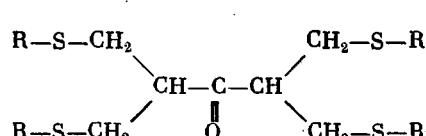


ВЛИЯНИЕ 1,1,3,3-ТЕТРАКИС-АЛКИЛТИОМЕТИЛ-ПРОПАНОНОВ-2 НА ПРОЦЕСС РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Пузин Ю. И., Леплянин Г. В., Дронов В. И.

Влияние серосодержащих соединений на процессы радикальной полимеризации и деструкции высокомолекулярных соединений хорошо известно [1, 2]. Они выступают в роли инициаторов, передатчиков цепи, ингибиторов при полимеризации, стабилизаторов полимерных материалов при термо-, свето- и радиационном старении. Ранее было показано, что распределение серосодержащей стабилизирующей добавки в полимере существенно сказывается на термической [3] и радиационной [4] стойкости ПММА. Наибольший стабилизирующий эффект проявляется, если фрагмент соединения серы включается в полимерную молекулу в качестве концевых групп при термической деструкции и в качестве срединных звеньев при радиационных воздействиях.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования влияния 1,1,3,3-тетракис - алкилтиометил - пропанонов-2 — кетотетрасульфидов (КТС) на радикальную полимеризацию метилметакрилата (ММА) и на термическую устойчивость полученных в их присутствии полимеров.



($R=tert-C_{12}H_{25}$ (I), η - C_4H_9 (II), цикло- C_6H_{11} (III) и $-CH_2-C_6H_5$ (IV)) синтезировали и очищали по известной методике [5]. Они содержали неопределенные количественно (например, для $R=tert-C_{12}H_{25}$ вычислено, %: C 72,21, H 12,03, S 14,00; найдено, %: C 72,04, H 12,18, S 13,96), но заметные при хроматографическом разделении (силикагель по Питри, элюент — смесь $CH_3OH : H_2O$ в соотношении 4 : 1) следы бис- и *tris*-алкилтиометил-пропанонов-2. Последние не влияли на воспроизводимость кинетических данных.

Полимеризацию проводили в дилатометрах, определяли конверсию и скорость полимеризации MMA [6]. Мономер очищали промыванием 10%-ным водным KOH, водой, сушили над CaCl_2 , перегоняли. По достижении 5%-ной конверсии полимер высаживали в метанол, сушили в вакууме до постоянного веса и вискозиметрически при $25 \pm 0,05^\circ$ определяли его ММ. Для вискозиметрии использовали бензол, очищенный промыванием конц. H_2SO_4 , водой, осущененный над CaCl_2 и перегнанный над P_2O_5 . Инициаторами служили ДАК и дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК), очищенные перекристаллизацией из предварительно перегнанного метанола. Источник УФ-света — ртутная лампа ПРК-2, работающая в стабилизированном режиме; ее свет фильтровали стеклом термостата из молибденового стекла ($\lambda = 365$ нм). Полученные полимеры подвергали деструкции на О-дериатографе фирмы MOM.

Интерес к поведению КТС определяется наличием в их структуре сульфидных фрагментов — слабых фотоинициаторов, проявляющих свойства слабых ингибиторов полимеризации, и карбонильной группы, которая известна как сенсибилизатор при фотоинициированной полимеризации [1].

Исходя из этого, исследовали влияние КТС на процессы фото- и ве-щественно-инициированной полимеризации с целью выявления их инги-бирующих свойств, а также термическую устойчивость ПММА, получен-ного в присутствии КТС.

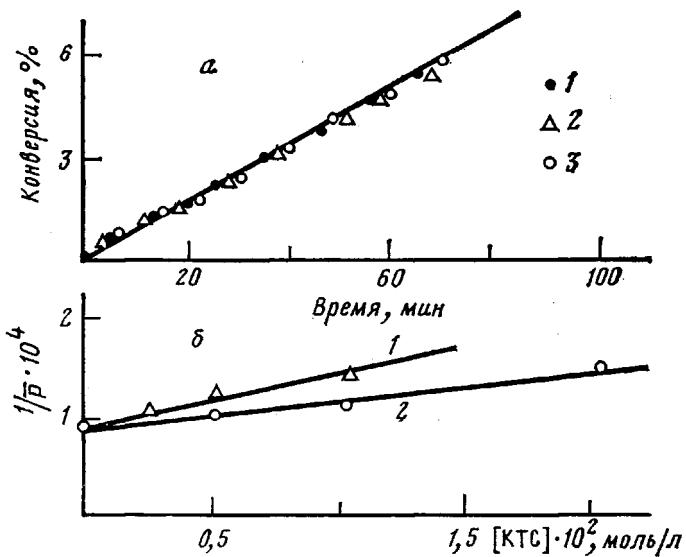


Рис. 1. Кинетика полимеризации ММА, инициированной 10^{-3} моль/л ДАК (а), и зависимость обратной степени полимеризации ПММА ($1/\bar{P}$) от концентрации КТС (б). а: 1 – без КТС; 2 – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л КТС-I; 3 – 10^{-2} моль/л КТС-II, 60°; б: [ДАК] = 10^{-3} моль/л; 60°; 1 – КТС-I, 2 – КТС-II

