

деформационных колебаний CH_2 -группы при частоте 1285 см^{-1} , выбранной в качестве стандарта, в зависимости от времени омыления ацетальных групп сополимера, приведенные ниже, показывают, что уже через 30 мин. омыление можно считать законченным. При этом ацетальная полоса 1050 см^{-1} исчезает полностью, а интенсивность полосы валентных колебаний карбонильной группы при 1710 см^{-1} достигает максимального значения.

Продолжительность омыления сополимера, мин.	0	5	15	30	60
Отношение интенсивности	0,71	0,71	0,77	0,94	0,94
1710 см^{-1}					
стей полос	1285 см^{-1}				

Из рис. 2 видно, что во всех случаях химической модификации происходит уменьшение интенсивности карбонильной полосы при 1710 см^{-1} , что свидетельствует о превращении карбонильных групп в выбранных условиях. Сравнение полученных отношений интенсивности полосы 1710 см^{-1} к интенсивности полосы 1285 см^{-1} с аналогичной величиной для немодифицированного сополимера позволяет определить количество альдегидных групп, не вступивших в химическую реакцию (% от исходного количества). Эти величины составляли для гидроксиламина 22 %, для боргидрида натрия 16 %, для гидразина 26 % и для бисульфита натрия 50 %.

В заключение необходимо отметить, что изучение ИК-спектров сополимера ВП с диэтилацеталем акролеина позволило найти оптимальные условия его омыления, а также условия химической модификации различными реагентами.

Ленинградский научно-исследовательский
институт антибиотиков

Поступила в редакцию
14 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Рабинович, Применение полимеров в медицине, «Медицина», 1972.
2. A. Hirsch, C. Cattaneo, Giorn. biochim., 5, 135, 1956.
3. Л. Б. Трухманова, Т. М. Маркелова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., B15, 353, 1973.
4. A. R. Katritzky, Physical Math. in Heterocyclic Chemistry, v. 2, N. Y., 1963, p. 193.

УДК 541.64 : 536.7 : 546.47

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЙ РАСПАД ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

Н. А. Копылова, Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман

Термический распад ПММА достаточно хорошо изучен. Определенные различными авторами значения энергии активации сильно различаются и колеблются в интервале 30—60 ккал/моль. Еллинек установил, что это является следствием существования двух стадий термического распада ПММА, полученного радикальной полимеризацией: «быстрой», инициируемой конечными ненасыщенными группами с $E_a = 22,8 \text{ ккал/моль}$, и «медленной», инициируемой за счет случайного разрыва цепи с $E_a = 60—65 \text{ ккал/моль}$ [1]. В процессе деполимеризации молекулярная масса ПММА меняется незначительно [2]. В отличие от термической деструкции в вакууме термоокислительный распад ПММА изучен недостаточно. Нами установлено, что наиболее характерными чертами термоокислитель-

ной деструкции ПММА являются: 1) автокаталитический характер кинетических кривых распада (рис. 1); 2) низкое значение $E_a = 21$ ккал/моль (при 10%-ной глубине распада); 3) существенное уменьшение молекулярной массы образцов в процессе деструкции (рис. 2); 4) наличие в продуктах разложения большого количества мономера — > 90% (таблица).

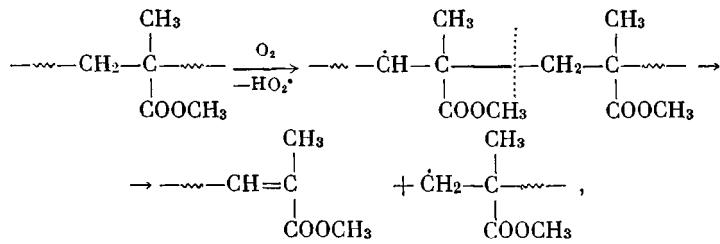
Основные продукты термического распада ПММА на воздухе (250°, 3 часа)

Продукты распада	Содержание продуктов распада (вес. %) при содержании ZnCl ₂					
	0(76,0) *	0,5(29,6)	1(14,7)	2(11,0)	5(12,0)	10(13,0)
Олигомеры	6,7	10,0	20,0	28,4	27,0	24,0
MMA	92,3	88,0	77,5	48,3	28,0	11,5
CH ₃ OH	0,2	0,3	0,4	10,4	28,5	36,6
CH ₃ Cl	—	0,4	1,6	3,2	9,2	21,7
H ₂ O	—	—	—	4,9	5,5	6,7
CO	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,04
CO ₂	0,1	0,3	0,4	1,2	1,0	0,7
nCH ₃ Cl	—	—	—	—	—	—
nZnCl ₂	—	0,6	1,5	2,0	1,8	1,5

