

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. D. McCall, D. Douglass, M. Anderson, J. Chem. Phys., 30, 771, 1959.
3. A. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1031, 1471, 1951.
4. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Сб. Ядерно-магнитный резонанс, ЛГУ, 1970, № 4, стр. 83.
5. В. П. Будтов, Ж. физ. химии, 48, 485, 1974.
6. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б16, 430, 1974; Ж. физ. химии, 48, 2805, 1974.
7. В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Н. К. Яновская, Ж. физ. химии, 48, 265, 1974.
8. R. Burchart, J. Merril, J. Chem. Phys., 46, 1985, 1967.
9. E. Paul, R. Mazo, J. Chem. Phys., 48, 1405, 1968.
10. Д. Райзман, Д. Кирквуд, Сб. Реология, ред. Ф. Эйрих, Изд-во иностр. лит., 1962.
11. W. Stockmayer, J. Hearst, J. Chem. Phys., 73, 1155, 1969.
12. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзерер, Высокомолек. соед., 3, 1863, 1962.
13. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
14. Е. В. Корнеева, Диссертация, 1973.
15. C. Caru-Bobo, H. Water, J. Phys. Chem., 73, 217, 1960.
16. Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, Г. А. Фомин, В. М. Ямщикова, Г. А. Андреева, В. С. Сказка, И. Г. Кириллова, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А15, 1697, 1973.
17. В. А. Маринин, Ж. физ. химии, 2, 988, 1953.
18. I. Zeigler, L. Preund, H. Benoit, W. Kern, Makromolek. Chem., 37, 217, 1960.
19. S. Klasson, W. Kern, P. Norberger, H. Heitz, Makromolek. Chem., 87, 1, 1965.
20. I. Cowie, S. Bewater, J. Polymer Sci., C30, 85, 1970.
21. S. Rossi, U. Bianchi, V. Magnusso, J. Polymer Sci., 30, 175, 1958.

УДК 541.64 : 547.279.3

ВЛИЯНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ БИССУЛЬФИДОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Ю. И. Егоров,
Г. М. Прохоров, Р. В. Зайнуллина, О. И. Корчев

Известно, что термоокислительную стабильность ПММА повышают введением в полимер соединений, имеющих в своем составе сульфидную серу, например алкилтиоалкилметакрилатов или тиометакрилатов [1, 2]. Мы исследовали возможность использования для этой цели добавок низкомолекулярных алифатических биссульфидов, а также смеси биссульфидов, полученных из узкой фракции (230—240°) концентратов нефтяных меркаптанов.

ММА очищали обычным методом [3]. Для полимеризации использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 42^{\circ}/100$ tor. ДАК многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы; $T_{\text{пл}} = 103,5^{\circ}$.

Биссульфиды: $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{S} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{S} - \text{C}_5\text{H}_{11} - 1,4\text{-бис-(n-амилтио)бутан}$ (I) ($T_{\text{кип}} = 163 - 164^{\circ}/1,5$ tor, $d_4^{20} 0,9467$, $n_D^{20} 1,4911$); $\text{C}_8\text{H}_{17} - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{S} - \text{C}_8\text{H}_{17} - 1,2\text{-бис-(n-октилтио)этан}$ (II) ($T_{\text{пл}} = 29 - 30^{\circ}$, $n_D^{20} 1,4832$), $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{SC}_{12}\text{H}_{25} - 1,2\text{-бис-(n-додекантио)этан}$ (III) ($T_{\text{пл}} = 52 - 53^{\circ}$) синтезировали из соответствующих меркаптанов и дигалоидалканов в спиртово-щелочном растворе, очищали либо вакуумной перегонкой, либо перекристаллизацией. Чистоту биссульфидов контролировали хроматографически.

Смесь биссульфидов, соответствующую общей формуле $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_2\text{C}_2\text{H}_4$ (IV), синтезировали из узкой фракции (230—240°) меркаптанов. Меркаптаны переводили в меркаптиды и реакцией с 2,2-дихлорэтаном в спиртово-щелочном растворе превращали в биссульфиды. Выход сульфидов 75—85% от теоретич. Очистку проводили фильтрованием эфирного раствора через окись алюминия. Очищенный продукт ($n_D^{20} 1,4996$, $d_4^{20} 0,9389$) представлял собой смесь изомерных биссульфидов, имеющих разветвление

углеводородной цепи в β,γ -положении от атома серы, что устанавливалось масс-спектрометрически. Строение всех биссульфидов подтверждено ПМР-, масс-, УФ- и ИК-спектроскопией.

Полимеризацию проводили в ампулах до полного превращения мономера в полимер сначала в течение 8 час. при 60° , а затем в течение 6 час. при 120° ; сульфиды вводили перед полимеризацией.

