УДК 541.64 : 547.(538+39)

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД СОПОЛИМЕРА α-МЕТИЛСТИРОЛА С БУТИЛАКРИЛАТОМ

С. С. Зислина, Н. А. Сенина, Л. М. Терман, Ю. Д. Семчиков

Известно, что полимеры акриловых эфиров неспособны к деполимеризации, о чем можно судить по крайне низкому выходу мономера при их термическом распаде [1, 2]. Для сополимеров с метакриловыми эфирами выход акрилового мономера при распаде выше, однако не превосходит одного звена на три-четыре метакриловых [3, 4]. Для выяснения причины пониженного выхода мономеров при термическом распаде полимеров и сополимеров акриловых эфиров и решения принципиального вопроса о возможности деполимеризации последних мы изучили термический распад сополимера бутилакрилата (БА) с α-метилстиролом (МС). Этот мономер не имеет каких-либо групп, способных к взаимодействию с эфирными звеньями, а соответствующий гомополимер легко подвергается деполимеризации.

Экспериментальная часть

Техника очистки, контроля чистоты бутилакрилата (БА) приведена ранее [3]. Технический МС промывали раствором щелочи, сушили, перегоняли над Na в вакууме и окончательно очищали двукратной вакуумной ректификацией. По данным хроматографии МС содержит основного вещества 99,2%; n_D^{20} 1,5385.

Сополимеры синтезировали в отсутствие кислорода воздуха при 60° с 1% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) до 10% превращения и очищали двукратным переосаждением. Состав рассчитывали, исходя из обобщенных литературных данных по относительным активностям ($r_{МС} = 0{,}105$, $r_{БА} = 0{,}05$) [5]. Техника кинетических измерений, хроматографического анализа продуктов распада осталась неизменной [3]. Фрагменты цепей не исследовали. Вязкость растворов полимеров измеряли на вискозиметре Уббелоде.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые термического распада образцов сополимера МС — БА приведены на рис. 1, продукты — в таблице.

Основные продукты термического распада в вакууме сополимеров МС — БА при 300°

БА в сополимере, %	Время деструкции, мин.	Глубина распада, вес. %	Продукты, мол. %				
			CO_2	C_4H_8	бутанол	БА	МС
25	40	53,7	0,6	0,3	0,3	24,8	74,0
35	40	53,0	0,9	0,8	0,4	30,2	67,5
48	180	47,0	1,4	1,4	2,7	37,4	57,0
50	90	32,8	1,6	3,1	3,8	36,0	54,7
58	90	15,7	9,4	11,5	18,4	21,4	36,2
65	90	13,1	21,6	15,5	32,8	11,0	15,3
75	90	13,4	27,8	14,4	48,1	3,7	5,9
90	90	11,4	25,8	18,2	51,5	1,9	2,3

Поскольку образцы с высоким содержанием МС распадались до достижения изотермического режима, определение начальных скоростей не представлялось возможным. По этой причине зависимость термической стойкости сополимеров от состава характеризовали потерей веса за определенное время нагрева (рис. 2). На рис. 2 приведена также зависимость выхода мономеров от состава деструктируемого сополимера. Из совокупности этих данных можно сделать вывод, что сополимеры

с содержанием БА до 50% распадаются в основном путем деполимеризации. Для сополимеров с содержанием БА свыше 50% характерен переход от деполимеризации к механизму распада, связанному с разрушением эфирных групп. Скорость деполимеризации образцов с содержанием БА менее 50% уменьшается с увеличением содержания БА, причем эффективность стабилизирующего действия БА возрастает с уменьшением его количества. Стабилизирующее действие акриловых эфиров в сополимерах обычно связывают с двумя причинами [4]: 1) на звеньях акрилового эфира происходит обрыв цепи деполимеризации в результате меж- и внутримолекулярной передачи цепи. Характерным признаком этой реакции при ~300° является быстрое падение молекулярного веса сополимера в ходе распада; 2) при синтезе сополимера акриловые радикалы могут вступать в реакцию обрыва через рекомбинацию, тем самым снижая долю макромолекул с аллильной связью на конце.

