

М. С. МАЛИНОВСКИЙ и В. Д. ПОТАПЕНКО

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭФИРОВ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Относительно термической деструкции полимерных эфиров акриловой и метакриловой кислоты в литературе имеются противоречивые данные. Некоторые авторы утверждают, что полиакрилаты и полиметакрилаты способны деполимеризоваться в соответственные мономеры [1], в то время как другие [2] исследователи отрицают это.

О деструкции полимеров метакриловой кислоты также нет единого мнения. Мьен [3] указывает, что полимер этой кислоты при нагревании до 150° в сушильном шкафу начинает желтеть; дальнейшее видимое разложение полимера наступает при 200° , а при 300° он улетучивается не плавясь. По мнению Энгельгорна [4], полимер метакриловой кислоты очень постоянен, разложение его наступает при 300° без плавления, при этом метакриловая кислота не регенерируется.

Следует отметить, что близкие по природе акрилаты и метакрилаты имеют ряд отличительных черт, среди них особое место занимает отношение этих полимеров к деполимеризации. Рядом авторов [5] проведена сравнительная характеристика двух данных видов эфиров этих кислот. При этом сделан вывод, что цепь полимеров акрилатов не содержит метильных групп и поэтому значительно более гибка, чем цепь полимеров метакрилатов.

В своем исследовании мы поставили задачу выяснить отношение полимеров акриловой и метакриловой кислот, а также их метиловых эфиров к высокой температуре.

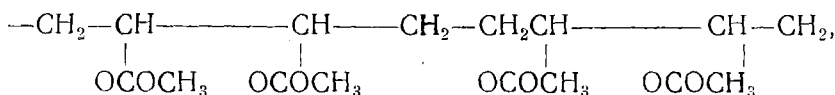
Полимеры эфиров метакриловой и акриловой кислот на нагревание реагировали по-разному. Так, полимер метилметакрилата деполимеризовался быстрее, образуя при этом мономерный эфир, выход которого достигал 85—95%.

Изменение температурного режима от 350 до 750° оказывает некоторое влияние на состав продуктов деполимеризации. Наибольший выход мономера (95%) наблюдается при 500 — 520° . С повышением температуры выход мономера постепенно понижается и при 740° достигает 84,8%.

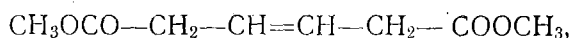
Кроме мономера, при деполимеризации были выделены следующие продукты, отвечающие термическому распаду мономерного эфира: метакриловая кислота, углекислый газ, окись углерода, газообразные непредельные углеводороды и незначительное количество димера. Последний не только не полимеризуется в дальнейшем, но и задерживает полимеризацию мономерного эфира.

При деполимеризации полиметилакрилата, кроме мономерного эфира, были получены акриловая кислота, углекислый газ, окись углерода

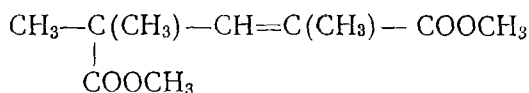
и т. д. Мономерного эфира при этом получается немного, в то время как димера — 45—50%. Такое поведение полиметилакрилата объясняется в основном его структурой:



которая была предложена Марвелем [6]. В данной молекуле наиболее легко разрывающимися местами будут те, где находятся рядом группы —COOSCH₃. Димер, полученный нами при деполимеризации полиметилакрилата, отличается от димеров, описанных другими авторами, тем, что, подобно димеру метилметакрилата, задерживает полимеризацию мономерного эфира на длительное время. По-видимому, этот димер имеет следующее строение:



в то время как строение димера из метилметакрилата имеет вид:



При деполимеризации полимеров метакриловой и акриловой кислот, кроме образования мономеров, происходит и декарбоксилирование их, особенно акриловой кислоты, причем получают жидкие углеводороды неопределенного характера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры эфиров метакриловой и акриловой кислот готовились из свежеперегранных мономеров путем полимеризации (в отсутствии катализаторов) вначале в колбе нагреванием на водяной бане до образования сиропа, а затем в ампулах при 75—80° до полного затвердевания. Молекулярный вес полимеров определяется вискозиметрическим методом. Средний молекулярный вес полиметилметакрилата — 202 000 (в среде бензола), а полиакрилата — 255 000 (в среде ацетона).