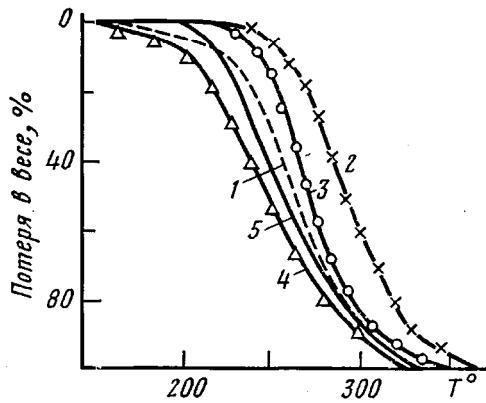


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость потери в весе ПММА от температуры. Скорость нагревания 5 град/мин, навеска 100 мг, деструкция на воздухе. ПММА получен без добавок КТС при $[ДАК] = 10^{-3}$ моль/л (1); при 60° и $[ДАК] = 10^{-3}$ моль/л в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л КТС-I (2); при 60° и $[ДАК] = 10^{-3}$ моль/л в присутствии $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л КТС-II (3); при 30° и $[ДЦПК] = 10^{-3}$ моль/л без КТС (4); при 30° и $[ДЦПК] = 10^{-3}$ моль/л в присутствии $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л КТС-I (5)

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА, инициированной 10^{-3} моль/л ДЦПК, от концентрации КТС при 30°: 1 – КТС-I, 2 – КТС-III, 3 – КТС-IV, 4 – КТС-II

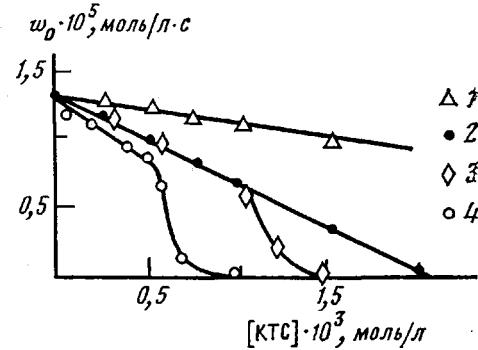


Рис. 3

Роль КТС в процессе полимеризации зависит от используемого инициатора. Если использован ДАК, то введение КТС не сказывается на начальной скорости полимеризации (рис. 1, а), но снижает ММ полимера (рис. 1, б). Линейная зависимость обратной степени полимеризации от концентрации сульфида показывает, что влияние КТС на процесс полимеризации описывается основным уравнением радикальной полимеризации [1], что позволяет определить относительные константы передачи цепи на КТС. Для соединений I и II они соответственно равны: $k_z/k_p =$

$=3,85 \cdot 10^{-2}$ и $2,39 \cdot 10^{-2}$. Участие КТС в передаче цепи позволяет ввести их в молекулу полимера в качестве концевых групп, что сказывается на термической стабильности ПММА (рис. 2), причем видно, что КТС с большей k_2 (КТС-I) эффективнее стабилизирует полимер, чем менее активный передатчик цепи — КТС-II.

Ингибирующие функции КТС проявляются сильнее, если в качестве инициатора используется перекись — ДЦПК (рис. 3). Видно, что наиболее сильный ингибитор — КТС-II (соединение с наименьшим по размерам заместителем); рост объема заместителя снижает ингибирующую активность КТС.

Снижение скорости полимеризации в присутствии КТС вызвано реакцией перекиси с сульфидом, которая хорошо известна [7]. В обзорной работе Прайера [7] также показано, что присутствие сульфидов не влияет на константу радикального распада перекиси. Поэтому именно снижение концентрации перекиси может привести к уменьшению скорости полимеризации, а снижение концентрации сульфида (вследствие реакции с перекисью) уменьшает термостабилизирующий эффект КТС (рис. 2).

