

В аморфно-кристаллических полимерах описанные в работе эффекты будут маскироваться другими (продергиванием цепей сквозь кристаллиты [4] либо разрушением цепей в аморфных областях). Однако можно указать объект, к которому настоящее рассмотрение применимо непосредственно — это сверхвысокомодульные полимерные волокна [6]. В частности, условие (8) определяет предельную деформацию волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Покровский В. Л., Талапов А. Л. Ж. эксперим. и теор. физ., 1978, т. 75, вып. 3, с. 269.
2. Покровский В. Л., Талапов А. Л. Ж. эксперим. и теор. физ., 1980, т. 78, вып. 1, с. 269.
3. Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. Механика полимеров, 1973, № 5, с. 771.
4. Гущина Н. А., Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 10, с. 3000.
5. Бурков С. Е., Покровский В. Л. Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 32, вып. 4, с. 285.
6. Ultra-High Modulus Polymers / Ed. Ciferri A., Ward I. M. London: Applied Science, 1979.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
16.III.1981

УДК 541.64:547.538.141

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ СОСЕДНИМИ ЗВЕНЬЯМИ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С α -МЕТИЛБЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Зайцев Б. А., Цыганкова Т. С., Храмова Г. И.

Известны каталитические реакции циклизации арилалифатических карбоновых кислот [1], ацилирования по Фриделю — Крафтсу стирольных звеньев соседними звеньями метакролеилхлорида или метакриловой кислоты (МАК) в цепях соответствующих сополимеров [2, 3], а также термические реакции элиминирования полиакрилатов [3, 4] и ангидридизации полиметакриловой кислоты (ПМАК) [3—6].

Нами исследованы превращения сополимеров стирола с α -метилбензилметакрилатом (МБМ), поли- α -метилбензилметакрилата (ПМБМ) и модельных соединений (ПМАК, сополимеры стирола и МАК) при $170 < T < 350^\circ$ на воздухе, в инертной среде и в вакууме.

МБМ получен ацилированием α -метилбензилового спирта метакролеилхлоридом [7], n_D^{20} 1,5065. Сополимеры получены радикальной сополимеризацией стирола (M_1) и МБМ (M_2) при 60° в присутствии N,N' -динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК); очищены осаждением толуольных растворов гексаном и высушены лиофильно. Результаты сополимеризации приведены в таблице. Константы сополимеризации, определенные методом «пересекающихся линий» [8], составляют: $r_1 = 0,55 \pm 0,10$; $r_2 = 0,70 \pm 0,10$. ПМБМ получен радикальной полимеризацией МБМ в блоке в присутствии 0,30% перекиси бензоила и 0,35% перекиси дикумила при нагревании по ступенчатому режиму (град/ч): 60/5, 90/5, 140/2, 180/4. ПМАК, сополимеры стирола и МАК и полиметакриловый ангидрид получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров при 60° в присутствии перекиси бензоила. α -Тетрагидронаптан получен окислением тетралина.

ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 в пленках, полученных из растворов в CHCl_3 , и таблетках с КBr¹. Масс-спектры² продуктов пиролиза полимеров снимали на масс-спектрометре марки MX-1320 при динамическом нагревании образцов со скоростью 3–5 град/мин в пиролизной ячейке (ампуле), откаченной до $\sim 10^{-5}$ Па и присоединенной к прямому вводу в масс-спектрометр. Сополимер стирола и МАК содержал 60,7 моль.% звеньев МАК; его состав определен по данным элементного анализа (найдено, %: С 71,35; Н 7,50; вычислено, %: С 71,80; Н 7,35) и потенциометрического титрования групп COOH в сополимере (28,7%).

¹ ИК-спектры снимала Г. В. Любимова.

² Авторы выражают глубокую благодарность Л. А. Шибаеву, Т. М. Булиной и Ю. Н. Сазанову за масс-спектрометрическое исследование полимерных образцов.