Деполимеризация проводилась в тугоплавкой трубке, обогреваемой трубчатой печью, температура которой измерялась термопарой. Жидкие продукты из трубки поступали в приемник, а газообразные в газометр. Твердый полимер вводился небольшими кусочками в холодную часть трубки, а затем стеклянной палочкой, вделанной в пробку, проталкивался в обогреваемую часть. Через систему во время опыта шел равномерный ток воздуха. Данные о зависимости термического распада полиметилметакрилата от температуры представлены в таблице 1.

Из таблицы следует:

1. В интервале температур 250—750° количество образующегося мономера незначительно уменьшается с повышением температуры.
2. Содержание кислоты не возрастает пропорционально повышению температуры, вероятно, потому, что при более высокой температуре она распадается.

Таблица 1

Распад полиметилметакрилата и полиметилакрилата в зависимости от температуры

Температура разложения (в °С)	Взято г полимера для разложения	Получено г деполимеризата	Состав деполимеризата в %	
			Мономерный эфир	Свободная кислота
Распад полиметилметакрилата				
414—500	46,0	45,0	95,2	0,6
430—560	138,8	134,0	92,6	0,4
520—600	108,9	108,0	97,2	0,9
530—630	138,0	131,4	91,8	0,6
670—700	142,7	137,4	88,8	0,8
670—740	66,6	63,4	89,1	1,1
Распад полиметилакрилата				
350—400	74,2	61,2	83,0	0,5
350—400	31,0	25,2	84,9	0,5
450	46,0	29,3	82,5	1,7
650—670	45,6	31,3	78,0	3,2

Жидкий деполимеризат имеет желтый цвет и резкий навязчивый запах. Он растворяется в эфире, бензоле и ацетоне. При разгонке 35 г деполимеризата собраны фракции:

- 1) 67—98° — 5 г, n_D^{22} 1,4092
 - 2) 98—101° — 29,2 г, n_D^{22} 1,4101
- Остаток — 0,6 г, n_D^{22} 1,4455

В первой фракции мономерного эфира найдено 82,27%, воды 4,25%, альдегида 1,22 г. Во второй — свободной метакриловой кислоты 0,53% и мономерного эфира 96,96% (кислота определялась титрованием, эфир — по числу омыления, а альдегиды — по Рипперу [8]).

Остаток, собранный от нескольких опытов, освобождался от кислоты щелочью и разгонялся под вакуумом. Температура кипения остатка 93—99° (55 мм), d_{17}^{17} 1,055, n_D^{17} 1,4525. Он соответствует димеру эфира с M 200,6 (определяемым криоскопическим методом); $(C_5H_8O_2)_2$ вычислено M 200. Найденное бромное число равно 78,6. Вычислено 80.

Структура димера вытекает из строения полимера метакриловой кислоты [9]. Кроме димера, выделено немного тримера и смолистого остатка. В газообразных продуктах найдено: CO_2 —0,42%, CO —0,28%, непредельных углеводородов (в расчете на C_3H_6)—0,28%.

Димер, как указано выше, тормозит полимеризацию мономерного эфира, что видно из следующего:

Состав смеси	Температура полимеризации	Время полимеризации
Чистый мономер	81—85°	310 мин.
Мономера 80% + димера 20%	81—85°	Через 6 недель полимеризации не наблюдалось
Мономера 99% + димера 1%	81—85°	Не полимеризуется и через 3 недели

Термический распад полиметилакрилата проводился в условиях, указанных выше. Данные опытов приведены в таблице 1.

После перегонки 59 г деполимеризата, полученного из полиметилакрилата, собраны фракции:

1)	с т-рой кип.	65—78°	—	15,95 г,	n_D^{14} 1,3787
2)	„	78—83°	—	3,0 г,	n_D^{14} 1,4020
3)	„	83—110°	—	6,5 г,	n_D^{14} 1,4165
4)	„	210—220°	—	27,4 г,	n_D^{14} 1,4378
				Остаток —	6,1 г.

