

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Tom (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

Nº 4

УПК 541.64 : 542.952

СИНТЕЗ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛАТОВ

*А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. А. Макаров,
В. Е. Анчикина*

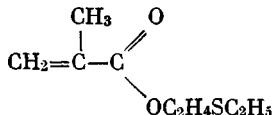
Термоокислительная деструкция полиметакрилатов протекает при температурах, значительно превышающих температуру стекловидного состояния. При этом в большинстве случаев вслед за случайными разрывами происходит отщепление мономера от концов цепей, т. е. происходит процесс деполимеризации [1].

Имеющиеся данные позволяют утверждать, что применяемые ингибиторы термоокислительной деструкции фенольного и аминного типа являются малоэффективными как вследствие того, что они участвуют в актах вырожденного разветвления цепей, так и вследствие значительной летучести ингибиторов при температурах выше 200°, понижающей их эффективную концентрацию в массе полимера [2, 3].

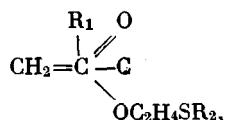
Представляло значительный интерес введение в макромолекулу метакриловых полимеров, в частности полиметилметакрилата (ПММА), соединений, содержащих сульфидную группу, так как известно, что органические сульфиды способны реагировать с гидроперекисями с образованием неактивных продуктов [4].

В данной статье приведены результаты исследования влияния сульфидных фрагментов, находящихся в полимерной цепи, и сравнения термоокислительной стабильности такого сополимера с аналогом, в котором сульфид-содержащее соединение не связано химически с макромолекулой, а находится в виде добавки низкомолекулярного или высокомолекулярного ингибитора.

В качестве объекта исследования изучены сополимеры метилметакрилата (ММА) с этилтиоэтилметакрилатом (ЭТЭМА) формулы



Аналогичные приведенным результаты были получены на других сополимерах акрилового ряда с тиоалкилакрилатами и метакрилатами формулы



где $R_1 = H, CH_3$; $R_2 = C_2H_5, C_4H_9$.

Экспериментальная часть

MMA — содержание основного вещества по данным хроматографического анализа 99,9%. ЭТЭМА, полученный переэтерификацией MMA этилтиоэтанолом в присутствии тетрабутиксититана, перегоняли на ректификационной колонке ($73-74^\circ / 1,5 \text{ мм}$), освобождали от ингибитора путем обработки водным раствором щелочи с последующей сушкой над хлористым кальцием. Содержание основного вещества по данным хроматографического анализа 99,7%; $d_{4^2}^{20} 1,0166$, $n_{D}^{20} 1,4777$.

Сополимеризацию ММА с ЭТЭМА проводили сусpenзионным методом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) или перекиси лаурила. Защитным коллоидом являлся сополимер ММА и метакриловой кислоты.

Гомополимер ЭТЭМА получали методом лаковой полимеризации в среде толуола с ДАК.

Образцы полимеров переосаждали из ацетона водно-метанольной смесью.

Термостабильность образцов оценивали термогравиметрическим методом при 285° на торзационных весах ВТ-200.

Эффективную энергию активации процесса деструкции оценивали по зависимости константы скорости k от температуры (уравнение Аррениуса) в интервале вязкотекучего состояния ПММА 260—295°.

Молекулярный вес ПММА, вычисленный по характеристической вязкости, составлял 630 000. Сополимер MMA с ЭТЭМА (0,35 вес. % или 0,2 мол. %), обладающий максимальной из исследуемых образцов термостабильностью (ЛМ-С), имел характеристическую вязкость $[\eta] = 2,25$, которую определяли в хлороформе при $20 \pm 0,1^\circ$. Измерения проводили на вискозиметре типа Уббелоде.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые термоокислительной деструкции сополимеров MMA и ЭТЭМА с различным соотношением сомономеров. Для сравнения приведены аналогичные кривые для гомополимеров. На рис. 2 изображена зависимость термостабильности, выраженной обратной величиной потери веса $1 / \Delta P$ образцами при 285° в течение часа, от содержания в сополимере ЭТЭМА. Как видно, зависимость термостабильности от содержания в сополимере серусодержащего компонентаносит экстремальный характер.

Потеря веса в течение 1 часа для сополимера ЛМ-С понижается в ~7 раз по сравнению с чистым ПММА.

Наличие экстремальной зависимости связано с тем, что при деструкции сополимера происходят два процесса — ингибиранное окисление, связанное с взаимодействием образующейся гидроперекиси с сульфидсодержащими фрагментами, и процесс, связанный со значительной скоростью распада этих фрагментов.

