

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 11

УДК 541.64:543.872:66.081

МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ ПРОТИВ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Авдонина Н. К., Берлин А. А., Шварева Г. Н.,
Шмаков Г. Б.

На примере сополимера метилметакрилата и этилтиоэтилметакрилата исследованы роль сульфидной серы и влияние эффекта «чужого» звена на стабилизацию серосодержащих полиметакрилатов против термоокислительной деструкции. Исследование состава летучих продуктов и значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что стабилизация основана на разложении образующихся при распаде гидроперекисей сульфидными группами тиоалкилакрилатных звеньев.

В работах [1, 2] сообщалось о стабилизации полиметакрилатов против термоокислительного распада путем введения в полимерную цепь тиоалкилакрилатов.

Экспериментально было показано значительное повышение (в семь—девять раз) термоокислительной стабильности полимеров, содержащих тиоалкилакрилатные звенья, по сравнению с аналогами, не содержащими сульфидных фрагментов.

Эффект стабилизации в данном случае может быть обусловлен присутствием сульфидной серы, взаимодействующей с образующимися в процессе распада полимерными гидроперекисями с образованием продуктов нерадикального типа.

С другой стороны, известно, что, когда распад полимеров осуществляется по цепному механизму, стабилизация может достигаться за счет эффекта «чужих» звеньев, т. е. сополимеризацией двух мономеров, ни один из которых сам по себе не является стабилизатором и свободные радикалы которых сильно различаются по своей реакционной способности [3—5].

Представляло интерес исследование вопроса о том, какой из указанных механизмов является ответственным за предотвращение термоокислительного распада серосодержащих полиметакрилатов.

В качестве объекта исследования использовали сополимер метилметакрилата (ММА) и этилтиоэтилметакрилата (ЭТЭМА) с содержанием последнего 0,35 вес. % (сополимер ЛМ-С).

Экспериментальная часть

Использовали сополимер ЛМ-С с $[\eta]=2,25$, определенной в CHCl_3 при 20° .

Разложение образцов проводили в пиролитической приставке к хроматографу, представляющей собой трубку из нержавеющей стали, в которой на лодочке из того же материала помещали навеску полимера. Деструкцию проводили в токе воздуха, летучие продукты собирали в охлажденной форколонке. По истечении определенного времени лодочку с исследуемым образцом удаляли из высокотемпературной зоны, воздух заменяли на азот, температуру форколонки резко повышали до 150° , и продукты пиролиза из форколонки поступали в аналитическую колонку.

После выхода всех компонентов из аналитической колонки система была снова готова для нового цикла.

Использовали хроматограф «Цвет-4» с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель при проведении анализа — азот; газ-носитель в процессе пиролиза — воздух (воздух из форколонки выводится в атмосферу, минуя аналитическую колонку). Сорбент — 3% адипиновой кислоты и 15% апиезона I на хромосорбе W — AW (используется для заполнения обеих колонок). Температура аналитической колонки 110°; температура форколонки при накоплении — 70–80°, при анализе 150°; температура пиролиза 285°. Навеска полимера 0,02–0,03 г.

Определение количества MMA и ЭТЭМА в летучих продуктах распада проводили по высотам пиков методом абсолютной калибровки. Градуировку прибора проводили по искусственным смесям. Вероятная ошибка не более 10%.

Результаты и их обсуждение

Данные, полученные при анализе летучих продуктов термоокислительного распада сополимера ЛМ-S, показали, что основным из них является MMA.

Из серосодержащих соединений в летучих продуктах пиролиза был обнаружен лишь ЭТЭМА (рис. 1).

Следовательно, при распаде наблюдается процесс деполимеризации, и определение количественного соотношения деполимеризовавшихся ком-

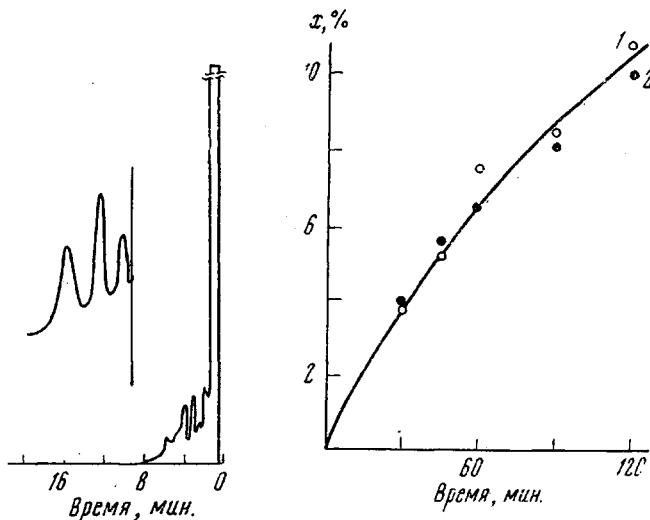


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма летучих продуктов термоокислительного распада сополимера ЛМ-S при 285°

Рис. 2. Изменение количества x MMA (1) и ЭТЭМА (2), образующихся в процессе термоокислительного распада сополимера ЛМ-S при 285°

понентов может ответить на вопрос, выполняет ли ЭТЭМА роль «чужого» звена, ответственного за эффект стабилизации, или этот эффект достигается за счет присутствия сульфидной серы.

Сополимер ЛМ-S был подвергнут термоокислительному распаду в течение 120 мин. Через определенные промежутки времени проводили анализ летучих продуктов распада на содержание в них MMA и ЭТЭМА.

Соотношение скоростей образования MMA и ЭТЭМА в результате деполимеризации свидетельствует о том, что реакционная способность радикала, имеющего на конце звено ЭТЭМА, не отличается от радикала с концевым звеном MMA, и, следовательно, стабилизация, основанная на эффекте «чужих» звеньев, в данном случае не может быть реализована (рис. 2). Об этом же свидетельствуют значения констант сополимеризации ЭТЭМА ($r_1=0,865$) и MMA ($r_2=0,98$), согласно которым распределение

звеньев ЭТЭМА в сополимере близко к статистическому [6]. Стабилизирующий же эффект «чужих» звеньев наиболее полно проявляется при чередующемся расположении различных типов звеньев в цепи.

Таким образом, из двух предполагаемых механизмов стабилизации серосодержащих полиметакрилатов против термоокислительного распада реализуется, по-видимому, тот, который основан на разложении образующихся при распаде гидроперекисей сульфидными группами тиоалкилакрилатных звеньев с образованием неактивных продуктов.

Поступила в редакцию
28 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. А. Макаров, В. Б. Аникина, Высоко-молек. соед., А14, 860, 1972.
2. А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. А. Макаров, М. А. Зверева, Высоко-молек. соед., Б14, 736, 1972.
3. Г. П. Белоновская, С. Е. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Докл. АН СССР, 128, 1179, 1959.
4. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 183, 1343, 1968.
5. Н. Грасси, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 158.
6. А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. А. Макаров, В. Б. Аникина, Ж. прикл. химии, 46, 2109, 1973.