

Описанная реакция между ПЭГ и ЖСК представляет практический интерес с точки зрения качественного и количественного определения ПЭГ и ферроцианида, их концентрирования и извлечения, определения молекулярного веса и фракционирования ПЭГ.

Полипропиленгликоль в качественном отношении ведет себя аналогичным образом.

Поступила в редакцию
19 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер, Ю. Я. Харитонов, В. Г. Кузнецов, А. П. Корольков, Химия ферроцианидов, «Наука», 1971.

УДК 541.64:536.4

О МЕХАНИЗМЕ ИНГИБИРОВАНИЯ РАСПАДА ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ АКРИЛОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. А. Копылова

В последние годы показано, что звенья акрилового мономера оказывают стабилизирующее воздействие на распад полимеров метакриловых эфиров [1, 2]. Высказано предположение, что эффект стабилизации обусловлен обрывом деполимеризующихся радикалов в результате меж- или внутримолекулярной передачи. Однако ни в одной из работ не было приведено данных, позволяющих оценить относительную роль того или иного фактора. Кроме того, не было выведено количественной зависимости, связывающей скорость распада сополимеров с содержанием акриловых звеньев.

В настоящей статье приводятся результаты исследования механизма термического распада смесей полибутилметакрилата (ПБМА) с полибутилакрилатом (ПБА) и сополимеров бутилметакрилата (БМА) с бутилакрилатом (БА), а также выводится уравнение, связывающее скорость деполимеризации с содержанием звеньев БА в сополимере с БМА.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что ПБА распадается незначительно, на глубину 1,7%, далее распад прекращается. Анализ продуктов распада механической смеси ПБА и ПБМА (35 и 65% соответственно) показал, что основным компонентом летучих является БМА в количестве 98%. Следовательно, в смеси полимеров распадается один ПБМА. Поэтому кривую 3, рис. 1 пересчитывали таким образом, что потерю веса относили к весу ПБМА в навеске смеси. Полученная кривая 1' полностью совпадает с кривой распада чистого ПБМА, что позволяет сделать вывод об отсутствии межмолекулярной передачи.

Однако корректность этого вывода может быть поставлена под сомнение тем обстоятельством, что гомополимеры, как правило, плохо совмещаются, и в нашем случае система может являться двухфазной, что приводит к минимальным контактам между звеньями БМА – БА. Подтверждением этого является легкая замутненность пленок полимерных смесей ПБА и ПБМА. Поэтому для получения гомогенных смесей в качестве компонента, содержащего звенья БА, использовали сополимеры БМА – БА с высоким содержанием первого мономера.

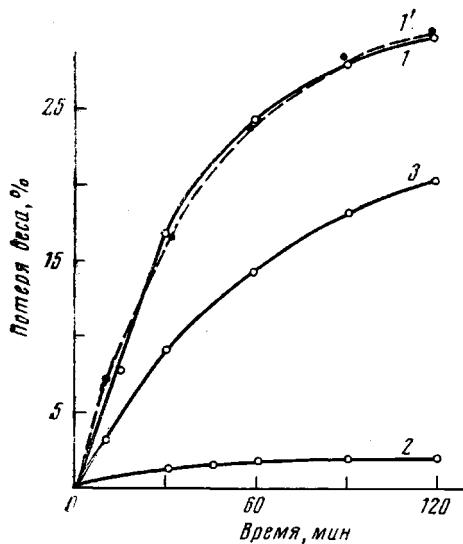


Рис. 1

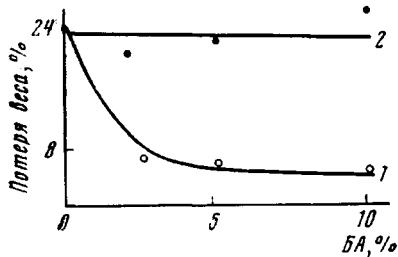


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потери веса в вакууме при 250° гомополимеров ПБМА (1), ПВА (2) и их механической смеси (35% ПВА - 65% ПБМА) (3)

Рис. 2. Зависимость потери веса в вакууме за 60 мин. термического распада сополимера (1) и ПБМА в механических смесях с сополимерами (2) от содержания БА

Рис. 3. Зависимость v (1) и v' (2) сополимеров БМА - БА от содержания БА при 250°

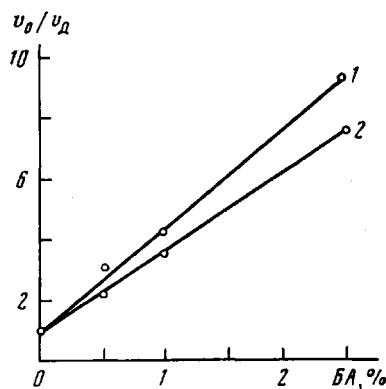


Рис. 3

Из рис. 2 следует, что термический распад ПБМА в смесях с сополимерами не зависит от содержания БА в последних, что также указывает на отсутствие межмолекулярной передачи. Таким образом, эффект ингибирования распада малыми количествами акриловых звеньев (таблица) обусловлен преимущественно внутримолекулярной передачей.

Представляло интерес установить количественную связь между скоростью деполимеризации и содержанием акриловых звеньев в сополимере. Прежде всего требовалось получить выражение для скорости внутримолекулярной передачи цепи $v_{\text{вн}}$.

