

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПОЛИФЕНИЛ- И ПОЛИПЕНТАФТОРФЕНИЛАКРИЛАТОВ

*Горелов Ю. П., Буловатова А. Б., Хвиливицкий Р. Я.,
Терман Л. М.*

Ранее нами было показано [1], что замена атомов водорода на фтор в сложноэфирных группах поли-*n*-алкилакрилатов приводит к повышению термической стабильности полимера в результате уменьшения степени разрушения эфирных групп.

Представляло интерес выяснить, сохраняется ли эта закономерность в ряду ароматических эфиров поликарболовой кислоты, тем более, что в литературе отсутствуют данные о термораспаде полиарилакрилатов.

С этой целью нами были получены полифенилакрилат (ПФА) и полипентафторфенилакрилат (ПФФА) и исследованы кинетика и продукты их термического распада.

Фенилакрилат (ФА) и пентафторфенилакрилат (ФФА) были получены взаимодействием хлорангидрида акриловой кислоты с соответствующими фенолятами натрия (модифицированный метод Шоттена – Баумана [2]). ФА: n_D^{20} 1,5203, d_4^{20} 1,0798 $\text{г}/\text{см}^3$, $77^\circ/2,5 \text{ тор}$; ФФА: n_D^{20} 1,4350, d_4^{20} 1,4619 $\text{г}/\text{см}^3$, $52^\circ/3 \text{ тор}$. Содержание основного вещества в мономерах, по данным ГЖХ, не менее 99,5 %. Данные для ФА соответствуют литературным [3]. ФФА получен впервые и охарактеризован также ИК- и ПМР-спектроскопией. В ИК-спектрах ФФА наблюдается сильное поглощение при 1785 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1120 см^{-1} ($\text{C}-\text{F}$) и слабое – при 1640 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ПМР ФФА состоит из трех дублетов протонов винильной группы с химическими сдвигами в области 6,03–6,82 м.д. Спектр ПМР ФА идентичен ранее описанному [4].

ИК-спектры снимали на приборе UR-20, спектры ПМР – на спектрометре «Tesla BS 487C» с рабочей частотой 80 МГц . Внутренний стандарт гексаметилдициклогексанон.

Полимеризацию проводили в массе, инициатор – дициклогексилпероксидикарбонат в количестве 0,1 мол. %.

Термомеханические кривые полимеров снимали на весах Каргина.

Методы исследования термораспада в основном остались прежние [1]. ГЖХ-анализ продуктов распада проводили на приборе «Цвет-104», детектор по теплопроводности, газ-носитель гелий. Для анализа жидких продуктов применяли колонку длиной 2 м, заполненную хроматоном AW HMDS с 15% апизона L. CO_2 определяли на колонке, заполненной полисорбом I, обработанным антистатиком.

ПФА и ПФФА представляли собой бесцветные стеклообразные образцы. Температуры стеклования и течения, определенные из термомеханических кривых, равны соответственно для ПФА 84 и 185° и для ПФФА 60 и 142° .

Рис. 1. Кривые ТВА для ПФА (1) и ПФФА (2), скорость нагревания образцов 8 $\text{град}/\text{мин}$ (v – скорость улетучивания)

Кривые термоволюметрического анализа (ТВА) показывают, что распад обоих полимеров происходит в одну стадию (рис. 1). Улетучивание становится заметным при температуре $\sim 300^\circ$, максимальная скорость распада наблюдается у ПФА при 398° , а у ПФФА при 370° .

Данные ТВА согласуются с данными изотермической термогравиметрии (рис. 2). Реакция распада обоих полимеров имеет кажущийся первый порядок по полимеру. По данным рис. 2 рассчитаны значения скорости по-

* Благодарим Л. А. Цареву и А. Н. Чернова за выполнение спектральных измерений.

