

плотную упаковку (максимум аморфного гало располагается вблизи рефлекса [110] ПЭ) и рассеяние от нее концентрируется на экваторе, подобно кристаллическим рефлексам, правда, с несколько большим углом рассеяния текстуры (в положение экваториального гало введена поправка на изотропную составляющую). Важно отметить, что доля второй составляющей существенно уменьшается при отжиге образца в свободном состоянии.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

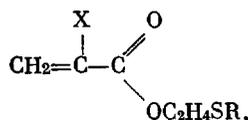
1. Ю. К. Овчинников, Е. М. Антипов, Г. С. Маркова, *Высокомолек. соед.*, А17, 1806 1975.

УДК 541.64:547:39

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ТИОАЛКИЛАКРИЛАТОВ

Г. Н. Шварева, А. А. Берлин, М. А. Кориунов

В работах [1—3] сообщалось о стабилизации ПММА против термоокислительного распада введением в полимерную цепь звеньев тиоалкилакрилатов (ТАА). При проведении эксперимента был использован этилтиоэтилметакрилат. Представляло интерес оценить эффект стабилизации сополимеров с ТАА, имеющими различную длину и строение алкильного радикала в эфирной группе. Исследование проводили с сополимерами МАА и ТАА общей формулы



где X: H, CH₃; R для акрилатов: CH₃, C₂H₅, *n*-C₄H₉, трет-C₄H₉, трет-C₆H₁₃; R для метакрилатов: CH₃, C₂H₅, *n*-C₄H₉, трет-C₄H₉, трет-C₆H₁₃, трет-C₈H₁₇.

Используемые мономеры, по данным хроматографического анализа, имели содержание основного вещества: ММА 99,9%, ТАА ~ 99,75—99,9%. ТАА получали перэтерификацией ММА соответствующими алкилтиоэтанололами в присутствии тетрабутоксититана, перегоняли на ректификационной колонке, освобождали от ингибитора обработкой NaOH с последующей сушкой над CaCl₂ (табл. 1).

Сополимеры ММА с ТАА получали методом радикальной полимеризации в блоке с ДАК. Образцы для испытаний пересаждали из ацетона водой, ана-

Таблица 1
Константы используемых мономеров

Мономер	$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{тор}$	n_D^{20}	d_4^{20}
Метилметакрилат	10/5	1,4162	0,9450
Метилтиоэтилметакрилат	62/3	1,4812	1,0584
Этилтиоэтилметакрилат	62—63/2	1,4780	1,0353
<i>n</i> -Бутилтиоэтилметакрилат	85/2	1,4758	0,9984
Трет.бутилтиоэтилметакрилат	69/1	1,4730	0,9907
Трет.гексилтиоэтилметакрилат	113/1	1,4760	0,9769
Метилтиоэтилметакрилат	84—85/4	1,4808	1,0414
Этилтиоэтилметакрилат	73—74/1,5	1,4770	1,0166
<i>n</i> -Бутилтиоэтилметакрилат	93/2	1,4755	0,9873
Трет.бутилтиоэтилметакрилат	78/1	1,4720	0,9798
Трет.гексилтиоэтилметакрилат	120—121/1	1,4765	0,9676
Трет.октилтиоэтилметакрилат	133/3	1,4806	0,9657

Таблица 2

Термоокислительная стабильность сополимеров ММА и ТАА

X	R	$T = 10^4/\Delta P$
H	CH ₃	2,8
H	C ₂ H ₅	12,5
H	n-C ₄ H ₉	13,4
H	трет-C ₄ H ₉	20,0
H	трет-C ₆ H ₁₃	20,0
CH ₃	CH ₃	2,8
CH ₃	C ₂ H ₅	9,8
CH ₃	n-C ₄ H ₉	11,7
CH ₃	трет-C ₄ H ₉	15,2
CH ₃	трет-C ₆ H ₁₃	15,5
CH ₃	трет-C ₈ H ₁₇	16,8
ПММА		1,0

лизировали на содержание серы методом сжигания с последующим окислением продуктов сгорания водным раствором перекиси водорода. В соответствии с данными анализа, содержание ТАА в сополимерах составляло 0,29 мол.%. Характеристическая вязкость сополимеров (в хлороформе при $20 \pm 1^\circ$, вискозиметр типа Уббелюде) составляла 2,12—3,0 *дл/г*. Предварительными опытами было установлено, что изменение $[\eta]$ сополимеров в указанных пределах не оказывает влияния на конечные результаты по термоокислительной стабильности. Термоокислительную стабильность образцов оценивали термогравиметрическим методом на воздухе при температуре 285° на торсионных весах ВТ-200. Испытания проводили на образцах в виде порошков с размером частиц 0,2—0,5 *мм* при толщине слоя не более 1 *мм*. За меру термоокислительной стабильности брали условный показатель T , выраженный обратной величиной потери в весе $1/\Delta P$ образцами при 285° в течение часа [1]. Поскольку процесс термоокислительной деструкции протекал в диффузионной области (изменение толщины слоя до 1,5 *мм* не оказывало влияния на результаты определения), значение $1/\Delta P$ является относительной характеристикой стабильности полимерных образцов соответствующей толщины.

Из табл. 2, в которой приведены данные по условной стабильности сополимеров ММА с ТАА, видно, что стабилизирующий эффект увеличивается с ростом величины алкильного радикала эфирной группы ТАА.

Имеет место значительное повышение эффекта стабилизации при переходе от метильного к этильному радикалу. Стабильность тиаалкилакрилатных сополимеров выше, чем у соответствующих метакрилатных сополимеров. Замена алкильного радикала нормального строения на третичный значительно (у тиаалкилметакрилатов в 1,3 раза, у акрилатов — в 1,5 раза) повышает стабильность. Влияние алкильного радикала эфирной группы в ТАА на термоокислительную стабильность их сополимеров связано, по-видимому, с особенностями его химического строения. В частности, может иметь место влияние положительного индукционного эффекта алкильных групп, увеличивающего электронную плотность на атоме серы, повышающего его основность и способствующего тем самым более легкому протеканию реакции взаимодействия сульфидной группы с образующимися при термоокислении гидроперекисями с образованием продуктов нерадикального типа [4]. Увеличение эффекта стабилизации при замене радикала нормального строения на третичный находится в согласии с данными Бернарда и др. [5], изучавших автоокисление скволенна в присутствии насыщенных моносульфидов и показавших, что для проявления наибольшей активности сульфидов необходимо, чтобы хотя бы один из заместителей у атома серы являлся третичнобутильной или другой третичноалкильной группой.

Величина термоокислительной стабильности сополимеров, кроме специфики химического строения мономерных звеньев, зависит также от реакционной способности радикалов, образующихся при цепном распаде сополимеров. Выявление этой зависимости является предметом специального исследования.

Поступила в редакцию
4 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. А. Макаров, В. Б. Аникина, Высокомолек. соед., А14, 860, 1972.
2. А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. А. Макаров, М. А. Зверева, Высокомолек. соед., Б14, 736, 1972.
3. Н. К. Авдонина, А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Г. Б. Шмаков, Высокомолек. соед., А15, 2477, 1973.
4. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2720.
5. D. Barnard, L. Bateman, M. E. Cain, T. Colchough, J. J. Cunnen, J. Chem. Soc., 1961, 5339.