

по кинетике олигомеризации. Для удобства представления экспериментальных результатов представим уравнение (2) в следующем виде:

$$-\ln [A\text{Ц}] = \ln(\alpha t + 1) - \ln [A]_0, \quad (4)$$

приняв во внимание, что при $t=0$ величина $K/k_p c_0 \alpha$ равна начальной концентрации АЦ. Получение линейной зависимости, построенной в координатах $-\lg[A\text{Ц}] - \lg(\alpha t + 1)$ (рис. 2) подтверждает справедливость выв-

Т а б л и ц а 2

Изменение конверсии, молекулярной массы олигомера
и концентрации АЦ во времени
($[M]_0 = 2,0$; $c_0 = 0,05$ моль/л)

Время, сек.	Конвер- сия, %	ММ	[АЦ] (моль/л) по данным		k_p , л/моль·сек
			радиометри- ческим	спектраль- ным	
8	11	350	0,0154	0,0240	0,27
9	12	320	0,0084	0,0120	0,49
14	14	290	0,0090	—	0,38
34	18	340	0,0043	0,0060	0,30
110	23	330	0,0018	0,0020	0,26
356	27	390	0,0005	0,0004	0,34

денного уравнения концентрации АЦ. Некоторый разброс точек в области малых времен (<10 сек.) определяется значительной абсолютной погрешностью в установлении момента остановки реакции.

Интересно отметить, что экстраполяция полученной зависимости до пересечения с осью ординат дает начальную концентрацию АЦ (0,1 моль/л), равную удвоенной концентрации SnCl_4 . Полученный результат согласуется с известным представлением об образовании двух активных центров на одной молекуле SnCl_4 [4] и доказывает, что катализатор полностью превращается в активные центры, а инициирование реакции в соответствии с уравнением (2) является мгновенным.

Охтинское научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
13 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Павлюченко, С. Я. Хайкин, Л. Г. Владимирова, С. С. Иванчев, Г. А. Балаев, Высокомолек. соед., *B17*, 200, 1977.
2. Я. И. Эстрин, С. Г. Эйтелис, Высокомолек. соед., *A11*, 1133, 1969.
3. T. Saegusa, S. Matsumoto, J. Polymer Sci., *6*, A-1, 1559, 1968.
4. D. I. Worsfold, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., *79*, 897, 1957.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПОЛИ-1,1-ДИМЕТИЛ-3-ГИДРОТЕТРАФТОРПРОПИЛАКРИЛАТА

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

Ранее было показано [1], что введение фтора в сложноэфирную группу поли-*n*-алкилакрилата приводит к повышению общей термической стабильности полимера за счет понижения степени распада эфирных групп. Поскольку известно [2, 3], что термический распад поликариловых эфиров вторичных и третичных спиртов в отличие от поликарбоната-

гов имеет в основном молекулярный механизм, представляло интерес изучить процесс термического распада их фторированных аналогов. С этой целью синтезирован поли-1,1-диметил-3-гидротетрафторпропилакрилат (I) и исследован его термический распад.

I получен полимеризацией мономера в массе при 50° в присутствии 0,3 мол.% дициклогексилпероксидикарбоната до 15%-ной конверсии. Полимер дважды пересаживали метанолом из раствора в ацетоне. $[\eta] = 0,9 \text{ дL/g}$ (метилэтилкетон, 25°).

Методы исследования термического распада те же, что и в работе [1]. Хроматографический анализ продуктов распада проводили на приборе «Цвет-104»; детектор — по теплопроводности, газ-носитель — гелий. Колонка анализа жидких продуктов длиной 2 м с 15% апизоны L на хроматоне NAW-DMSC. Воду и CO₂ определяли на колонке длиной 1 м, заполненной «полисорбом-1», обработанным антистатиком.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Перекись дикумила (т. пл. 40° [4]) и неозон Д вносили в полимер в количестве 3%, как описано ранее [5].

