

УДК 541.64:536.4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

© 2003 г. Н. Н. Волкова, Е. В. Сумманен, Л. П. Смирнов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 24.12.2002 г.

Принята в печать 26.05.2003 г.

В интервале температур 563–623 К исследована кинетика термической деструкции сшитых полимеров стирола, различающихся густотой полимерной сетки α . Деструкция образцов с $\alpha < 25\%$ описывается S-образными кинетическими кривыми уменьшения массы. Разложение сверхсшитых образцов ПС ($\alpha = 43–100\%$) протекает по более сложному кинетическому закону и с существенно меньшими скоростями. Энергия активации термодеструкции сверхсшитых ПС мало изменяется с увеличением α , падение скорости разложения связано с уменьшением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса. Предполагается, что повышение термической стабильности полимеров по мере роста α связано с уменьшением вероятности зарождения и увеличением вероятности обрыва кинетической цепи радикально-цепной деполимеризации более коротких и менее подвижных межузловых полимерных цепей, а также с увеличением вклада внутримолекулярных реакций сшивания. Фуллерены (смесь C₆₀, C₇₀, C₈₀ и C₆₀O) являются ингибиторами радикально-цепной деполимеризации образцов с $\alpha < 40\%$.

Кинетические закономерности термической деструкции сшитых полимеров определяются не только их химическим строением, но и в значительной степени особенностями топологического и надмолекулярного строения полимерной сетки.

Для редко сшитых полимеров влияние топологической структуры проявляется в зависимости кинетических параметров деструкции от концентрации узлов и ММР межузловых цепей [1–4]. Эта связь для очень редких сеток не существенна, для более густых сеток в определенном интервале концентраций межузловых цепей она нелинейна и может иметь экстремальный характер [1, 4].

Термическая стабильность густо сшитых полимеров определяется их микрогетерогенностью, микродефектностью, степенью упорядоченности, подвижности и напряженности цепей. Так, для густо сшитых полизэпоксидов и полиэфирдиметакрилатов, термическая деструкция которых может протекать как по молекулярному, так и по радикально-цепному механизму, скорость этих процессов и их соотношение зависят от доли микробластей с пониженной плотностью (микродефектностью) [5, 6]. Разрушение таких микродефектов

в результате отжига, облучения или действия сдвиговых деформаций приводит к увеличению термической стабильности.

Цель настоящей работы – изучение влияния густоты сетки на закономерности термической деструкции сшитых полимеров, несшитый аналог которых разлагается по радикально-цепному механизму. В качестве объектов исследования выбраны сшитые ПС, включающие и так называемые “сверхсшитые” ПС [7, 8].

Систематическое исследование кинетики и механизма термической деструкции проводили только для линейного ПС [9–20], причем до сих пор нет удовлетворительного объяснения сложного кинетического закона, описывающего разрыв цепей и выделение летучих продуктов при деструкции ПС. Термическая деструкция сшитых образцов ПС практически не исследована. Известно лишь [10], что при существенном увеличении густоты сетки (за счет введения в сополимер звеньев дивинилбензола) значения энергии активации E_a деструкции увеличиваются от 222 до 272 кДж/моль. Характерной особенностью деструкции несшитых ПС можно считать быстрое начальное снижение ММ, скорость которого затем

E-mail: nvolkova@icp.ac.ru (Волкова Нина Николаевна).

уменьшается. Полагают, что по крайней мере на начальных стадиях деструкция ПС протекает по радикально-цепному механизму; она сопровождается сшиванием цепей, поэтому выход мономера, являющегося основным летучим продуктом, составляет лишь 40% [10]. Термическая стабильность ПС зависит от природы инициатора полимеризации: скорость деструкции образцов, полученных с помощью радикальных инициаторов, превышает скорость разложения образцов ПС, приготовленных анионной полимеризацией [11].

Ряд работ посвящен выяснению природы "слабых связей" в ПС [12, 13]. Методом масс-спектрометрии изучена начальная стадия разложения ПС и определена E_a распада слабых связей (146 кДж/моль) [13].

По данным о кинетике образования радикалов при деструкции ПС, полученным с помощью метода ЭПР, найдено, что значение E_a для реакции инициирования составляет 185 кДж/моль [14]. По данным ТГА при деструкции ПС величина E_a увеличивается с ростом ММ, но только до определенных значений ММ, оставаясь далее неизменной [15, 16].

Как правило, в большинстве упомянутых работ расчет энергии активации термической деструкции ПС проводили по значению максимума на кривых зависимости скорости потери массы от глубины разложения. Параметры уравнения Аррениуса, определенные по кривым ТГА [15, 16], также не вызывают большого доверия, поскольку в данном случае результаты зависят как от скорости нагревания образцов, так и от метода расчета [17].