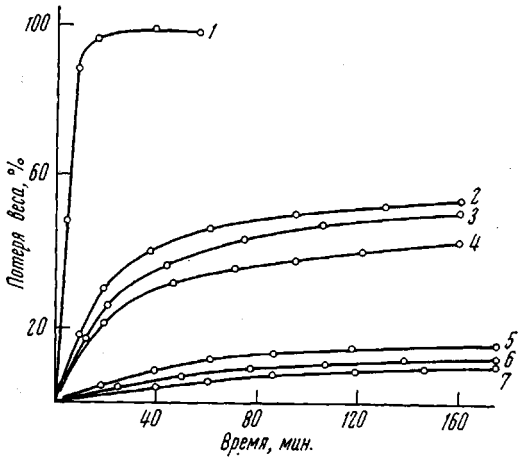


Рис. 1. Кривые потери веса в вакууме сополимера МС — БА при 300° при 10 (*1*); 25 (*2*); 35 (*3*); 50 (*4*); 65 (*5*); 75 (*6*) и 90% БА в сополимере (*7*)

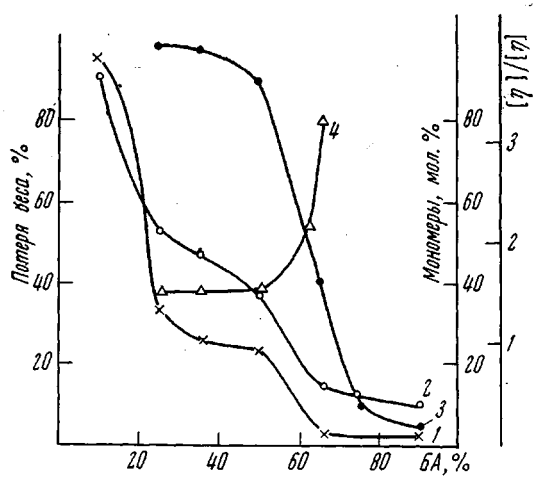


Рис. 2. Зависимость потери веса сополимеров МС — БА в вакууме при 300° за 30 (*1*) и 100 мин. (*2*), выхода мономеров (*3*) от состава сополимеров и отношение характеристических вязкостей сополимеров до и после прогрева в течение 1,5 часа при 300° (*4*)

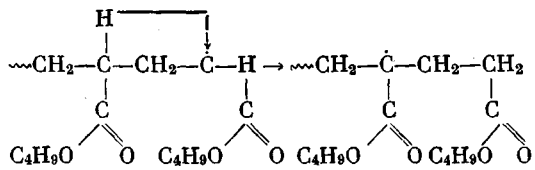
Мы полагаем, что для рассматриваемого интервала составов сополимера (до 50%) эти причины не являются основными, так как первая из них не согласуется с весьма незначительным изменением молекулярного веса исследуемого сополимера в ходе распада (рис. 2); во втором случае вообще неясна роль аллильных группировок в реакциях инициирования термораспада гомо- и сополимеров МС со значительным содержанием последнего, поскольку не наблюдается ярко выраженного различия между «быстрой» и «медленной» реакциями. Например, сополимер 90% МС — 10% БА распадается с высокой скоростью на 100% еще до достижения изотермического режима, т. е. при 300°. Причина стабилизирующего действия звеньев БА в сополимерах с содержанием последнего менее 50%, по-видимому, связана с двумя обстоятельствами.

1. Мономеры МС и БА существенно отличаются по величине параметра Q ($Q_{МС} = 0{,}98$, $Q_{БА} = 0{,}51$), что обусловливает разный уровень резонансной стабилизации соответствующих радикалов. Как известно [6], скорость деполимеризации в этом случае снижается вследствие возрастания активационного барьера, отвечающего отрыву звена с большим Q, если

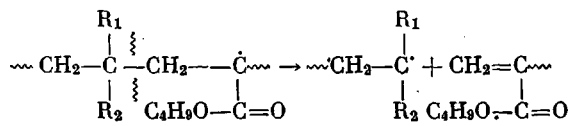
ему предшествует звено с меньшим значением этого параметра (в нашем случае ~ БАМ˙С).

2. Полимер МС имеет предельную температуру полимеризации ниже температуры опыта, а полимеры акриловых эфиров — существенно выше (325 и 850° К соответственно [7]). Это допускает наличие обратимости на стадии обрыва звена БА, что также замедляет развитие цепи деполимеризации.

