

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Вишневская, Р. Ш. Сафин, Б. М. Козырев, И. Н. Липунов, Е. И. Казанцев, Докл. АН СССР, 219, 371, 1974.
 - Г. П. Вишневская, Р. Ш. Сафин, И. Н. Липунов, Е. И. Казанцев, Ж. теорет. и эксперим. химии, 11, 651, 1975.
 - G. P. Vishnevskaia, R. Sh. Saphin, L. S. Molotshnikov, I. N. Lipunov, E. I. Kazantsev, Molec. Phys., 34, 1329, 1977.
 - К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, «Госхимиздат», 1960.
 - Ч. Пул, Техника ЭПР-спектроскопии, «Мир», 1970.
 - Е. И. Казанцев, Н. В. Сапогов, В. В. Фисенко, М. П. Ковалева, В. С. Гузик, Иониты, их свойства и применение, Труды Уральского политехн. ин-та, Свердловск, 1970, стр. 58.

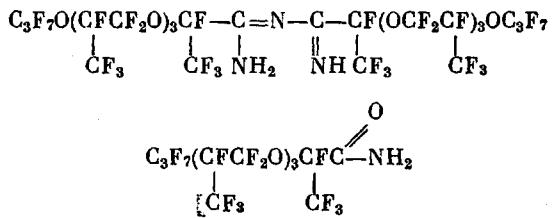
УДК 541.64:536.4

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ РАЗНОЗВЕННЫХ ПОЛИПЕРФТОРОКСАЛКИЛЕНТРИАЗИНОВ

*Шелгаев В. Н., Ярош А. А., Круковский С. П.,
Пономаренко В. А.*

Ранее нами было установлено [1] что термостойкость линейных полиперфтороксаалкилентриазинов существенно зависит от содержания в них дефектных звеньев. При минимальном содержании последних термостабильность этих полимеров будет сравнима с термостойкостью соответствующих модельных триазинов. С этой целью нами были проведены термогравиметрические исследования ряда линейных полиперфтороксаалкилентриазинов (таблица), отличающихся друг от друга содержанием дефектных звеньев и строением элементарного звена.

Полимеры синтезировали по несколько видоизмененному методу Дорфмана и Эмерсона [2]. Количество дефектных звеньев в полимерах определяли с помощью калибровочных кривых, построенных в координатах оптическая плотность – концентрация дефектных групп, для чего использовали растворы следующих веществ:



Эти модельные соединения использовали ранее [1] для идентификации дефектных звеньев в полиперфортриазинах.

Количество элементарных звеньев Z , на которое приходилась одна амидная или имидоиламидиновая группа, определяли по формуле

$$Z = \frac{mc}{aM_{\text{B}}},$$

где $m=44$ или 69 для определения амидных или имидопламидиновых групп соответственно; M_{av} — молекулярная масса элементарного звена; c — концентрация полимера в $\text{г}/\text{мл}$; a — концентрация амидных (x) или имидопламидиновых (y) групп, найденная из графиков. ИК-спектры некоторых исходных полимеров в области 1500—1800 см^{-1} представлены на рис. 1.

Термогравиметрические исследования проводили в гелии на электронных весах «Setaram» (Франция), сблокированных с хроматографом. Деление газообразных продуктов деструкции проводили на порошке Q при 60° и скорости гелия 40 мл/мин . Навески в всех случаях составляли 20 мг . Скорость нагрева образцов в град/мин^{-1} .

Полиперфтороксаалкилентриазины, использованные для термогравиметрических исследований

* Дефектные звенья полимера 4 присутствовали преимущественно в низкомолекулярных фракциях, которые легко удалялись при нагревании. Z_x ; Z_y — среднее количество элементарных звеньев в исходных полимерах, на которое приходится одна амидная или имидоиламидиновая группа, соответственно; Z_x' — в полимерах, прогретых до 350°. Имидоиламидиновые группы в прогретых полимерах практически отсутствовали.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10A. Вискозиметрические измерения проводили в гексафторбензоле при 20°.

В зависимости от количества дефектных звеньев исследуемые полимеры были разделены на три группы. В первую вошли полимеры 1—3 (таблица), содержащие по одной амидной или имидоиламидиновой группе на 4—8 элементарных звена полимера. Ко второй группе были отнесены полимеры 4—7, содержащие одну амидную или одну имидоиламидиновую группу на