Данные термоволюметрического анализа показывают, что I начинает распадаться с заметной скоростью при температуре выше 230°. Температура максимальной скорости распада — 325° при скорости нагревания 10 град/мин. Отчетливо выраженных нескольких стадий распада, что характерно для поли-изо-пропилакрилата (II) и полигибакрилата

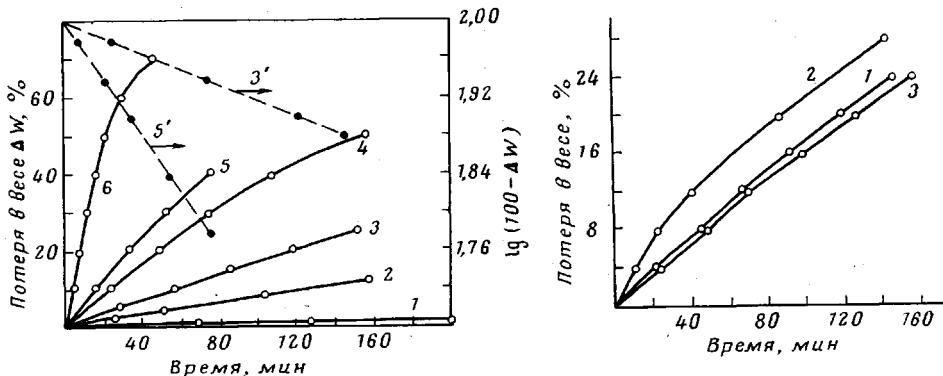


Рис. 1. Потеря в весе при нагревании I (1–5) и временная зависимость логарифма остатка (%): (3', 5'): 1 – 220, 2 – 250, 3, 3' – 260, 4 – 270, 5, 5' – 280, 6 – 300°

Рис. 2. Термораспад I при 260°: 1 – без добавок, 2, 3 – с 3% перекисью дикумила и неозона Д соответственно

(III) [2, 3], не наблюдается, хотя на термограмме появляется небольшое плечо при 435°.

Данные изотермической термогравиметрии (рис. 1) показывают, что I устойчив при 220°. Реакция имеет общий первый порядок, по крайней мере, до глубины распада около 40%. На основе кривых потери массы при различных температурах были рассчитаны константы скорости распада

$$-k = \frac{1}{t} \frac{1}{1-\alpha}, \text{ где } t \text{ — время распада до глубины } \alpha. \text{ Полученные значения } k \text{ использовали для определения суммарной энергии активации } E \text{ термического распада I, которая в интервале температур } 250\text{--}300^\circ \text{ равна } 39,5 \pm 2,8 \text{ ккал/моль (} 165,3 \pm 11,7 \text{ кДж/моль). Эта величина хорошо совпадает со значением } E \text{ для распада III на начальной стадии (39 ккал/моль).}$$

В табл. 1 представлены продукты термического распада I. Основную часть продуктов распада составляет олефин — 2-метил-3,3,4,4-тетрафторбутилен-1, который был идентифицирован методом ГЖХ и по данным ИК-спектроскопии, показывающими сильное поглощение в области 1000–1300 cm^{-1} (C—F) и слабое — при 1660 cm^{-1} (C=C). С повышением температуры и увеличением глубины распада возрастает выход CO₂, спирта (1,1-диметил-3-гидротетрафторпропанол) и олигомеров, что свидетель-

Таблица 1

Продукты термораспада I

Продукт термораспада I	Количество продуктов термораспада (% от массы I) * при температуре и продолжительности.			
	260°, 3 часа	260°, 6 час	270°, 3 часа	300°, 3 часа
Остаток	66,2	39,2	40,2	23,3
Олефин	27,3	48,1	47,6	58,4
Спирт	2,3(0,05)	5,8(0,10)	5,8(0,10)	6,8(0,10)
CO ₂	0,9(0,11)	2,0(0,13)	3,9(0,27)	8,7(0,50)
Вода	1,6(0,47)	2,3(0,38)	0,6(0,21)	0,5(0,07)
Летучие олигомеры	0,7	0,8	0,9	1,9
Сумма продуктов	99,0	98,2	99,0	99,6
Глубина распада, %	33,8	60,8	59,8	76,7

* В скобках — количество олефина, моль/моль.

