

4. В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, Сб. Химия перекисных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 253.
 5. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, В. А. Осецкая, Докл. АН СССР, 163, 1181, 1965.
 6. Н. В. Яблоков, В. А. Яблокова, Н. З. Падалка, В. А. Пучин, Кинетика и катализ, 6, 1571, 1970.
 7. Н. З. Падалка, В. А. Федорова, М. В. Похмурская, Вестник политехн. ин-та, Львов, 1973, № 72, 3.
 8. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд-во АН СССР, 1953.
-

УДК 541.64:547.313.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*Л. И. Лугова, Г. С. Попова, Ф. О. Позднякова,
А. Ф. Луковников*

В настоящей работе рассматривается термоокислительная деструкция сopolимера этилена с винилацетатом (СЭВ) с содержанием винилацетатных звеньев (ВА) от 0 до 100% с целью изучения механизма этого процесса. В литературе имеются только данные о термической и термоокислительной деструкции СЭВ с содержанием ВА не более 20 мол.% [1, 2].

Сopolимеры с содержанием ВА до 18 мол.% были получены блочными сopolимеризацией при давлении 1500 ат и 150° [3] с содержанием 30 мол.% и выше – эмульсионной сopolимеризацией при давлении от 3 до 250 ат и 30° в водной среде [4]. Образцы подвергали очистке многократным переосаждением. Кроме СЭВ исследовали также образцы ПЭ низкой плотности марки 16802-070 и ПВА, полученного эмульсионной полимеризацией. Окисление образцов проводили при 200°.

Состав СЭВ определяли методом ИК-спектроскопии [5]; ИК-спектры получали на спектрофотометре Н-800 фирмы Хильгер с призмой NaCl. Пленки толщиной 10 мкм готовили прессованием или отливали из раствора образца в ССl₄ в зависимости от состава. Количество образующейся гидроперекиси определяли иодометрическим методом [6], а уксусную кислоту, выделяющуюся в результате термоокислительной деструкции, – титрованием 0,1 н. раствором NaOH. Поглощение кислорода определяли на статической вакуумной установке.

Исследовали поглощение кислорода, выделение уксусной кислоты, образование гидроперекиси и продуктов окисления для ряда ПЭ – СЭВ (различного состава) – ПВА.

Поглощение кислорода характеризуется S-образной кинетической кривой и тормозится обычными ингибиторами радикальных реакций. Это дает основание считать, что окисление является радикально-цепным процессом. В процессе окисления сopolимера наблюдается образование гидроперекисей и выделение уксусной кислоты, образующейся за счет отщепления боковых ацетатных групп от макромолекулы. Уксусная кислота выделяется не только в окислительном процессе, но и при чисто термическом разложении СЭВ. Однако в отсутствие кислорода этот процесс идет значительно медленнее. При увеличении содержания звеньев ВА количество гидроперекиси уменьшается (рис. 1). Количество уксусной кислоты возрастает с увеличением ВА до 40–50 мол.%, а затем падает (рис. 2, кривая I).

Процесс образования продуктов окисления СЭВ изучали по ИК-спектрам поглощения. Окисление СЭВ сопровождается ростом поглощения в областях ИК-спектра 1600–1800 и 900–1200 см⁻¹ (рис. 3, a). Эти изменения подобны тем, которые имеют место в спектре ПЭ при его окислении (рис. 3, б). Рост поглощения в области 1600–1800 см⁻¹ обусловлен образованием групп C=C и C=O, а в области 900–1200 см⁻¹ – групп C—O различного типа [7]. В спектре ПВА, подвергнутого окислению в тех же условиях,

изменений не наблюдается (рис. 3, в). Таким образом, можно сделать вывод, что при 200° окислению подвергаются в основном этиленовые блоки макромолекул СЭВ.

Процесс окисления ПЭ обычно оценивают по интенсивности полосы поглощения 1720 cm^{-1} , но в спектре СЭВ эта область перекрывается интенсивной полосой поглощения группы С=О звеньев ВА (1735 cm^{-1}). Поэтому

Рис. 1. Зависимость образования гидроперекисей при 200° в течение 60 мин. от состава СЭВ

Рис. 2. Зависимость количества выделяющейся уксусной кислоты (1) и величины $m_3 f_{12}$ (2) от состава сополимера