При введении в сополимер свыше 50% БА скорость термического распада вновь существенно снижается, причем резко падает выход мономера. Это свидетельствует о возникновении серьезных препятствий для развития деполимеризации в цепи сополимера. С точки зрения строения цепи сополимеры с содержанием БА ниже и выше 50% отличаются тем, что в первом случае звенья БА находятся преимущественно в виде одиночных звеньев, тогда как во втором появляется значительное количество диад ~ БАБА ~. Естественно предположить, что препятствием развитию деполимеризации являются диады БА. Принимая во внимание, что стабилизирующий эффект сопровождается уменьшением молекулярного веса сополимера в ходе распада, мы предположили, что ограничение цепи деполимеризации имеет место в результате внутримолекулярной передачи цепи в диаде ~ БАБА ~



Возможные продолжения этой реакции рассмотрены ранее на примере сополимеров акриловых эфиров с метакриловыми [3]. Образовавшийся предконцевой радикал БА может прореагировать с соседним звеном БА или мономолекулярно, что приводит к выделению летучих продуктов, претерпеть β-распад или оторвать α-Н от звена БА другой макромолекулы. В последнем случае возникает радикал БА («срединный»), β-распад которого приводит к разрыву макромолекулы



Эта реакция ответственна за изменение молекулярного веса сополимера в ходе распада. Из сравнения роли одиночных звеньев БА и диад вытекает, что радикал МС менее активен в реакциях отрыва α-Н по сравнению с радикалом БА. Это находится в полном соответствии с теорией радикальной реакционной способности, поскольку радикал МС более устойчив ($Q_{МС} > Q_{БА}$).

По-видимому, наиболее существенный результат данной работы заключается в том факте, что звенья БА способны к отщеплению от макрорадикала, о чем можно судить по совокупности двух кривых: суммарного выхода мономеров (рис. 2) и по «кривой состава» (относительное содержание двух мономеров в продуктах распада в зависимости от состава сополимера). Из рис. 3 и таблицы следует, что для сополимеров с содержанием БА ~ 30% выход этого мономера близок к количественному. С возрастанием содержания БА в сополимере его выход снижается и не превышает 50% от выхода МС. Последнее обстоятельство служит дополнительным подтверждением сделанного выше вывода о том, что отщеплению от деполимеризующегося макрорадикала подвергаются лишь одиночные звенья БА, в то время как диады БА ограничивают развитие цепи деполимериза-

ции. В целом пониженный выход БА по сравнению с МС, по-видимому, в основном связан с двумя причинами: часть звеньев БА в сополимере разлагается с выделением CO_2, бутилена и спирта, и из процесса деполимеризации исключены последовательности БА с числом связей $n \geqslant 2$.

Для сополимеров с содержанием БА выше 50% наряду с деполимеризацией наблюдается разрушение эфирных звеньев, сопровождающееся выделением бутилового спирта, CO_2, бутилена. С увеличением содержания

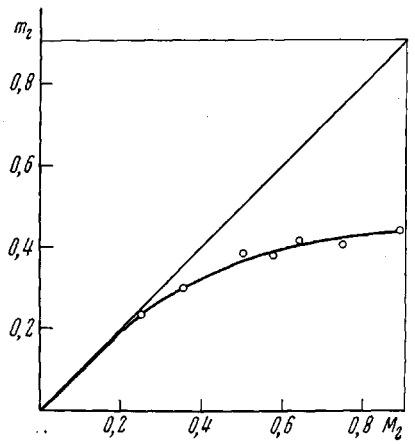


Рис. 3

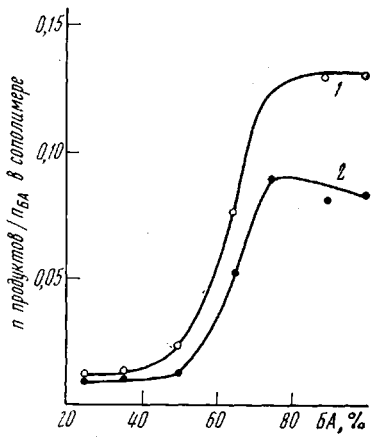


Рис. 4

Рис. 3. Кривая состава деполимеризации сополимера МС — БА

Рис. 4. Зависимости отношения молей бутилового спирта (*1*) и CO_2 (*2*) в продуктах распада сополимеров МС — БА к числу молей БА в сополимерах от их состава

