

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА
ПОЛИ-1,1,5-ТРИГИДРОПЕРФТОРАМИЛАКРИЛАТА**

Горелов Ю. П., Терман Л. М., Хвиливицкий Р. Я.

Ранее нами было показано [1], что основным направлением термического распада поли-1,1,5-тригидроперфторамилакрилата (ПФАА) является разрыв цепи макромолекулы, приводящий к образованию низкомолекулярных фрагментов. Распад сложноэфирной группы, характерный для полиакрилатов, не развивается, что приводит к понижению выхода спирта и практическому отсутствию олефина и двуокиси углерода в продуктах реакции.

Цель настоящей работы — изучение кинетики распада ПФАА, а также зависимости выхода основных продуктов реакции от глубины распада.

Свойства мономера, методы получения полимера и исследования его термического распада описаны ранее [1]. Конверсия при полимеризации $\sim 15\%$. Полученный полимер дважды переосаждали метанолом из раствора в ацетоне и высушивали в вакууме.

Вязкости растворов исходного и распавшегося ПФАА в метилэтилкетоне определяли на вискозиметре Уббелоде при 25° . Характеристическая вязкость исходного ПФАА $[\eta]_0 = 2,05 \text{ дL/g}$.

Фенил- β -нафтиламин (неозон Д) имел т. пл. 108° [2]; его вносили в раствор полимера в ацетоне в количестве 4 вес.%, после чего растворитель удаляли.

На рис. 1 показаны кривые потери веса ПФАА в зависимости от времени разложения при различной температуре. Введение в полимер ингибитора — фенил- β -нафтиламина понижает скорость термического распада. Так, при 318° скорость потери веса на начальной стадии понижается с 0,323 до $0,087 \%/\text{мин}$. Таким образом, ранее принятый свободно-радикальный механизм термического распада ПФАА можно считать подтвержденным.

Трансформация кривых рис. 1 в координаты $\ln [1/(1-\alpha)]$ — время (α — степень превращения) дает линейную зависимость на начальных стадиях распада. Для расчета суммарной энергии активации процесса термического распада ПФАА были использованы значения максимальных скоростей потери веса w_{\max} и значения констант скоростей k , определенных из соотношения $k=1/t \ln [1/(1-\alpha)]$, где t — время распада при глубине $\sim 10\%$ (таблица).

Данные для расчета энергии активации термораспада ПФАА

$T, {}^\circ\text{C}$	$w_{\max}, \%/\text{мин}$	$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$T, {}^\circ\text{C}$	$w_{\max}, \%/\text{мин}$	$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$
302	0,214	0,588	338	0,542	1,592
318	0,323	0,972	350	0,855	2,652
324	0,375	1,251			

Среднее значение энергии активации термического распада ПФАА при глубине распада 10% равно $21 \pm 2 \text{ ккал/моль}$. Вероятно, более низкие скорости распада ПФАА по сравнению с полиалкилакрилатами [1] обусловлены более низким значением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса; его расчет для реакции термораспада ПФАА дает величину порядка $10^4 - 10^5 \text{ сек}^{-1}$, тогда как для большинства полимеров значения предэкспоненциального множителя находятся в пределах $10^9 - 10^{22} \text{ сек}^{-1}$ [3].

На рис. 2, а показана зависимость количества образующихся олигомеров от глубины распада при 305—320°. Как уже отмечено, их доля от общей потери веса очень высока (более 90%) и практически не зависит от глубины распада. Для доказательства этого был проведен распад ПФАА при 350° до практической полной конверсии. Относительный состав продуктов распада не зависит от глубины распада в диапазоне температур 300—350°.

На основе кривых зависимости количества образующихся олигомеров от времени при 305—320° была определена энергия активации образования олигомеров, равная 23,5 ккал/моль. Эта величина хорошо совпадает со значением суммарной энергии активации термораспада ПФАА.

Зависимость изменения молекулярной массы ПФАА от глубины распада (рис. 2, б) характерна для термодеструкции полимеров, протекающей по механизму равновероятного разрыва цепи макромолекулы с короткой длиной кинетической цепи [3], что подтверждает предполагаемый механизм термораспада ПФАА.

Интересно отметить, что распадающийся полимер не теряет растворимости при любой глубине распада. Ранее такой факт наблюдали лишь для

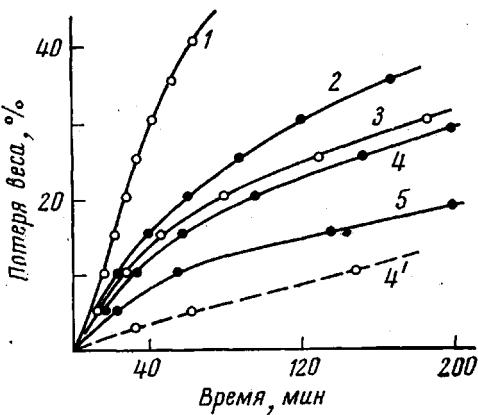


Рис. 1. Кривые потери ПФАА в вакууме:
1 — 350, 2 — 338, 3 — 324, 4, 4' — 318, 5 — 302°,
4' — ПФАА с 4 вес.% неозона Д.