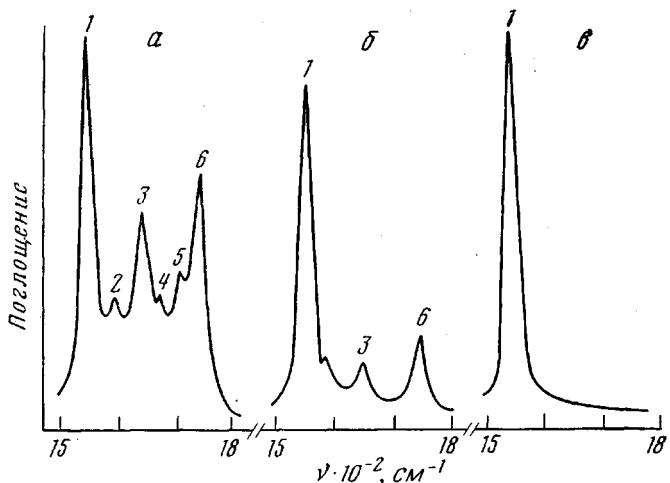


Рис. 1. ИК-спектры исходных полимеров 1 (a), 4 (b), 8 (c) (таблица):

1 — 1555 см⁻¹ (триазиновый цикл); 2, 3 — 1600, 1650 см⁻¹ ($-\text{C}=\text{N}-\text{NH}$
 NH_2
 O
 $\text{N}=\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{C}-$); 4 — 1680 см⁻¹ ($-\text{C}=\text{N}$ в $-\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$); 5 — 1710 см⁻¹ ($\text{C}=\text{O}$
 O
 $\text{C}=\text{O}-\text{NH}_2$, кристаллические амиды); 6 — 1750 см⁻¹ ($-\text{C}=\text{O}$ в $\text{C}=\text{O}-\text{NH}_2$,
 O
 O
 $\text{C}=\text{O}-\text{NH}_2$, жидкые амиды)

8—22 элементарных звена. В третью группу вошли полимеры 8 и 9, в которых количество дефектных звеньев методом ИК-спектроскопии установить не удалось из-за малого их содержания.

Термогравиметрический анализ указанных полимеров показал, что термостабильность их прежде всего определяется количеством присутствующих в них дефектных структур. Так, начало потерь массы полимеров 1—3, содержащих наибольшее количество нестабильных группировок, отмечалось уже при 60—70° и к 350° потери составляли 30—40% (рис. 2). Уменьшение массы сопровождалось выделением смолообразных олигомерных перфтороксаалкилентриазинов, содержащих различные функциональные группы (рис. 3). Единственными газообразными продуктами распада полимеров 1—3 до 400° были CO₂ и CO.

Предварительный прогрев полимеров до 350° в потоке гелия не привел к полному разрушению дефектных звеньев (таблица, Z''). Термостойкость прогретых полимеров была довольно низкой (рис. 2, кривые 1''—3''). Таким образом, относительно высокие потери массы полимеров 1—3 до 400° связаны не с гомолитическим разрывом связей C—O и C—C (что неизбежно привело бы к появлению в газообразных продуктах распада перфторуглеродов и других газов), а с распадом полимерной цепи по слабым связям — незациклизованным имидоиламидиновым фрагментам в свободной и солевой формах.

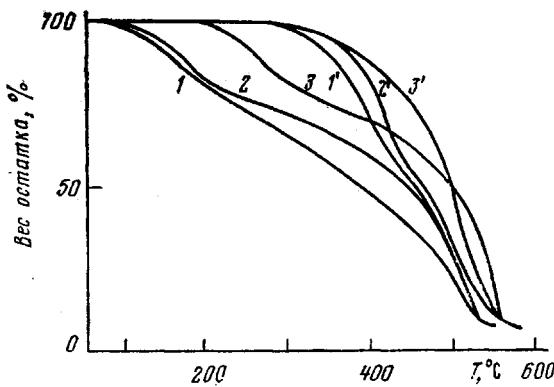


Рис. 2. Термогравиметрические кривые исходных полимеров (1–3) и этих же полимеров, прогретых до 350° (1'–3')

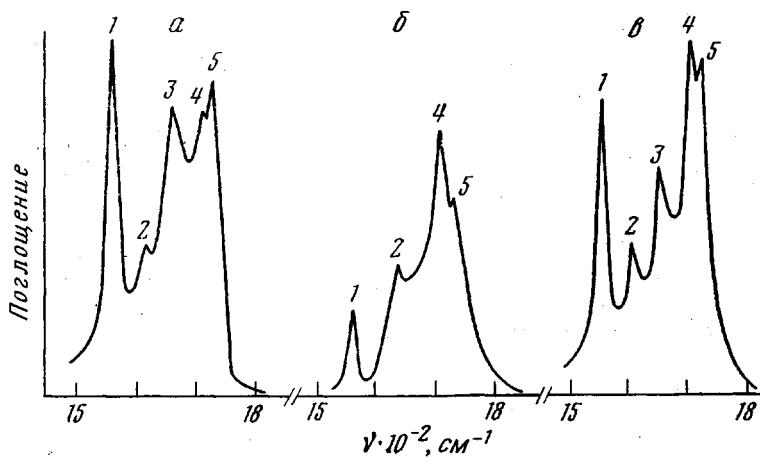


Рис. 3. ИК-спектры летучих продуктов деструкции полимеров 1 (a), 2 (b), 3 (c), прогретых до 350°:

