

влияние макромолекул разной микроструктуры. Тогда, если предположить в согласии с другими авторами [1–3] наличие комплексообразования в смесях атактических и изотактических цепей, наблюдаемый ход зависимости $\lg \eta$ (рис. 2) от состава смеси можно рассматривать как проявление различного вклада в эффективную вязкость стереокомплексов ПММА и отдельных макромолекул в образование структурной сетки при различном соотношении стереоформ в смеси.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
9 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Chiang, J. J. Burke, J. O. Threlkeld, T. A. Orofino, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3591, 1966.
2. W. Borchard, G. Kalawrytinos, B. Mohadjer, M. Pyrluk, G. Rehage, *Angew. Makromolek. Chem.*, **29/30**, 471, 1973.
3. C. Ryan, P. Flesher, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3384, 1965.
4. A. M. Liquori, *Nature*, **206**, 358, 1965.
5. M. Pyrluk, W. Borchard, G. Rehage, E-P. Uerpman, *Angew. Makromolek. Chem.*, **36**, 133, 1974.
6. S. Enschige, P. Goeldi, H. G. Elias, *J. Macromolec. Sci.*, **A5**, 1011, 1971.
7. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., **8**, 1045, 1966.
8. W. E. Good, E. N. Owens, *J. Polymer Sci.*, **48**, 75, 1960.
9. И. Т. Сапожников, Н. Г. Павлов, В. А. Гречановский, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., **B14**, 219, 1972.
10. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
11. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
12. А. А. Тагер, Г. А. Ботвинник, Высокомолек. соед., **A16**, 1284, 1974.

УДК 541.64:536.495

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИАКРИЛОИЛФЕРРОЦЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ

З. Ф. Сайкина, С. Л. Сосин, В. В. Копылов

Введение ферроценового ядра в главную цепь макромолекул приводит к получению материалов, термостойких до 250–370° [1–3, 4], а в обрамление полимерной цепи – к повышению температуры стеклования T_c до 185–210° [3–6].

Термическую стабильность полиакрилоилферроцена (ПАФ) и его сополимеров, синтезированных по методу [7], с $M=5000–10\,000$ исследовали на дериватографе фирмы МОМ. Расчет величин энергий активации производили методом наименьших квадратов [8, 9] на ЭВМ «Наири». Для расчета использовали уравнение

$$\ln \left[\frac{\int\limits_{w_0}^w dw/w^n}{T^2} \right] = \ln \frac{1}{T^2} = \ln \frac{AR}{(RH)E} - \frac{F}{RT},$$

выведенное из уравнения $\int\limits_{w_0}^w dw/w^n = [A/(RH)](RT^2/E)e^{-E/RT}$ в предположении, что $(2RT/E < 1)$, где w_0 – начальный вес образца, T – температура, °К, w – остаточный вес образца, A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, RH – скорость нагревания образца.

Полиакрилоилферроцен. Как видно из рис. 1, термостойкость растворимой фракции ПАФ значительно больше (на воздухе и в гелии),

чем нерастворимой. Наблюдаемые значения $E=33,0-33,6$ ккал/моль лежат в пределах, характерных для акриловых полимеров. Такое же значение $E=33,6$ ккал/моль получается и при расчете E по методу [10]. Свойства сополимеров ПАФ сравнивали с растворимой фракцией ПАФ.

Сополимер акрилоилферроцена с винилацетатом (СП-1). Как видно из рис. 2, термодеструкция сополимера и на воздухе,

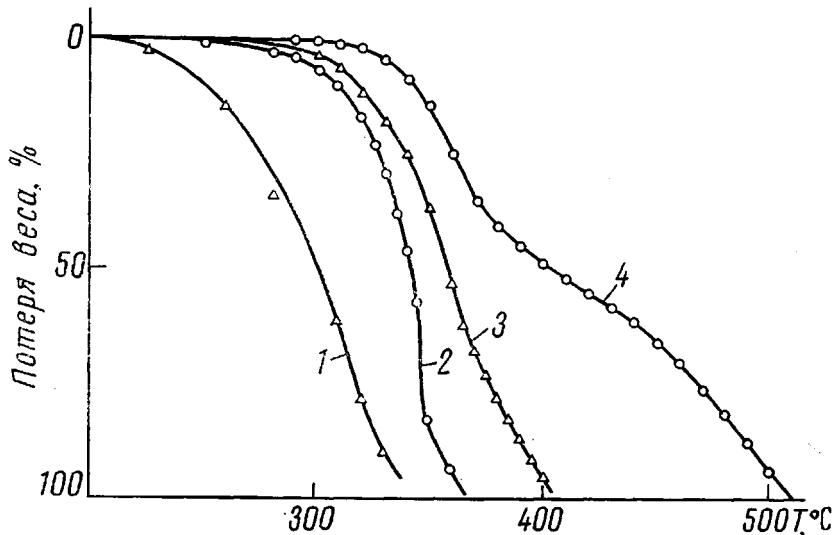


Рис. 1. Термогравиметрические кривые нерастворимой (1, 3) и растворимой (2, 4) фракций ПАФ при их термодеструкции на воздухе (1, 2) и в атмосфере гелия (3, 4).

