

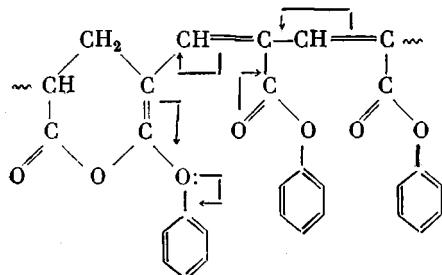
Таблица 3

## 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.

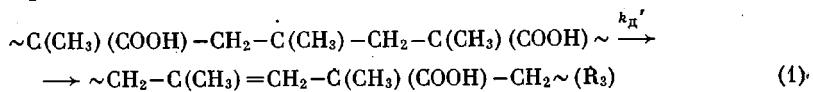
УДК 541.64:536.495

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА МАКРОРАДИКАЛОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

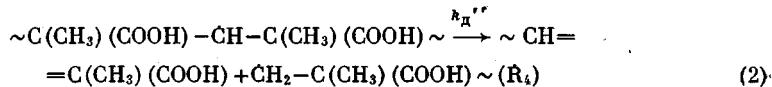
Давыдов Е. Я., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.

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  $\sim C(CH_3)--(COOH)-CH-C(CH_3)(COOH)\sim (R_2)$ . Используя такой метод радикаль-

ного инициирования, можно выяснить, к каким изменениям макроскопических свойств полимера приводит превращение радикалов того и другого типа. В работе [1] было установлено, что макрорадикалы  $\dot{R}_1$  в результате термического распада по реакции



превращаются в более стабильные радикалы. Образование радикалов  $R_3$ , стабильных при комнатной температуре, позволяет регистрировать деструкцию макромолекул ПМК методом ЭПР. Для радикалов  $R_2$  также существует принципиальная возможность термораспада с разрывом основной цепи по реакции



Реакция типа (2) для аналогичных радикалов ПММА предполагается в ряде работ [2, 3]. Однако ввиду того, что распад радикалов  $R_2$  должен протекать с образованием нестабильных даже при низких температурах радикалов  $\dot{R}_4$ , метод ЭПР не позволяет непосредственно установить деструкцию полимера по реакции (2). Для того чтобы выяснить, насколько эффективно протекает деструкция макромолекул в результате термораспада радикалов  $\dot{R}_1$  и по какому механизму происходит превращение радикалов  $\dot{R}_2$ , в настоящей работе изучено изменение молекулярной массы ПМК в зависимости от концентрации радикалов, образующихся при фотовосстановлении добавок  $K_3Fe(CN)_6$  и  $FeCl_3$  при  $77^\circ K$ .

В опытах использовали пленки ПМК толщиной  $\sim 10 \text{ мкм}$  с добавками  $K_3Fe(CN)_6$  (2 вес.%) и  $FeCl_3$  (0,5 вес.%). Методика синтеза полимера и способ приготовления пленок изложены в работе [1]. Пленки помещали в кварцевый сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом, и облучали фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-1000 ( $\lambda > 400 \text{ нм}$  для ПМК с  $K_3Fe(CN)_6$  и  $\lambda > 370 \text{ нм}$  для ПМК с  $FeCl_3$ ) в резонаторе радиоспектрометра ЭПР-20 ИХФ. После регистрации спектра ЭПР облученный образец размешивали при комнатной температуре и определяли  $\bar{M}_v$  по характеристической вязкости в безводном метаноле, используя соотношение  $[\eta] = -2,42 \cdot 10^{-3} \cdot M_v^{0,5}$  [4];  $\bar{M}_v$  необлученного полимера составляла 1 535 000.