Таблица 2

Элементный анализ исходного I и продукта термораспада

Полимер	Элементный анализ, % *			
	C	H	F	O (по разнице)
Исходный I	45,08 45,04	4,26 4,51	35,65 35,62	15,01 14,83
Твердый остаток после термо-распада (глубина распада 77%)	— 64,52	— 4,08	— 5,16	— 26,84

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

ствует о некотором увеличении доли свободнорадикальных реакций в общем процессе распада полимера.

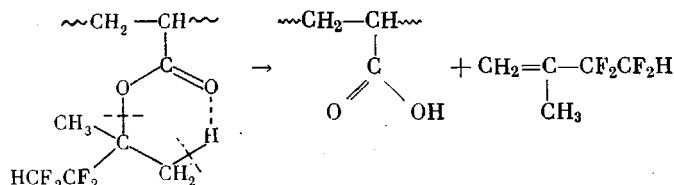
Данные ИК-спектроскопии твердого остатка I после деструкции хорошо согласуются с образованием основных летучих продуктов распада. Наблюдается снижение поглощения при 1750 см⁻¹ (C=O в эфире) и в области 1000–1300 см⁻¹ (C—F). Поглощение при 1710 см⁻¹ и в области 3100–3600 см⁻¹ может быть отнесено к карбоксильным группам, а появление плеч на пике карбонильного поглощения при 1770 и 1810 см⁻¹ характерно для шестичленных ангидридных структур, образовавшихся в процессе дегидратации соседних кислотных групп. Тот факт, что полимер в процессе распада становится нерастворимым, свидетельствует об образовании также межмолекулярных ангидридных структур.

Данные элементного анализа (табл. 2) также подтверждают значительный распад сложноэфирной группы.

Таким образом, процесс термического распада I, так же, как и нефторированных аналогов, включает в себя как молекулярные, так и радикальные реакции, но преимущественную роль играют первые. Об этом свидетельствуют также данные распада в присутствии перекиси дикумила и ингибитора свободнорадикальных реакций неозона Д (рис. 2). Ингибитор не влияет на скорость распада, а присутствие перекиси незначительно ускоряет распад лишь на самой начальной стадии.

Хотя I представляет собой полимер акрилового эфира третичного спирта, замена двух β-атомов водорода спиртового радикала на фтор дает право

сравнивать его термическую стабильность со стабильностью полиакрилата вторичного спирта — полимера II, имеющего то же количество β -водородных атомов. Из данных [3] и настоящей работы можно видеть, что II несколько более устойчив: температура его максимальной скорости распада 355° по сравнению с 325° у I. Это, вероятно, можно объяснить большей подвижностью β -водородных атомов в результате электроноакцепторного влияния фторалкильного радикала, что способствует более легкому их взаимодействию с карбонильным кислородом при образовании олефина.



В заключение выражаем благодарность А. Б. Буловятовой за предstawление мономера и Л. А. Царевой за проведение спектральных измерений.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Горелов, Р. Я. Хваливицкий, Р. П. Черновская, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., А18, 2256, 1976.
2. J. R. Schaeffgen, J. M. Sarasohn, J. Polymer Sci., 58, 1049, 1962.
3. N. Grassie, J. G. Speakman, J. Polymer Sci., 9, A-1, 919, 949, 1971.
4. В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972.
5. Ю. П. Горелов, Р. Я. Хваливицкий, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., Б19, 420, 1977.

УДК 541.64:532.78

АНИОННАЯ АКТИВИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ϵ -КАПРОЛАКТАМА. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРОТЕКАНИИ

*Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Котельников В. А.,
Давтян С. П., Волкова Т. В.*

Известно [1, 2], что для процессов анионной активированной полимеризации лактамов при определенных условиях проведения реакции характерно совместное протекание полимеризации и кристаллизации. Вследствие низких значений коэффициента теплопроводности мономер-полимерной смеси и высокой скорости тепловыделения процесс часто сопровождается перегревом реакционной смеси и переходом в квазиадиабатический режим полимеризации. Следует отметить, что соизмеримость теплот полимеризации и кристаллизации значительно усложняет изучение кинетики реакции. Очевидно, что раздельное изучение процессов полимеризации и кристаллизации при их совместном протекании дает возможность регулировать не только кинетику тепловыделения, но и свойства образующихся полимерных материалов.