и в гелии начинается при более высоких температурах, чем деструкция ПВА, но все же ниже, чем ПАФ. Начальная часть термогравиметрической кривой сополимера в гелии почти совпадает с кривой для ПАФ на воздухе. Поскольку состав сополимера близок к 1 : 1 M , это указывает на стабилизирующее влияние ферроцена на цепь ПВА.

Этот эффект определенно отражается в повышении E процесса термодеструкции сополимера по сравнению с E гомополимера (таблица).

Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей процессов термодеструкции сополимеров и гомополимеров, рассчитанных по методу Котса и Редфорна

Полимер	E , ккал/моль		A		E , ккал/моль (по лит. данным)
	на воздухе	в гелии	на воздухе	в гелии	
ПАФ	33,6	33,0	$1,4 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^7$	—
ПВА	28,8	25,4	$5,9 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^6$	55-65 [11]
СП-1	35,5	41,7	$2,6 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^{11}$	—
ПММА	—	33,7	—	$1,4 \cdot 10^9$	30 [12]
СП-2	17,3	30,5	$4,6 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^6$	—
ПС	43,7	41,7	$1,1 \cdot 10^{13}$	$4,1 \cdot 10^{10}$	55 [13]
СП-3	31,4	30,9	$1,9 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^6$	—
ПАН	18,6	17,4	—	—	31-44 [14]
СП-4	58,9	48,4	—	—	—

Сополимер акрилоилферроцена с метилметакрилатом (СП-2). Из рис. 3 видно, что на воздухе деструкция сополимера начинается раньше, чем обоих гомополимеров, и лишь после потери $\sim 20\%$ веса термодеструкция сополимера идет быстрее, чем ПММА. Введение акрилоилферроцена (АФ) в цепь ПММА, содержащего ~ 20 вес.% звеньев MMA, также повышает термостабильность последнего в атмосфере гелия, но не на воздухе.

Наблюдаемый ход кривой в этом случае может объясняться тем, что деструкция начинается с окисления и полного разрушения фрагментов ММА полимерной цепи, звенья АФ при этом катализируют окисление, а дальнейший ход кривой относится к окислительной деструкции оставшихся фрагментов АФ.

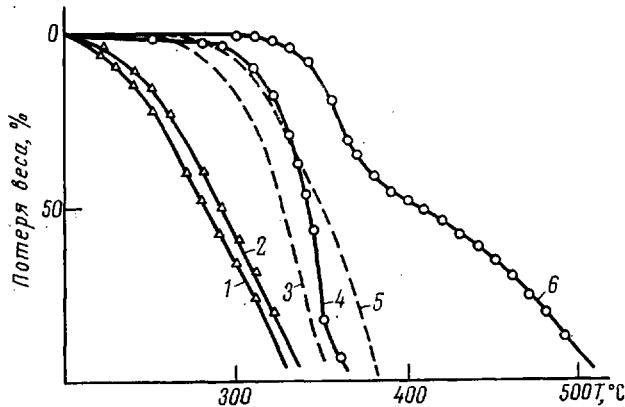


Рис. 2. Термогравиметрические кривые ПВА (1, 2)
СП-1 (3, 5) и ПАФ (4, 6) при их термодеструкции
на воздухе (1, 3, 4) и в атмосфере гелия (2, 5, 6)

Как видно из таблицы, в гелии величина E сополимера почти не отличается от E гомополимера и согласуется с литературными данными.

Сополимер стирола с акрилоилферроценом (СП-3). Введение до 40% стирольных звеньев в цепь ПАФ почти не изменяет его стабильности в окислительных условиях, значительно превышающей, как

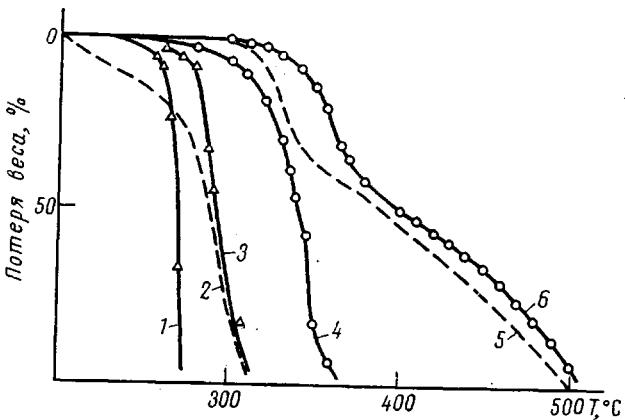


Рис. 3. Термогравиметрические кривые ПММА (1, 3)
СП-2 (2, 5) и ПАФ (4, 6) при их термодеструкции на
воздухе (1, 2, 4) и в атмосфере гелия (3, 5, 6)

это видно из рис. 4, а, стабильность самого ПС; в атмосфере гелия сополимер оказывается более стабилен, чем оба гомополимера.

