

УДК 541.64:536.4

**ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛИЗАТОРА
НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Леплянин Г. В., Рафиков С. Р., Корчев О. И.,
Галин Ф. З., Варисова Э. Г., Маляричук Е. С.*

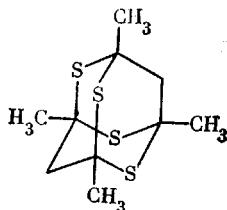
Распределение стабилизирующей добавки в полимерном материале существенно влияет на его термостабильность. Особенно наглядно это прослеживается в случае полимеров, распадающихся по механизму деполимеризации. В настоящем сообщении на примере ряда стабилизаторов, содержащих тиоадамантановые структуры, рассмотрено влияние их распределения на термостабильность ПММА. Для сравнения приведены также данные о влиянии стабилизирующих добавок, введенных в качестве примесей и концевых групп, на термостабильность ПС.

Стабилизирующие добавки вводили в полимер до его образования: смесь мономера с определенным количеством добавки полимеризовали в блоке до полного превращения мономера в полимер. В качестве инициатора использовали ДАК – 2,35 · 10⁻³ моль/л. Полимеризацию проводили в течение 10 час. в отсутствие кислорода в ампулах, помещенных в термостат, температуру воды в котором поддерживали 50±0,05°; далее проводили дополнительную полимеризацию при 120° в течение 5 час. Количество остаточного мономера в образцах не превышало 0,3 вес.%. Молекулярные массы (определенные вискосизметрически) получаемых таким образом полимеров находились в пределах 10⁵–10⁶ для ПММА и 10⁴–10⁵ для ПС. Разброс в ММ определяли влиянием добавок.

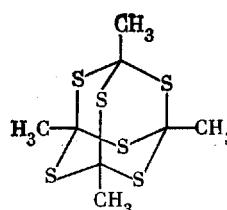
При введении добавки в готовый полимер поступали следующим образом: в 3%-ном растворе полимера в бензоле растворяли необходимую навеску стабилизирующей добавки, методом полива изготавливали из этого раствора пленки, которые сушили в вакууме до постоянного веса; затем из пленок прессовали горячим прессованием цилиндры диаметром 4–5 мм, из которых нарезали стружку для дальнейших исследований.

Для полимеризации использовали мономеры, очищенные от стабилизатора обычными методами [1], а также фракции метилметакрилата (ММА) с т. кип. 42°/100 тор, стирола с т. кип. 70°/60 тор. ДАК многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре; т. пл. 103,5°.

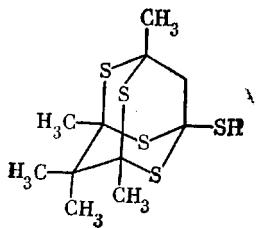
В качестве термостабилизирующих добавок использовали следующие тиоадаманты и их производные



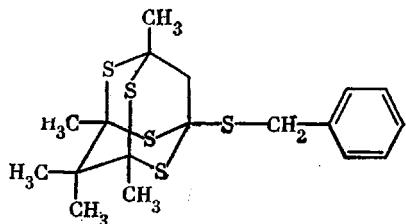
1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетратиоадамантан (I), т. пл. 155°



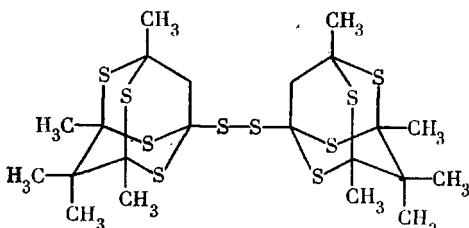
1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8,9,10-гексатиоадамантан (II), т. пл. 228,0°



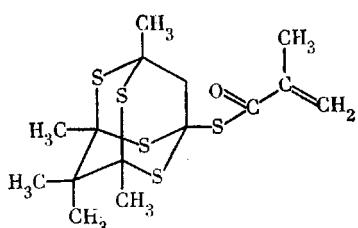
3,5,7,9,9'-пентаметил-1-меркапто-2,4,6,8-тетратиоадамантан
(III), т. пл. 160°



3,5,7,9,9'-пентаметил-1-тиобензил-2,4,6,8-тетра-
тиоадамантан (IV), т. пл. 144°



бис-(3,5,7,9,9'-пентаметил-2,4,6,8-тетра-
тиоадамантил-1)дисульфид (V), т. пл.
246–247°



3,5,7,9,9'-пентаметил-1-тиометакрилоил-2,4,6,8-тет-
ратиоадамантан (VI), т. пл. 93–94°

I, II и III синтезировали в соответствии с методиками [2, 3], IV и VI получали с использованием калиевого меркаптида III и бензилхлорида (для IV) или метакрилоилхлорида (для VI) и очищали многократной перекристаллизацией из метанола. V синтезировали из III и очищали перекристаллизацией из этилового спирта.