Радикальная сополимеризация стирола (M_1) с α -метилбензилметакрилатом (M_2) *

Состав исходной смеси			Выход сополимера, г	Содержание в сополимере, %		\overline{M}^{**}	Т° потери массы (%) ***				
M_1 , г	M_2			углерода	звеньев ПМБМ		0	5	10		
	г	мол доли									
8,5817	0,8743	0,0529	1,6063	89,55	16,42	128 000	255 (270)	290 (320)	300 (340)		
8,4124	1,9088	0,1101	1,4016	87,38	29,58	112 000 (12 000)	280 (250)	300 (320)	315 (330)		
0,8210	4,0233	0,7285	0,5564	78,76	81,82	101 000	200 (270)	250 (340)	265 (350)		

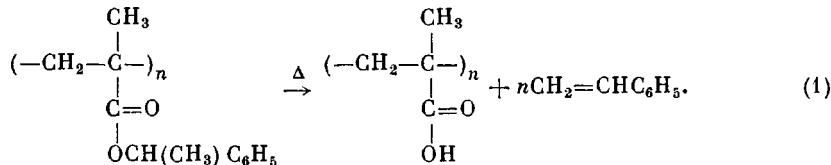
* Сополимеризация проведена в блоке при 60° в присутствии ДАК.

** Определены на высокоскоростном мембранным осмометре фирмы «Hewlett, Packard», растворитель толуол.

*** Динамический ТГА проведен на воздухе при скорости подъема температуры 4,5 град/мин.

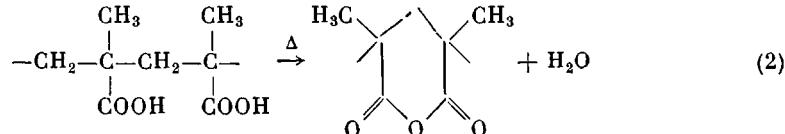
Примечание. В скобках приведены данные для образцов сополимеров, подвергнутых термообработке по режиму (град/ч): 210/2, 220/3, 230/4, 240/8.

При длительном нагревании ПМБМ на воздухе или в инертной среде при 160–170° в его ИК-спектре заметных изменений не наблюдается. Однако при более высокой температуре (180–200°) начинается термическое эlimинирование стирола от ПМБМ с образованием звеньев МАК в полимерной цепи



При этом в ИК-спектре (рис. 1, спектры 1 и 2) наблюдается уширение полосы поглощения валентных колебаний группы C=O (1727 cm^{-1}) и появление новой полосы поглощения в области 3400–3600 cm^{-1} (группа OH), что характерно для звеньев МАК (рис. 1, спектр 3). Вместе с тем на масс-термограмме образца ПМБМ при динамическом нагревании и вакуумировании регистрируются пики выделения стирола с максимумами при 207, 255 и 303° (рис. 2, а, кривая 1).

При дальнейшем ступенчатом многочасовом нагревании образцов ПМБМ на воздухе при $200 < T < 240^\circ$ или динамическом нагревании в пиролизной ячейке масс-спектрометра от 200 до 350° в вакууме интенсивность полосы C=O сложноэфирной и карбоксильной групп (1727 cm^{-1}) постепенно понижается; по мере увеличения продолжительности и температуры термообработки ПМБМ появляются три новые полосы поглощения в области 1805, 1760 и 1022 cm^{-1} (рис. 1, спектры 4–7), характерные для полиметакрилового [5, 9] (рис. 1, спектр 8), а также глутарового ангидрида [10]. При этом на масс-термограмме наблюдается пик воды с максимумом при 255° (рис. 2, б, кривая 3), связанный с ангидризацией карбоксильных групп соседних звеньев МАК



Для сравнения ПМАК и сополимер, содержащий 61,7 мол. % звеньев МАК, нагревали в пиролизной ячейке масс-спектрометра в идентичных

условиях. Оказалось, что первый пик выделения воды находится в этом случае при значительно более низкой температуре ($\sim 190^\circ$) (рис. 2, б, кривые 1, 2). Это различие объясняется, по-видимому, сравнительно высо-

