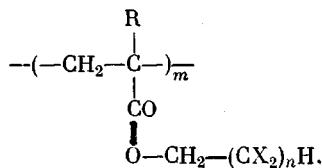


ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Сазанов Ю. Н., Будовская Л. Д., Иванова В. Н.,
Федорова Г. Н., Ростовский Е. Н.*

Сведения, имеющиеся в литературе, о термической стабильности полифторалкилметакрилатов (ПФАМА) немногочисленны [1–3] и разноречивы, а о термодеструкции полифторалкилакрилатов (ПФАА) нет никаких данных.

В настоящем сообщении рассмотрены результаты сравнительного изучения термостабильности ПФАА и ПФАМА, а также их углеводородных аналогов поли-*n*-алкилакрилатов (ПАА) и поли-*n*-алкилметакрилатов (ПАМА) общей формулы



где $R = -H, -CH_3$; $X = -H, -F$; $n = 2, 4, 6, 8$.

Полимеры получали радикальной полимеризацией в массе. ПФАМА и ПФАА очищали от мономера переосаждением из ацетона в бензол, ПАМА и ПАА из бензола в метанол и сушили до постоянного веса. Исследованные ПФАМА были аморфными полимерами с низкой температурой стеклования [1]. ПФАА, исключая кристаллический полигексадекафторноилакрилат, при комнатной температуре находится в высокоэластичном состоянии. Молекулярные массы изученных полимеров были в пределах 1–2 млн. [4]. Термодеструкцию изучали методом ДТА, совмещенным с ТГА в динамическом режиме со скоростью $4,5^\circ/\text{мин}$ в воздушной среде на дериватографе ОД-102. Деструкцию в изотермическом режиме ПФАМА проводили при 250° и 3 тор, а ПФАА — при 420° и $3 \cdot 10^{-2}$ тор. Летучие продукты разложения собирали в серию ловушек с температурой 25, -78 и -196° . Их состав определяли с помощью ИК-спектроскопии, ГЖХ и ГПХ. Хроматографирование выполняли на хроматографе «Цвет-4», использовали стальные колонки длиной 1 м ($d=0,4$ см) с фазой 15% апизона «L» на хромосорбе «G».

Полифторалкилметакрилаты. Термодеструкция ПФАМА (рис. 1, а) наступает в области значительно более высоких температур, чем ПАМА (рис. 1, б), причем увеличение длины фторалкила повышает стабильность этих полимеров. При термическом разрушении полиоктафторамилметакрилата и полидодекафторгептилметакрилата развиваются два последовательных процесса: I — более быстрый в температурной области 275 – 310° и 295 – 300° и II — более медленный при 310 – 450° и 330 – 440° соответственно. Обе стадии распада четко разделены. Доля первой не превышает 25% общей потери массы и уменьшается с увеличением бокового заместителя. При деструкции полигексадекафторноилметакрилата и следующих полимерных гомологов наблюдается уже только один процесс. Скорость распада ПАМА в стационарном состоянии представлена в таблице. Можно предположить, что, как и в случае ПММА [5], первая стадия — это разрушение полимера по наиболее уязвимым конечным двойным связям, образованным при получении ПММА в результате обрыва диспропорционированием, а вторая — статистический разрыв цепи. По-видимому, одна из причин повышенной стабильности высших ПФАМА заключается в отсутствии в них ненасыщенных концов цепей из-за преимущественного

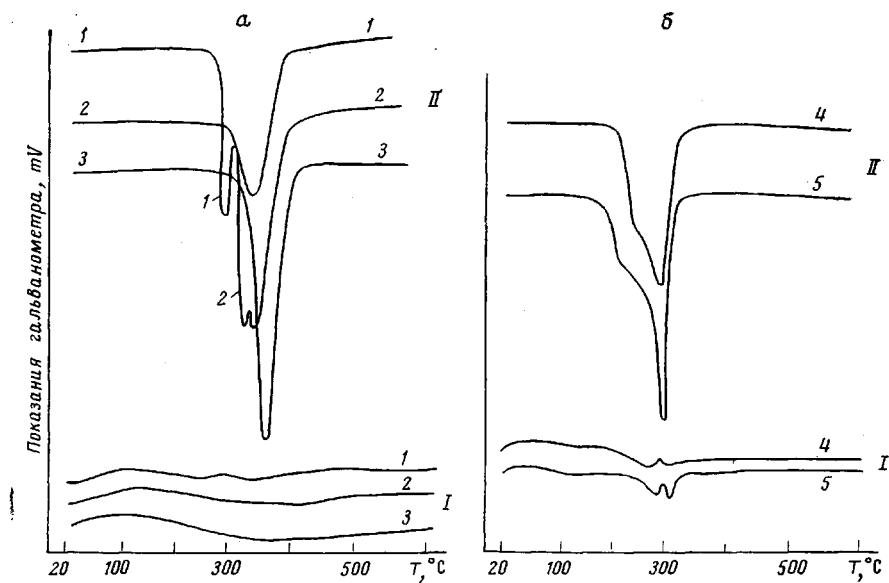


Рис. 1. Кривые дифференциального-термического (I) и термогравиметрического (II) анализов ПФАМА (а) и ПАМА (б) на воздухе:

