
Рис. 3. Зависимость от величины *n* количества мономера, образовавшегося в процессе термодеструкции ПАС-*n* при 550°C (1) и количества неразложившегося до 550°C исходного вещества в ряду АС-*n* (2).

трудно объяснить только лишь с позиции различной устойчивости макрорадикала



(R-*n*-алкил) в случае четных и нечетных гомологов, подобно тому, как был объяснен эффект четности в термостабильности [1, 2]. Следовательно, ранее предложенный механизм термической деструкции ПАС-*n* нуждается в уточнении.

Один из возможных путей инициирования деполимеризации связан со сравнительной легкостью образования бензильного радикала [5, 6], который в ходе взаимодействия с основной цепью и инициирует этот процесс:



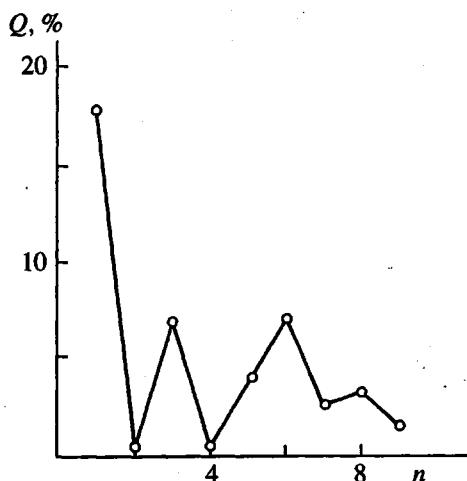
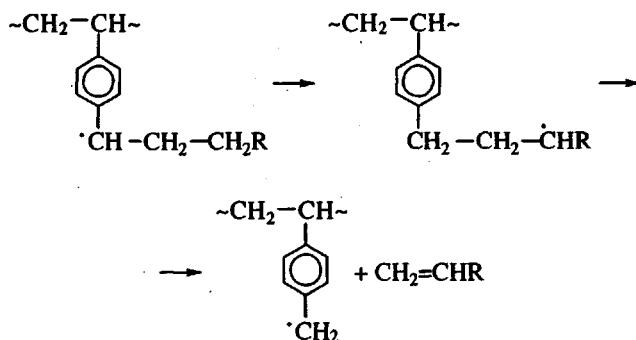


Рис. 4. Зависимость от *n* количества продукта АМС-*n*, образовавшегося при термодеструкции ПАС-*n* при 550°C.

Протекание процесса подтверждается обнаружением 4-*n*-алкил- α -метилстиролов (АМС-*n*) — рис. 4. Отсутствие ожидаемого альтернирования количеств выделившегося АМС-*n* в ряду ПАС-*n* при *n* > 5, связано с тем, что образующийся при 450°C бензильный радикал (в результате обычного при высоких температурах расщепления алкилзамещенных радикалов [7])



взаимодействует с основной цепью примерно одинаково [1, 2].

Для разложения ПАС-2 и ПАС-4 характерно почти полное отсутствие в продуктах деструкции АМС-*n*. В случае ПАС-2 это связано с тем, что образующийся метилзамещенный бензильный радикал является малореакционноспособным [7] и не в состоянии оторвать водород от основной цепи, и его расщепление невозможно. Термическое поведение ПАС-4 является менее понятным.

Дальнейшее рассмотрение состава продуктов термического разложения возможно только после выяснения вклада вторичных реакций, происходящих с мономером в газовой фазе. Для этого была проведена дополнительная серия экспериментов по изучению термодеструкции в ряду 4-*n*-алкилстиролов. Установлено, что в целом моно-

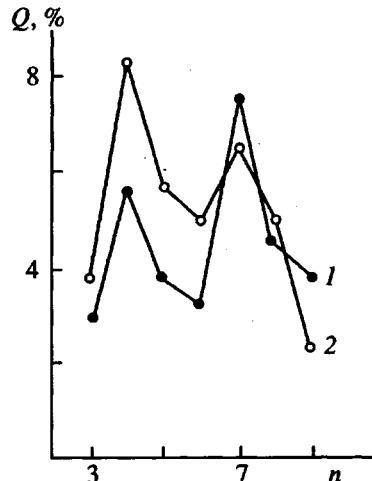


Рис. 5. Зависимость от *n* количества продуктов АС-1 (1) и АС-2 (2), образовавшихся в процессе термодеструкции ПАС-*n* при 550°C.

меры АС-*n* претерпевают более глубокую термическую деструкцию, чем соответствующие фрагменты полимеров, что видно из рис. 1а и 1б. В смеси продуктов термических реакций АС-*n* присутствуют вещества, которые наблюдаются при термодеструкции соответствующих полимеров, а также неидентифицированные продукты, имеющие меньшие температуры кипения, чем исходный мономер, но больше, чем АС-1.

При нагревании 4-*n*-алкилстиролов до 550°C протекает большое разнообразие термических реакций. Несмотря на это, в ряду АС-*n*, как и в случае ряда ПАС-*n*, наблюдается влияние четности *n* на термические свойства. Так, относительное количество неразложившегося исходного АС-*n* при нагревании его до 550°C зависит от четности *n*, причем четные гомологи ряда АС-*n* более устойчивы, чем нечетные (рис. 3б), как и в случае ряда полимеров. Это позволяет предположить, что в обоих случаях наблюдаемый эффект четности обусловлен прежде всего строением боковой группы мономерного звена и термическими реакциями, протекающими с ее участием.