Понижение величины E процесса термодеструкции сополимера по сравнению с обоими гомополимерами указывает на сложный цепной характер процесса.

Сополимер акрилонитрила с акрилоилферроценом (СП-4). В этом сополимере проявляется та же закономерность (рис. 4, б): до потери веса 40% сополимер более стабилен на воздухе, чем оба гомополимера. В атмосфере гелия до потери веса 20% (соответственно до 370°) оба гомополимера и сополимер обладают почти одинаковой стабильностью.

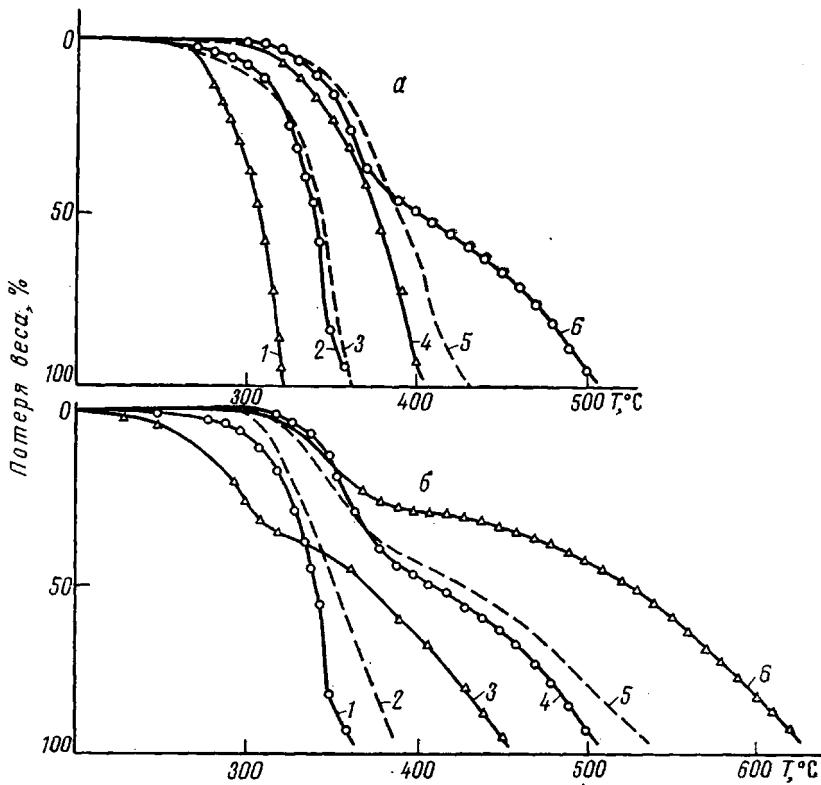


Рис. 4. Термогравиметрические кривые:

a — ПС (1, 4), ПАФ (2, 6), СП-3 (3, 5); **б** — ПАФ (1, 4), СП-4 (2, 5) и ПАН (3, 6) при их термодеструкции на воздухе (1—3) и в атмосфере гелия (4—6)

В атмосфере гелия величина E сополимера почти равна E гомополимера, а на воздухе E сополимера значительно больше. Как известно, в процессе термодеструкции ПАН циклизуется и превращается в лестничный полимер. По-видимому, ферроцен катализирует этот процесс, что и приводит к наблюдаемому синергетическому эффекту.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию:
19 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. Neuse, Ferrocene polymers «Advances Macromol. Chem.», v. 1, London — New York, 1968, p. 1.
2. С. Л. Сосин, Л. В. Джашви, Б. А. Антипов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B12, 699, 1970.
3. T. Kunitake, T. Nakashima, C. Aso, Makromolek. Chem., 146, 79, 1971.
4. Пат. США 3725175/73, Chem. Abstrs, 78, 160472, 1973.
5. T. Kunitake, T. Nakashima, C. Aso, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2853, 1970.
6. C. U. Pittman, R. L. Voges, W. R. Jones, Macromolecules, 4, 291, 1971.
7. Синтез и исследование полимеров и органических добавок к строительным материалам, Сб. научных трудов кафедры органической, физической и аналитической химии МИСИ им. В. В. Куйбышева, 1973, № 108, стр. 120.
8. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, «Мир», 1968, стр. 148.
9. A. W. Goats, J. P. Redfern, Nature, 201, 68, 1964.
10. L. Reich, D. W. Levi, Makromolek. Chem., 66, 102, 1963.
11. A. Chifor, Chem. Oil and Gaz. Romania, 6, 19, 1970.
12. H. G. Jellinck, D. L. Ming, Makromolek. Chem., 175, 89, 1968.
13. J. M. Funt, J. H. Magill, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 217, 1974.
14. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.