Особые свойства сверхсшитых сеток ПС – регулярность структуры полимерного каркаса, низкая плотность упаковки полимерных цепей в однофазном материале, способность набухать в любых жидких средах, заложены в самом принципе синтеза [7]: линейный ПС растворяют в избытке термодинамически хорошего растворителя и сшивают большим числом жестких мостиков с помощью бифункциональных соединений. Сшивающий агент распределяется по всему объему каркаса статистически. Растворитель снижает степень взаимного переплетения цепей, что существенно облегчает кооперативную конформационную перестройку фрагментов конечной сетки [7, 8]. Сшитый таким способом ПС отличается от

изученных ранее полимерных сеток тем, что диапазон изменения густоты сшивок для данного класса полимеров может изменяться в очень широких пределах, поскольку поперечными мостиками могут быть соединены от 0 до 100% звеньев ПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы сшитого ПС были получены сшиванием линейных цепей промышленного атактического ПС ($M_w = 3 \times 10^5$), растворенного в 10-кратном (по объему) избытке дихлорэтана, монохлордиметиловым эфиром в присутствии 1 моля катализатора Фриделя–Крафтса (SnCl_4) на 1 моль хлорметильных групп [7, 8]. Количество вводимого сшивающего агента изменялось от 0.1 до 0.5 моля на 1 моль мономерных звеньев ПС в зависимости от желаемой степени сшивки конечного продукта. Полученные при 353 К гели тщательно отмывали от катализатора до исчезновения ионов хлора в промывных водах и высушивали в вакууме при 333 К. Установлено, что весь сшивающий агент полностью расходуется на образование поперечных мостиков: в сшитых продуктах отсутствует хлор. Поэтому густоту сетки α образцов 1–6 (таблица) определяли из мольного соотношения реагирующих компонентов: α равна доле мостиков в суммарном числе структурных элементов сетки (мостиков и незамещенных бензольных колец ПС-цепи).

Изучение структуры сшитых ПС, полученных описанным выше методом, с помощью электронной микроскопии и рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [8] показало, что такие сетки, как правило, гомогенны и однофазны.

Кинетику термической деструкции образцов сшитого ПС изучали по уменьшению массы образца Δm с помощью автоматических электронных вакуумных термовесов АТВ-14 при остаточном давлении 0.1 Па в интервале 563–623 К. Навеска m_0 составляла 35–40 мг.

Фуллерены, используемые в качестве ингибиторов деструкции, вводили в сшитые ПС следующим образом: определенное количество толуольного раствора очищенного C_{60}O или смеси фуллеренов (C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{60}O) приливали к набухшим в толуоле образцам сшитого ПС. По-

Кинетические параметры термодеструкции сшитого ПС

Образец, №	Густота сшивок α , %	Кинетические параметры					Предельная глубина разложения $(\Delta m)_{\infty}/m_0$ при 573–633 К
		E^* , кДж/моль	E_1 , кДж/моль	$\lg k_{01}$ [с ⁻¹]	E_2 , кДж/моль	$\lg k_{02}$ [с ⁻¹]	
1	11	192	192	11.91	198	13.24	0.98
1a	11	—	233	15.02	115	6.0	0.98
2	17	231	235	15.62	229	15.82	0.92
2a	17	—	244	16.10	132	7.4	0.90
3	25	238	235	15.64	246	17.10	0.91
4	43	222	257	13.44	—	—	0.85
5	66	219	—	—	—	—	0.60–0.82
6	100	237	—	—	228	15.16	0.60–0.75

* Рассчитаны методом трансформации кинетических кривых.

сле выдержки в течение 1 суток при комнатной температуре образцы высушивали сначала на воздухе, а затем в вакууме при 333 К. Концентрация ингибитора в образцах сшитого ПС составляла 0.5, 1, 2 и 3 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вид кинетических кривых, описывающих относительное уменьшение массы $\Delta m/m_0$ образцов сшитого ПС при деструкции, зависит от исходной густоты сетки α : в каждый момент времени t сте-

пень деструкция тем меньше, чем выше величина α (рис. 1).

Особенно наглядно влияние густоты сетки на кинетику процесса проявляется на зависимости удельной скорости реакции $w_{\text{уд}} = (d\eta/dt)/(1 - \eta)$ от конверсии η (рис. 2), где $\eta = \Delta m/(\Delta m)_{\infty}$, а $(\Delta m)_{\infty}$ – предельное изменение массы образца, уменьшающееся, как видно из таблицы, с ростом α от 0.98 до 0.60–0.75.

