

# 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  $5 \times 10^{-3}$  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-

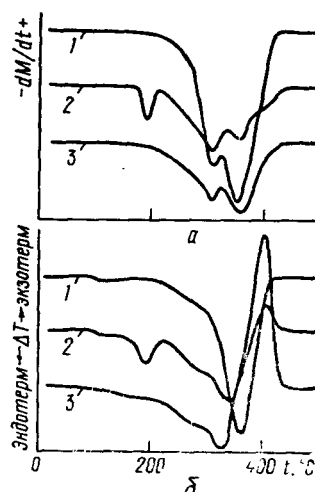


Рис. 1. Кривые дифференциального термогравиметрического (а) и дифференциального термического (б) анализов ПММА: 1 — исходный; 2 — механически активированный; 3 — механически активированный в присутствии дисперсного железа.

тивации термодеструкции полимера  $E_{\text{эф}}$ ; 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  $\Delta H$ : 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  $310^\circ$  и  $360^\circ$ , и сопровождается, согласно ДТА, поглощением тепла (рис. 1 и 2). Значения  $E_{\text{эф}}$ , вычисленные на первой и второй стадиях (таблица), характеризуют соответственно два типа реакций деструкции ПММА: деполимеризацию полимера с инициированием цепи на концах макромолекул и разрыв макромолекул по закону случая [6]. После механической обработки температура начала разложения ПММА понижается на  $25^\circ$ .

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

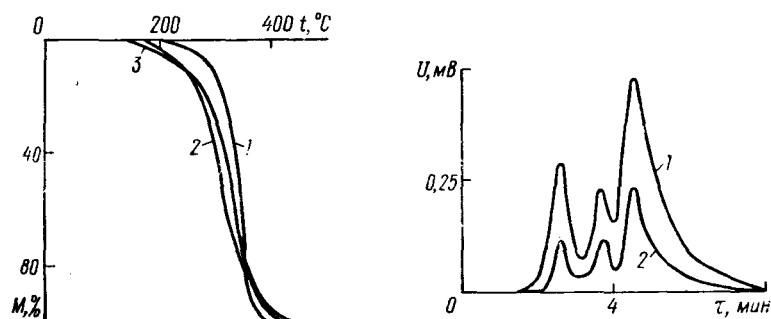


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа ПММА: 1 — исходный; 2 — механически активированный; 3 — механически активированный в присутствии дисперсного железа.

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 |                 |                      | $\Delta H$ , 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  $25^\circ$ , 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  $50^\circ$  по сравнению с исходным ПММА и на  $25^\circ$  — 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 собственным 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  $45^\circ$  и  $t_{50}$  на  $10^\circ$ , 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  $400^\circ$  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.