Таблица 1

Данные для расчета E_a термораспада ПФА и ПФФА,
глубина распада 10%

T, °C	ПФА		ПФФА	
	w, %/мин	k·10 ⁴ , сек ⁻¹	w, %/мин	k·10 ⁴ , сек ⁻¹
300	0,05	—	0,06	0,11
310	0,08	0,12	0,09	0,18
320	0,13	0,24	0,22	0,39
330	0,23	0,47	0,53	0,70
340	0,48	0,76	1,14	1,59
350	0,88	1,46	—	—

Таблица 2
Продукты термораспада ПФА и ПФФА (процент от потери массы)
(Вакуум 10^{-4} torr, 310–340°)

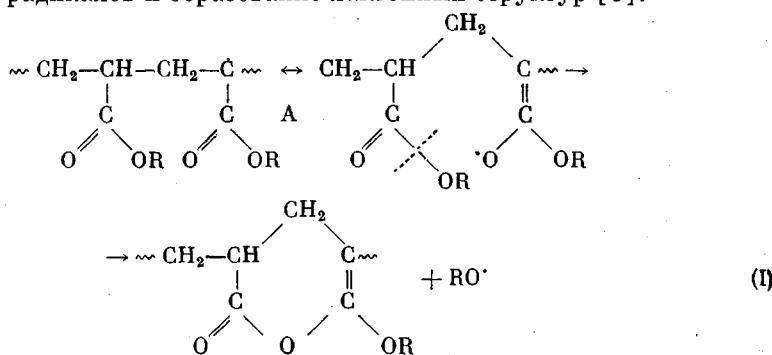
Полимер	Глубина превращения, вес. %	Олигомеры	Фенол	Мономер	CO ₂
ПФА	12,0	72,3	16,2	10,0	—
	26,6	59,5	28,8	6,5	2,6
	49,0	52,7	36,3	6,4	3,1
	70,3	49,5	43,7	5,9	5,7
ПФФА	23,7	33,3	58,4	4,5	—
	47,6	30,5	63,3	2,7	1,7
	72,0	30,8	64,2	1,2	2,9
	79,2	23,5	69,0	1,1	4,3

тери в весе w и ее константы скорости k при различных температурах. Полученные значения (табл. 1) использовали для расчета эффективной энергии активации E_a термического распада.

E_a распада ПФА равна 178 ± 9 кДж/моль, для ПФФА — 220 ± 15 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен соответственно $10^{11 \pm 0.6}$ и $10^{15 \pm 1}$ сек $^{-1}$.

Состав продуктов термораспада полимеров определяли в интервале температур 310–340° (табл. 2). Основную часть продуктов распада составляют олигомеры и фенолы. Обращает на себя внимание значительное количество образующихся фенолов. Лишь при распаде полибензилакрилата [5] наблюдался выход спирта примерно в таком же количестве как и у ПФА, а у ПФФА количество образующегося пентафторфенола еще больше.

Образование спирта при распаде полиакрилатов связано с реакциями третичного макрорадикала А, в результате которых происходит выделение алкохильных радикалов и образование лактонных структур [6]:



Радикалы RO^\cdot отрывают α -водород акрилового звена, образуя спирт и радикал А, т. е. играют ведущую роль в цепном процессе распада.

Вероятность образования спирта при распаде полиакрилатов связывается со стабильностью образующихся в процессе распада алкооксильных радикалов [7]. Феноксильные радикалы значительно стабильнее в результате делокализации неспаренного электрона в бензольном кольце [8].

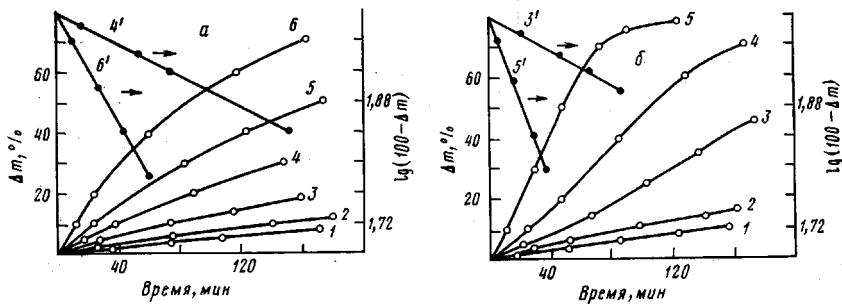


Рис. 2. Зависимость потери в весе (1–6) и логарифма веса остатка ($3'-6'$) от времени нагревания ПФА (а) и ПФФА (б) в вакууме при $T, ^\circ\text{C}$: 1 – 300; 2 – 310; 3, 3' – 320; 4, 4' – 330; 5, 5' – 340 и 6, 6' – 350

Можно предположить, что пентафторфеноксильный радикал будет стабильнее феноксильного по аналогии с тем, как увеличивается стабильность соответствующих анионов [9]. Это приводит к дальнейшему увеличению выхода соответствующего фенола при термораспаде.