Зависимости $w_{\text{уд}}$ от η имеют сложный вид (рис. 2). Характер этой зависимости довольно

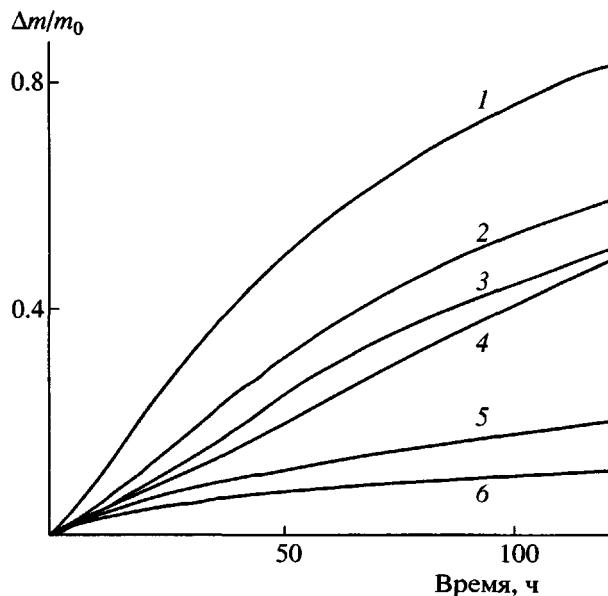


Рис. 1. Кинетические кривые уменьшения массы при разложении сшитого ПС с $\alpha = 11$ (1), 17 (2), 25 (3), 43 (4), 66 (5) и 100% (6). $T = 573$ К.

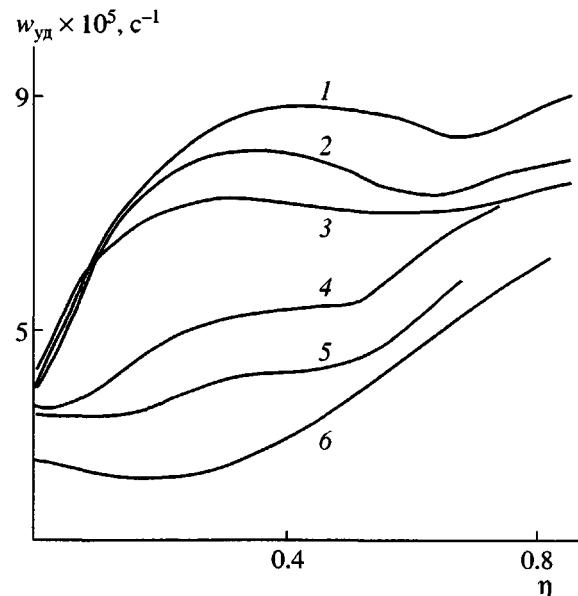


Рис. 2. Зависимость удельной скорости деструкции от глубины разложения сшитого ПС с $\alpha = 11$ (1), 17 (2), 25 (3), 43 (4), 66 (5) и 100% (6). $T = 613$ К.

резко меняется с изменением α , что, вероятнее всего, свидетельствует о существенном влиянии густоты сетки на механизм процесса. При разложении образцов 1–3, у которых величина α не превышает 25%, форма кривых $w_{yd}(\eta)$ одинакова, величина w_{yd} с самого начала процесса резко возрастает (кривые 1–3), достигая максимума при $\eta \sim 0.3 - 0.4$. Затем w_{yd} несколько падает, начиная расти вновь при больших конверсиях ($\eta > 0.65$). Отметим, что с увеличением α положение максимума кривой $w_{yd}(\eta)$ смещается в сторону более низких значений η , уменьшаясь по своей величине.

Согласно работе [21], термическая деструкция несшитого ПС протекает по радикально-цепному механизму и включает следующие стадии: терминальное инициирования кинетической цепи с константой скорости k_{ie} , деполимеризацию с константой скорости k_d , обрыв цепи диспропорционированием с константой скорости k_{id} и межмолекулярную передачу цепи с константой скорости k_{tr} . Зависимость скорости реакции от конверсии η описывается уравнением

$$d\eta/dt = [S(1 - \eta)^{0.5}(1 + FM_{n,0}\eta)^{0.5}]/M_{n,0}^{0.5},$$

где $S = k_d(2k_{ie}/k_{id}\rho)^{0.5}M_m$, $F = k_{tr}(2k_{ie}/k_{id})^{0.5}/M_m$, M_m – молекулярная масса мономера, $M_{n,0}$ – исходная среднечисленная ММ полимера, и при достаточно больших значениях $M_{n,0}$ имеет максимум при $\eta = \eta_{max} = 0.45$.

Вполне естественно полагать, что при небольших величинах α наличие сшивок незначительно сказывается на закономерностях процесса, и деструкция слабо сшитого ПС протекает так же, как и в случае несшитого ПС, по радикально-цепному механизму.