Для фотолиза образцов использовали свет, поглощаемый лишь добавками солей трехвалентного железа, но не действующий на полимер и образующиеся макрорадикалы. Поэтому все изменения макроскопических свойств ПМК могут быть обусловлены только термическими превращениями радикалов  $\dot{R}_1$  и  $\dot{R}_2$ . Кривая 1 рис. 1 показывает уменьшение  $\bar{M}_v$  облученных образцов ПМК с добавками  $K_3Fe(CN)_6$  в зависимости от изменившейся при  $77^\circ K$  концентрации радикалов  $[\dot{R}_1]_0$ . Из полученных значений  $\bar{M}_v$  были определены концентрации разрывов макроцепей ПМК. Если считать, что  $\bar{M}_v$  не сильно отличается от  $\bar{M}_w$  и ММР близко к нормальному, то приближенно концентрацию разрывов можно определить из соотношения

$$n \approx 2 \left( \frac{1}{\bar{M}_v} - \frac{1}{\bar{M}_{\infty}} \right) \cdot 10^3 \quad (3)$$

Были получены следующие значения  $n$ :

$[\dot{R}_1]_0 \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$	0,40	0,90	2,29	4,93
$n \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	1,50	3,46	5,63	8,41

Сопоставление значений  $n$  с концентрациями радикалов  $\dot{R}_3$ , являющихся продуктами деструкции макромолекул ПМК, показало, что в пределах

точности измерений они совпадают. Этот факт указывает на то, что ММР соответствует нормальному и не меняется значительно в ходе деструкции полимера, т. е. соотношение (3) действительно применимо для оценки концентрации разрывов.

За меру эффективности деструкции ПМК по реакции (1) можно принять отношение  $n$  к исходной концентрации радикалов. Из полученных данных следует, что это отношение падает с ростом  $[\dot{R}_1]_0$  от 0,38 до 0,17. Как было показано в работе [1], распад радикалов  $\dot{R}_1$  протекает с высокой скоростью даже при достаточно низких температурах. При комнат-

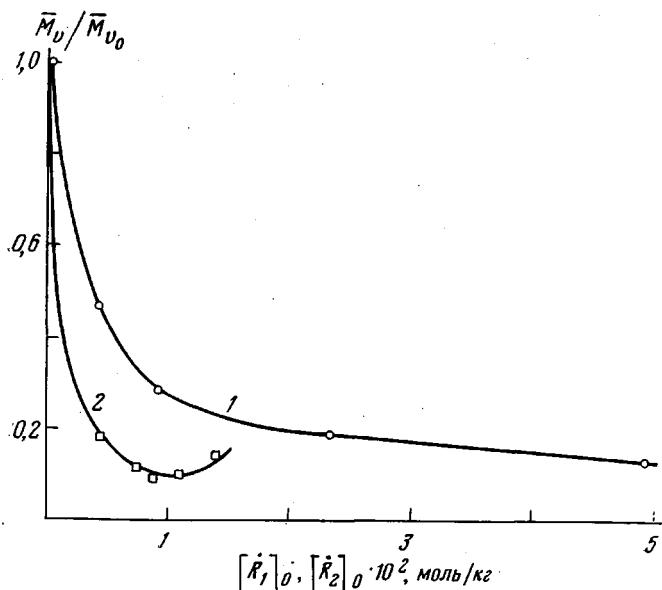


Рис. 1. Зависимость средневязкостной молекулярной массы ПМК от исходной концентрации радикалов: 1 –  $\dot{R}_1$ , 2 –  $\dot{R}_2$