БА данное направление распада становится преобладающим. В последнее время показано [8, 9], что разрушение эфирных звеньев гомополимеров акриловых эфиров является следствием цепной радикальной реакции, включающей отрыв α-Н акрилового звена и последующее мономолекулярное превращение образовавшегося радикала или его взаимодействие с одной из близко расположенных эфирных групп. При рассмотрении этих реакций для сополимеров БА интересно выяснить, насколько они чувствительны к строению сополимера, в частности к порядку расположения эфирных звеньев. С этой целью сравнивали удельные выходы продуктов для сополимеров различного состава. Полученные зависимости приведены на рис. 4, из которого следует, что выход спирта и CO_2 резко падает при приближении состава сополимера к 1 : 1. Это позволяет сделать определенный вывод о том, что CO_2 и спирт не являются продуктами мономолекулярного превращения «срединного» радикала акрилового звена или взаимодействия его с другим звеном БА в триаде ~ Б˙АМСБА ~. Поскольку резкое уменьшение выхода обоих продуктов наблюдается в области составов сополимера, для которых характерно уменьшение числа диад БА — основного структурного элемента в этой области составов,— можно предположить, что спирт и CO_2 преимущественно образуются из диад БА. Это согласуется с механизмом, предложенным Фоксом для образования CO_2 [10] и Камероном [8] для образования спирта.

Выход бутилена менее зависит от состава сополимера. Это согласуется с предложенным нами ранее механизмом образования этого продукта, предусматривающим мономолекулярное превращение «срединного» радикала БА [3].

Выводы

1. Исследован термический распад в вакууме при 300° сополимера α-метилстирола с бутилакрилатом (БА). Сополимеры с содержанием по-

следнего менее 50% распадаются через деполимеризацию, свыше — путем разрушения эфирных звеньев с образованием CO_2, бутилена, бутилового спирта.

2. Звенья БА оказывают значительное ингибирующее действие на распад сополимера.

3. Одиночные звенья БА в сополимере способны к отщеплению от деполимеризующихся макрорадикалов, на диадах БА происходит обрыв цепи деполимеризации.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
7 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
2. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
3. Н. А. Сенина, С. С. Зислина, Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., **A14**, 238, 1972.
4. N. Yrassie, B. J. D. Forrance, J. Polymer Sci., **6**, **A-1**, 3303, 1968.
5. L. J. Young, J. Polymer Sci., **54**, 411, 1961.
6. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **183**, 1343, 1968.
7. Б. А. Лебедев, Диссертация, 1967.
8. Y. Y. Cameron, D. R. Kane, Makromolek. Chem., **113**, 75, 1968.
9. Y. Y. Cameron, D. R. Kane, Polymer, **9**, 461, 1968.
10. R. B. Fox, L. G. Jsaacs, S. Stokes, R. F. Kagarise, J. Polymer Sci., **A2**, 2085, 1964.

УДК 541.64:542.952

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ РАВНОМЕРНО СШИТЫХ МАКРОСЕТЧАТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СТРУКТУР

В. А. Даванков, С. В. Рогожин, М. П. Цюрупа

В настоящее время для синтеза ионитов используются полистирольные каркасы трех основных типов: гелевые сополимеры стирола с дивинилбензолом (ДВБ), макропористые и макросетчатые каркасы. Все эти структуры получают сополимеризацией моно- и дивинильных мономеров. В силу различной реакционной способности мономеров получаемая трехмерная сетка обладает нерегулярным строением.

Нам представляется, что значительно более равномерную структуру полимерного каркаса можно получить путем сшивания линейных цепей полимера в растворе или в набухшем состоянии различными бифункциональными соединениями. В этом случае формирование полимерного каркаса протекает в сольватированном состоянии, что наилучшим образом соответствует условиям работы ионообменной смолы; кроме того, сшивающий агент распределяется по всему объему каркаса статистически.

Используя для сшивки полимерных цепей специальные бифункциональные соединения, регулируя их количество и структуру, можно получать полимерные каркасы с различной проницаемостью и набухаемостью — от сильно набухающих до жестких пористых структур.

В данной статье описан синтез полимерных каркасов для ионообменных смол сшиванием линейных цепей полистирола 4,4′-*бис*-хлорметилдифенилом (ХМДФ) по реакции Фриделя — Крафтса.

В данном случае между двумя полистирольными цепями образуется жесткий мостик, длина которого на два фенильных кольца больше, чем длина сшивающего агента.