При дальнейшем росте степени сшивки величина максимума скорости деструкции продолжает уменьшаться, а сам максимум соответствует значениям $\eta_{max} \approx 0.3$ (рис. 2, кривые 3–5). Показано, что процесс образования летучих продуктов при деструкции полимера, включающей инициирование кинетической цепи по закону случая (с константой скорости k) и быстрый обрыв кинетической цепи путем диспропорционирования, имеет максимум скорости при $\eta = \eta_{max} = 0.26$, если начальная степень полимеризации $D_{P,0}$ образца значительно больше, чем наибольшая длина цепи L летучего продукта [21]. Максимальная скорость

образования летучих продуктов выражается уравнением

$$(d\eta/dt)_{max} = kL^{L+1}/(L+1)^L,$$

которое при $L \gg 1$ может быть записано в виде

$$(d\eta/dt)_{max} = k(L+1)/e$$

Таким образом, можно полагать, что на термическую деструкцию образцов сшитого ПС со средним значением α сшивки оказывают значительное влияние: разрыв полимерных цепей при деструкции таких образцов происходит по закону случая и сопровождается быстрым обрывом кинетической цепи, т.е. радикально-цепной механизм процесса по мере роста α постепенно вырождается.

Так, анализ летучих продуктов деструкции показывает [10], что с увеличением числа поперечных связей сшитого ПС блокируется образование мономера. В продуктах разложения сopolимера стирола и дивинилбензола мономер вообще отсутствует, если содержание дивинилбензола превышает 48%. При этом отмечается появление фракций, состоящих из димера, тримера, тетрамера и пентамера стирола, образованию которых способствуют конкурирующие с процессом деполимеризации внутримолекулярные реакции переноса.

Возрастание роли внутримолекулярных реакций с увеличением исходной концентрации сшивок приводит и к усилиению интенсивности последующего сшивания в ходе разложения сшитого ПС (деструкция даже линейного ПС сопровождается сшиванием цепей [10]). О наличии процесса сшивания свидетельствует уменьшение величины $(\Delta m)_o$ по мере роста густоты сетки образца, т.е. образование нерастворимого термостабильного остатка по окончании деструкции.

Таким образом, уменьшение скорости деструкции для сшитого ПС с большими значениями α можно объяснить как изменением механизма деструкции (наличие сшивок обрывает кинетические цепи при деполимеризации), так и увеличением вклада конкурирующих с процессом деполимеризации реакций сшивания. Характер кривых $w_{yd}(\eta)$ на рис. 2 соответствует этим предположениям: выход w_{yd} на плато можно объяснить торможением деструкции за счет возникновения новых сшивок.

Уменьшение скорости разложения с ростом α для полимеров, деструкция которых протекает по механизму радикально-цепной деполимеризации (в нашем случае такой механизм, по-видимому, преобладает для образцов 1–3, сшитых не более, чем на 25%), объясняют и так называемым эффектом клетки [22]. Радикалы, образовавшиеся в результате первичного разрыва связи C–C, могут рекомбинировать. Для развития радикально-цепного процесса они должны выйти из “клетки”, а вероятность такого выхода зависит от молекулярной подвижности полимерных цепей (жесткости стенок клетки). С увеличением плотности сшивания, как правило, молекулярная подвижность уменьшается (жесткость стенок клетки возрастает), при этом вероятность развития радикально-цепного процесса и удельная скорость деструкции понижаются.

Отметим также, что вызванное реакциями последующего сшивания торможение деструкции в ряду образцов 1–3 начинается раньше для сшитого ПС с большими значениями α (рис. 2, кривые 1–3).

В отличие от образцов 1–3 разложение полимеров с $\alpha = 43, 66$ и 100% (рис. 2, кривые 4–6 и рис. 3) описывается зависимостями $w_{уд}(\eta)$, имеющими начальный участок с уменьшающейся скоростью $w_{уд}$. Наличие этого участка, по-видимому, связано с распадом наименее прочных связей. При их отсутствии зависимость $w_{уд}(\eta)$ в интервале $\eta \sim 0–0.15$ по аналогии с кривыми 1–3 (рис. 2) была бы линейной (как показано на рис. 3 штриховыми линиями). Вполне возможно, что наличие “слабых” связей в образцах 4–6 связано с напряженностью структуры сверхсшитых сеток.

Образованию напряженных связей в сверхсшитых полимерах, к которым можно отнести образцы 4–6, способствуют условия их синтеза [7, 8]. Так, сшитый ПС получают путем сшивания цепей линейного ПС большим числом жестких мостиков в присутствии большого количества термодинамически хорошего растворителя. Типичная степень сшивки составляет $40–100\%$. Формирование сверхсшитой сетки не сопровождается микрофазовым расслоением, и конечным продуктом синтеза является прозрачный набухший гель. При удалении растворителя в процессе высушивания объем геля уменьшается; стремлению полимерных цепей к плотной упаковке препятствует большое число жестких сшивок, что приводит