Термоокислительную стабильность полимеров оценивали на дериватографе F. Paulik, J. Paulik (фирма «МОМ») на воздухе. Навеска стружки полимера составляла 50 мг, скорость подъема температуры 5 град./мин. Чувствительность ТГ ± 50 мг. Обработку полученных данных проводили по методике [4]. За температуру начала разложения принимали температуру, полученную экстраполяцией касательной к кривой потерь массы в точке, соответствующей максимальной скорости потерь, до нулевой конверсии.

В предварительных опытах было установлено, что исследуемые биссульфиды не оказывают влияния на скорость полимеризации ММА (в пределах использованных концентраций до 0,1 моль/л), хотя степень полимеризации несколько уменьшается. Так, например, характеристическая

Рис. 1. Влияние концентрации биссульфидов I (1), II (2), III (3), IV (4) на температуру разложения ПММА

Рис. 2. Влияние степени дисперсности и стабилизирующей добавки на скорость (V) и тепловые эффекты деструкции (Q) ПММА на воздухе:

1 — блок, 2 — стружка, нарезанная из блока, 3 — ПММА после переосаждения из бензольного раствора в метанол с последующей сушикой в вакууме до постоянной массы, 4 — стружка ПММА + биссульфид I ($1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в исходной смеси)

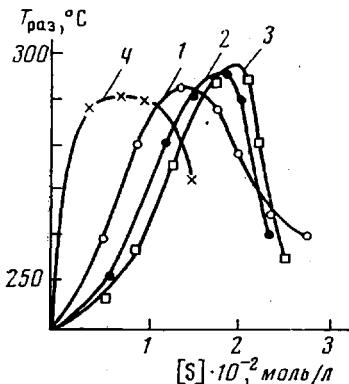


Рис. 1

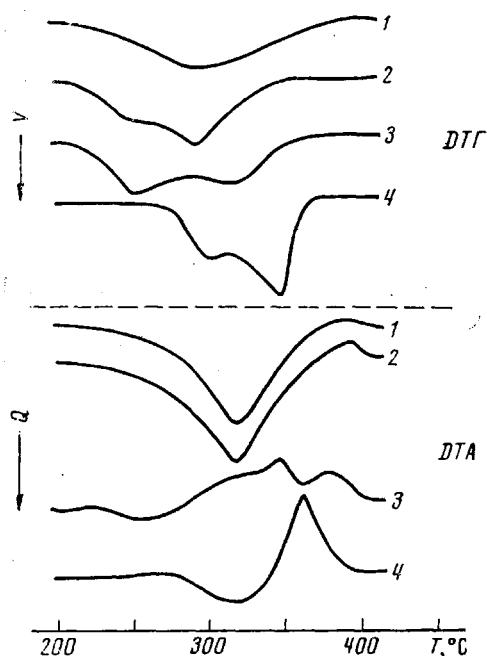


Рис. 2

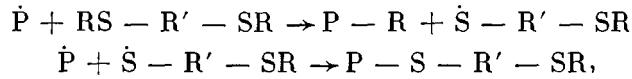
вязкость бензольных растворов ПММА, полученного в присутствии $4,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л биссульфида IV и в его отсутствие, составляет соответственно 2,1 и 2,5 дЛ/г (полимеризация при 60° ; [ДАК] = $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Таким образом, биссульфид IV выступает при полимеризации в роли передатчика цепи. Константа передачи цепи $k_s/k_p = 7,5 \cdot 10^{-5}$ (определенная в соответствии с методом Майо [5] при 60°); аналогично ведут себя и другие биссульфиды.

Как видно из рис. 1, все исследованные биссульфиды оказывают стабилизирующее действие на термоокислительную деструкцию ПММА, при этом строение биссульфида оказывает влияние и на величину стабилизирующего эффекта и оптимальную концентрацию добавки (определяемые положением максимума на кривой зависимости температура разложения — концентрация добавки). При «утяжелении» *n*-алкильного заместителя у атома серы одинаковый стабилизирующий эффект (увеличе-

ние температуры начала разложения) достигается при более высоких концентрациях «тяжелого» биссульфида в полимере (кривые I—3, рис. 1), однако максимальный стабилизирующий эффект больше у биссульфида с большим *n*-алкильным заместителем. Максимальный стабилизирующий эффект биссульфида изостроения IV несколько меньше, чем у биссульфидов нормального строения (I—III), и достигается при меньших концентрациях добавки. Объяснить эти результаты, вероятно, можно в свете следующих рассуждений.