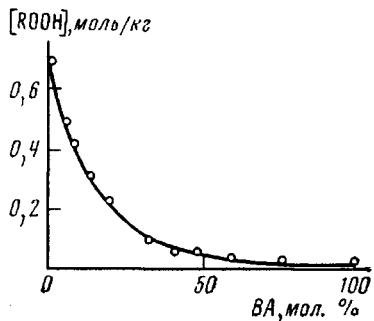


Рис. 1

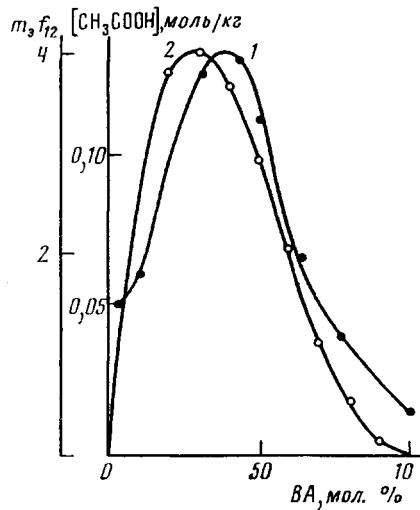


Рис. 2

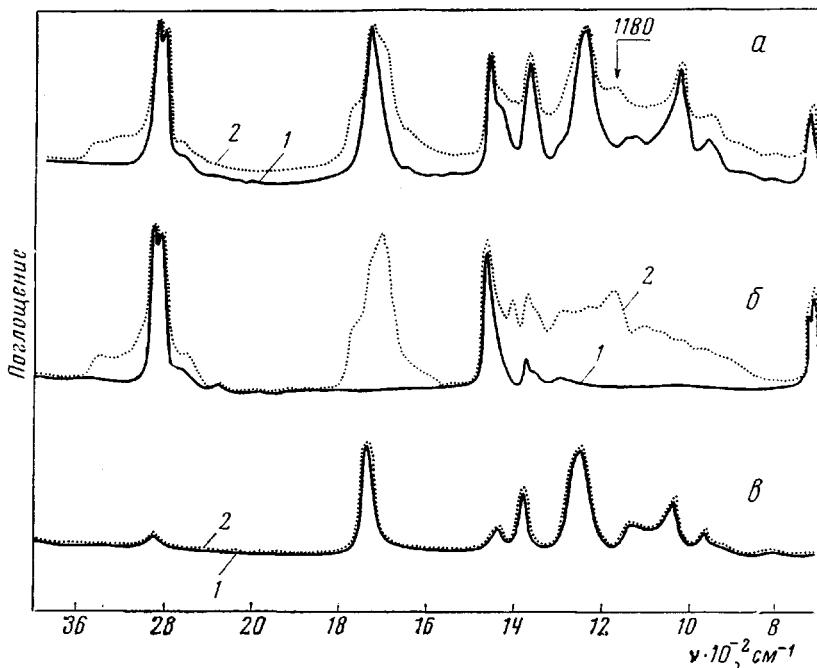
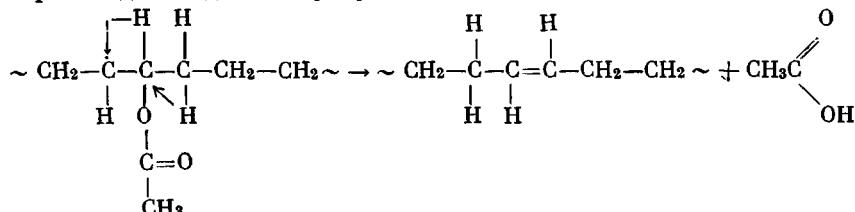


Рис. 3. ИК-спектры поглощения СЭВ (а), ПЭ низкой плотности (б) и ПВА (в):

1 — исходные образцы; 2 — образцы, окисленные при 200° в течение 60 мин.

для контроля за процессом окисления СЭВ была выбрана полоса поглощения 1180 cm^{-1} , интенсивность которой изменяется синхронно с интенсивностью полос поглощения в области $1600-1800\text{ cm}^{-1}$.

Исследование зависимости величины оптической плотности полосы 1180 см^{-1} (D_{1180}) от времени окисления для СЭВ разного состава показало, что наиболее значительные изменения происходят в первые 60 мин. и что способность к окислению убывает с увеличением содержания ВА. Характер зависимости величины D_{1180} от состава для СЭВ, подвергнутого окислению в течение 60 мин. при 200° , показывает, что степень окисления убывает не пропорционально содержанию этиленовых звеньев, а значительно быстрее (рис. 4). Такой ход зависимости D_{1180} и экстремальный характер выделения уксусной кислоты можно объяснить, если предположить, что инициирование процесса окисления макромолекул СЭВ начинается на этиленовых звеньях. Окисление идет как внутримолекулярный процесс, причем кинетическая цепь развивается внутри этиленового блока и обрывается на атоме углерода, связанном с группой ВА. В результате реакции обрыва происходит выделение уксусной кислоты