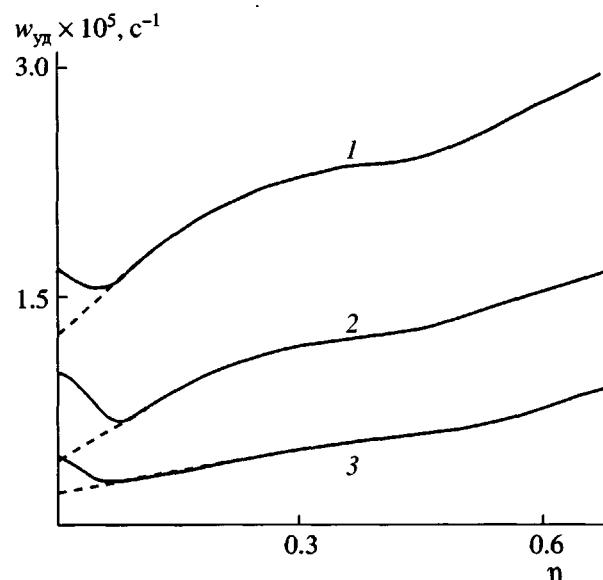


Рис. 3. Зависимость удельной скорости деструкции от глубины разложения сшитого ПС с $\alpha = 43\%$ при 603 (1), 593 (2) и 583 К (3).

к возникновению растягивающих напряжений. В какой-то момент эти напряжения останавливают дальнейшее сокращение сетки, в результате чего образуются гомогенные структуры с пониженной плотностью упаковки полимерных цепей, которая внешне может восприниматься как наличие пористости [8]. Следовательно, высушенная сетка должна содержать неравновесные конформации с напряженными фрагментами полимерных цепей.

Учитывая сказанное выше, поведение зависимостей $w_{уд}(\eta)$ на начальных участках в случае разложения образцов 4–6 (рис. 2 и 3) можно объяснить наличием напряженных фрагментов сетки, деструкция которых протекает с большей скоростью, чем разложение ненапряженных цепей. По мере исчерпания напряженных фрагментов $w_{уд}$ уменьшается, а величина интервала значений η , в котором происходит снижение $w_{уд}$, возрастает с повышением α ($\eta \sim 0–0.1$ для образца 4; $0–0.18$ для образца 5 и $0–0.28$ для полимера, сшитого на 100%), что согласуется с предположением об увеличении доли напряженных связей с ростом α в сверхсшитых ПС.

Несмотря на большую напряженность сверхсшитых сеток 4–6, скорость их разложения заметно меньше скорости разложения менее сшитых и, по-видимому, менее напряженных образцов 1–3

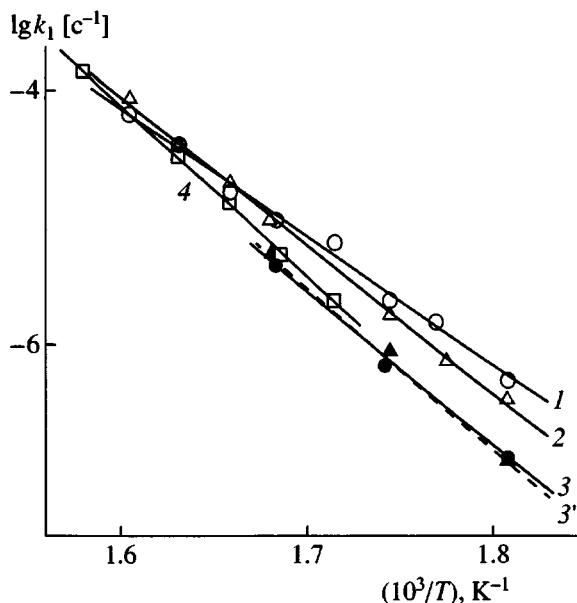


Рис. 4. Температурные зависимости $\lg k_1$ для сшитого ПС с $\alpha = 11$ (1, 3) и 17% (2, 3'), содержащего 0 (1, 2) и 1% фуллерена (3, 3'); 4 – сшитый ПС с $\alpha = 43\%$.

(рис. 1 и 2). Иными словами, увеличение напряженности сверхшитых структур не приводит к значительному снижению их термостабильности и проявляется только на начальных стадиях разложения. Вероятно, более существенным фактором, влияющим на термостабильность, оказывается уменьшение молекулярной подвижности полимерной сетки при росте α . Возможное снижение энергии активации первичного разрыва напряженных цепей компенсируется уменьшением предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса, величина которого связана с жесткостью полимерного каркаса.

Кроме того, разрывы напряженных связей в густосетчатом полимере могут и не сопровождаться выделением летучих продуктов, а приводить к образованию новых связей, что проявляется лишь в перестройке сетчатой структуры полимера. Так, в работе [23] показано, что разрывы полимерных цепей в сверхшитых ПС происходят уже при 493 К, о чём свидетельствует появление интенсивного ЭПР-сигнала [23], коллапс же рыхлой напряженной сетки, проявившийся в потере внутренней поверхности при выдержке сверхшитых ПС при 553 К на воздухе, сопровождался ничтожным изменением массы [24].