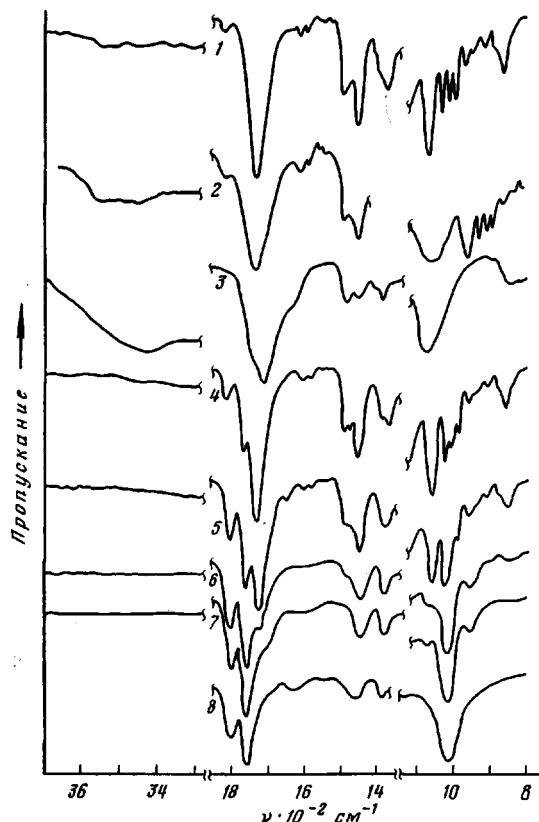


Рис. 1

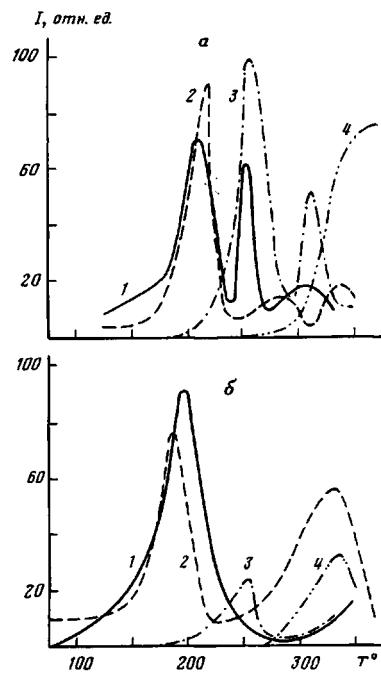


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ПМБМ, подвергнутого термообработке, и модельных полимеров (в пленке): 1 – ПМБМ, полученный в присутствии инициаторов при нагревании по ступенчатому режиму: 60/5, 90/5, 180/4; 2 – ПМБМ после динамического нагревания до 220° в пирилозной ячейке масс-спектрометра со скоростью подъема температуры 4 град/мин; 3 – ПМАК (в таблетке с КBr); 4–7 – ПМЕМ после термообработки на воздухе по следующему ступенчатому режиму (град/ч): 4 – 200/2, 220/2; 5 – 200/2, 220/2, 230/1; 6 – 200/2, 220/2, 230/3; 7 – 200/2, 220/2, 230/3, 240/3; 8 – полиметакриловый ангидрид (в таблетке с КBr)

Рис. 2. Масс-термограммы полимеров (кривые изменения интенсивности пиков характеристических ионов газообразных продуктов). а – $m/e=104$: 1 – ПМБМ; 2, 3 – сополимеры, содержащие 81,8 и 16,4 вес.% звеньев МБМ соответственно; 4 – сополимер, содержащий 61,7 мол.% звеньев МАК; б – $m/e=18$: 1 – ПМАК; 2 – сополимер, содержащий 61,7 мол.% звеньев МАК; 3 – ПМБМ; 4 – сополимер, содержащий 81,8 вес.% звеньев МБМ

кими температурами протекания реакции (1) и соответственно меньшей концентрацией обладающих катализитическим эффектом карбоксильных групп.

Плавкие³ и растворимые статистические сополимеры стирола и МБМ устойчивы к нагреванию до $\sim 180^\circ$. При $190\text{--}200^\circ$ начинается элиминирование звеньев МБМ (реакция (1)), скорость которого сильно возрастает при $220\text{--}240^\circ$ (рис. 3, а, спектр 2). На масс-термограмме основные пики выделения стирола наблюдаются при 218 , 252 и 312° (рис. 2, а, кривые 2, 3). Следует отметить, что значительное образование стирола вслед-

³ Температура размягчения сополимеров ниже 180° .

