

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

О.И. Кропачева, И.Д. Юшина, В.И. Баталов

Изучено термическое поведение сополимеров БМА и МАК сходного состава и различной структуры – статистического и блочного строения. С помощью методов ТГ и ДСК показано, что блок-сополимер менее устойчив к действию высоких температур, чем статистический. Рассчитаны активационные параметры для стадий термического разложения ПБМА и ПМАК и их сополимеров. Показан гомолитический механизм термической деструкции для ПБМА и смешанный – для ПМАК и сополимеров. Для сополимера блочного строения показано инициирование деструкции в местах соединения блоков по сшивающему агенту.

Ключевые слова: бутилметакрилат, метакриловая кислота, сополимеры, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия.

Полибутилметакрилат (ПБМА) и его сополимеры находят широкое применение в клеевых составах, лакокрасочных покрытиях, материалах для реставрационных работ и т. п. благодаря своей прозрачности, хорошим плёнкообразующим свойствам, высокой адгезии к различным подложкам, повышенной био- и атмосферостойкости [1]. Сополимеры блочного строения используют для улучшения совместимости полимерных компонентов в растворах и смесях. Информация об особенностях термического поведения сополимеров важна для прогнозирования срока службы материалов на их основе.

Ранее проводились исследования термической деструкции ПМАК и ее солей [2], а также сополимеров МАК с винилацетатом [3]. Известно, что термическая деструкция ПМАК протекает в две стадии: на первом этапе происходит отщепление молекул воды от соседних карбоксильных групп с образованием ангидридных звеньев, затем при температурах 350–450 °С происходит более глубокое разложение полимера. Сведения о составе продуктов термического разложения ПМАК на второй стадии процесса неоднозначны: высказываются предположения об одновременном протекании деполимеризации и деструкции [2], либо утверждается о декарбоксилировании и незначительном выделении мономера, а также образовании ароматических структур при температурах 420–440 °С [3].

В данной работе представлены и обсуждаются результаты термогравиметрического, термического и масс-спектрометрического анализа сополимеров БМА и МАК различной структуры сходного мономерного состава.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали статистический и блочный сополимеры БМА и МАК со сходным содержанием звеньев МАК. Статистический сополимер получали радикальной сополимеризацией при исходном соотношении мономеров 3:1 [4]. Блочный сополимер получали путем соединения заранее синтезированных ПБМА и ПМАК с близкими молекулярными массами (ММ) с помощью толуилендиизоцианата в пиридине. Полученные сополимеры высаждали в гексан, многократно промывали горячей водой и растворителями для удаления гомополимеров. Состав сополимеров определяли методом титрования карбоксильных групп раствором щелочи. Для доказательства блочного строения второго сополимера и расчета его состава использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler Toledo

DSC 822^e с использованием программного обеспечения STAR по методике [4]. Степень полидисперсности исследуемых образцов определяли методами гель-проникающей хроматографии и вискозиметрии. Молекулярно-массовые характеристики ПБМА, ПМАК и их сополимеров представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, блок-сополимер характеризуется свойствами обоих гомополимеров; соотношение блоков ПБМА и ПМАК в сополимере, определенное из соотношения площадей на кривой ДСК, составило 2:1. Таким образом, оба сополимера имеют сходный мономерный состав.

Термогравиметрический анализ исследуемых сополимеров и гомополимеров проводили на приборе NETZSCH F₁ без предварительного прогрева образцов в интервале температур 20–600 °С со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха в платиновых тиглях.

Таблица 1

Характеристики исследуемых полимеров

Полимер	Содержание МАК, %	Средне-вязкостная ММ	Степень полидисперсности	Температура стеклования, °С	Температурный интервал разложения, °С
ПБМА	0	60 700	1,2	19*	220–370
ПМАК	100	58 500	1,1	–	180–500
Статистический сополимер	30,6	–	1,28*	–	200–520
Блочный сополимер	33,3	178 000	–	20	170–600

Примечание. * – данные из [4].

Масс-спектры газообразных продуктов термического разложения полимеров снимали на приборе GCMS-QP2010 Ultra при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре ионного источника 200 °С. Прогрев ампулы-испарителя системы прямого ввода осуществляли в программированном режиме от 35 °С до 350 °С при различных скоростях нагрева с последующим термостатированием.