Линейное возрастание $w_{ud}(\eta)$ соответствует уравнению

$$d\eta/dt = k_1(1 - \eta) + k_2\eta(1 - \eta), \quad (1)$$

которое справедливо для автокаталитических и последовательных процессов, и формально константы k_1 и k_2 можно называть константами скорости мономолекулярной и автокаталитической реакций соответственно.

Константы k_1 и k_2 для образцов 1–3 находили по прямолинейным отрезкам зависимости $w_{ud}(\eta)$ в интервале $0 < \eta < 0.08$ (рис. 2); для образца 4 – по линейной экстраполяции $w_{ud}(\eta)$ в диапазоне $0 < \eta < 0.15$ (рис. 3); для образца 6 находили только константу k_2 по наклону прямолинейного отрезка зависимости $w_{ud}(\eta)$ в интервале $0.3 < \eta < 0.8$.

Поскольку сложность кинетических кривых не позволяет полностью описать разложение образцов 1–6 относительно простыми кинетическими законами, для расчета кинетических параметров деструкции был дополнительно использован метод трансформации кинетических кривых, соответствующих протеканию реакции при разных температурах [25].

Температурные зависимости констант скорости k_1 (рис. 4), k_2 и коэффициентов трансформации k хорошо описываются уравнением Аррениуса с эффективными энергиями активации E_1 , E_2 , E и предэкспоненциальными множителями k_{01} и k_{02} (таблица). Ошибки в определении значений энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя не превышают 10 кДж/моль и $1.5 [\text{c}^{-1}]$ соответственно.

Как видно из таблицы и рис. 5, с ростом α значения E_1 , E_2 и E сначала увеличиваются (кривая 1), причем E_1 достигает величины 257 кДж/моль при $\alpha = 43\%$. Но при больших α значения E , полученные методом трансформации кинетических кривых, изменяются незначительно (E_1 и E_2 не удается надежно определить для всех образцов), несколько уменьшаясь (до 220 кДж/моль) при деструкции образцов 4 и 5 (рис. 5, кривая 3).

Следует обратить внимание на то, что в случае деструкции образцов 1–3 с увеличением E_1 и E_2 растут и значения предэкспоненциальных множителей $\lg k_{01}$ и $\lg k_{02}$ (таблица), поэтому меньшие значения логарифмов констант относятся к более

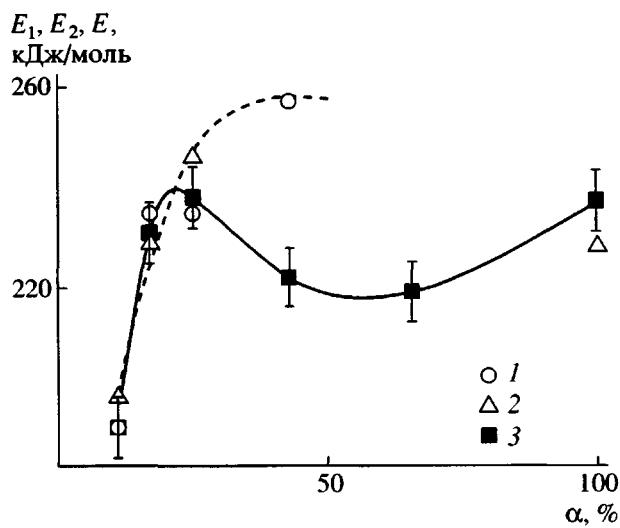


Рис. 5. Зависимость E_1 (1), E_2 (2) и E (3) от густоты полимерной сетки α .

сшитым образцам только при температурах разложения $T < 623$ К (рис. 4). При более высоких температурах возможно обращение реакционноспособности при условии неизменности механизма деструкции.

Напомним, что уменьшение скорости деполимеризации в ряду образцов 1–4 можно объяснить клеточным эффектом, результат которого особенно ярко проявляется при переходе к образцу 4 с α равной 43%. В этом случае увеличение энергии активации процесса сопровождается уменьшением предэкспоненциального множителя ($\lg k_{01} = 13.44$ с⁻¹, таблица), что приводит к существенному падению скорости разложения (рис. 2).

Несмотря на сложность процесса и связанные с этим трудности при трактовке и отнесении полученных параметров, можно попытаться определить и обосновать механизм отдельных стадий деструкции с помощью теста на чувствительность к ингибитору: при введении ингибитора радиально-цепных реакций их скорость должна уменьшаться. Поскольку традиционные ингибиторы не могут быть использованы, так как в исследуемом интервале температур они разлагаются, в качестве ингибиторов деструкции сшитого ПС были использованы фуллерены, как соединения, обладающие системой сопряженных двойных связей.