Скорость термоокислительной деструкции сополимера ЛМ-С
(по потере веса)

| Температура деструкции, °C | Длительность нагревания, мин. | Количество летучих, % | $w \cdot 10^2$, %/мин | Энергия активации, ккал/моль |
|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------|
| 260 | 480 | 21 | 1,75 | |
| 275 | 480 | 60,5 | 5,5 | |
| 285 | 720 | 84,5 | 12,0 | 45,3 |
| 295 | 240 | 81 | 44,0 | |

Скорость распада гомополимера полиэтилтиоэтилметакрилата (ПЭТЭМА), как видно из рис. 1, в начальный период высока и даже превышает скорость распада чистого ПММА. Поэтому с увеличением содержания в сополимере ЭТЭМА после достижения оптимальной величины, обеспечивающей ингибирированный процесс окисления, начинает превалировать процесс, связанный с распадом серусодержащих фрагментов.

На рис. 3 показано изменение характеристической вязкости ПММА и сополимера ЛМ-С. Сравнение кривых позволяет предположить, что при распаде сополимера ЛМ-С вклад механизма распада по закону случая в общем процессе по сравнению с ПММА возрастает. Молекулярный вес полимерных осколков, образовавшихся в результате быстрого расщепления цепей, стремится к некоторому предельному значению, наличие которого характерно для ингибирированного окисления полимеров с образованием продуктов деструкции, стабилизирующих систему от дальнейшего распада [5].

В таблице и на рис. 4 и 5 приведены условия экспериментов и результаты изучения скорости термоокислительной деструкции w сополимера ЛМ-С в температурном интервале вязкотекучего состояния.

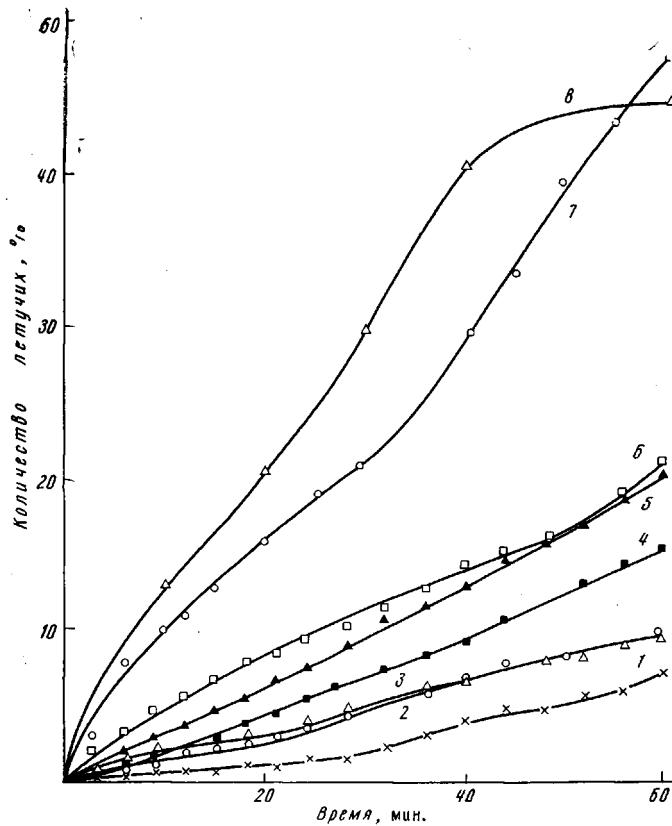


Рис. 1

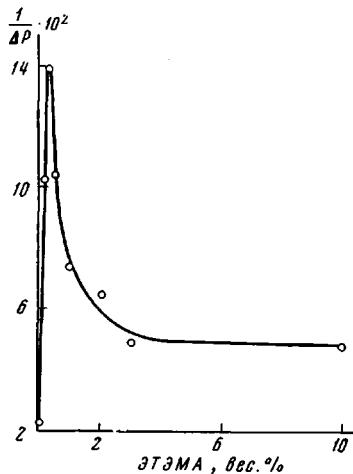


Рис. 1. Термоокислительная деструкция при 285° сополимеров MMA и ЭТЭМА с различным соотношением сомономеров. Количество ЭТЭМА, вес. %: 1 - 0,35; 2 - 0,2; 3 - 0,5; 4 - 2; 5 - 3; 6 - 10; 7 - 0; 8 - 100

Рис. 2. Изменение термостабильности сополимеров в зависимости от содержания ЭТЭМА

Рис. 2

За исключением начальной стадии деструкции кривые скорости в координатах «скорость деструкции — количество летучих» представляют прямые линии с постоянным углом наклона. Линейное изменение скорости свидетельствует о наличии автокатализа, так как скорость с глубиной превращения возрастает.