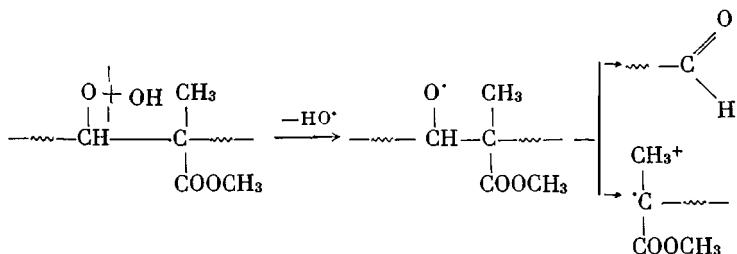
* Цифры в скобках — глубина распада, %.

Последнее обстоятельство указывает, что основной реакцией термоокислительного распада ПММА является деполимеризация. Вместе с тем низкое значение E_a позволяет заключить, что в условиях термоокислительного распада значительно облегчается образование деполимеризующихся радикалов, поскольку при деполимеризации основной вклад в суммарную величину E_a вносит E_a стадии инициирования [1].

Современные представления о механизме окисления углеводородов в жидкой фазе позволяют предположить, что при термоокислительном распаде ПММА макрорадикалы, способные к деполимеризации, возникают в результате следующих элементарных реакций окисления основной цепи:



либо



Из приведенной схемы следует, что развитие процессов окисления приводит к разрыву основной цепи. Действительно, как следует из рис. 2, молекулярная масса ПММА в процессе распада сильно уменьшается, причем в большей степени, чем при чисто термической деструкции того же полимера. Летучие продукты распада ПММА содержат значительное количество мономера. Таким образом, основную реакцию термоокислительного распада ПММА можно охарактеризовать как деполимеризацию, иници-

ируемую за счет окисления основной цепи. Автокаталитический характер кривых распада ПММА обусловлен процессом накопления и последующим распадом образующихся при окислении гидроперекисных групп.

В присутствии незначительных добавок $ZnCl_2$ глубина распада уменьшается почти на порядок, E_a возрастает до 38 ккал/моль, молекулярные массы образцов меняются незначительно (таблица, рис. 1, 2). Данные

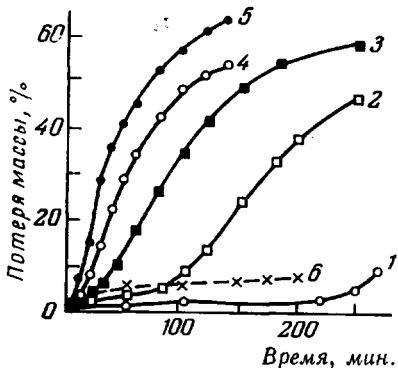


Рис. 1

Рис. 1. Кривые потери веса (массы) ПММА (1-5) и ПММА с 2 вес. % $ZnCl_2$ (6) на воздухе при 210 (1), 220 (2), 230 (3), 240 (4) и 250 (5, 6) $^{\circ}C$

Рис. 2. Изменение $[\eta]$ ПММА (1) и ПММА, содержащего 0,1 (2), 2% (3) $ZnCl_2$ (4) со временем распада на воздухе при 220 $^{\circ}C$

Рис. 3. Кривые потери веса (массы) ПС (1) и ПС, содержащего 0,5 (2), 1 (3) и 5% $ZnCl_2$ (4) при 250 $^{\circ}C$ на воздухе, и зависимость скорости распада ПС в изотермическом режиме от содержания $ZnCl_2$ (5)

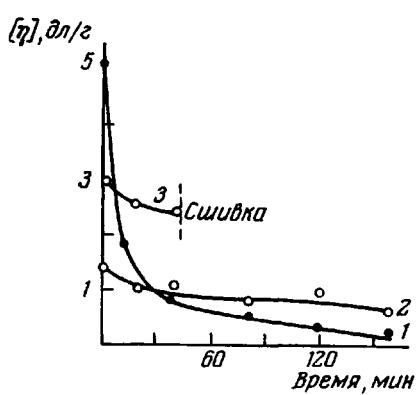


Рис. 2

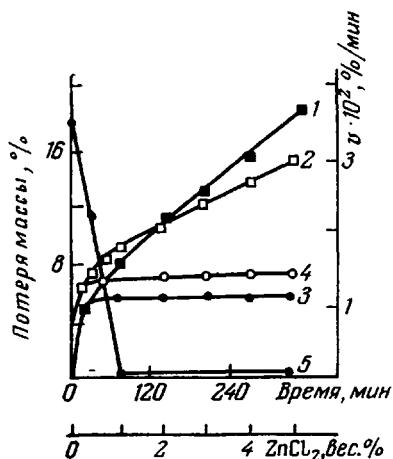
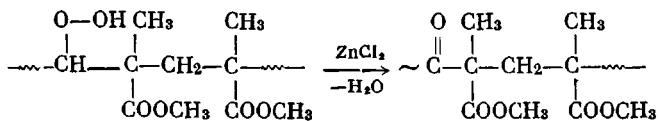


