

УДК 541.64 : 536.4

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД  
ПОЛИ-1,1,5-ТРИГИДРОПЕРФТОРАМИЛАКРИЛАТА*Ю. П. Горелов, Р. Я. Хваливичкий, Р. П. Черновская,  
Л. М. Терман*

Исследован термический распад поли-1,1,5-тригидроперфторамилакрилата в вакууме при 300–315°. Показано, что основным направлением распада является разрыв цепи макромолекул с образованием низкомолекулярных олигомеров. Введение перфторалкильной группы в спиртовую часть сложноэфирной группировки стабилизирует последнюю, в результате чего двуокись углерода в продуктах деструкции отсутствует, а выход спирта значительно снижен.

Известно, что термический распад поликарилатов протекает путем разрыва макромолекул по закону случая с последующей передачей  $\alpha$ -водородного атома и образования более стабильных третичных макрорадикалов типа  $\sim \text{CH}_2-\overset{\sim}{\underset{|}{\text{C}}}-\sim$  [1–5].  $\beta$ -Распад этих радикалов приводит к обратному олигомерированию, а в результате цепной радикальной реакции разрушения эфирных групп в продуктах распада появляются низкомолекулярные соединения — спирт, олефин,  $\text{CO}_2$ . При этом глубина распада эфирных звеньев зависит от строения органического радикала спиртовой части молекулы. Наличие  $\beta$ -водородного атома в ней, в результате радикальной атаки на который образуется олефин, снижает общую термическую стабильность поликарилатов, а полимеры, содержащие вторичные и третичные спиртовые группы, деструктируют при еще более низкой температуре [6, 7]. Можно было ожидать, что замена  $\beta$ -водорода в спиртовой части поликарилата на атомы фтора приведет к увеличению стабильности соответствующего поликарилата, так как образования олефина в этом случае не должно происходить.

С целью проверки этого предположения нами синтезирован поли-1,1,5-тригидроперфторамилакрилат и изучен его термический распад.

Метилакрилат (МА) и бутилакрилат (БА) использовали промышленного производства. 1,1,5-Тригидроперфторамилакрилат (ФАА) был получен по известной методике [8]. Чистоту мономеров контролировали хроматографически (табл. 1).

Таблица 1  
Свойства мономеров

Мономер	$d_4^{20}$ , $\text{g}/\text{cm}^3$	$n_D^{20}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
МА	0,950	1,4003	80
БА	0,8998	1,4190	139
ФАА	1,4745	1,3470	69–70/21 <i>тур</i>

Полимеризацию проводили в массе в отсутствие кислорода с использованием 0,1 мол. % дициклогексилпероксидикарбоната при 40° для ПА и ФАА и при 25° для МА; конверсия ~99%.

Термораспад проводили в вакууме ( $10^{-4}$  torr) на высокотемпературных весах Мак-Бена как в изотермическом, так и в динамическом режиме (ДТГА) с постоянной скоростью нагревания, равной 4,5 град/мин. В последнем случае одновременно осуществляли запись изменения давления летучих продуктов — термоволюметрический анализ (ТВА) [9].

Анализ продуктов распада осуществляли методом ГЖХ [2].

ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Молекулярную массу олигомеров определяли осмометрическим методом.

Температурные характеристики распада поли-1,1,5-тригидронерфторамилакрилата (ПФАА), определенные тремя различными методами, приведены в табл. 2. Для сравнения в ней даны соответствующие значения для полиметил- и полибутилакрилата.