ной температуре значение константы скорости мономолекулярного распада  $k_d'$  составляет  $5,1 \text{ сек}^{-1}$ . Тот факт, что в этих условиях не все радикалы  $\dot{R}_1$  претерпевают термораспад ( $n/[\dot{R}_1]_0 < 1$ ), свидетельствует о высокой скорости гибели этих радикалов по реакции, отличной от (1). Можно предположить, что гибель радикалов  $\dot{R}_1$ , кроме реакции термораспада (1), происходит по квадратичному закону в результате диспропорционирования. Предположение о гибели радикалов путем диспропорционирования, а не рекомбинации подтверждается следующим фактом. В случае рекомбинации радикалов должны появляться спицовые звенья, концентрация которых составляет  $([\dot{R}_1]_0 - n)/2$ . Тогда отношение концентрации разрывов к концентрации спиц 2n/([\dot{R}\_1]\_0 - n) должно быть  $< 1$  для изученной области  $[\dot{R}_1]_0$ . Как показано в работе [5], в этом случае должно наблюдаться гелеобразование, что противоречит опыту. Таким образом, имеем

$$-\frac{d[\dot{R}_1]}{dt} = k_d'[\dot{R}_1] + k_r'[\dot{R}_1]^2 \quad (4)$$

Интегрирование уравнения (4) дает закон изменения концентрации радикалов  $\dot{R}_1$  в процессе размораживания образца

$$[\dot{R}_1] = \frac{k_d'[\dot{R}_1]_0}{k_d' e^{k_d' t} + k_r' [\dot{R}_1]_0 (e^{k_d' t} - 1)} \quad (5)$$

Зависимость  $n$  от начальной концентрации радикалов  $[\dot{R}_1]_0$  можно найти следующим образом. Так как  $d\dot{n}/dt = k_d' [\dot{R}_1]$ , то концентрация разрывов макроцепей за время практически полного превращения радикалов  $\dot{R}_1$  достигает значения

$$n = k_d' \int_0^t [\dot{R}_1] dt \quad (6)$$

Подставляя в выражение (6) соотношение (5) и интегрируя, получаем

$$n = \frac{k_d'}{k_r'} \left\{ \ln \left[ e^{k_d' t} + \frac{k_r'}{k_d'} [\dot{R}_1]_0 (e^{k_d' t} - 1) \right] - k_d' t \right\} \quad (7)$$

При комнатной температуре для изученной области концентраций  $[\dot{R}_1]_0$   $t \approx 1$  сек. и  $e^{k_d' t} \gg 1$ . Поэтому

$$n \approx \frac{k_d'}{k_r'} \ln \left( 1 + \frac{k_r'}{k_d'} [\dot{R}_1]_0 \right) \quad (8)$$

Используя соотношение (8), можно оценить значение константы  $k_r'$ . На рис. 2 приведены экспериментальные значения  $n$  в зависимости от на-

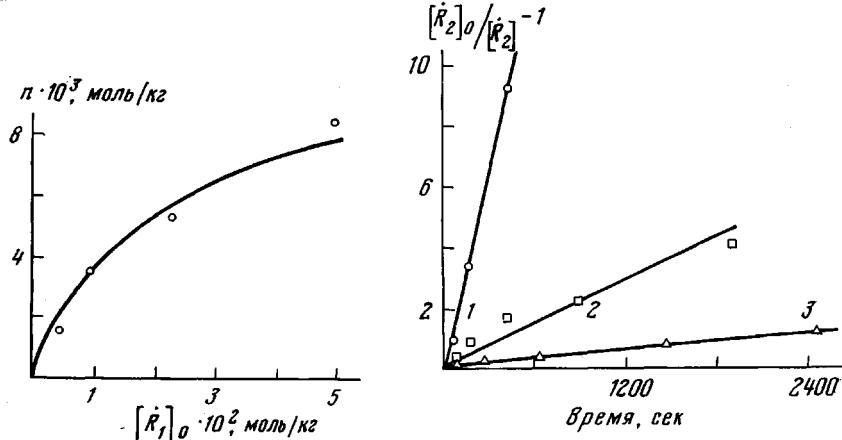


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость экспериментально определенной концентрации разрывов от  $[\dot{R}_1]_0$  (точки) и теоретическая кривая, построенная по уравнению (8)

Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых гибели радикалов  $\dot{R}_2$  в координатах уравнения второго порядка: 1 – 295, 2 – 273, 3 – 249° К

чальной концентрации радикалов и теоретическая кривая, построенная по уравнению (8), исходя из известного значения  $k_d' = 5,1 \text{ сек}^{-1}$  и полагая  $k_r' = 1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/моль}\cdot\text{сек}$ . Как видно, при таких условиях экспериментальные значения концентрации разрывов соответствуют теоретическим.