Согласно предложенному механизму, количество уксусной кислоты (УК) будет зависеть, с одной стороны, от скорости инициирования процесса окисления, пропорциональной содержанию этилена m_2 , с другой — от количества связей этилен — винил-ацетат f_{12}

$$\text{УК} \sim m_2 f_{12} \quad (1)$$

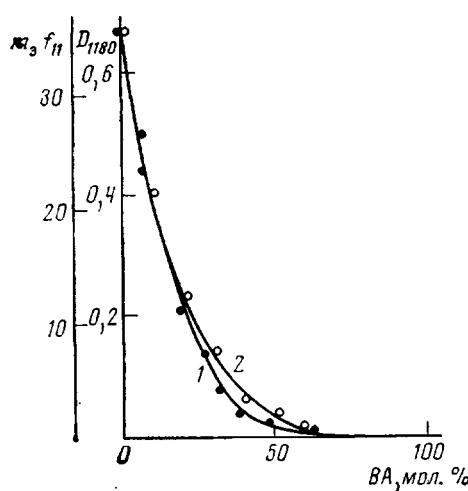


Рис. 4. Зависимость величин D_{1180} (1) и $m_2 f_{11}$ (2) от состава сополимера

тем, что для таких образцов величина этиленовых блоков велика, и обрыв кинетической цепи может происходить внутри этиленового блока без выделения уксусной кислоты.

Степень окисления СЭВ по предложенному механизму также должна зависеть от скорости инициирования процесса окисления, т. е. от m_2 и от количества связей этилен — этилен f_{11} , которые можно рассчитать [9].

Следовательно, $D_{1180} \sim m_2 f_{11}$. Теоретическая зависимость степени окисления от состава хорошо совпадает с экспериментальной кривой (рис. 4).

Таким образом, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными результатами и данными, полученными расчетным путем, что служит доказательством предложенного механизма окисления СЭВ.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
1 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. В. Хохлова, Э. Б. Дубова, *Polymer Letters*, 11, 521, 1973.
2. Osawa Lenjyo, Sorimachi Masami, Isuchiya Masaao, Ogiwara Yoshitaka, *Kobunshi Kagaku*, 29, 321, 1972.
3. Ф. И. Дунтов, Р. А. Тертерян, В. Х. Крундель, Ю. А. Шеллингер, Г. М. Чинаева, Р. И. Полякова, *Пласт. массы*, 1972, № 1, 19.
4. Н. В. Даниэль, А. П. Кейв, А. В. Клопова, А. Ф. Николаев, *Ж. прикл. химии*, 45, 1530, 1972.
5. Ф. О. Позднякова, Г. С. Попова, Сб. *Производство и переработка пластмасс и синтетических смол*, НИИПМ, 1972, № 10, 23.
6. В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, М. М. Белицкий, *Материалы симпозиума по методам оценки и практическому применению стабилизаторов и синергических смесей*, Москва, 1973, стр. 37.
7. А. Л. Гольденберг, Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Л. И. Тарутина, Сб. *Молекулярная спектроскопия*, Изд-во ЛГУ им. Жданова, 1960, стр. 131.
8. Р. А. Тертерян, Е. Е. Браудо, А. И. Динцес, *Успехи химии*, 34, 666, 1965.
9. Ф. Майо, *Химия и технол. полимеров*, 1967, № 5, 3.

УДК 547.64:547.422

К МЕХАНИЗМУ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

Н. В. Птицына, И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский

При обсуждении механизма образования стереорегулярного полиоксипропилена (ПОП) на металлоорганических катализаторах обычно рассматривают альтернативу между схемой Бовея, где контроль осуществляется концевым звеном полимерной цепи, и энантиоморфной схемой, в которой решающую роль играет *D*- или *L*-конфигурация каталитического фрагмента [1]. Совокупность данных по полимеризации оптических изомеров, а также ЯМР-спектроскопии более логично согласуется с энантиоморфной схемой [2], хотя решающих аргументов не найдено. Отметим, что даже разделение рацемического полимера на оптически активные фракции [3], строго говоря, не решает проблемы механизма.

В настоящем сообщении для анализа микроструктуры ПОП при полимеризации на катализаторе Пруитта — Багетта [4] использовали метод анализа формы полос в ИК-спектре, описанный [5]. Подобный подход к анализу стереоструктуры полимеров рассмотрен в обзоре [6]; методика полимеризации и выделения полимера даны [7].

Калибровка метода, т. е. определение коэффициентов, связывающих длину регулярной мономерной последовательности с частотой и интенсивностью соответствующего ей колебания в спектре, в данной работе в отличие от [5] производилось с использованием специально синтезированного анионной полимеризацией атактического полимера с $M=4000$. Связь спектральной кривой с функцией распределения регулярных мономерных последовательностей по длинам определяется интегральным уравнением [5]

$$F(v) = \sum_{j=1}^{\infty} \epsilon(y_j) c(j) G(v, y_j), \quad (1)$$

где зависимость частоты максимума поглощения y , и коэффициента экстинкции $\epsilon(y_j)$ индивидуального блока от длины j , а также форма соот-