Первая фракция содержит метилакрилат, воду и небольшое количество альдегида. Вторая — 98,32% чистого эфира. Третья является смесью эфира с четвертой фракцией. Четвертая фракция имеет M 172,3; вычислено M для $(C_4H_6O_2)_2$ —172,0. Наличие эфирных групп в димере 99,71. Эти данные соответствуют димеру метилакрилата.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

Полиметакриловая кислота была получена нагреванием свежеперегнанной мономерной кислоты в присутствии перекиси бензоила и растворителя (толуола), который растворяет мономер, но не растворяет полимер. Нагревание проводилось на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Полимер в виде белого порошка отфильтровывался и высушивался в обогреваемом вакуум-эксикаторе. Термическое разложение его проводилось, как было указано выше. Данные опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Распад полиметакриловой и полиакриловой кислот в зависимости от температуры

Температура разложения (в °С)	Взято г полимера для разложения	Получено г деполимеризата	Состав деполимеризата		
			Кислотность деполимеризата	CO ₂ (в г)	Вес обуглившегося остатка (в г)
Распад полиметакриловой кислоты					
300—360	24,5	13,4	32,1	2,1	6,4
300—360	25,8	14,5	33,9	1,9	7,2
Распад полиакриловой кислоты					
400—450	18,5	11,6	31,2	1,7	3,6
400—450	21,4	12,1	30,4	2,0	3,4

Деполимеризат (14,6 г) нейтрализовался 0,5 N раствором щелочи, водный слой отделялся от органического слоя и выпаривался досуха. Твердый остаток разлагался кислотой, при этом выделялся маслянистый слой, который после обычной обработки перегонялся при 160—163°.

n_D^{20} 1,4291; иначе говоря, он соответствует метакриловой кислоте. Последнее доказано и определением кислотного числа. Органический слой (14,6 г) высушивался хлористым кальцием и перегонялся в интервале температур 175—230°, n_D^{18} 1,5085, d_{18}^{18} 0,938. Эта фракция вновь разгонялась под вакуумом (12 мм) на следующие более узкие фракции: 1) до 80°, n_D^{18} 1,4942—1,1 г; 2) 80—120°, n_D^{18} 1,5085,— 8,7 г; 3) 120—130°, n_D^{18} 1,5125—0,7 г; остаток в колбе — 1,9 г.

Для первой и второй фракции определено бромное число. Оно оказалось соответственно равным 123,5 и 94,5. Вторая фракция, как самая большая, анализировалась полнее. Бромное число ее 100,91, средний M 161,4, в ней найдено: С—84,27% и Н—14,08%. Эти данные указывают на наличие в ней непредельных углеводородов.

В газообразных продуктах найдено: CO_2 —7,3—8,5%; CO —1,2—1,3%; непредельных углеводородов — 0,15—0,25%.

Термическое разложение полимера акриловой кислоты представлено в таблице 2.

В газообразных продуктах было обнаружено: CO_2 —15,8—19,3%; CO —2,2—3,0%; C_nH_{2n} —0,15%.

Жидкие продукты термического распада полнакрилата обрабатывались также, как деполимеризат. Выделена свободная акриловая кислота и небольшое количество смеси жидких углеводородов ненасыщенного характера с температурой кипения 180—210°, n_D^{17} 1,5195, которые подробно не исследовались.

ВЫВОДЫ

1. Изучена деполимеризация полимерных эфиров метилметакриловой и метакриловой кислот, а также их полимеров.

2. При термическом распаде полимерных эфиров этих кислот, кроме мономерного эфира, получен димер, обладающий свойством задерживать полимеризацию мономерного эфира.

3. Полимерные кислоты при деполимеризации, кроме мономерных кислот, образуют непредельные углеводороды невыясненного строения. Последние образовались в результате уплотнения непредельных радикалов, получившихся при декарбоксилровании мономерных кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bachman E., Hellman H., Robinson H. J. Org. Chem., 12, 198 (1947).
2. Ам. пат. 2030901 (1935); Zbl., I, 4630, (1936).
3. Mjöen J. Ber., 30, 1227 (1897).
4. Engelhorn F., Lieb. Ann., 200, 65 (1880).
5. Fyrrall E. Polymer. J. Sci., 2, 387 (1947. Ам. пат. 2396997 (1946); Ch. A., 40, 3934 (1946).
6. Marvel C., Depon C., J. Am. Chem. Soc., 60, 1045 (1938).
7. Fischer R. J. Am. Chem. Soc., 67, 208 (1945); С. Шерлин. ЖОХ, 8, 22 (1939).
8. Мейер Г. Анализ и определение строения органических веществ, т. 2, ГОНТИ, Харьков—Киев, 1935.
9. Standinger H., Kohlschütter H. Ber., 64, 2091 (1931).