Прямое измерение  $k_r'$  из кинетики гибели  $\dot{R}_1$  при комнатной температуре затруднено из-за малого времени превращения радикалов. Значения  $k_r'$  были измерены при более низких температурах. При 243 и 223° К они составляют соответственно 1,02 и 0,1  $\text{кг/моль}\cdot\text{сек}$ . Экстраполяция этих значений по уравнению Аррениуса к комнатной температуре дает  $k_r' = 1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/моль}\cdot\text{сек}$ . Таким образом, оценка двумя различными способами приводит к совпадающим по порядку величинам значениям константы скорости квадратичной гибели радикалов  $\dot{R}_1$ .

Обращает на себя внимание большая величина  $k_r'$  при комнатной температуре. Эстафетный механизм гибели свободных радикалов, например  $\dot{R}_1 + \sim\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH}) - \text{CH}_2 \sim \rightarrow R_1\text{H} + R_1 + \text{CO}_2$  и  $R_1 + R_2 \rightarrow$  продукты, по-видимому, не может обеспечить такую высокую скорость диспропорционирования радикалов из-за малого значения коэффициента диффузии свободной валентности в твердом полимере. Несмотря на существующие в литературе представления, конкретный механизм гибели макрорадикалов со столь высокими скоростями до конца не установлен [6].

Следует отметить, что в предыдущей работе [1] кинетику термораспада макрорадикалов  $R_1$  нам удалось описать мономолекулярным законом, тогда как настоящее исследование указывает на более сложный механизм термического превращения этих радикалов. Видимо, это связано с тем, что в работе [1] кинетические измерения были проведены при более низкой концентрации радикалов  $\dot{R}_1$  ( $[\dot{R}_1]_0 < 10^{-3}$  моль/кг). В этом случае скорость бимолекулярной гибели радикалов  $\dot{R}_1$  была намного меньше скорости их мономолекулярного распада.

Генерирование в ПМК радикалов  $\dot{R}_2$  при 77° К также вызывает сильное падение молекулярной массы полимера при размораживании образца (рис. 1), что свидетельствует о протекании термораспада этих макрорадикалов по реакции (2). Однако в этом случае уменьшение  $\bar{M}_w$  с ростом начальной концентрации наблюдается лишь до  $[\dot{R}_2]_0 = 9 \cdot 10^{-3}$  моль/кг. Дальнейшее же увеличение  $[\dot{R}_2]_0$  приводит к некоторому увеличению  $\bar{M}_w$ . Такая закономерность может наблюдаться в том случае, если наряду с деструкцией полимера происходит сшивание макромолекул [5].

Кинетические кривые гибели радикалов  $\dot{R}_2$  в температурном интервале 249–295° К, как видно из рис. 3, довольно хорошо спрятываются в координатах уравнения второго порядка. Структура радикалов  $\dot{R}_2$  такова, что они не могут диспропорционировать, а гибнут, по-видимому, в результате рекомбинации с образованием сшивок. Константа скорости рекомбинации этих радикалов составляет  $k_r'' = 10^{9.77} \exp(-12000 \pm 1000 / RT)$  (кг/моль·сек). Ввиду того что при термораспаде срединных макрорадикалов  $\dot{R}_2$  образуются очень активные концевые радикалы  $\dot{R}_1$ , способные отрывать атом водорода от соседних макромолекул, движение свободной валентности может происходить, по-видимому, в результате чередования реакции (2) и реакции



Такой механизм миграции предполагает наличие цепи деструкции ПМК при термораспаде радикалов  $\dot{R}_2$ . Действительно, оценка концентрации разрывов из соотношения (3) по величинам  $\bar{M}_w$  на начальном участке кривой 2 рис. 1 ( $[\dot{R}_2]_0 \rightarrow 0$ ), на котором сшиванием макромолекул можно пренебречь, показывает, что количество разрывов превышает исходную концентрацию радикалов.

