

**ДЕСТРУКЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ *трет*-БУТИЛАКРИЛАТА
СО СТИРОЛОМ. ЭФФЕКТ «РАЗБАВЛЕНИЯ»**

Черкезян В. О., Литманович А. Д.

При исследовании эффектов межмолекулярных взаимодействий ценную информацию можно получить, варьируя концентрацию взаимодействующих групп с помощью подходящего разбавителя. Для реакции в расплаве полимера при относительно высоких температурах представляется возможным использовать для этой цели некоторые сополимеры.

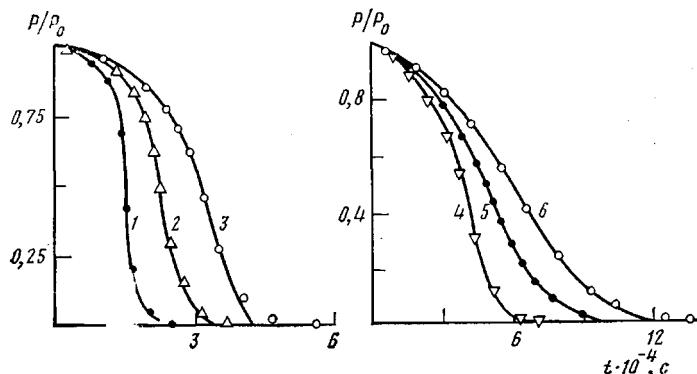
Грент и Грасси [1] использовали сополимеры *трет*-бутилметакрилата и стирола для выяснения механизма деструкции поли-*трет*-бутилметакрилата. Они рассматривали звенья стирола исключительно как внутримолекулярный разбавитель, разделяющий эфирные группы от COOH-групп, образующихся в той же цепи в результате отщепления изобутилена и вызывающих ускорение реакции. Однако звенья стирола могут служить не только внутренним, но и межцепным разбавителем, уменьшая вероятность столкновения между эфирными и COOH-группами, принадлежащими разным цепям.

Недавно [2] на примере деструкции поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА) установили, что определяющий вклад в кинетику отщепления изобутилена вносят межмолекулярные взаимодействия. Цель настоящей работы — проверить, можно ли количественно описать кинетику отщепления изобутилена от сополимеров *трет*-бутилакрилата (ТБА) и стирола в терминах внутри- и межмолекулярных взаимодействий звеньев ТБА со звеньями акриловой кислоты, рассматривая звенья стирола как разбавитель.

Синтез сополимеров ТБА — стирол описан ранее [3]. Кинетику деструкции сополимеров при 453 К изучали с помощью хроматографии, как в случае ПТБА.

В условиях опытов протекает деструкция звеньев ТБА (звенья стирола не изменяются), и вплоть до 75 %-ной конверсии эфирных групп изобутилен можно считать единственным летучим продуктом реакции, пренебрегая последующей дегидратацией и декарбоксилированием образующихся COOH-групп [2]. В этом интервале конверсий реагирующий полимер содержит звенья ТБА, акриловой кислоты и стирола, обозначаемые далее А, В и С соответственно.

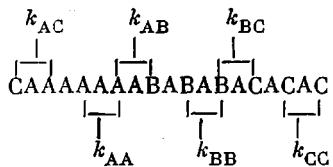
Как видно из рисунка, чем больше содержание стирола в сополимере,



Кинетика деструкции сополимеров ТБА — стирол при 453 К. Точки — данные эксперимента; кривые — расчет (для значений констант скорости, приведенных в таблице). Мольная доля ТБА $m_A = 0,89$ (1); 0,69 (2); 0,53 (3); 0,46 (4); 0,38 (5); 0,32 (6)

тем меньше скорость деструкции звеньев ТБА. Однако для всех образцов реакция протекает с ярко выраженным ускорением. В соответствии с выдвинутым ранее [4] принципом мгновенная реакционная способность любой группы А зависит от ее микроокружения, включающего (для реакции в расплаве полимера) два ближайших звена той же цепи (внутренние соседи) и звенья, принадлежащие другим цепям (внешние соседи). В цепи превращающегося сополимера различаем шесть типов триад с центральным звеном А, их вероятности обозначим следующим образом: $P_{AA}=P(AAA)$, $P_{BB}=P(BAB)$, $P_{CC}=P(CAC)$, $P_{AB}=P(AAB)+P(BAA)$, $P_{AC}=P(AAC)+P(CAA)$, $P_{BC}=P(BAC)+P(CAB)$.