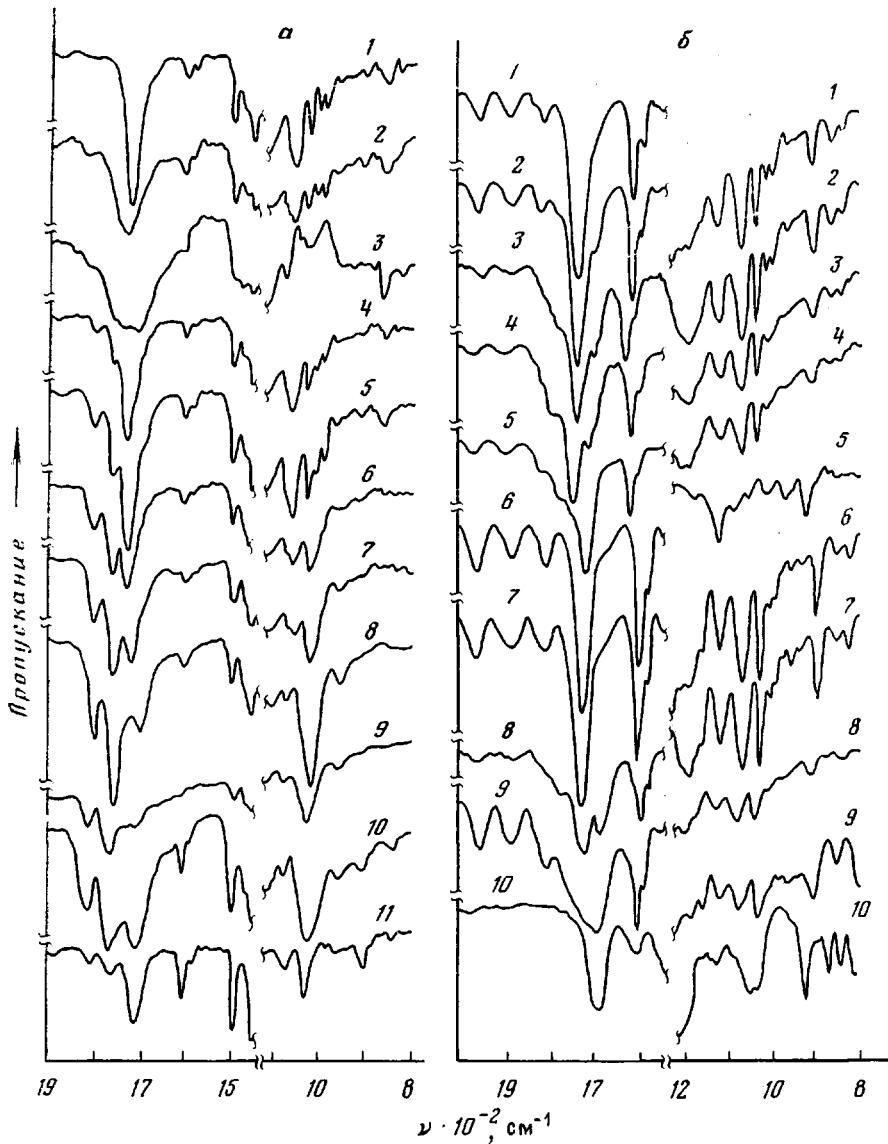
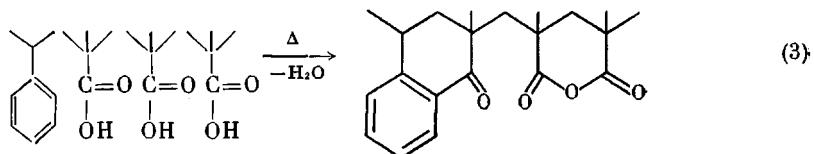