В случае одновременного протекания в полимере деструкции и сшивания средневесовая степень полимеризации  $\bar{n}$  связана с количеством разрывов и сшивок следующим соотношением [7]:

$$\frac{1}{\bar{n}} = \frac{1}{n_0} + \frac{p}{2} - q, \quad (10)$$

где  $n_0$  – средневесовая степень полимеризации исходного полимера,  $p$  – отношение числа разрывов к числу мономерных звеньев в макроцепи,  $q$  – доля сшивых звеньев. Если полагать, что измеряемая  $\bar{M}_w$  не сильно отличается от  $\bar{M}_w$ , то можно, исходя из уравнения (10), найти соотношение, связывающее концентрацию разрывов макромолекул ПМК с исходной кон-

центрацией радикалов  $[R_2]_0$ , и оценить значение константы скорости термораспада макрорадикалов  $k_d''$ . Так как сшивание звеньев может происходить при рекомбинации двух радикалов  $R_2$ , а деструкция макромолекул при их термораспаде, то концентрация сшивок  $s$  и разрывов макроцепей  $n$  через время  $t$  с начала размораживания образца достигают значений

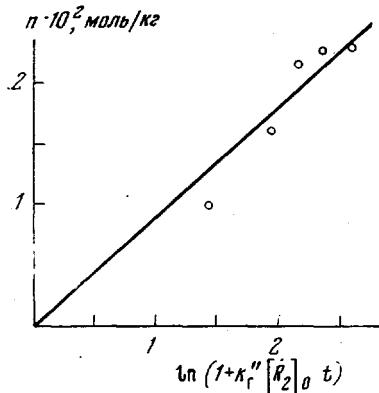


Рис. 4. Линейная анаморфоза зависимости концентрации разрывов от  $[R_2]_0$  в координатах уравнения (12б)

$$s = \frac{1}{2} k_r'' \int_0^t [\dot{R}_2]^2 dt \quad (11a)$$

$$n = k_d'' \int_0^t [\dot{R}_2] dt \quad (11b)$$

После подстановки в уравнения (11) выражения для  $[\dot{R}_2]$ , вытекающего из квадратичного закона гибели радикалов  $[\dot{R}_2] = [\dot{R}_2]_0 / (1 + [\dot{R}_2]_0 k_r'' t)$ , и интегрирования получаем

$$s = \frac{k_r'' [\dot{R}_2]_0^2 t}{1 + k_r'' [\dot{R}_2]_0 t} \quad (12a)$$

$$n = \frac{k_d''}{k_r''} \ln(1 + [\dot{R}_2]_0 k_r'' t) \quad (12b)$$

Соотношения (10) и (12) позволяют сделать приблизительную оценку константы  $k_d''$ . Для этого следует допустить, что превращение радикалов  $R_2$ , включающее их термораспад и рекомбинацию с образованием сшивок, происходит за конечное время  $t$ , величину которого можно определить, используя экспериментально найденную при  $295^\circ\text{K}$  константу  $k_r'' = 2,5 \text{ кг/моль}\cdot\text{сек}$ . Величина  $t$  примерно соответствует тому времени раз-

#### Расчетные значения параметров деструкции и сшивания полиметакриловой кислоты, инициированных фотовосстановлением добавок хлорного железа

