

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

С. Д. Петренко, К. В. Запунная, Т. В. Дмитриева, Г. А. Гороховский

Известно [1—3], что металлы и их окислы активируют механическую и термическую деструкцию полимеров. Однако термодеструкция механически активированных полимеров в гетерогенных системах практически не изучена. Необходимость исследования этого вопроса обусловлена тем, что продукты деструкции в условиях переработки полимерных композиционных материалов и при использовании полимеров в технологии машиностроения оказывают весьма существенное влияние на изнашивание контактирующих с ними металлов.

Задача данного исследования — изучить термическую деструкцию механически активированного полиметилметакрилата в гетерогенной системе, содержащей железо. В качестве объектов использовали предварительно переосажденный полиметилметакрилат (ПММА) молекулярной массы 850 000 и дисперсное железо (Fe) с размером частиц 60 мк.

Полимер и композицию ПММА с содержанием 10 вес.% железа подвергали виброобработке в герметичном механореакторе — частота колебаний 24 Гц, амплитуда 5×10^{-3} м, время обработки 30 мин. Газообразные продукты механодеструкции выносились из реактора током гелия и вымораживались в низкомолекулярной ловушке, соединенной с аналитическим блоком хроматографа ЛХМ-8МД, после чего их анализировали согласно методике [4]. О механодеструкции судили по изменению средневязкостной молекулярной массы; в качестве растворителя использовали толуол.

Термодеструкцию механически активированных ПММА и гетерогенной системы изучали методами термогравиметрического (ТГА и ДТГ) и дифференциального термического (ДТА) анализов на дериватографе системы «Паулик—Паулик—Эрдеи» при скорости нагрева в токе гелия $6,6^\circ\text{C}/\text{мин}$ и величинах навесок полимера 50...100 мг. По данным ТГА рассчитывали эффективную энергию ак-

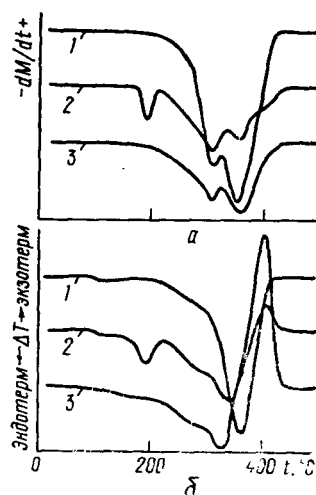


Рис. 1. Кривые дифференциального термогравиметрического (а) и дифференциального термического (б) анализов ПММА: 1 — исходный; 2 — механически активированный; 3 — механически активированный в присутствии дисперсного железа.

тивации термодеструкции полимера $E_{эф}$; по температурам начала разложения t_0 и потери образцами 10 и 50 мас.% (соответственно t_{10} и t_{50}) оценивали термостойкость полимера. По данным ДТА определяли тепловые эффекты реакций ΔH : калибровку системы производили по теплоте плавления бензойной кислоты [5].

Термодеструкция исходного полимера протекает в две стадии, на что указывают пики кривой ДТГ с максимумами при 310 и 360° , и сопровождается, согласно ДТА, поглощением тепла (рис. 1 и 2). Значения $E_{эф}$, вычисленные на первой и второй стадиях (таблица), характеризуют соответственно два типа реакций деструкции ПММА: деполимеризацию полимера с иницированием цепи на концах макромолекул и разрыв макромолекул по закону случая [6]. После механической обработки температура начала разложения ПММА понижается на 25° ,

и на кривых ДТГ и ДТА появляются дополнительные пики в интервале температур 175—210° с максимумами при 190°. На этом этапе, по-видимому, выделяются низкомолекулярные фракции, образовавшиеся в процессе механической обработки. Возможность их появления подтверждается данными хроматографии. Хроматограмма продуктов механодеструкции содержит три пика (рис. 3), идентификация которых показывает, что наибольшее время удерживания у метилметакрилата (ММА); промежуточное положение занимает метанол; третий пик не

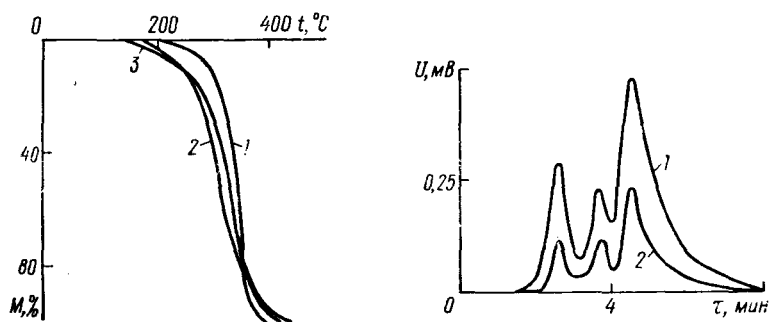


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа ПММА: 1 — исходный; 2 — механически активированный; 3 — механически активированный в присутствии дисперсного железа.

Рис. 3. Хроматограммы продуктов механической деструкции: 1 — ПММА; 2 — гетерогенной системы ПММА — Fe.

идентифицирован. Присутствие мономера в летучих является следствием деполимеризации ПММА. Наличие же метанола в продуктах деструкции указывает на то, что при механообработке полимера, наряду с механокрекингом макромолекул по С—С связям, происходит разрушение сложноэфирных групп по кислородным связям.