1 — 1555 см⁻¹ — триазиновый цикл; 2, 3 — 1620, 1680 см⁻¹ ($-\text{C}=\text{N}-$ в $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$);
 4 — 1710 см⁻¹ ($\text{C}=\text{O}$ в $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$, кристаллические амиды); 5 — 1750 см⁻¹
 ($-\text{C}=\text{O}$ в $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$, жидкие амиды)

Полимеры второй группы, которые содержали меньше дефектных звеньев, чем полимеры первой группы, были более термостабильны (рис. 4), к 350° они теряли 10–20% массы. Как и в случае полимеров первой группы, продукты распада представляли собой олигомерные перфтороксаполкинентриазины с различными функциональными группами.

Полимеры 4–7, прогретые до 350°, были значительно более термостабильны, чем исходные.

Полимеры 8 и 9, как и следовало ожидать, оказались наиболее термостабильными. Начало потерь массы у них наблюдалось только при 400–450° (рис. 5). К 500° потери составляли не более 15%. Однако и они все же уступали по термостойкости низкомолекулярным перфтортриазинам [3], распад которых наблюдался при 500°.

Это обусловлено тем, что полимеры 8 и 9 содержали незначительное количество дефектных звеньев.

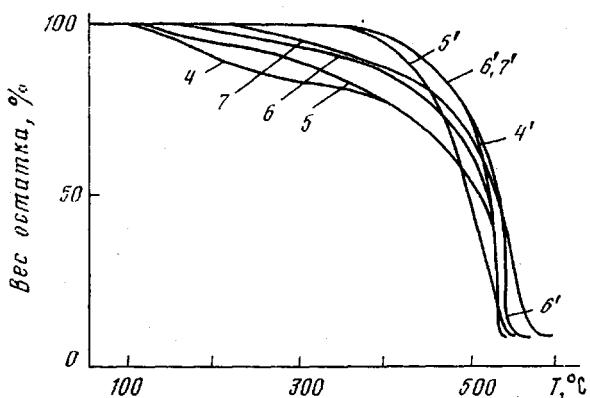


Рис. 4. Термогравиметрические кривые исходных полимеров (4–7) и этих же полимеров, прогретых до 350° (4'–7')

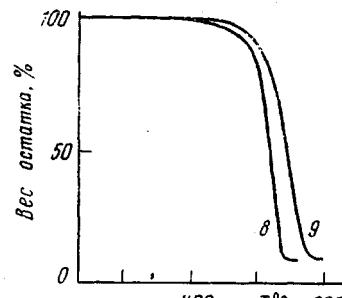


Рис. 5. Термогравиметрические кривые полимеров 8 и 9

Таким образом, нами было установлено, что термостойкость линейных полиперфтороксаалкилентриазинов прежде всего определяется количеством присутствующих в них дефектных звеньев и, по-видимому, мало зависит от строения элементарного звена. При оптимизации условий циклизации полимицидиламидинов ангидридами или галогенангидридами перфторкарбоновых кислот можно получить полиперфтороксаалкилентриазины, практически не уступающие по термостойкости соответствующим модельным перфтороксаалкилтриазинам.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
2 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Шелгаев, А. А. Ярош, Г. М. Толмачева, С. П. Круковский, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., 621, № 11, 1979.
2. E. Dorfman, W. E. Emerson, C. T. Bean, L. K. R. Carr, Пат. США № 3489727, 1970.
3. А. Н. Праведников, И. Е. Карадаш, В. П. Базов, Н. В. Елисеева, В. А. Шарпакий, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 151, 1347, 1963.

УДК 541(64+127+515)

КИНЕТИКА ГИБЕЛИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В НАПРЯЖЕННОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Криворучко Г. С.

В исследованиях по механохимии и физическим основам прочности полимеров существенны не только процессы образования свободных радикалов под действием механических напряжений, но и последующие превращения их под влиянием поля напряжений. Обычно наблюдаемые в аморфно-кристаллических полимерах кинетические зависимости [1, 2] отражают два конкурирующих процесса: как образование, так и гибель свободных радикалов под действием поля напряжений. Выделить только один процесс, т. е. собственно влияние поля напряжений на превращения свободных радикалов, можно, если радикалы в полимере создавать путем облучения предельно малыми дозами, а действующие напряжения задавать ниже порога образования «механорадикалов».

В данной работе изучено влияние поля напряжений на кинетику гибели концевых свободных радикалов $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ в аморфном