Можно показать, что вероятности триад, являющихся зеркальными отражениями (например, AAB и BAA), равны, так что $P(AAB)=P(BAA)=P_{AB}/2$ и т. п. Реакционная способность центральных звеньев таких триад характеризуется мгновенными значениями соответствующих коэффициентов скорости



Эти коэффициенты являются функциями времени (или степени конверсии), так как природа внешних соседей центральных звеньев изменяется в ходе реакции. Используя метод Келлера [5], нетрудно вывести уравнения

$$\begin{aligned}
 dP_{AA}/dt &= -(k_{AA}+2\varphi)P_{AA} \\
 dP_{AB}/dt &= -(k_{AB}+\varphi)P_{AB}+2\varphi P_{AA} \\
 dP_{BB}/dt &= -k_{BB}P_{BB}+\varphi P_{AB} \\
 dP_{AC}/dt &= -(k_{AC}+\varphi)P_{AC} \\
 dP_{BC}/dt &= -k_{BC}P_{BC}+\varphi P_{AC} \\
 dP_{CC}/dt &= -k_{CC}P_{CC},
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $\varphi=(k_{AA}P_{AA}+k_{AB}P_{AB}/2+k_{AC}P_{AC}/2)/(P_{AA}+P_{AB}/2+P_{AC}/2)$. Сумма вероятностей триад дает кинетическую кривую, поскольку,

$$P_{AA}+P_{AB}+P_{BB}+P_{AC}+P_{BC}+P_{CC}=P,$$

где P – вероятность (или мольная доля) звеньев А в сополимерах. Чтобы использовать систему (1), необходимо знать зависимость коэффициентов скорости от времени (или от степени превращения).

Примем для реакции сополимеров тот же механизм, что и для деструкции ПТБА [2]: эфирные группы деструктируют термически или автокаталитически, взаимодействуя одновременно с двумя карбоксильными группами, причем одна из них является внутренним, а другая внешним соседом или же обе COOH-группы являются внешними соседями. Звенья стирола могут влиять на скорость реакции не только вследствие эффекта разбавления. Как и другие «растворители», звенья стирола могли бы также влиять на способность эфирных и COOH-групп образовывать соответствующий промежуточный комплекс и, следовательно, на величину автокаталитических констант скорости. Этот возможный эффект следует отнести к взаимодействию эфирной группы с внешними карбоксильными группами. Что касается взаимодействия эфирной группы с ее внутренним карбоксильным соседом, то предполагается, что такое взаимодействие нечувствитель-

Константы скорости деструкции сополимеров ТБА - стирол при 453 К

m_A	Константы скорости, с ⁻¹		
	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^4$	$\gamma \cdot 10^4$
1,00	5,0	22,5	9,7
0,89	5,0	33,3	2,0
0,69	5,0	21,0	4,6
0,53	5,0	19,8	7,5
0,46	5,0	20,8	7,1
0,38	5,0	46,3	6,6
0,32	5,0	42,0	6,6

Примечание. m_A — мольная доля ТБА. Данные для ПТБА ($m_A = 1$) приведены по работе [2].

но к природе второго внутреннего соседа этой эфирной группы — будет ли это звено А, В или С. Такое допущение не противоречит механизму деструкции ПТБА [2].

Итак, сохраним для сополимеров те же три константы скорости, что и для ПТБА: α для термической стадии, β и γ для автокаталитических стадий, протекающих с участием одной внутренней и одной внешней COOH группы или с участием двух внешних COOH-групп соответственно. Учитывая рассмотренные выше допущения, запишем выражения для коэффициентов скорости

$$\begin{aligned} k_{AA} &= k_{AC} = k_{CC} = \alpha + \gamma(P_0 - P)^2 \\ k_{AB} &= k_{BC} = \alpha + \beta(P_0 - P) + \gamma(P_0 - P)^2 \\ k_{BB} &= \alpha + 2\beta(P_0 - P) + \gamma(P_0 - P)^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь P_0 — это значение P в исходном сополимере, так что $(P_0 - P)$ — вероятность COOH-группы в превращающейся полимерной цепи. Используя экспериментальные данные и уравнения (1) и (2), решали на ЭВМ обратную задачу кинетики — находили константы скорости α , β и γ и рассчитывали кинетические кривые деструкции сополимеров.

Значения констант скорости представлены в таблице. Соответствующие кинетические кривые хорошо описывают экспериментальные данные (рисунок). Не наблюдается какой-либо зависимости констант скорости от состава сополимера: величины этих констант колеблются в пределах ошибок их определения [2]. Таким образом, оказалось, что звенья стирола являются инертным разбавителем для рассмотренной системы.

В целом полученные в работе результаты подтверждают сделанный ранее [2] вывод об определяющем вкладе межмолекулярных взаимодействий в кинетику деструкции ПТБА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grant D. H., Grassie N. Polymer, 1960, v. 1, № 4, p. 445.
2. Черкезян В. О. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984. 110 с.
3. Черкезян В. О., Литманович А. Д., Хромова Т. Н., Кошевник А. Ю. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 237.
4. Litmanovich A. D. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 3, p. 269.
5. Keller J. B. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 11, 2584.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
19.XII.1984