Таблица 2  
Некоторые температурные характеристики распада полимеров

Полимер	ТВА		ДТГА		Потери веса за 2 часа в вакууме при 300°, %	
	распада	максимальной скорости распада	Temperatura, °C			
			потери 10% веса	потери 50% веса		
ПМА	308	398	342	388	15,9	
ПБА	305	380	325	370	18,0	
ПФАА	317	413	362	402	12,7	

Таблица 3  
Продукты распада ПФАА при 300—315°  
(вес. % от исходного полимера)

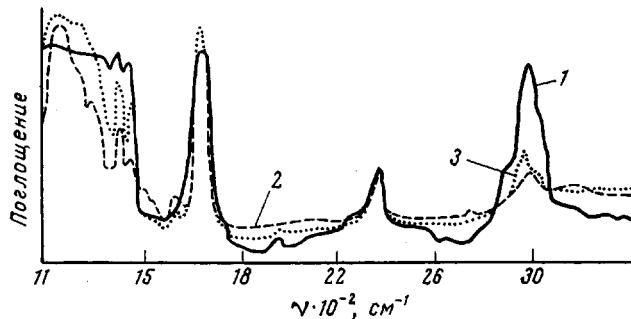
Продукты	300° C		310° C			315° C
	Время, часы					
	4	5	4	5	5	
Остаток	81,35	79,71	68,22	47,01	37,79	
Олигомеры	15,49	17,00	27,16	49,15	58,84	
Летучие жидкости:						
спирт	2,02	2,03	2,48	2,53	2,61	
мономер	0,58	0,87	1,16	1,22	1,49	
метакрилат	0,08	0,13	0,13	0,17	0,07	
неидентифицированные продукты	0,08	0,09	0,16	0,09	0,07	
Двухкись углерода	Следы		Следы		0,004	
Общая потеря веса	18,26	20,12	31,09	53,12	63,09	
Сумма продуктов	99,60	99,83	99,31	100,17	100,87	

Из таблицы видно, что результаты, полученные разными методами, хорошо согласуются: ПФАА наиболее, а ПБА наименее стабилен.

В табл. 3 приведен состав продуктов распада ПФАА при 300—315°. Полимер в процессе распада приобретает окраску от светло-желтой до темно-коричневой.

Основную часть продуктов распада ПФАА составляют олигомеры, доля которых от общей потери веса очень высока — от 84 до 96% в зависимости от глубины распада. Для ПБА эта величина более чем вдвое меньше. Среднечисленная молекулярная масса  $\bar{M}_n$  олигомеров при глубине распада ~30% равна 870, с увеличением глубины распада до 50—60%  $\bar{M}_n$  снижа-

ется до 659. При помощи качественной гель-хроматографии обнаруживается в олигомерной фракции до четырех компонентов с молекулярной массой от 565 до 1950 (расчетные значения для димера 572 и для гептамера 2002). Элементный состав олигомеров не отличается от состава исходного полимера. Выход мономера, так же как и олигомеров, выше, чем при распаде ПБА, количество его возрастает с глубиной распада. В случае образования олефина последний должен был бы находиться среди неидентифицированных жидких продуктов (ожидаемая температура кипения не ниже 30°). Однако неидентифицированные жидкости составляют всего около 0,1% от веса исходного полимера. Поэтому, как и предполагалось,



ИК-спектры исходного ПФАА (1), олигомеров (2) и распавшегося ПФАА (глубина распада 63%) (3)

образование олефина не происходит в сколько-нибудь значительной степени. Количество образовавшегося спирта также невелико, и обнаружены лишь следы двуокиси углерода, в то время как при распаде поли-*n*-бутилакрилата они составляют соответственно 20,7 и 9,6% от исходного полимера при глубине распада 62% [4].

Данные ИК-спектров остатка полимера после деструкции свидетельствуют о том, что в процессе разложения, в отличие от распада полиалкилакрилатов, не происходит значительных изменений в области поглощения карбонильной группы (рисунок), а элементный состав полимера сохраняется практически неизменным до глубокой стадии распада (табл. 4).