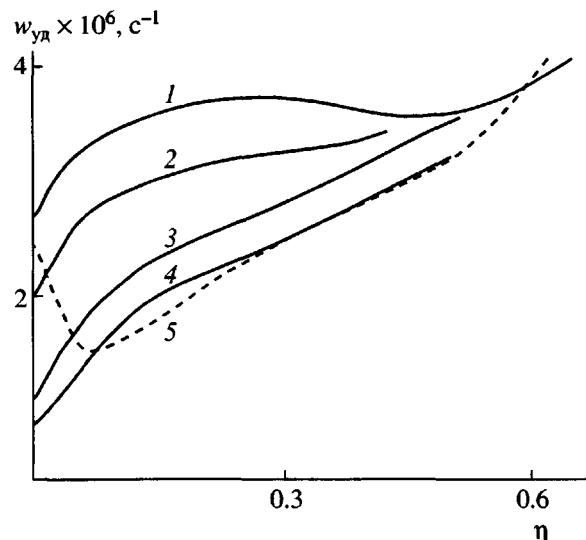


Рис. 6. Зависимость удельной скорости деструкции от глубины разложения сшитого ПС с $\alpha = 25\%$, содержащего 0 (1), 0.5 (2) и 1% (3) смеси фуллеренов, 1% C₆₀O (4); 5 – сшитый ПС с $\alpha = 43\%$. $T = 573$ К.

На рис. 6 приведены зависимости $w_{уд}(\eta)$ при деструкции образцов сшитого ПС, имеющих $\alpha = 25\%$ и содержащих различное количество фуллеренов. Видно, что с увеличением концентрации ингибитора меняется форма кривых и уменьшаются начальные скорости разложения $w_{уд}(0)$. Примечательно, что деструкция менее сшитых образцов 1–3, содержащих 1% ингибитора, протекает со скоростями, близкими к скорости разложения образца 4, не содержащего ингибитора, но имеющего более густую сетку с $\alpha = 43\%$ (рис. 6, кривые 4 и 5). Кривые 4 и 5 существенно различаются только на начальном участке $w_{уд}(\eta)$, что, как уже отмечалось, возможно, связано с наличием в образце 4 в отличие от менее сшитых образцов 1–3 нестабильных напряженных связей. Другими словами, введение ингибитора приводит к такому же увеличению термостабильности, как и дополнительное сшивание цепей, причем даже при большом количестве введенного ингибитора удается увеличить термостабильность слабо сшитых ПС только до определенного значения, а именно, до термостабильности, характерной для образцов с $\alpha \sim 40\%$.

Расчет констант k_1 и k_2 для начальных стадий разложения ($\eta < 0.08$) образцов 1а, 2а, содержащих 1% фуллеренов (таблица), показал, что константы скорости k_1 уменьшаются (рис. 4, прямые 3 и 3'), а

k_2 увеличиваются при введении ингибитора. При этом значения E_1 , определенные по температурным зависимостям $\lg k_1$, увеличиваются, а E_2 – уменьшаются (таблица).

Приведенные выше результаты исследования влияния ингибиторов на распад сшитого ПС свидетельствуют о том, что именно параметры "мономолекулярной" реакции E_1 и $\lg k_{01}$ отражают эффект замедления скорости разложения полимеров при ингибировании. По-видимому, именно эти величины характеризуют первоначальный мономолекулярный разрыв связей С–С, инициирующий цепную деполимеризацию.

Отметим, что при 573 К индукционный период при введении смеси фуллеренов увеличивается в 2 раза, но с повышением температуры, как это видно из рис. 4, эффективность ингибитора уменьшается.

Таким образом, исследование кинетики уменьшения массы сшитого ПС в результате термической деструкции в интервале 563–623 К показало, что термическая стабильность образцов, различающихся густотой сетки α , возрастает с увеличением последней. Закономерности процесса немонотонно зависят от α . Деструкция образцов с $\alpha < 25\%$ описывается несимметричными S-образными кинетическими кривыми. Уменьшение массы происходит в результате радикально-цепной деполимеризации, сопровождающейся последующим сшиванием полимерных цепей. Значения энергии активации термодеструкции, рассчитанные как для общего процесса, так и для отдельных стадий, повышаются с ростом α .

Падение скорости деструкции с увеличением густоты полимерной сетки при $\alpha < 43\%$ можно объяснить снижением вероятности зарождения и повышением вероятности обрыва кинетической цепи радикально-цепной деполимеризации с уменьшением длины и подвижности межузловых цепей сшитого ПС. Радикально-цепной механизм процесса по мере роста α постепенно вырождается. Разложение сверхсшитых полимеров ($\alpha > 40\%$) протекает по более сложному закону и с существенно меньшими скоростями.

Сложный характер зависимостей $w_{\text{уд}}(\eta)$ при деструкции сверхсшитых ПС связан, по-видимому, с наличием в образцах с $\alpha > 40\%$ напряженных

фрагментов макромолекулярной сетки, с протеканием наряду с деструкцией реакций структурирования. Значения энергий активации разложения сверхсшитых ПС мало изменяются с увеличением α , падение скорости разложения связано с возрастанием роли стерического фактора.