Результаты и их обсуждение

Полученные кривые термогравиметрического анализа и ДСК представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2. Если на кривой ПБМА имеется один эндотермический пик, соответствующий интервалу 220–290 °С, ПМАК – два пика (180–210 и 220–260 °С), то у статистического сополимера имеется широкий пик в области 200–290 °С, а для блок-сополимера характерны два эндотермических пика, соответствующих обоим полимерам: 170–240 °С (звенья МАК) и 280–310 °С (звенья БМА).

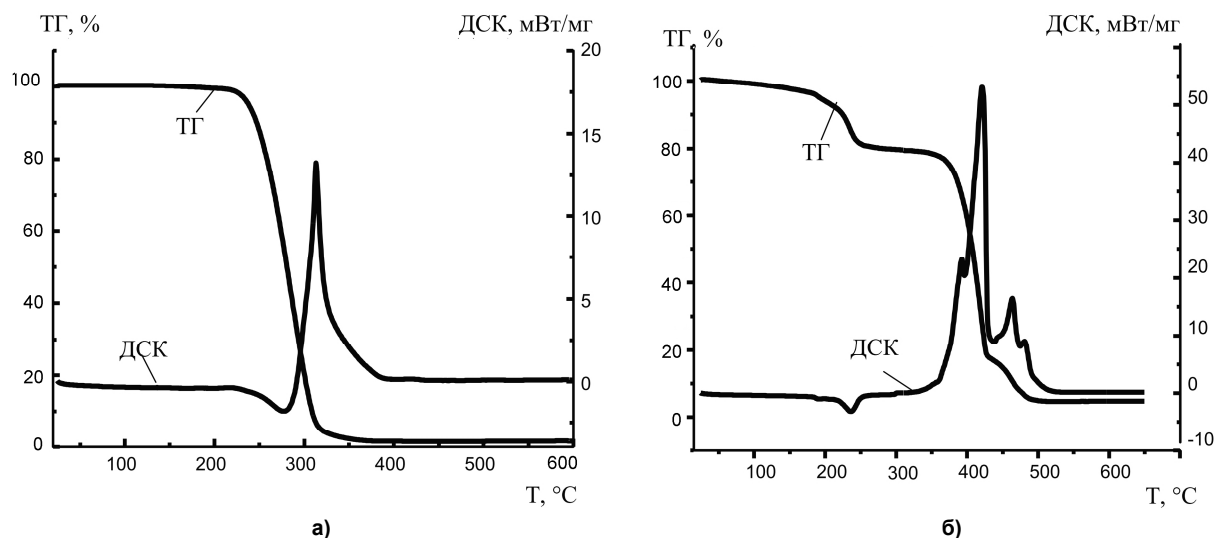


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК для ПБМА (а) и ПМАК (б)