Таблица 4  
Элементный анализ исходного и распавшегося ПФАА

Глубина распада, %	C, %	H, %	F, %	O, %
0 *	34,17 33,59	2,12 2,11	52,77 53,12	10,94 11,18
31	34,44	2,04	53,40	10,12
53	34,59	2,24	53,14	10,03

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

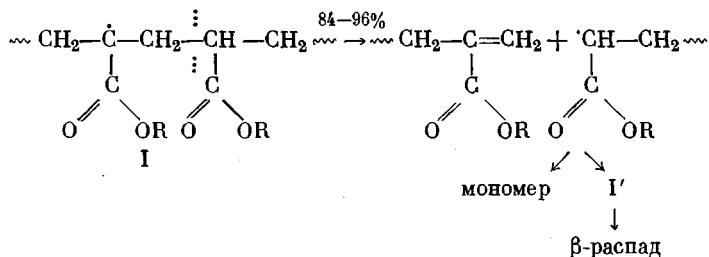
Все эти данные указывают на то, что при термическом распаде ПФАА сложноэфирные группы подвергаются разрушению в значительно меньшей степени, чем в случае разложения полиалкилакрилатов. Объяснение этого явления следует искать, по-видимому, в сильном электроноакцепторном эффекте фторалкильных радикалов, в результате которого происходит перераспределение электронной плотности в сложноэфирной группе, приводящей к ее стабилизации. Известно, что фторалкильные группы оказывают значительное влияние на свойства находящихся рядом групп, в частности на карбонильную группу [10].

Прямое доказательство такого влияния было найдено ранее в наблюдавшемся сдвиге ИК-поглощения карбонильной группы в сторону более высоких частот даже тогда, когда атомы фтора удалены от карбонильного кислорода [11], как и в нашем случае.

Нами найдено, что максимум карбонильного поглощения в ИК-спектрах ПФАА смешен по сравнению с ПВА с 1710 до  $1730 \text{ cm}^{-1}$ .

Таким образом, показано, что при термоспаде поли-1,1,5-тригидро-перфторилакрилата основную роль играет реакция разрыва цепи макромолекулы, в результате которой образуются низкомолекулярные фрагменты цепи — олигомеры. Реакция распада сложноэфирной группы практически не развивается, что приводит к повышению термической стабильности полимера по сравнению с поли-*n*-алкилакрилатами.

Схему распада полимера можно представить следующим образом:



Очевидно, что олигомеры, а также полимер после деструкции должны иметь двойные связи на концах молекул. В ИК-спектрах ПФАА в процессе распада и в олигомерных продуктах разложения действительно появляется полоса поглощения в области  $1610 - 1630 \text{ см}^{-1}$ , характерная для двойных связей  $\text{C}=\text{C}$ , а поглощение при  $2985 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее связям  $\text{C}-\text{H}$ , снижается.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
25 XII 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. G. Cameron, D. R. Kane, Makromolek. Chem., 113, 75, 1968.
  2. Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Н. А. Сенина, С. С. Зислина, Высокомолек. соед., A14, 238, 1972.
  3. N. Grassie, J. G. Speakman, J. Polymer Sci., 9, A-1, 919, 1971.
  4. N. Grassie, J. G. Speakman, T. J. Davis, J. Polymer Sci., 9, A-1, 931, 1971.
  5. Г. А. Разуваев, С. С. Зислина, Л. М. Терман, Ю. Д. Семчиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 553.
  6. N. Grassie, J. G. Speakman, J. Polymer Sci., 9, A-1, 949, 1971.
  7. J. R. Schaeffgen, J. M. Jasasohn, J. Polymer Sci., 58, 1049, 1962.
  8. Э. П. Крылова, А. В. Кашик, Н. Е. Петрова, Г. Л. Острер, А. П. Харченко, Авт. свид. 419513, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 10.
  9. L. C. McNeill, J. Poylmer Sci., 4, A-1, 2479, 1966.
  10. Г. П. Брэндин, Ю. Т. Мак-би, Сб. Успехи химии фтора, т. 3, 4, под ред. А. П. Сергеева, «Химия», 1970, стр. 231.
  11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 264.