Рис. 3. ИК-спектры сополимеров стирола с МБМ и модельных соединений (в пленке). а: сополимер, содержащий 81,8 вес.% звеньев МБМ и подвергнутый термообработке на воздухе по следующему режиму (град/ч): 1 – 180/4, 200/2, 220/1; 4 – 180/4, 200 / 2, 220 / 3, 230 / 1; 5 – 180 / 4, 200 / 2, 220 / 3, 230 / 3; 6 – 180 / 4, 200 / 2, 220 / 3, 230 / 3, 240 / 3; 7 – 180 / 4, 200 / 2, 220 / 3, 230 / 3, 240 / 5; 8 – 210 / 2, 220 / 3, 230 / 4, 240 / 8; 10 – 180 / 4, 200 / 2, 220 / 2, 230 / 3, 240 / 8, 250 / 4, 270 / 4 (полимерная фракция после термообработки в аргоне); 11 – 180 / 4, 200 / 2, 220 / 2, 230 / 3, 240 / 8, 250 / 4, 270 / 4 (низкомолекулярная олигомерная фракция после термообработки сополимера в аргоне); сополимер после динамического нагревания в пиролизной ячейке масс-спектрометра со скоростью 4 град/мин (в таблетке с КBr) до 270 (2) и 330° (9); сополимер стирола и МАК, содержащий ~70 мол.% звеньев МАК (по данным потенциометрического титрования сополимера в растворе в ДМФ (3)); б: сополимер, содержащий 29,6 вес.% звеньев МБМ (1) и подвергнутый термообработке на воздухе по режиму (град/ч): 2 – 180 / 4, 200 / 4; 3 – 180 / 4, 200 / 2; 4 – 180 / 4, 200 / 4, 220 / 4, 5 – 210 / 2, 220 / 3, 230 / 4, 240 / 8; сополимер, содержащий 16,4 вес.% звеньев МБМ (6) и подвергнутый термообработке на воздухе по режиму (град/ч): 7 – 180 / 4, 200 / 4; 8 – 180 / 4, 200 / 4, 220 / 4; 9 – 210 / 2, 220 / 3, 230 / 4, 240 / 8; 10 – α -тетралон

ствие деполимеризации происходит в идентичных условиях при 310–330° (рис. 2, а, кривая 4).

При длительном нагревании сополимеров при 220–240° или динамическом нагревании в пиролизной ячейке до 350° наряду с элиминированием стирола от оставшихся нерасщепленными звеньев МБМ протекают реакции поликлизации (полидегидратации) (рис. 2, б, кривые 2, 4) двух видов: ангидридизации соседних звеньев МАК – реакция (2) и ацилирования звеньев стирола звенями МАК – реакция (3). При этом в основной цепи образуются ангидридные и метилентетрагидроновые циклы.



В ИК-спектрах сополимеров, подвергнутых указанной термообработке, карбонильная полоса поглощения звена МБМ (1727 cm^{-1}) расщепляется на следующие три полосы: 1805, 1760 и 1690–1700 (рис. 3). Последняя полоса поглощения относится к валентным колебаниям группы C=O метилентетрагидронового звена (рис. 3, б, спектр 10). Как видно из таблицы, термостабильность циклизованных сополимеров выше, чем исходных, а молекулярная масса значительно ниже. Понижение MM обусловлено частичной деструкцией основных цепей сополимеров по звеньям МАК при $T > 200^\circ$.

Следует отметить, что дополнительная 4-часовая термообработка циклизованных сополимеров в аргоне при 270° приводит к появлению в образцах низкомолекулярной (олигомерной) фракции, обогащенной метилентетрагидроновыми звеньями (рис. 3, а, спектр 11). Такое изменение состава сополимеров, очевидно, связано с реакциями деструкции при 270° ангидридных структур, находящихся в основной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sethna S. In: Friedel – Crafts and Related Reactions / Ed. Olah G. A. N. Y.–L.–Sydney: Intersci. publ., 1964, v. 3, part 2, p. 911.
2. Teyssié Ph., Smets G. J. Polymer Sci., 1958, v. 27, № 115, p. 441.
3. Химические реакции полимеров / Под ред. Феттеса Е. М.: Мир, 1967, т. 1, с. 41.
4. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers / Ed. Jellinek H. H. G. Amsterdam – Oxford – N. Y.: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978, Ch. 6, p. 269.
5. Geuskens G., Hellinckx E., David C. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 6, p. 561.
6. Grant D. H., Grassie N. Polymer, 1960, v. 1, № 2, p. 125; 1960, v. 1, № 4, p. 445.
7. Liu Kang-Jen, Lignowsky J. S., Ullman R. Makromolek. Chem., 1967, B. 105, S. 8.
8. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
9. Matsuzaki K., Okamoto T., Ishida A., Sobue H. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 3, p. 1105.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 182.