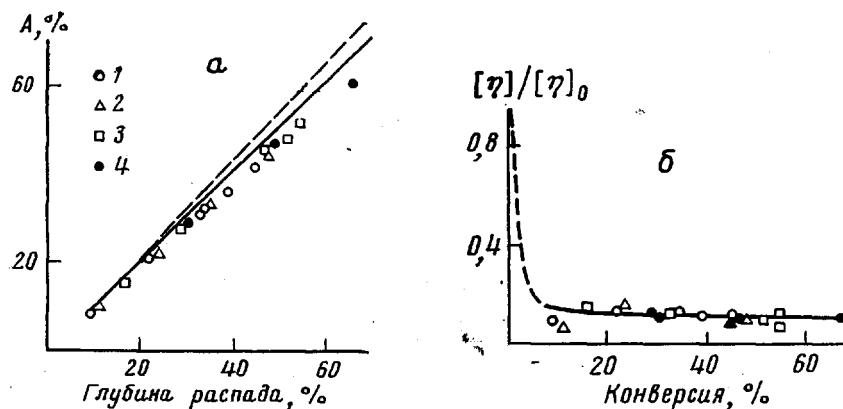


Рис. 2. Образование олигомеров в зависимости от глубины распада ПФАА (а) и изменение характеристической вязкости ПФАА в процессе распада (б). 1 — 305, 2 — 310, 3 — 315, 4 — 320°. А — количество олигомеров, % от веса исходного ПФАА

поли-2-этилгексилакрилата [4]. Следовательно, спшивание макромолекул, возможное либо в результате рекомбинации макрорадикалов, либо в результате межмолекулярных реакций образования спирта, при распаде ПФАА не может конкурировать с β-распадом. Отсутствие межмолекулярной рекомбинации, как и в случае поли-2-этилгексилакрилата, можно объяснить стерическими эффектами довольно объемистых эфирных групп. Образование спирта путем внутри- и межмолекулярной реакций при распаде ПФАА в заметной степени не происходит. Количество образующегося спирта и мономера примерно одного порядка и не превышает 3—4% от веса исходного полимера даже на глубоких стадиях распада.

Таким образом, кинетические данные, влияние ингибитора, зависимость образования основных продуктов от глубины распада и изменение молекулярной массы полимера в ходе распада подтверждают предложенный ранее [1] свободно-радикальный механизм термического распада ПФАА.

Институт химии
АН СССР

Поступила в редакцию
15 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Горелов, Р. Я. Хвильвицкий, Р. П. Черновская, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., A18, 2256, 1976.
2. Справочник «Вспомогательные вещества для полимерных материалов», «Химия», 1966, стр. 10.
3. L. Wall, J. Flynn, Rubber Chem. and Technol., 35, 1157, 1962.
4. N. Grassie, J. G. Speakman, T. J. Davis, J. Polymer Sci., 9, A-1, 931, 1971.

УДК 541.64:543.253:546.641

ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ИНДИЯ (III) В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Френкель С. Я.

В работах Лапанье и Омана [1—3] на примере сопоставительного полярографического анализа мономерных и полимерных кадмивых, таллиевых и цинковых солей стиролсульфокислоты показана возможность оценки тонких параметров взаимодействия в системе макроион — противоион. В частности, в этих работах произведена оценка степени связывания ионов Cd^{2+} , Tl^+ и Zn^{2+} макроионом. Задача настоящего исследования состояла в оценке возможностей полярографического метода в более общем случае, когда полярографически активный катион металла — деполяризатор — анализируется в присутствии полиэлектролита с функциональными группами, способными к ионному обмену с деполяризатором. Модельными водорасторимыми полиэлектролитами являлись полиметакриловая кислота (ПМАК) и сополимеры, полученные частичной нейтрализацией ПМАК основаниями $NaOH$ и KOH ; деполяризатором — $In(III)$, вольт-амперные кривые (в отсутствие KCl) и полярограммы (в присутствии KCl) которого были хорошо выражены и не имели полярографических максимумов. В условиях эксперимента скорость вытекания ртути из капельного электрода $t=1,75$ мг/сек и период капания $\tau=4,15$ сек. (при разомкнутой цепи и высоте ртутного столба $h=75$ см); потенциал полуволны In^{3+} находится в области электрокапиллярного нуля. Электродом сравнения служил слой донной ртути. Растворы деаэрировали электролитическим водородом и измерения проводили на полярографе LP-7 при $20\pm0,2^\circ$. Другие, кроме исследуемых полимеров, поверхностно-активные вещества в электролитические ячейки не вводили.

На рис. 1 показана зависимость предельного тока восстановления индия ($In^{3+}+3e \rightarrow In$) от концентрации индифферентного электролита c_0 в отсутствие и в присутствии мономера (МАК) и полимера. Видно, что предельный ток ионов In^{3+} в отсутствие добавок и в присутствии МАК при уменьшении концентрации KCl ($0 \leq c_0 \leq 0,05$ н.) увеличивается, что обусловлено возрастанием доли миграционной составляющей предельного тока. Согласно Гейровскому [4], предельный ток восстановления катионов в от-