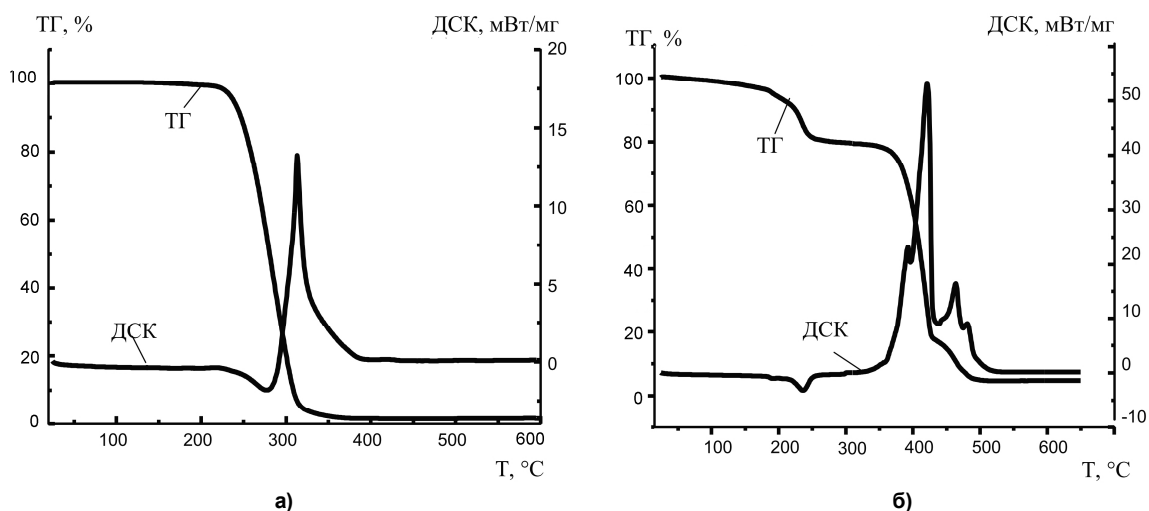


Рис. 2. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для статистического (пунктирная линия) и блок-сополимера (сплошная линия)

Таблица 2

Термические характеристики (со)полимеров

(Со)полимер	Область T, °C	Общая потеря массы, %	Потери массы при 320 °C, %	T ₁₀ *, °C	T ₂₀ , °C	T ₅₀ , °C
ПБМА	220–360	98,9	95,8	250	260	280
ПМАК	120–200	4,2	21,6	230	345	410
	200–270	14,3				
	290–440	66,7				
	440–500	11,8				
Статистический сополимер	100–210	2,1	18,5	275	320	385
	210–270	6,5				
	270–440	81,7				
	440–520	8,6				
Блок-сополимер	100–250	18,6	42,8	195	265	330
	250–440	62,0				
	440–600	17,7				

Примечание. * – T₁₀, T₂₀, T₅₀ – температуры 10, 20 и 50%-ной потери массы.

Как следует из данных табл. 2, на начальных стадиях при температурах до 200 °C, очевидно, происходит улетучивание остаточных количеств мономеров, далее при более высоких температурах начинается отщепление воды с образованием ангидридных звеньев. В большей степени этот процесс выражен для блочного сополимера – потери массы 18,6 % против 8,6 % у статистического. В области температур выше 300 °C начинаются термоокислительные процессы, на которые приходятся основные потери массы образцов (до 60–80 %). Деструкция статистического сополимера идет в несколько стадий, аналогично ПМАК, но масса образца снижается более резко, аналогично ПБМА. Блок-сополимер характеризуется менее плавным понижением массы в исследуемом интервале температур, причем процессы ангидридации и последующего термического разложения цепи начинаются при более низких температурах (примерно на 40 °C), чем у статистического сополимера. Это свидетельствует о его меньшей термостойкости по сравнению со статистическим сополимером.

Возможно, уширение эндотермического пика на ДСК-кривой статистического сополимера (рис. 2) связано с образованием межмолекулярных ангидридных связей [3, 5], которые способствуют повышению термической стойкости статистического полимера по сравнению с блок-сополимером.

Для оценки механизма происходящих при термической деструкции процессов ТГ-кривые обработали, исходя из предположения о подчинении процессов термической деструкции первому кинетическому порядку по исходному полимеру, в координатах $\ln \ln \frac{m_0}{m_t} - \ln \frac{T - T_0}{\beta} = f(1/T)$,

где β – скорость нагрева [6]. На полученных зависимостях установлены стадии процесса и рассчитаны эффективные энергии активации и предэкспоненциальные множители A в уравнении Аррениуса для каждой из них (табл. 3).

Как следует из данных табл. 3, максимальная энергия активации характеризует гомолитический тип разрыва связей в молекулах ПБМА и хорошо согласуется с литературными данными [7], для ПМАК и сополимеров можно предположить гетеролитический характер разрыва связей. Увеличение эффективной энергии активации высокотемпературных стадий разложения сополимеров означает затрудненность отвода летучих продуктов разложения в результате начинающейся карбонизации полимера. Снижение энергии активации на второй стадии деструкции ПБМА, возможно, связано с появлением радикалов пероксидного типа $ROO\cdot$, образование которых требует небольших энергетических затрат.

Достаточно высокие значения коэффициента парной линейной корреляции R^2 полученных зависимостей в температурных интервалах, соответствующих последовательным кинетическим стадиям, свидетельствуют о правомерности предположения о первом кинетическом порядке процессов термической деструкции исследуемых полимеров.