1 — полиоктафторамилметакрилат; 2 — полидодекафторгептилметакрилат; 3 — полигексадекафторнонилметакрилат; 4 — полигептилметакрилат; 5 — полинонилметакрилат

рекомбинационного обрыва при их полимеризации. Другой существенной особенностью деструкции ПФАМА является отсутствие в ней тепловых эффектов и, следовательно, экзотермической реакции окисления. Идентичность термограмм ПФАМА на воздухе и в атмосфере гелия также подтверждает их инертность по отношению к кислороду.

Для идентификации продуктов разложения ПФАМА реакцию проводили в изотермическом режиме при 250° и 3 тор. ИК-спектроскопическим методом установлено, что жидкий конденсат (выход более 95%) представляет собой мономер. В нем присутствуют все полосы поглощения, характеристичные для фторметакрилатов, соответствующие колебаниям —C=O -группы при 1720—1730 cm^{-1} , —C=C -группировки при 1630—1640 cm^{-1} , CF_2 -групп при 1100—1200 cm^{-1} и другие. Таким образом, деструкция ПФАМА протекает по механизму деполимеризации.

Кинетические данные термодеструкции ПАМА

Алкил	Скорость распада в стационарном состоянии, мг/мин (T , °C)	
	I стадия	II стадия
$-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$	0,36 (290—300)	0,28 (305—340)
$-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$	0,45 (320—325)	0,41 (330—360)
$-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{H}$	—	0,45 (350—390)
$-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	0,12 (220—250)	0,21 (260—290)
$-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	0,10 (220—250)	0,22 (260—290)

Термодеструкция ПАМА (рис. 1, б) также представляет собой двухстадийный процесс с максимумами скоростей при 230 и 300°, хотя оба этапа не разделены так четко в ПФАМА. Эти полимеры начинают распадаться раньше, чем ПФАМА, но деструктируют с меньшей скоростью (таблица).

Полифторалкилакрилаты. Из представленных на рис. 2, б термограмм видно, что ПАА распадаются в четыре стадии с максимумами скорости при 230, 350, 370 и 500°, причем каждый этап сопровождается заметным экзотермическим эффектом. В отличие от них ПФАА (рис. 2, а) деструктируют в одну стадию с максимальной скоростью при 390°. Скорость разложения ПФАА практически не зависит от количества фтора в боковом радикале, а определяется, по-видимому, энергией отрыва атома водорода

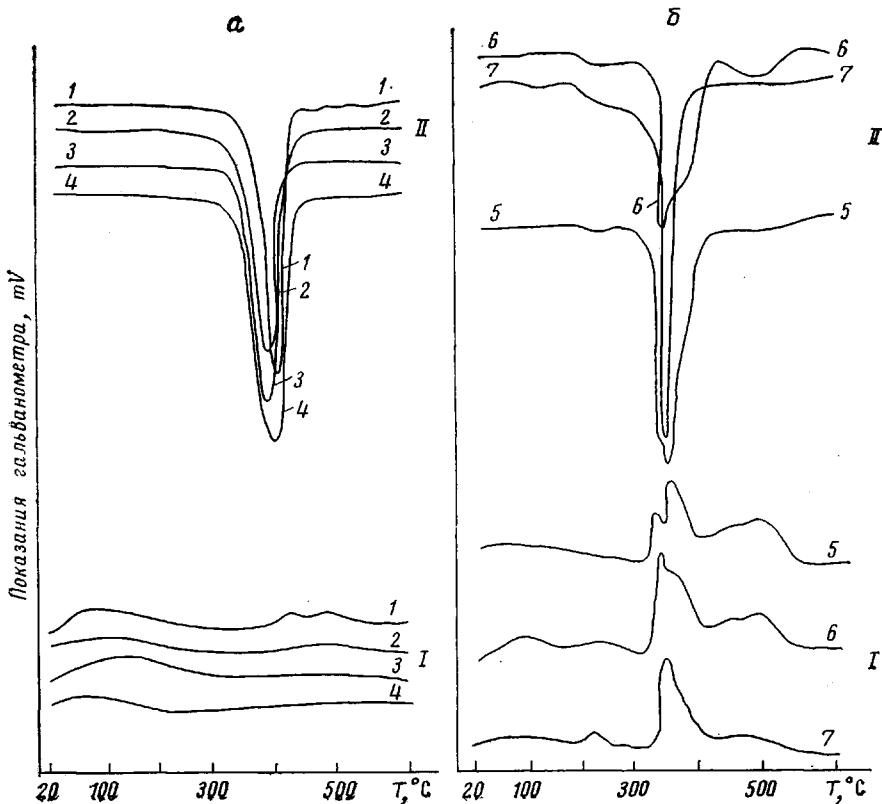


Рис. 2. Кривые дифференциального термического (I) и термогравиметрического (II) анализа ПФАА (а) и ПАА (б) на воздухе:

1 — политетрафторпропилакрилат; 2 — полиоктафторамилакрилат; 3 — полидодекафторгептилакрилат; 4 — полигексадекафтормонилакрилат; 5 — полiamилакрилат; 6 — полигептилакрилат и 7 — полинонилиакрилат

от α -углерода основной цепи. Потеря массы ПФАА в стационарном состоянии (365—400°) происходит почти в два раза быстрее, чем ПАА и составляет в среднем 0,3 мг/мин.

Обращает на себя внимание идентичность термограмм ПФАА и высших ПФАМА по характеру деструкции на воздухе и в инертной среде и по отсутствию в них сколь-нибудь значительных тепловых эффектов. Из этого можно сделать вывод о том, что ПФАА, как и ПФАМА, не окисляются при термическом разрушении на воздухе.

Кристаллические и аморфные образцы ПФАА разрушаются в одном и том же интервале температур, так как их деструкция происходит значительно выше температуры плавления полимеров.

Изучить состав продуктов разложения непосредственно при ДТА не представлялось возможным и поэтому для решения этой задачи деструкцию проводили в изотермическом режиме при 420° и $3 \cdot 10^{-2}$ тор. ПФАА в этих условиях разлагаются полностью (остаток не превышает 0,3%), образуя две жидкие фракции. Например, из полиоктафторамилакрилата

были получены: легколетучая жидкость — в начальный период деструкции (около 20%) и фракция с т. кип. 340° при 0,1 тор (около 80%). Данные ИК-спектроскопии и ГЖХ показывают, что первая в основном состоит из мономера (около 60%) и октафторамилового спирта (40%). Тяжелая фракция представляет собой осколки цепей со средней длиной звена от 2 до 4 мономерных звеньев, причем 80% — из трех мономерных звеньев. (Данные получены Нефедовым методом ГПХ.) В конденсате не обнаружено фторированного олефина. По-видимому, приводящий к его образованию молекулярный разрыв полиэфира не может реализоваться в этих полимерах из-за наличия в β- положении алкила атомов фтора. Суммарный состав главных продуктов деструкции ПФАА: осколки цепей — около 80%, мономер — около 10%, фторспирт — 5—10%. Выход мономера из ПФАА в 10 раз выше, чем, например, в случае полиметилакрилата [6].

Таким образом, разложение ПФАА и ПФАМА проходит по радикальному механизму, причем преимущественно рвутся связи основной цепи. Наличие фтора в алкильной группе ПФАА и ПФАМА стабилизирует полимерную молекулу к термоокислительной деструкции.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Ростовский, Л. Д. Рубинович, Высокомолек. соед., 4, 140, 1963.
2. H. G. Topkins, J. Appl. Polymer Sci., 17, 3795, 1973.
3. Р. Я. Хвиливицкий, Ю. П. Горелов, А. Б. Буловатова, Р. П. Черновская, Л. М. Герман, Пласт. массы, 1976, № 2, стр. 29.
4. В. М. Ямчиков, Г. А. Фомин, В. С. Сказка, Э. Н. Захарова, И. Г. Кириллова, Г. В. Тарасова, Л. Д. Будовская, Е. Н. Ростовский, В. Н. Иванова, Высокомолек. соед., A17, 2713, 1975.
5. J. C. McNeill, Europ. Polymer J., 4, 21, 1968.
6. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967, стр. 204.

УДК 541.64:547.462

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ДИБУТИЛМАЛЕИНАТА В РЕАКЦИЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Эмирова Н. В., Гришко Н. И., Воронкина З. И.,
Кобурова И. Н., Кириченко А. Э.

Алкилмалеинаты широко применяются в качестве сомономеров в реакции с винилацетатом (ВА), сообщая сополимеру эластичность, повышенную адгезию, способность к пленкообразованию при низких температурах. Однако данные о константах сополимеризации этой пары мономеров крайне разноречивы. Так, например, если по данным работы [1] константы сополимеризации монометилмалеината и ВА(M_2) равны: $r_1 = 0,015$ и $r_2 = 0,12$, то, по данным работы [2], $r_1 = 0,52$ и $r_2 = 0,034$.

Для дигидрофторалкилмалеината (ДГФА) соответствующие константы совсем не представлены в литературе, хотя пара ДГФА — ВА наиболее перспективна с точки зрения характеристик полученного сополимера: радикал C_4H_9 дает самое эффективное увеличение эластичности сополимера (при этом сохраняется достаточно высокая скорость сополимеризации).