Проведение полимеризации, инициированной УФ-светом, в присутствии КТС выявило некоторые особенности их поведения: во-первых, КТС являются слабыми фотоинициаторами (рис. 4); во-вторых, ингибирующее действие КТС при освещении УФ-светом системы КТС — ДЦПК — ММА

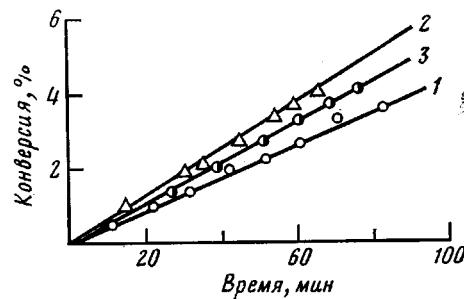


Рис. 4. Кинетика фотополимеризации MMA в отсутствие серосодержащих соединений (1), а также в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л КТС-I (2) и 10^{-2} моль/л КТС-II (3) при 60°

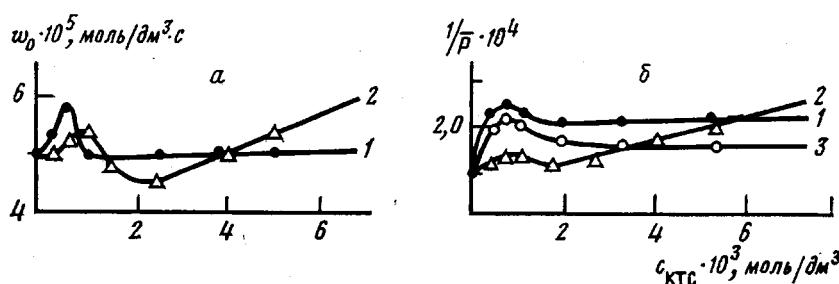
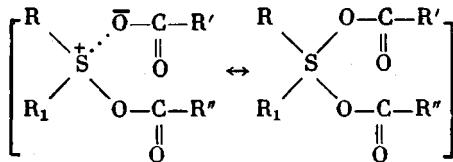


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA (а) и обратной степени полимеризации ПММА (б) от концентрации КТС при 30° . Инициатор — ДЦПК (10^{-3} моль/л), облучение УФ-светом. 1 — КТС-III, 2 — КТС-I, 3 — КТС-II

полностью исчезает (рис. 5). При этом наблюдаются экстремальные зависимости как начальной скорости, так и степени полимеризации от концентрации КТС.

Ясно, что причину появления максимумов следует искать во влиянии УФ-света на реакцию сульфида с перекисью. Действительно, наличие нескольких карбонильных групп, проявляющих свойства сенсибилизаторов [1], а также сульфидных фрагментов, обладающих фотоинициирующими свойствами, позволяет предположить, что распад перекиси в присутствии сульфидов будет ускоряться. С другой стороны, переходное состояние



которое образуется по реакции перекиси с сульфида [7] и накапливается в реакционной среде по мере увеличения концентрации сульфида, также способно, вероятно, инициировать полимеризацию [8]. Сложение этих процессов и может качественно описать зависимость скорости и степени полимеризации от концентрации КТС.

К тому же, как сказано выше, КТС-I — менее активный ингибитор полимеризации, инициированной ДЦПК (рис. 2). В этом случае снижение концентрации перекиси, а значит и скорости полимеризации, инициированной перекисью, а также накопление комплекса перекись — КТС происходит медленнее, что объясняет относительное смещение максимума скорости полимеризации для КТС-I по сравнению с зависимостями для других КТС.

КТС-I — также наиболее сильный фотоинициатор из изученных КТС. Это может объяснить рост как скорости, так и обратной степени полимеризации при концентрации сульфида больше 10^{-3} моль/л.

Таким образом, КТС активно участвуют в процессе радикальной полимеризации. В зависимости от способа инициирования КТС выступают либо как передатчики цепи, либо как фотоинициаторы, либо как ингибиторы полимеризации. Введение их в полимерную молекулу позволяет повысить термическую устойчивость полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973, с. 13.
2. Берлин А. А., Шварева Г. Н., Макаров Ю. А., Аникина В. Б. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 860.
3. Леплягин Г. В., Рафиков С. Р., Егоров Ю. И., Прохоров Г. М., Зайнулина Р. В., Корчев О. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 22.
4. Козлов В. Т., Пашинин В. И., Кашевская Н. Г., Ланин С. Н. Химия высоких энергий, 1973, т. 7, № 1, с. 85.
5. Дронов В. И., Нигматуллина Р. Ф., Спирюхин Л. В., Никитин Ю. Е. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, № 11, с. 2357.
6. Гладышев Г. П. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 159.
7. Pryor W. A., Bieckley H. T. J. Organ. Chem., 1972, v. 37, № 18, p. 2885.
8. Ghosh P., Mukherji N. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 8, p. 797.

Институт химии
Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
6.II.1983

УДК 541.64:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ МЕТОДАМИ ТОНКОСЛОЙНОЙ И КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Вахтина И. А., Окунева А. Г., Широкова Г. В.,
Гришина Т. Д., Тараканов О. Г.*

Сложные сильно- и слаборазветвленные олигоэфиры с реакционноспособными гидроксильными группами на концах цепей широко используют в промышленном производстве жестких и эластичных пенополиуретанов и полиуретановых покрытий. Наряду с ММР и распределением по типам функциональности (РТФ) разветвленность макромолекул является одной из основных характеристик олигомеров, определяющих их физические и технологические свойства.