Учитывая специфическую особенность низкомолекулярных органических сульфидов ингибировать распад путем разрушения гидроперекисей,

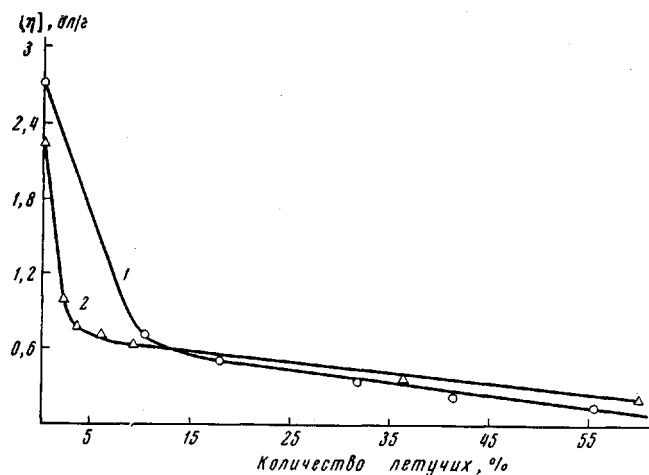


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости в процессе термоокислительной деструкции ПММА (1) и сополимера ЛМ-С (2)

представлялось интересным проверить характер распада сополимера ЛМ-С в отсутствие воздуха. С этой целью образцы ПММА и сополимера ЛМ-С были подвергнуты термической деструкции в вакууме 10^{-5} mm при 285° . Как и следовало ожидать, тиоалкилакрилатный сополимер (рис. 6) ведет себя аналогично нестабилизированному ПММА, и в этом отношении полимерный органический сульфид аналогичен известным низкомолекулярным сульфидам.

Рис. 4. Зависимость скорости термоокислительной деструкции (w) сополимера ЛМ-С от количества летучих продуктов, выделившихся при 260 (1), 276 (2), 285 (3) и 295° (4)

Рис. 5. Зависимость $\lg K$ от температуры для процесса термоокислительной деструкции сополимера ЛМ-С

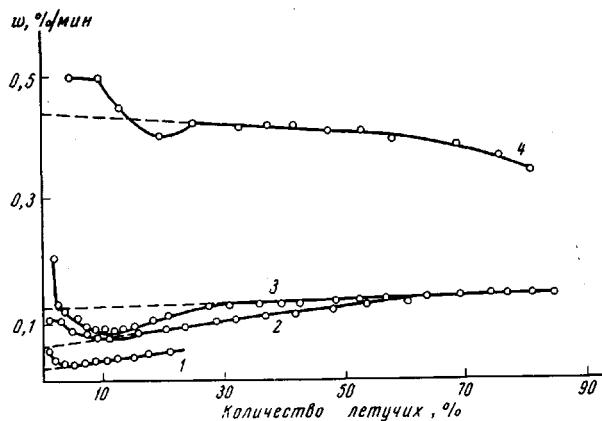


Рис. 4

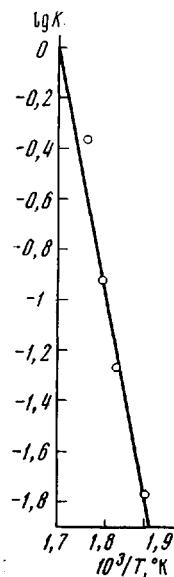


Рис. 5

На рис. 6, б, где приведены кривые термоокислительного распада сополимера ЛМ-С, полученного с ДАК (кривая 1) и перекисью лаурила (кривая 4), видно, что хотя стабилизирующий эффект при использовании перекисного инициатора достаточно высок, имеет место его понижение за счет уменьшения концентрации стабилизирующей добавки из-за реакции тиоалкилакрилата с перекисью лаурила.

Из сравнения величин потери веса сополимера ЛМ-С (кривая 1, рис. 6, б) и смеси полимеров ММА и ЭТЭМА, взятых в тех же количествах, что и при сополимеризации (0,35 вес. % — кривая 2, рис. 6, б), видно, что высокий эффект стабилизации достигается и в том случае, когда стабилизатор введен в виде высокомолекулярной полимерной добавки.