Термоокислительную стабильность оценивали на дериватографе фирмы «МОМ» при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин.; навеска 100 мг. За начальную температуру разложения полимера принимали температуру, определенную по пересечению с осью абсцисс касательной к кривой потери веса в точке, соответствующей потере 5 вес. %. Образцы для исследования представляли собой стружку,pareанную из блоков полимера.

Для оценки внедрения тиоадамантанов в полимерную цепь в качестве концевых групп использовали значения константы ингибиования (передачи) цепи (k_z/k_p), полученные из зависимости

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + \frac{k_z}{k_p} \frac{[Z]}{[M]}$$

в соответствии с методом Майо [4]. Средний коэффициент полимеризации метилметакрилата \bar{P} для этих целей определяли из соотношения [5]

$$\bar{P} = 2,36 \cdot 10^3 [\eta]^{1,37},$$

исходя из вискозиметрических определений характеристической вязкости бензольных растворов образцов ПММА, полученных в присутствии различных количеств стабилизирующих добавок Z при степенях превращения 5–6 %.

Выбор использованных соединений определялся следующим: I и II входят в полимер в виде химически несвязанных примесей; III, IV и V должны участвовать в обрыве цепей при полимеризации и входить в полимер в виде концевых групп; III, сополимеризуясь с MMA, приводит к сополимерам, содержащим стабилизирующие фрагменты в боковых группах.

Введение любого из исследованных тиоцикланов в ПММА или ПС значительно увеличивает устойчивость последних к термоокислительной деструкции (рис. 1 и 2). Однако существенные различия в величинах термостабилизирующего эффекта объяснить только лишь различием в структурах соединений не представляется возможным. Так, если в случае I и II больший стабилизирующий эффект II можно отнести к увеличению количества атомов серы в молекуле, то в случае производных I различия в стабилизирующих свойствах могут быть объяснены только с учетом влияния этих соединений на процесс образования макромолекул и их распределением в полимерной матрице.

I и II совершенно инертны в условиях радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола; они не влияют ни на скорость, ни на коэффициент полимеризации. Следовательно, полимеры, полученные в их присутствии, содержат эти стабилизирующие добавки в виде примесей.

III и IV взаимодействуют со свободными радикалами, ведущими процесс полимеризации, выступая в роли слабых ингибиторов, т. е. принимают участие в обрыве цепей, замедляя скорость и уменьшая коэффициент полимеризации. Конкурируя с квадратичным обрывом, обрыв цепей на ингибиторе приводит к уменьшению в полимерных молекулах наименее устойчивых к деструкционным процессам связей, образующихся как при диспропорционировании макро-

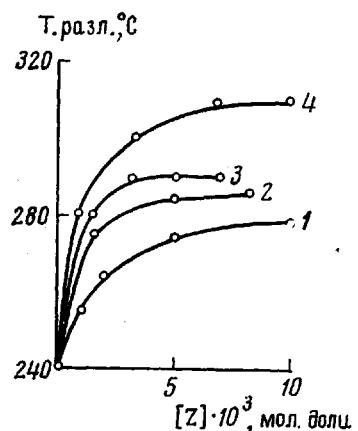


Рис. 1. Зависимости температуры разложения ПММА, полученного в присутствии тиоадамантанов (до полного превращения мономера в полимер), от концентрации добавки I (1), II (2), IV (3), III (4) в мономерной смеси

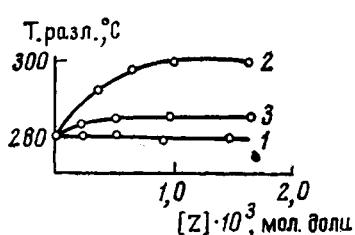


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры разложения ПС, полученного в присутствии I (1) и V (2, 3), от концентрации тиоадамантанов в исходной смеси:

1 — инициирование ДАК ($2,58 \cdot 10^{-3}$ моль/л) до полного превращения мономера в полимер; 2, 3 — фотополимеризация до степени превращения 5—7% (2) и до полного превращения мономера в полимер (3)

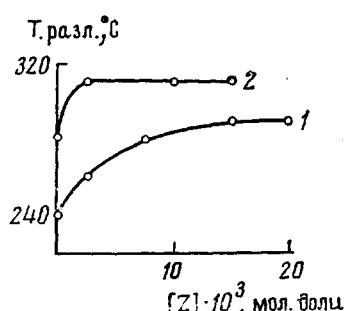


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температур разложения сополимеров MMA с VI от содержания в сополимере звеньев VI (1) и от количества III, использованного при сополимеризации MMA с $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль долей VI (2)