Таблица 3

Активационные параметры стадий термической деструкции для исследуемых полимеров

Полимер	Температурные интервалы стадий деструкции, °С			E, кДж/моль			A			R ²		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ПБМА	220–310	320–360	–	121,5	16,4	–	$6,5 \cdot 10^9$	2,9	–	0,9156	0,9395	–
ПМАК	80–200	200–270	280–340	8,4	32,8	–	0,03	15,0	–	0,88	0,9213	–
Стат. СПЛ	130–220	230–420	–	12,5	39,4	–	0,03	24,5	–	0,9047	0,9659	–
Блок СПЛ	100–220	230–280	280–330	20,4	9,8	43,6	1,2	0,1	140,3	0,9739	0,7673	0,88

Для подтверждения механизма реакций, протекающих на начальных стадиях (до 350 °С) термической деструкции исследуемых полимеров, были сняты масс-спектры прямого ввода (табл. 4). Структуру образующихся продуктов определяли с использованием библиотеки данных NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (EI) (NIST 08).

Для ПБМА гомолитический механизм разложения (деполимеризация) подтверждается, так как масс-спектр и характер фрагментации продуктов разложения полимера полностью соответствуют бутилметакрилату. В масс-спектре продуктов начального этапа разложения ПМАК помимо сигналов, соответствующих фрагментации мономера, присутствует интенсивная полоса m/z 57, возникающая при распаде метилзамещенных гомологов ангидридов, лактонов в результате выброса из молекулярного иона молекулы CO [8], а также ион с m/z 43, характерный для некоторых карбонильных соединений. Наличие этих ионов подтверждает смешанный механизм деструкции для ПМАК (деполимеризация и ангидридизация с последующим разрывом связей ангидридизованных звеньев) [3]. Осколочный ион с массой 44, соответствующий отщеплению молекулы CO₂, обнаружен не был, что ставит под сомнение протекание процесса термического декарбоксилирования в полимере.

Наличие в масс-спектре статистического сополимера ионов с m/z 86 и 87, характерных для метакриловой кислоты и бутилметакрилата соответственно, а также других характеристических линий (см. табл. 4) свидетельствует о гомолитическом механизме разрыва связей (деполимеризации) при скорости нагрева 80 град/мин. Однако, данный результат не согласуется с рассчитанными значениями эффективных энергий активации. Установлено, что при снижении скорости нагрева и суммарном увеличении времени термической обработки полимера появляется конкурирующий процесс отщепления бутанола, что, скорее всего, и является причиной стабилизации статистического сополимера и большей его термостойкости по сравнению с ПБМА. При понижении скорости роста температуры с 80 до 5 град/мин площадь пика бутанола увеличивается, т. е. при низких скоростях нагрева преобладающими становятся процессы внутри- и межмолекулярной ангидридизации. Очевидно, механизм отщепления бутанола аналогичен процессу ангидридизации, протекающему в ПМАК [3]. В пользу этого предположения также говорит и снижение интенсивности пика m/z 86 (молекулярный ион метакриловой кислоты) в масс-спектрах и, как следствие, повышение относительного содержания бутилметакрилата в продуктах распада.