Рассмотрим цепь сополимера, содержащую m звеньев M_1 и n звеньев M_2 , где M_1 и M_2 мольные доли метакрилового и акрилового эфиров соответственно, причем $m \gg n$. При деполимеризации вероятность обрыва

Значения v и v' термического распада ПБМА и сополимеров БМА - БА при 250°

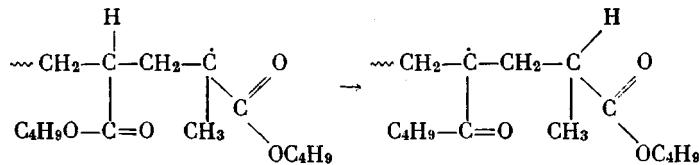
Сополимер (сп), мол.% БА	v , %/мин	v' , %/мин	$\frac{v_{\text{ПБМА}}}{v_{\text{сп}}}$	$\frac{v'_{\text{ПБМА}}}{v_{\text{сп}}}$
0	1,45	0,677	—	—
0,5	0,39	0,315	2,95	2,15
1,0	0,28	0,20	4,1	3,38
2,5	0,125	0,09	9,2	7,50

(передачи) на акриловом звене q , вероятность прохода его p . Длина кинетической цепи (зиппа)

$$L = q \frac{1}{(1-p)^2} \left(\frac{m}{n} + 1 \right) = \frac{1}{q} \frac{1}{M_2}$$

Очевидно, что $v_{\text{вн}}$ пропорциональна концентрации деполимеризующихся радикалов и обратно пропорциональна средней длине деполимеризующейся цепи (зиппа), (считая, что обрыв идет через передачу), т. е. $v_{\text{вн}} = k' a M_2 [B]$ или $v_{\text{вн}} = k [R] [M_2]$.

Допустим, что при 250° инициирование деполимеризации полностью осуществляется конечными аллильными связями, концентрацию которых обозначим $[A_l]$. Деполимеризующиеся радикалы могут претерпевать обрыв через внутримолекулярную передачу по следующей схеме:



По достижении стационарного состояния устанавливается постоянная концентрация деполимеризующихся $[R_d]$, срединных $[R_{cp}]$ и аллильных $[R_{al}]$ радикалов. Под последними подразумеваются низкомолекулярные радикалы, образующиеся при распаде аллильных связей. Условия стационарности

$$k_i [A_l] = k_{\text{вн}} [R_d] [M_2] + k_0 [R_d] [R_{\text{сум}}] \quad (1)$$

$$k_{\text{вн}} [R_d] [M_2] = k_0 [R_{cp}] [R_{\text{сум}}], \quad (2)$$

где $k_{\text{вн}}$ и k_i — константы скорости реакции внутримолекулярной передачи и инициирования деполимеризации.

$$k_i [A_l] = k_0 [R_{al}] [R_{\text{сум}}] \quad (3)$$

далее

$$[R_{\text{сум}}] = [R_d] + [R_{cp}] + [R_{al}] \quad (4)$$

Сложив равенства (1) и (2) и используя выражения (3) и (4), находим

$$[R_{\text{сум}}] = \sqrt{\frac{2k_i [A_l]}{k_0}} \quad (5)$$

Из равенства (1)

$$[R_d] = \frac{k_i [A_l]}{k_{\text{вн}} [M_2] + k_0 \sqrt{\frac{2k_i [A_l]}{k_0}}} \quad (6)$$

Скорость деполимеризации сополимера

$$v_d = k_d [R_d] \quad (7)$$

для гомополимера метакрилата, когда $[M_2] = 0$ равна

$$v_d^0 = k_d \frac{k_i [A_l]}{\sqrt{2k_i k_0 [A_l]}} \quad (8)$$

Принимая, что малые количества акриловых звеньев (в данном случае 0–2,5%) существенно не влияют на концентрацию конечных аллильных связей; при делении уравнения (8) на соотношения (7) и (6) получаем

$$\frac{v_d^0}{v_d} = \frac{k_{\text{вн}}}{\sqrt{2k_i k_0 [A_l]}} [M_2] + 1 \quad (9)$$

Справедливость данного уравнения проверена на сополимерах БМА—БА. В таблице приведены значения начальных скоростей деполимеризации ПБМА и сополимеров БМА — БА. Начальные скорости определяли двумя способами: v — экстраполяцией зависимости $v = f\left(\frac{\Delta p}{p} \cdot 100\%\right)$ к нулевой глубине распада; v' — скорость по истечении 20 мин. нагрева, т. е. по достижении изотермического режима. На рис. 3 приведены полученные нами зависимости v и v' от содержания БА в сополимере с БМА. В обоих случаях экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, что свидетельствует о применимости уравнения (9).

Экспериментальная часть

Полимеризацию и сополимеризацию проводили в массе при 25° до 10%-ного превращения. Инициатор — 0,5 вес.% дициклогексилпероксидкарбоната. Методика очистки мономеров, проведение термического распада образцов описаны в работе [2]. Термический распад проводили на высокотемпературных весах Мак-Бена в условиях вакуума $5 \cdot 10^{-5}$ tor. Для исследования образцы использовали в виде тонких пленок, получаемых на фольге из растворов полимеров в ацетоне. Пленки механических смесей готовили из одного раствора, содержащего оба полимера.

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

Поступила в редакцию
19 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, B. I. D. Torrance, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3303, 1968.
2. Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Н. А. Сенина, С. С. Зислина, Высокомолек. соед., A14, 238, 1972.