радикалов (концевые С=С-связи), так и при их рекомбинации (связи между двумя третичными атомами углерода). Естественно, чем больше доля обрыва цепей на ингибиторе, тем меньше в полимере «слабых» связей (больше концевых групп, содержащих тиоадамантановые фрагменты), тем меньше должна быть скорость инициирования деструкционных процессов за счет распада «слабых» связей (при прочих одинаковых условиях). Другими словами, тиоадамантановые соединения, имеющие большие константы ингибирования (передачи цепи) при полимеризации, должны оказывать большее стабилизирующее влияние. Эти предположения находятся в хорошем соотношении с экспериментальными данными (таблица). Их правильность подтверждается исследованием стабилизирующего влияния

Константы ингибирования (передачи цепи) некоторыми серосодержащими соединениями при полимеризации ММА и максимальные температуры разложения ПММА, полученного в их присутствии
(Полимеризация при 60°, [ДАК]= $2,85 \cdot 10^{-3}$, моль/л)

Соединение	k_z/k_p	$T_{разл}$ (максимальное значение), °C	Соединение	k_z/k_p	$T_{разл}$ (максимальное значение), °C
I	0	280	III *	—	280
IV	0,012	290	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ SH	0,016	295
III	0,610	310	S ₈	0,100	290

* Введение в ПММА.

и других передатчиков цепи, а также уменьшением стабилизирующего эффекта III при введении его в готовый ПММА. Несомненно, термостабильность ПММА, полученного в присутствии III и IV, определяется не только фрагментами тиоадамантанов, вошедших в макромолекулы в качестве концевых групп, но и непрореагировавшими при полимеризации. В «чистом» виде стабилизирующее влияние тиоадамантановых структур как концевых групп было изучено при термоокислительной деструкции ПС, полученного фотополимеризацией в присутствии V, выступающего в этом случае в качестве фотоинициатора и ингибитора [6]. Из рис. 2 видно, что в то время как механическая добавка I практически не влияет на термостабильность, присоединение тиоадамантановых структур к концам цепи повышает температуру разложения ПС.

Введение тиоадамантановых структур в боковые группы макромолекулы также приводит к увеличению термостабильности (рис. 3, кривая 1), однако стабилизирующий эффект гораздо ниже, чем в случае введения этих структур в качестве концевых групп (рис. 1, кривая 4). При введении стабилизирующих фрагментов не только в боковые группы, но и в качестве концевых групп, термостабильность ПММА увеличивается, однако остается ниже, чем в случае использования только III (рис. 3, кривая 2).

Приведенные данные с полной очевидностью подтверждают мнение о том [7], что деструкционные явления в ПММА определяются наличием слабых связей, образующихся при квадратичном обрыве цепи во время синтеза. Инициирование термодеструкции * осуществляется при разрыве этих связей в области температур 250–300°. Процессы случайных разрывов играют роль при 300–320° и определяют термостабильность макромолекул. Наиболее существенного повышения температур разложения ПММА можно добиться, проводя полимеризацию в присутствии стабили-

* Хотя в работе использованы данные дериватографии при нагревании на воздухе, роль окислительных процессов весьма низка, что было показано нами ранее [8].

зирующих добавок, выступающих в роли слабых ингибиторов полимеризации: обрыв цепей на ингибиторе приводит к уменьшению числа слабых связей в макромолекуле и, как следствие, к увеличению ее термостабильности до температур, при которых наблюдаются процессы случайных разрывов. Стабилизирующие добавки, вводимые в качестве механических примесей, не изменяют термостабильности макромолекул, а в качестве боковых групп изменяют ее незначительно: термодеструкция при этом определяется разрывом слабых связей.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
19 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Мономеры, под ред. В. В. Коршака, т. 1, 2, Изд-во иностр. лит., 1951, 1953.
2. S. S. Chang, E. F. Westrum, J. Phys. Chem., 66, 524, 1962.
3. K. Olsson, S. Q. Almqvist, Arkiv kemi, 27, 571, 1967.
4. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2342, 1943.
5. С. Р. Рафикова, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
6. Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Э. Г. Варисова, О. И. Корчев, Ф. З. Галин, Высокомолек. соед., А18, 597, 1976.
7. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
8. Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Ю. И. Егоров, Г. М. Прохоров, Р. В. Зайнуллина, О. И. Корчев, Высокомолек. соед., Б18, 22, 1976.

INFLUENCE OF THE STABILIZER DISTRIBUTION ON THE THERMAL STABILITY OF POLY- (METHYL METHACRYLATE)

*Leplyanin G. V., Raftikov S. R., Korchev O. I., Galin F. Z.,
Vartsova E. G., Malyarchuk E. S.*

Summary

The distribution of a stabilizing addition in polymeric material affects significantly its thermal stability. This is particularly clear in the case of polymers decomposing by the depolarization mechanism. As an example, a study was made of the influence of the distribution of some stabilizers containing thioadamantane structures on the thermal stability of poly(methyl methacrylate). For comparison some data are given on the influence of stabilizing additions, introduced as admixtures and end groups, on the thermal stability of polystyrene.