Характеристические полосы в масс-спектрах газообразных продуктов разложения

Образец	m/z (I , %)	Идентифицированные продукты разложения	Скорость нагрева ампулы-испарителя, град/мин
ПБМА	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (90); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ (100); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (60); 41 $[C_3H_5]^+$ (71); 39 $[C_3H_3]^+$ (20)	БМА	10; 80
ПМАК	86 $[M_2]^{++}$ (97); 69 $[M_2-OH]^+$ (17); 57 $[M_2-COH]^+$ (55); 43 $[COCH_3]^+$ (89); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (58)	МАК	10; 80
Статистический сополимер	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (98); 86 $[M_2]^{++}$ (18); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (100); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (75); 41 $[C_3H_5]^+$ (91); 39 $[C_3H_3]^+$ (28)	БМА + МАК	5
	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (91); 86 $[M_2]^{++}$ (42); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (100); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (65); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (39)	БМА + МАК	10
	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (62); 86 $[M_2]^{++}$ (48); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (76); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (39); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (48)	БМА + МАК	20
	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (60); 86 $[M_2]^{++}$ (40); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (72); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (38); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (47)	БМА + МАК	40
	87 $[M_1-C_4H_7]^+$ (57); 86 $[M_2]^{++}$ (40); 69 $[M_1-C_4H_7OH]^{++}$ и $[M_2-OH]^+$ (73); 56 $[C_4H_8]^{++}$ (37); 41 $[C_3H_5]^+$ (100); 39 $[C_3H_3]^+$ (50)	БМА + МАК	80
	56 $[M_3-H_2O]^+$ (100); 55 $[C_4H_7]^+$ (21); 44 $[C_3H_8]^{++}$ (11); 43 $[C_3H_7]^+$ (40); 42 $[C_3H_6]^{++}$ (23); 41 $[C_3H_5]^+$ (66); 39 $[C_3H_3]^+$ (14)	Бутанол	5; 10; 20
Блок-сополимер	174 $[M_4]^{++}$ (26); 148 $[M_3+2H-CO]^{++}$ (100); 122 $[C_7H_7N_2]^+$ (63); 106 $[C_7H_7N]^{++}$ (19); 94 $[C_6H_8N]^+$ (11); 77 $[C_6H_5]^+$ (13)	ТДИ в виде уретанового производного	10; 80

Примечание. M_1 – бутилметакрилат, M_2 – метакриловая кислота, M_3 – бутанол, M_4 – толуилендиизоцианат.

Начальный этап термического разложения сополимера блочного строения не сопровождается выделением продуктов мономерного типа. Наличие в продуктах его разложения азотсодержащих ароматических структур свидетельствует о том, что деструкция начинается с областей соединения блоков через толуилендиизоцианат (ТДИ), который применялся в качестве сшивающего агента. Полученный масс-спектр отличается от представленного в библиотеке NIST спектра ТДИ вследствие того, что сшивающий агент в полимере находится в виде уретанового производного и его фрагментация протекает специфично с образованием ионов, не характерных для исходного соединения (m/z 142, 122, 106 и 94).

Возможно, дальнейшее разложение блок-сополимера протекает в несколько стадий как суммирование процессов деструкции ПБМА и ПМАК, что приводит к расширению температурного интервала всего процесса разложения, в отличие от статистического сополимера.

Таким образом, рассчитанные активационные параметры термолитического разложения исследованных полимеров согласуются с установленным механизмом процесса: наибольшие значения параметров соответствуют гомолитическому механизму деполимеризации ПБМА, меньшие значения – гетеролитическому механизму (ПМАК и сополимеры).

Выводы

1. Случайное распределение звеньев МАК в составе ПБМА способствует повышению термостойкости последнего.

2. Блок-сополимер БМА и МАК характеризуется меньшей термостойкостью по сравнению со статистическим сополимером.

3. В соответствии с полученными значениями эффективной энергии активации и составом летучих продуктов разложения показан гомолитический механизм разрыва связей для ПБМА,

для ПМАК и их сополимеров можно предположить смешанный механизм процесса деструкции (деполимеризация и разрыв связей в боковых цепях). Для сополимера блочного строения показано инициирование деструкции в местах соединения блоков по сшивающему агенту.

Литература

1. Маслов, К.И. Применение синтетических материалов в реставрации монументальной живописи / К.И. Маслов, Е.П. Мельникова. – М.; СПб: ГосНИИР, 2000. – 120 с.
2. Сиховская, Н.Н. Термическая деструкция полиметакриловой кислоты и сополимеров малеинового ангидрида / Н.Н. Сиховская, В.С. Дутка // Деструкция и стабилизация полимеров: тез. докл. 9-й конференции, Москва, 16–21 апр. 2001. – М., 2001. – С. 181–182.
3. McNeil, I.C. Thermal degradation of vinylacetate–methacrylic acid copolymer and the homopolymers. II. Thermal analysis studies / I.C. McNeil, A. Shafique, L. Memetea // Polym. Degrad. and Stability. – 1995. – V. 48. – P. 89–97.
4. Баранова, Н.А. Изучение совместимости полибутилметакрилата и его сополимера методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Н.А. Баранова, О.И. Кропачева, Е.С. Салмина // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 12. – С. 61–63.
5. Munteanu, S.B. Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadiene–styrene copolymers with different architectures / S.B. Munteanu, M. Brebu, C. Vasile // Polym. Degrad. and Stability. – 2005. – V. 89. – P. 501–512.
6. Павлова, С.А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С.С. Павлова, И.В. Журавлева, Ю.И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
7. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
8. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