Фуллерены (C_{60} , C_{70} , C_{80} , $C_{60}O$) являются ингибиторами термической деструкции сшитого ПС с $\alpha < 25\%$. В присутствии ингибитора уменьшаются константы скорости мономолекулярной реакции k_1 , определенные по уравнению (1) для начальных стадий разложения сшитого ПС, а значения энергии активации, рассчитанные по этим константам, повышаются, что позволяет отнести соответствующие кинетические параметры $\lg k_{01}$ и E_1 к реакциям первичного разрыва полимерных связей С–С, инициирующим цепную деполимеризацию.

Использование фуллеренов в качестве ингибиторов деструкции сшитых ПС имеет большое значение в связи с развитием методов синтеза ПС с фуллеренами для получения полимеров с новыми (например, электрооптическими) свойствами [26].

Авторы выражают благодарность М.П. Цюрупе и В.А. Даванкову за предоставление образцов и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова Н.Н., Ольхов Ю.А., Батурина С.М., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 199.
2. Волкова Н.Н., Сандаков Г.И., Сосиков А.И., Ольхов Ю.А., Смирнов Л.П., Сумманен К.Т. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 77.
3. Sandakov G.I., Smirnov L.P., Sosikov A.I., Summanen K.T., Volkova N.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 9. P.1585.
4. Volkova N.N. Aging of Polymers, Polymer Blends and Polymer Composites / Ed. by Zaikov G.E., Bouchachenko A.L., Ivanov V.B. New York: Nova Science Publ., Inc., 2002. V. 2. P. 111.
5. Волкова Н.Н., Сосиков А.И., Березин М.П., Королев Г.В., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2133.

6. Волкова Н.Н., Богданова Л.М., Сумманен Е.В., Шумм Б.А., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1773.
7. Davankov V.A., Tsyrupa M.P., Rogozhin S.V. // Angew. Makromol. Chem. 1976. B. 53. № 7. S. 19.
8. Davankov V.A., Tsyrupa M.P. // React. Polymers. 1990. V. 13. № 1. P. 27.
9. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
10. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
11. Cameron G.G., Bryce W.A., McWalter I.T. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 6. P. 563.
12. Krstina J., Moad G., Solomon D. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 7. P. 767.
13. Амелин А.В., Глаголева Ю.А., Поздняков О.Ф., Регель В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 1926.
14. Carniti P., Gervasini A., Beltrame P.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 11. P. 3865.
15. Игнатюк В.П., Гацура В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 5. С. 350.
16. Nishizaki H., Yoshida K. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 10. P. 3503.
17. Bouster C., Comel C., Vermande P., Veron J. // J. Thermal Analysis. 1981. V. 20. № 1. P. 115.
18. Cascaval C.N., Vasile C., Schneider I.A. // Makromol. Chem. 1970. B. 131. S. 55.
19. Guyot A. // Polym. Degrad. Stab. 1986. V. 15. № 1. P. 219.
20. Ziff R.M., McGrady E.D. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2513.
21. Reich L., Stivala S. Elements of Polymer Degradation. New York; St. Louis; San Francisco; London: McGraw-Hill Book Company, 1971.
22. Pensky E.C., Goldfarb I.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1964. V. 2. № 1. P. 55.
23. Pastukhov A.V., Tsyrupa M.P., Davankov V.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 6. P. 2324.
24. Davankov V.A., Pastukhov A.V., Tsyrupa M.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 4. P. 1553.
25. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969. С. 51.
26. Weis C., Friedrich C., Mulhaupt R., Frey H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 2. P. 403.

Thermal Degradation of Hypercrosslinked Polystyrenes

N. N. Volkova, E. V. Summanen, and L. P. Smirnov

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The kinetics of the thermal degradation of crosslinked polystyrenes with different crosslink densities in the range 563–623 K was studied. It was shown that the degradation of polystyrenes samples with $\alpha < 25\%$ can be described by S-shaped kinetic mass loss curves. In the case of hypercrosslinked polystyrenes ($\alpha = 43\text{--}100\%$), the degradation follows a more complex kinetic pattern and proceeds at much lower rates. The activation energy of the thermal degradation of hypercrosslinked polystyrenes changes only slightly as α increases, and the reduction in the rate of degradation is associated with a decrease in the preexponential factor in the Arrhenius equation. It was suggested that the enhancement of the thermal stability of polymers with the increasing α is related to both a decrease in the probability of generation and an increase in the probability of kinetic chain termination in the radical-chain depolymerization of shorter and less mobile interjunction polymer chains, as well as to the intensification of intramolecular crosslinking reactions. It was found that fullerenes (a mixture of C_{60} , C_{70} , C_{80} , $C_{60}O$) inhibit the radical-chain depolymerization of polystyrene samples with $\alpha < 40\%$.