$\frac{1}{u} \cdot 10^4$	$[\dot{R}_2]_0 \cdot 10^3, \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	Время, сек.	$s \cdot 10^3, \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	$q \cdot 10^4$	$p \cdot 10^3$	$n \cdot 10^2, \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$
3,28	4,43	310	1,72	1,47	0,836	0,975
4,5	7,36	345	3,24	2,77	1,34	1,56
6,37	8,73	354	3,88	3,32	1,82	2,12
5,95	11,02	363	5,00	4,27	1,92	2,24
4,55	14,10	371	6,55	5,60	1,91	2,23

мораживания образца, после которого радикалы  $\dot{R}_2$  практически не регистрируются методом ЭПР. Определив время  $t$ , можно по уравнению (12а) вычислить значение  $s$ . Из величины  $s$  легко получить  $q$ , а из соотношения (10) по экспериментальным величинам  $1/u$  найти  $p$  и, следовательно, концентрацию разрывов  $n$ . Результаты вычисления приведены в таблице. Из тангенса угла наклона зависимости  $n$  от  $\ln(1 + [\dot{R}_2]_0 k_r'' t)$ , которая изображена на рис. 4, получаем значение константы скорости термораспада радикалов  $R_2$  при комнатной температуре:  $k_d'' \approx 0,022 \text{ сек}^{-1}$ . Следует отметить, что хотя такой способ определения  $k_d''$  не является вполне строгим и основан на допущении о неизменности ММР полимера в ходе процесса, тем не менее он дает возможность выяснить порядок величины этой константы.

Таким образом, полученные в работе данные показывают, что в ПМК макрорадикалы  $R_1$  и  $R_2$  со свободной валентностью, локализованной в основной цепи, претерпевают термический распад, приводящий к деструкции полимера. В случае радикалов  $R_2$  деструкция сопровождается образованием спивок. Следует отметить, что константа скорости термораспада радикалов  $R_1$  при 295° К более чем на два порядка выше соответствующей константы для радикалов  $R_2$ . Возможно, что большая скорость термораспада радикалов  $R_1$  обусловлена достаточно высокой энергией стабилизации образующихся радикалов  $R_3$ , вполне устойчивых при комнатной температуре. С другой стороны, распад радикалов  $R_2$  энергетически менее выгоден, так как радикалы разрыва макроцепей  $R_4$  менее стабильны, чем исходные срединные радикалы  $R_2$ .

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A19, 977, 1977.
2. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 165, 103, 1965.
3. C. David, D. Fuld, G. Geuskens, Makromolek. Chem., 139, 269, 1970.
4. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 88, 1959.
5. O. Saito, J. Phys. Soc. Japan, 13, 1465, 1958.
6. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A20, 265, 1978.
7. A. Чарлсби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 170.

УДК 541.64:547 (398+472.2)

#### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛАМИДА, ИНИЦИИРОВАННУЮ СИСТЕМОЙ ПЕРМАНГАНАТ КАЛИЯ — ГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА

Баджтай У. Д. Н., Мисра Г. С.

Ранее было показано [1–6], что свободнорадикальная полимеризация различных ионогенных мономеров и свойства образующихся полимеров сильно зависят от природы реакционной среды. Применение смесей вода — органический растворитель и водных растворов солей дало возможность варьировать свойства реакционной среды и получать информацию о ее влиянии на полимеризацию [7, 8]. Данная работа посвящена изучению полимеризации акриламида, инициированной системой  $\text{KMnO}_4$  — гликолевая кислота (ГК), в смеси вода — ДМФ и влиянию на этот процесс других органических растворителей, нейтральных солей и комплексообразователей.

Полимеризацию акриламида инициировали новой окислительно-восстановительной системой  $\text{KMnO}_4$  — ГК в атмосфере азота при температуре  $35,0 \pm 0,2^\circ$ . В этих условиях протекала гомогенная полимеризация. Кинетические данные получали иодометрическим методом [9]. Почти во всех опытах перед началом полимеризации существовал короткий индукционный период. Для получения воспроизводимости все опыты проводили с реагентами одной и той же партии. Графики строили без учета индукционного периода.