К числу преимуществ примененного высокомолекулярного стабилизатора следует отнести не только отсутствие летучести при повышенных тем-

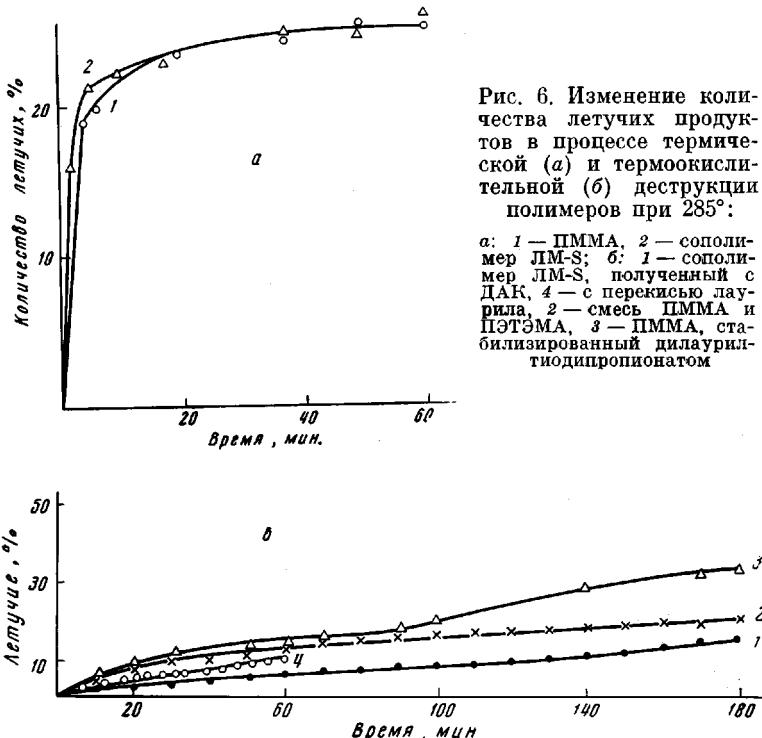


Рис. 6. Изменение количества летучих продуктов в процессе термической (а) и термоокислительной (б) деструкции полимеров при 285°:
а: 1 — ПММА, 2 — сополимер ЛМ-С; б: 1 — сополимер ЛМ-С, полученный с ДАК, 4 — с перекисью лаурила, 2 — смесь ПММА и ПЭТЭМА, 3 — ПММА, стабилизированный дилаурилтиодипропионатом

пературах и в условиях вакуума, но и хорошую совместимость со стабилизируемым полимером ввиду сходного химического строения, а следовательно, исключение возможности выпотевания — самопроизвольного выделения на поверхности образца с образованием новой фазы.

Термоокислительный распад ПММА, стабилизированного 0,5 вес. % известного антиоксиданта — дилаурилтиодипропионата (кривая 3, рис. 6, б), показывает, что преимущество полимерного стабилизатора с увеличением продолжительности выдержки при высоких температурах становится все более заметным.

Выводы

- На примере полиметилметакрилата показана возможность стабилизации акриловых полимеров путем введения в полимерную цепь тиоалкилакрилатов.

- Установлено, что зависимость эффекта стабилизации акрилатов против термоокислительной деструкции от концентрации антиоксиданта носит экстремальный характер, и наибольший эффект достигается при малых дозировках связанныго тиоалкилакрилата (0,35 вес. %). Ингибиционный процесс термоокислительной деструкции протекает преимущественно по закону случая,

- Показана высокая стабилизирующая эффективность политиоалкилакрилата по сравнению с низкомолекулярными антиоксидантами.

Поступила в редакцию
31 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **190**, 1, 1949.
 2. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., **6**, 1895, 1964.
 3. М. Б. Нейман, Сб. Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 396.
 4. G. W. Kennerly, W. L. Patterson, Industr. and Engng Chem., **48**, 1917, 1956.
 5. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964.
-

SYNTHESIS AND THERMAL-OXIDATIVE STABILITY OF SULFUR-CONTAINING POLYACRYLATES

A. A. Berlin, G. N. Shvareva, Yu. A. Makarov, V. B. Anikina

Summary

The effect of sulfide fragments on the thermal-oxidative stability of polyacrylates has been studied as exemplified by poly(methyl methacrylate). Sulfide fragments were introduced into the polymer being stabilized in the form of copolymerizable thioalkyl acrylate and as a homopolymer of thioalkyl acrylate. The stabilizing effect thus achieved was compared with that of low-molecular sulfides (e. g. dilauryl thiodipropionate). The stabilizers introduced into the chain by copolymerization or as a high-molecular additive, showed better results.