Рис. 3

динамического ТГА, полученные на дериватографе, а также на установке с торзионными весами, свидетельствуют о том, что начало интенсивного разложения ПММА на воздухе в присутствии 2% $ZnCl_2$ смещается на 40° в область более высоких температур. Замедляющее действие $ZnCl_2$ отмечалось нами ранее при изучении термического распада ПММА в вакууме и было объяснено главным образом за счет образования циклов в цепи [3]. Соответствующая реакция заключается во взаимодействии $ZnCl_2$ с эфирными группами с выделением хлористого метила. Как следует из таблицы, указанная реакция имеет место и при термоокислительном распаде ПММА в присутствии $ZnCl_2$, однако стабилизирующий эффект существенно выше, чем при чисто термическом распаде. Причина этого явления может заключаться во взаимодействии $ZnCl_2$ и гидроперекисных групп, возникающих в процессе окисления



Известно, что сильные протонные и апротонные кислоты (FeCl_3 , AlCl_3) вызывают гетеролиз связи $\text{O}-\text{O}$ гидроперекиси кумола (ГПК) с образованием фенола и ацетона [4]. Взаимодействие гидроперекисных групп в полимере и более слабой апротонной кислоты было изучено на модельной реакции разложения ГПК в бутилацетате в присутствии ZnCl_2 . Оказалось, что скорость разложения ГПК при 110° увеличивается в присутствии ZnCl_2 , в ~ 900 раз, а величина E_a уменьшается с 23 до 13 ккал/моль. Основные продукты разложения чистой ГПК — ацетофенон и диметилфенилкарбинон — продукты радикального распада. В присутствии ZnCl_2 распад ГПК идет по гетеролитическому механизму с образованием фенола и ацетона. Полученные результаты свидетельствуют об активном подавлении ZnCl_2 свободно-радикального распада гидроперекисных групп в ПММА и, следовательно, ингибирования стадии инициирования деполимеризации. Приведенное объяснение позволяет предположить универсальность стабилизирующего действия ZnCl_2 в процессах термоокислительного распада различных полимеров.

Сделанное нами предположение подтверждается нашими данными по изучению термоокислительного распада ПС (рис. 3). На кинетических кривых распада можно выделить два участка. Первый соответствует резкому возрастанию количества летучих продуктов распада в начальный период деструкции. Для второго участка характерна существенно меньшая скорость распада полимерных образцов. Для первого — инициирование распада происходит на «слабых» связях, для второго — путем разрыва основной цепи. Из рис. 3 следует, что малые количества ZnCl_2 , существенно замедляют термоокислительный распад ПС при 250° . Стабилизирующее действие ZnCl_2 наблюдали также в работе [5], где изучалось влияние ZnCl_2 на термоокислительное старение вулканизатов хлоропреновых каучуков.

ММА освобождали от гидрохинона, сушили гидридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. Содержание основного вещества по данным хроматографического анализа составляло не менее 99,9%. ZnCl_2 сушили и перегоняли в вакууме в специальной цельнопаянной установке. Дозировку ZnCl_2 в мономер и заполнение ампул проводили в атмосфере сухого аргона. Полимеризацию MMA с ZnCl_2 выполняли при 50° с использованием перекиси бензоила до 100%-ного превращения.

Кинетику термического распада полимерных образцов изучали по потере веса с помощью торзионных весов или на дериватографе. Продукты разложения ПММА исследовали хроматографически.

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

Поступила в редакцию
18 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Jellinek, Ming Dean Luh, Makromolek. Chem., 115, 5, 89, 1968.
2. N. Grassie, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A 199, 1, 14, 24, 39, 1949.
3. Р. Я. Хецивицкий, Ю. Д. Семчиков, Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Р. П. Черновская, Н. А. Копылова, Л. С. Кочнева, Высокомолек. соед., Б16, 660, 1974.
4. Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, Госхимиздат, 1963, стр. 123.
5. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Р. Г. Романова, Г. И. Кострыкина, Высокомолек. соед., А16, 749, 1974.