Кропачева Ольга Игоревна – кандидат технических наук, доцент, кафедра химической технологии и вычислительной химии, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: koi@csu.ru.

Юшина Ирина Дмитриевна – аспирант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: idu-xda@mail.ru.

Баталов Владимир Игоревич – аспирант, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: batalov87@gmail.com.

Поступила в редакцию 4 февраля 2014 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series “Chemistry”
2014, vol. 6, no. 2, pp. 38–44**

INFLUENCE OF STRUCTURE OF BUTHYLMETHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID COPOLYMER ON ITS THERMAL BEHAVIOUR

O.I. Kropacheva, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, koi@csu.ru

I.D. Yushina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, idu-xda@mail.ru

V.I. Batalov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, batalov87@gmail.com

Thermal behaviour of BMA and MAA copolymers with the similar composition of different structure – random and block – have been studied.

By TG and DSC experiments it has been shown that the thermal stability of the block copolymer is less than that of the random one. The activation parameters for every stage of thermal destruction of PBMA, PMAA and their copolymers have been calculated. It has been shown that the thermal degradation of PBMA is the result of homolysis, while for PMAA and copolymers we suppose the mixed mechanism of that process. It has been shown that destruction of the block copolymer begins on the sites of the block combination with the crosslinking agent.

Keywords: copolymers, butylmethacrylate, methacrylic acid, copolymers, thermogravimetry, DSC-experiments, mass-spectrometry.

References

1. Maslov K.I., Mel'nikova E.P. *Primenenie sinteticheskikh materialov v restavratsii monumentalnoy zhivopisi* [Application of synthetic materials in restoration of monumental painting]. Moscow–SPb., GosNIIR, 2000. 120 p.
2. Sikhovskaya N.N., Dutka V.S. Thermal Destruction of Polymethacrylic Acid and Copolymers of Maleinic Anhydride [Termicheskaya destruktziya polimetakrilovoy kisloty i sopolimerov maleinovogo anhidrida]. Abstracts of Papers. *9 Conference on Destruction and stabilization of polymers*, Moscow, April, 2001, pp. 181–182.
3. McNeil I.C., Shafique A., Memetea L. Thermal Degradation of Vinylacetate–methacrylic Acid Copolymer and the Homopolymers. II. Thermal Analysis Studies. *Polym. Degrad. and Stability*, 1995, vol. 48, pp. 89–97.
4. Baranova N.A., Kropacheva O.I., Salmina E.S. The Investigation of Miscibility of Polybutylmethacrylate and its Copolymer with Differential Scanning Calorimetry Method [Izuchenie sovmestimosti polibutilmetakrilata i ego sopolimerov metodom differenzial'noy skaniruyetshchey kalorimetrii]. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Izvestija Vuzov Chemistry and Chemical Technology]*, 2010, vol. 53, no. 12, pp. 61–63.
5. Munteanu S.B., Brebu M., Vasile C. Thermal and Thermo-oxidative Behaviour of Butadiene–styrene Copolymers with Different Architectures. *Polym. Degrad. and Stability*, 2005, vol. 89, pp. 501–512.
6. Pavlova S.A., Zhuravl'eva I.V., Tolchinsky Yu.I. *Termicheskiy analiz organicheskikh i vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Thermal analysis of organic and high-molecular compounds]. Moscow, Khimiya, 1983. 120 p.
7. Madorsky S. *Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polymerov* [Thermal degradation of organic polymers]. Moscow, Mir, 1967. 328 p.
8. Vul'fson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy* [Mass-spectrometry of organic compounds]. Moscow, Khimiya, 1986. 312 p.

Received 4 February 2014