Результаты термического анализа ПММА

Полимер	Первая стадия разложения			Вторая стадия разложения			ΔH , кал/г	t_0 , °C	t_{10} , °C	t_{50} , °C
	Интервал температур, °C	Потеря массы, %	$E_{эф}$, ккал/моль	Интервал температур, °C	Потеря массы, %	$E_{эф}$, ккал/моль				
ПММА исходный	250—320	30	28	320—410	65	40	85	200	290	340
ПММА механически активированный	210—330	50	19	320—400	40	12	43	175	245	315
Система ПММА—Fe механически активированная	210—330	50	21	320—400	45	30	50	150	245	330

Основная масса полимера (более 50 %) разлагается на первой стадии термодеструкции. При этом поглощается тепло, а также уменьшается на 40 % величина $E_{эф}$ и на 45° t_{10} , по сравнению с исходным полимером (см. таблицу). Вероятно, в процессе механической обработки накапливается количество ослабленных связей в макромолекулах, в результате чего уменьшаются энергия активации термодеструкции и термостойкость полимера. Подобное изменение энергии активации наблюдалось и при термодеструкции предварительно облученного ПММА [7]. При термодеструкции механически обработанного ПММА изменение энтальпии на двух стадиях разложения в два раза меньше, чем у исходного полимера, что также свидетельствует об увеличении числа ослабленных связей (см. таблицу).

После механической обработки ПММА t_{50} понижается на 25° , но при повышении температуры скорость потери массы замедляется по сравнению с исходным полимером (см. таблицу и рис. 2). В интервале температур $320\text{--}400^\circ$ параллельно происходят процесс термодеструкции, сопровождающийся поглощением тепла, и вторичные реакции, протекающие с выделением тепла (см. рис. 1 и 2), а $E_{\text{эф}}$ является величиной суммарного процесса.

После механической обработки гетерогенной системы температура начала разложения понижается на 50° по сравнению с исходным ПММА и на 25° — с механообработанным. На кривых ДТГ и ДТА явно выраженных дополнительных пиков в интервале температур $150\text{--}210^\circ$ нет, однако наблюдается некоторое уменьшение массы образца. На этом этапе, по-видимому, выделяются низкомолекулярные продукты механокрекинга, адсорбированные на поверхности металла. Об адсорбции свидетельствуют результаты хроматографии (см. рис. 3). При механодеструкции гетерогенной системы, по сравнению с собственно полимером, качественный состав летучих не изменяется, но их общее количество уменьшается примерно в два раза. На это указывают изменения интегральных площадей соответствующих пиков кривых.

На первой стадии термического разложения ПММА в гетерогенной системе понижаются значения $E_{\text{эф}}$ на 25% , t_{10} на 45° и t_{50} на 10° , по сравнению с исходным полимером; при сравнении же с механообработанным ПММА значения $E_{\text{эф}}$ и t_{50} несколько повышаются (см. таблицу). По данным ТГА (рис. 2), в этом интервале температур гетерогенная система термически устойчивее механообработанного ПММА. В то же время металл активизирует механодеструкцию полимера. Так, молекулярная масса ПММА после механообработки снижается в 1,7 раза, а в присутствии железа — в 2,5 раза. По-видимому, при взаимодействии продуктов деструкции полимера с металлом в процессе механообработки образуются термостойкие соединения.

В процессе термодеструкции гетерогенной системы также возможно взаимодействие продуктов деструкции с железом, что подтверждается увеличением экзотермического пика кривой ДТА (рис. 1) с максимумом при 400° в присутствии дисперсного железа. Повышение $E_{\text{эф}}$ на второй стадии разложения по сравнению с механообработанным ПММА указывает на образование термостойких соединений.

Таким образом, результаты исследований показывают, что механическая активация ПММА приводит к снижению его термостойкости, эффективной энергии активации термодеструкции и энтальпии разложения; в гетерогенной системе эти изменения наблюдаются в меньшей степени.

1. Гороховский Г. А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов.— Киев: Наук. думка, 1972.— 224 с.
2. Карданов В. К., Брык М. Т. Влияние природы и концентрации дисперсных металлов на деструкцию полисилоксана на основе дифенилсиландиола.— Укр. хим. журн., 1978, **44**, № 5, с. 543—545.
3. Логвиненко П. Н., Гороховский Г. А. Термодеструкция адсорбционных слоев полиметилметакрилата.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1980, **12**, № 10, с. 812—819.
4. Дмитриева Т. В., Дудник М. И. Исследование продуктов механодеструкции полиметилметакрилата в гетерофазных системах методом газовой хроматографии.— Укр. хим. журн., 1980, **46**, № 7, с. 770—773.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа.— М.: Мир, 1978.— 526 с.
6. Папков В. С., Слонимский Г. Л. Микротермогравиметрический анализ термодеструкции полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1980, **8**, № 1, с. 80.
7. Регель В. Р., Поздняков О. Ф., Амелин А. В. Исследование процессов термо- и механодеструкции полимеров с применением масс-спектрометров.— Механика полимеров, 1975, № 1, с. 16—32.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила
14 июля 1981 г.