При распаде полиалкилакрилатов протекание реакции (I) подтверждается данными ИК-спектроскопии. В спектрах распавшегося полимера на полосе карбонильного поглощения появляется плечо при 1760 см^{-1} , характерное для ненасыщенного δ -лактона [7].

ИК-спектры ПФА, распавшегося на 70%, практически идентичны спектрам исходного полимера. Это объясняется тем, что в ПФА максимум карбонильного поглощения сложного эфира совпадает с максимумом поглощения C=O в лактоне – 1760 см^{-1} . У ПФФА, имеющего максимум поглощения C=O при 1790 см^{-1} , в процессе распада действительно наблюдается расширение полосы карбонильного поглощения в сторону более низких частот.

Распад сложноэфирных групп подтверждается данными элементного анализа. Особенно это видно у ПФФА, где наблюдается значительное снижение содержания фтора в распавшемся полимере (табл. 3).

Рис. 3. Выход фенолов при распаде ПФА (1) и ПФФА (2) в зависимости от глубины распада Γ ; $[\text{Ph}]$ в единицах моль фенола на звено исходного полимера

Следует отметить, что выход фенолов при распаде обоих полимеров на глубоких стадиях распада выше (рис. 3), чем можно было ожидать по реакции (I) – не более 0,5 моля на звено исходного полимера. Ранее при распаде сополимеров метилметакрилат – бутилакрилат [10] также наблюдался выход бутанола выше ожидаемого и для объяснения этого факта был предложен расширенный вариант реакции (I). Однако он, как и в данном случае, не подтверждается данными ИК-спектроскопии.

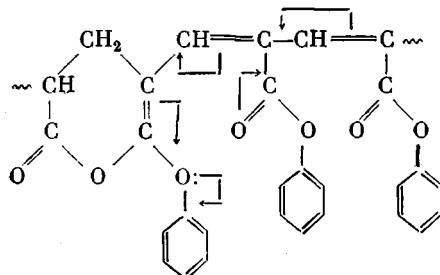
Таблица 3

Элементный анализ исходного и распавшегося ПФФА *

Глубина распада, %	C	H	F	O (по разности)
0	45,38 45,66	1,26 1,17	39,92 40,23	13,44 12,94
79,2	67,49	4,04	16,47	12,00

* В числителе — рассчитано, в знаменателе — найдено.

Характерной особенностью распада ПФА и ПФФА является сильное окрашивание полимеров уже на начальных стадиях распада. Вероятно, это обусловлено наличием в полимерах сопряженных систем с участием феноксильных групп в образовавшихся лактонных циклах:



Таким образом, в отличие от поли-*n*-алкилакрилатов замена атомов водорода на фтор в эфирной группе полифенилакрилата приводит к снижению общей термостабильности полимера в результате увеличения степени разрушения сложноэфирных групп с образованием фенола.

Поступила в редакцию
31 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. П. Горелов, Р. Я. Хвиливицкий, Р. П. Черновская, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., A18, 2256, 1976.
- К. Бюлер, Д. Нирсон, Органические синтезы, ч. II, «Мир», 1973, стр. 288.
- E. M. Filachione, J. Amer. Chem. Soc., 66, 494, 1944.
- H. Gueniffey, C. P. Pinazzi, Makromolek. Chem., 148, 93, 1971.
- G. G. Cameron, Polymer, 9, 461, 1968.
- G. G. Cameron, D. R. Kane, Makromolek. Chem., 113, 75, 1968.
- N. Grassie, J. G. Speakman, T. J. Davis, J. Polymer Sci., 9, A-1, 931, 1971.
- Д. Ноухибел, Дж. Уолтон, Химия свободных радикалов, «Мир», 1977, стр. 128.
- У. Шеппард, К. Шартс, Органическая химия фтора, «Мир», 1972, стр. 381.
- N. Grassie, J. D. Fortune, Makromolek. Chem., 169, 117, 1973.

УДК 541.64:536.495

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА МАКРОРАДИКАЛОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Давыдов Е. Я., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.

В нашей предыдущей работе [1] было показано, что фотолиз пленок полиметакриловой кислоты (ПМК) с добавками солей трехвалентного железа $K_3Fe(CN)_6$ и $FeCl_3$ при $77^\circ K$ позволяет селективно генерировать два типа средних макрорадикалов $\sim CH_2-C(CH_3)-CH_2 \sim (R_1)$ и $\sim C(CH_3)-COOH-C(CH_3)(COOH) \sim (R_2)$. Используя такой метод радикаль-