Так как при нагревании мономеров АС-*n* до 550°C образуются продукты, не обнаруженные в случае термодеструкции соответствующих полимеров, следовательно, выделившийся при термодеструкции ПАС-*n* мономер не претерпевает вторичных газофазных термических реакций. Это позволяет использовать информацию о составе продуктов термической деструкции в ряду ПАС-*n* без внесения каких-либо поправок на наличие вторичных реакций низкомолекулярных продуктов в газовой фазе.

Как было показано, при термодеструкции ПАС-*n* кроме мономера выделяются также алкилстиролы с меньшим числом углеродных

Состав продуктов деструкции полимеров ряда ПАС-*n*

Количество продуктов деструкции, мас. %

Поли- мер	AC-1	AMC-1	AC-2	AMC-2	AC-3	AMC-3	AC-4	AMC-4	AC-5	AMC-5	AC-6	AMC-6	AC-7	AMC-7	AC-8	AMC-8	AC-9	AMC-9
ПАС-9	1.1*	0.3*	1.6*	—	0.14	—	0.22	Следы	1.02	Следы	1.08	Следы	0.60	0.60	—	1.93	53.8	8.2
ПАС-8	3.45	0.69	3.8	0.54	0.39	—	0.35	0.30	1.42	Следы	1.33**	Следы	2.78	6.12	62.9	3.86		
ПАС-7	5.70*	2.80*	4.80*	4.20*	1.25	2.72*	0.35	0.03	2.33	Следы	1.74	Следы	54.8	7.15				
ПАС-6	3.34	—	5.03	—	—	—	—	—	—	3.10**	3.80	67.4	7.15					
ПАС-5	2.85	—	4.40	Следы	Следы	—	—	—	—	—	2.86	—	52.6	4.3				
ПАС-4	4.78	Следы	8.23	4.46	Следы	Следы	65.2	Следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ПАС-3	1.83	2.34	2.80	—	—	55.2	7.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ПАС-2	1.68	2.16	68.4	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ПАС-1	77.6	16.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Серия Б

том 37

№ 8 1995

* Оценка.

** Свободный ник.

атомов в боковой группе: АС-*k*, где *k* < *n*. Относительные количества АС-*k* и соответствующих АМС-*k* в смесях продуктов деструкции представлены в таблице. Количества тех или иных компонентов сложным образом меняются от гомолога к гомологу. При этом наблюдается влияние четности исходного ПАС-*n* на относительное содержание ряда продуктов смеси, в том числе АС-1 и АС-2 в области $6 \leq n \leq 9$ (рис. 5). Детальное обсуждение данных таблицы и уточнение на их основе механизма фрагментативной деструкции боковой группы выходит за рамки настоящей работы и будет продолжено.

Проведение термодеструкции ПАС-*n* и АС-*n* при 400 - 600°C сопровождается образованием большого количества разнообразных продуктов деструкции, причем основным из продуктов деструкции полимеров является мономер (более 50%), что свидетельствует о преобладании деполимеризации в процессе термического разложения ПАС-*n*. На основании данных о составе продуктов деструкции существенно дополнен механизм термических реакций ПАС-*n* и выявлено влияние алкильного радикала на механизм разложения ПАС-*n*. Проявление эффекта четности не только при динамическом нагревании в вакууме [1, 2], но и при изотермическом воздействии на

ПАС-*n* и АС-*n* свидетельствует о том, что в его основе лежат принципиальные закономерности, природу которых предстоит установить при дальнейшем исследовании алкилзамещенных полимеров винилового ряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев В.В., Шибаев Л.А., Степанов Н.Г., Соловская Н.А., Бурыйко А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1856.
2. Shibaev L.A., Stepanov N.G., Zuev V.V., Solovskaya N.A., Sazanov Yu.A. // Thermochim. Acta. 1991. № 186. P. 19.
3. Туркова Л.Д., Беленький Б.Г., Новикова Е.М. // Синтез, структура и свойства полимеров / Под ред. Котона М.М. Л.: Наука, 1970. С. 80.
4. Андреев Д.Н., Соловская Н.А., Захаров С.К., Лукашина В.А. // Пласт. массы. 1984. № 2. С. 58.
5. McNeil J.C. // Comprehensive Polymer Science: the Synthesis, Characterization, Reactions and Application of Polymers / Ed. by Allen G., Bewington J.C. Oxford; New York: Pergamon Press, 1989. V. 9. P. 452.
6. Shröder U.K.O., Erder H.J., Ebert K.H. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 3. S. 561.
7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. С. 342.

Thermal Degradation of Poly(4-*n*-alkylstyrenes)

P. V. Zgonnik, V. V. Zuev, 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 – Thermal degradation of a series of poly(4-*n*-alkylstyrenes) and related monomers in the temperature interval 400 - 600°C was studied by pyrolytic gas chromatography. The main thermal reaction in the polymers consists in depolymerization with kinetics depending on the number of carbon atoms in the alkyl substituent. The thermal degradation of even-numbered homologs of the series yields a greater amount of monomers as compared to the odd ones. The data obtained allow the mechanism of thermal transformations of poly(4-*n*-alkylstyrenes) to be refined.