Несомненно, наряду с термоокислительной деструкцией в условиях опыта (250—300°) протекают процессы термического разложения ПММА [8]. Весьма заманчивым поэтому представляется отнести восходящие ветви зависимостей температуры разложения от концентрации добавки к процессам связывания образующихся при окислении ПММА гидроперекисей биссульфидами, т. е. к стабилизации окислительной деструкции, а нисходящие — к процессам, обусловленным инициированием термодеструкции, радикалами, образующимися при разложении биссульфидов. Такое объяснение, однако, неприемлемо по следующим причинам. Окислительные процессы, определяемые диффузией кислорода внутрь образца, существенным образом зависят от степени его дисперсности. Из сопоставления кривых ДТГ и ДТА (рис. 2) для одного и того же образца ПММА различной степени дисперсности видно, что в случае образцов, не обладающих развитой поверхностью (блок или стружка), при деструкции в условиях опыта преобладают процессы термического разложения (наблюдается поглощение тепла). Если же образец имеет большую поверхность (пересаженный ПММА), то главенствующую роль при деструкции имеют процессы, связанные с выделением тепла, т. е. окислительные. Однако во всех случаях (в том числе и у стабилизированного образца) начало заметного уменьшения массы образца характеризуется поглощением тепла, что свидетельствует о преимущественном протекании в этой стадии термического разложения. Это не позволяет ограничить стабилизирующую роль биссульфидов только связыванием образующихся при окислении гидроперекисных соединений и приводит к заключению, что биссульфиды в первую очередь влияют на термическое разложение ПММА, т. е. на процесс деполимеризации [8]. Кроме того, при исследовании стабилизирующих свойств биссульфидов деструкции подвергались блочные образцы (стружка) ПММА, и вряд ли можно было ожидать, что структура биссульфida оказывает столь существенное влияние на процессы, определяемые диффузией.

Влияние биссульфидов на процесс деполимеризации может быть двояким. Во-первых, биссульфиды или продукты их разложения могут участвовать в ограничении деполимеризационных цепей



во-вторых, радикалы, возникающие при термолизе биссульфидов, могут инициировать термическую деструкцию. О том, что стабилизаторы могут инициировать деструкционные процессы, указывалось и ранее [7]. Изменением относительной роли этих процессов, вероятно, и объясняются экстремальные зависимости температуры разложения ПММА от концентрации биссульфидов. При небольших концентрациях стабилизирующей добавки практически все радикалы, возникающие при распаде биссульфидов, расходуются на стабилизацию радикалов, ведущих деструкцию. При увеличении концентрации стабилизатора все большее число радикалов, образующихся при распаде биссульфида, начинает принимать участие в инициировании деполимеризации; в результате наблюдается уменьшение температуры разложения ПММА.

Влияние структуры биссульфида на его стабилизирующие свойства, вероятно, можно объяснить различной термической устойчивостью сульфидов различного строения и эффектом клетки. Так, биссульфиды изостроения менее устойчивы к термическому (и термоокислительному) воздействию, вследствие наличия вторичных и третичных атомов углерода *, что ведет к появлению большего числа центров инициирования даже при меньших концентрациях биссульфида изостроения по сравнению с биссульфидом нормального строения. Поэтому и максимум стабилизирующего эффекта приходится на меньшие концентрации стабилизатора. Более «тяжелые» осколки молекулы биссульфида с более объемным *n*-алкилом должны выходить из клетки с меньшей скоростью, чем «легкие». Это должно способствовать рекомбинации образовавшихся при термолизе сульфидов радикалов, т. е. уменьшению количества инициирующих центров, что ведет к сдвигу максимума на кривой температура разложения — концентрация в сторону больших концентраций биссульфида с большим алкильным заместителем.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
29 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Berlin, G. H. Шварева, Ю. А. Макаров, В. Б. Аникина, Высокомолек. соед., A14, 860, 1972.
2. Пат. США 3634367, 1972.
3. Сб. Мономеры, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1961.
4. B. V. Kokta, J. L. Volade, J. Appl. Polymer Sci., 17, 1, 1973.
5. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2342, 1943.
6. Е. П. Грачева, Б. И. Лаба, М. Ф. Шостаковский, Ж. органич. химии, 33, 2501, 1963.
7. Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Наука», 1964.
8. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.

УДК 541.64 : 536.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТОЧЕК ПОМУТНЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ ОБЪЕМА СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ И ИХ СОСТАВА

C. A. Вшивков, A. A. Тагер, N. B. Гайдулина

За последние годы рядом авторов [1—8] было обращено внимание на то, что для полимолекулярных полимеров, представляющих собою многокомпонентные системы, максимум кривой помутнения растворов, полученной по широко применяемому методу Алексеева [9], не совпадает с критической температурой растворения, которая, согласно Коновалову [10], характеризуется равенством объемов существующих фаз. В частности это наблюдали для растворов ПС [4]. В этой связи представляло интерес провести исследования фазовых равновесий различными методами для растворов ПС с узким ММР, а также для нескольких фракций олигомерного полиоксипропилендиола (ПОПД).

Исследовали высокомолекулярный ПС с $M = 3,3 \cdot 10^6$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,06$), предоставленный нам Физико-химическим институтом им. Л. Я. Карпова, и четыре фракции олигомерного ПОПД с $M = 1000, 1800, 3100, 6600$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,08—1,15$). Молекулярные массы фракций ПОПД определяли методом светорассеяния и по концевым

* Подобный эффект замечался и ранее [6] при окислении сульфидов различного строения.