

с разрешающей способностью 0,006 мТ. Спектры ЭПР обрабатывали с помощью ЭВМ по модифицированной программе ЭПР-3 с выходом на графопостройтель [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаглаева Н. С., Лопырев В. А., Воронков М. Г., Ржепка А. В. А.с. 547454 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1977, № 26.
2. Patil S. R., Mandal B. M. J. Macromolec. Sci. C, 1968, v. 2, № 2, p. 225.
3. Foyoki K., Sigeru M. Polymer J., 1972, v. 3, № 2, p. 249.
4. Chalfont G. R., Perkins M. J., Horsfield A. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 25, p. 7141.
5. House D. A. Chem. Revs., 1962, v. 62, № 3, p. 185.
6. Bilkis I. I., Shein S. M. Tetrahedr., 1975, v. 31, № 8, p. 969.
7. Rustgi S. N., Riesz P. Int. J. Rad. Biol. Chem. and Medicine, 1978, v. 34, № 4, p. 301.
8. Lopyrev V. A., Voronkov M. G., Baiborodina E. N., Shaglayeva N. S., Rakhamatulina T. N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 10, p. 3411.
9. Sato T., Abe M., Otsu T. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 7, S. 1951.
10. Baxendale J. H., Bywater S., Evans M. G. J. Polymer Sci., 1946, v. 1, № 4, p. 237.
11. Palit S. R. Makromolek. Chem., 1960, B. 38, № 1, S. 96.
12. Maiti S., Saha M. K. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 1, p. 151.
13. Ghosh P., Chadha S. C., Mukherjee A. R., Palit S. R. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 10, p. 4433.
14. Stowell J. C. J. Organ. Chem., 1971, v. 36, № 20, p. 3055.
15. Кругляк Ю. А., Дядюша Г. Г., Куприевич В. А., Подольская Л. М., Каган Г. И. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. Киев: Наукова думка, 1963, с. 276.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
15.XII.1980

УДК 541.64:536.6

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИПЕРФТОРОКСААЛКИЛЕНТРИАЗИНОВ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

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

При эксплуатации изделий из полимеров они могут подвергаться деструкции в замкнутом объеме. Это может существенно повлиять на характер распада полимера и состав летучих продуктов. В связи с этим исследовали термическую деструкцию линейного полиперфтороксаалкилентриазина (ПФАТ) в замкнутом объеме.

Изучали образец ПФАТ с характеристической вязкостью $[\eta]=0,47$ дL/g (C_6F_6 , 20°), полученный по методу, описанному в работе [1]. Полимер предварительно подвергали двухчасовому термостатированию при 400° в потоке гелия с целью разрушения дефектных структур. Пиролиз его проводили в запаянных ампулах при 350–525°. Дозировку газообразных продуктов распада в газовую кювету для последующей регистрации ИК-спектра проводили с помощью капиллярной системы напуска [2]. Содержание определяли путем сравнения мольных коэффициентов поглощения одного из газов, входящих в состав смеси, и его чистого препарата. Выбирали полосу поглощения, характерную для данного соединения, не перекрывающуюся с другими. Применение такого способа определения содержания компонентов связано с тем, что фторангидриды, являющиеся одними из основных газообразных продуктов распада ПФАТ, довольно легко гидролизуются в процессе хроматографического анализа.

Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре UR-10A. Хроматографический анализ выполняли по методике, описанной в работе [2], на колонках, заполненных силикагелем KCK-2. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов деструкции осуществляли на приборе MX-1303.

Установлено, что при нагревании полимера до 400° практически не отмечалось ни потери массы, ни выделения газообразных продуктов пироли-

за. Однако из рис. 1 следует, что распад ПФАТ наблюдается уже при 350–400°. Учитывая условия предварительной подготовки полимера, падение вязкости, вероятно, нельзя связать с распадом дефектных звеньев. Они, как было установлено ранее [1], в таких условиях полностью разрушаются, образуя в основном амиды [3]. По сравнению с другими фрагментами полимерной цепи амидные группы являются термически самыми неустойчивыми. Для выявления поведения концевой амидной группы в полимере

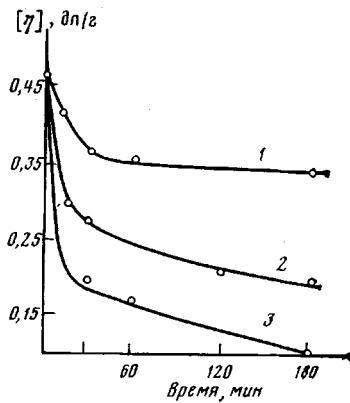


Рис. 1

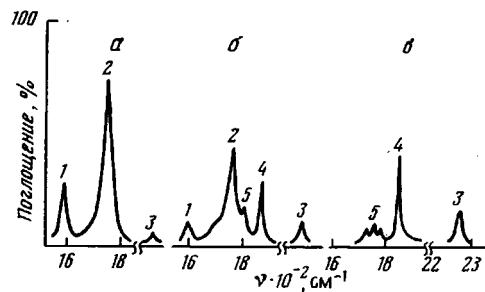
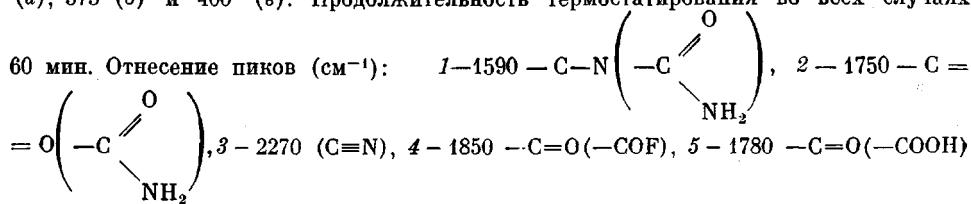


Рис. 2

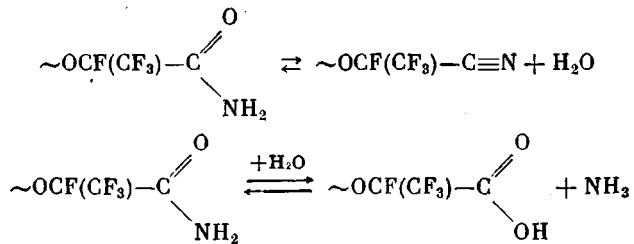
Рис. 1. Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ ПФАТ в зависимости от продолжительности термостатирования при температуре: 350 (1), 400 (2) и 450° (3)

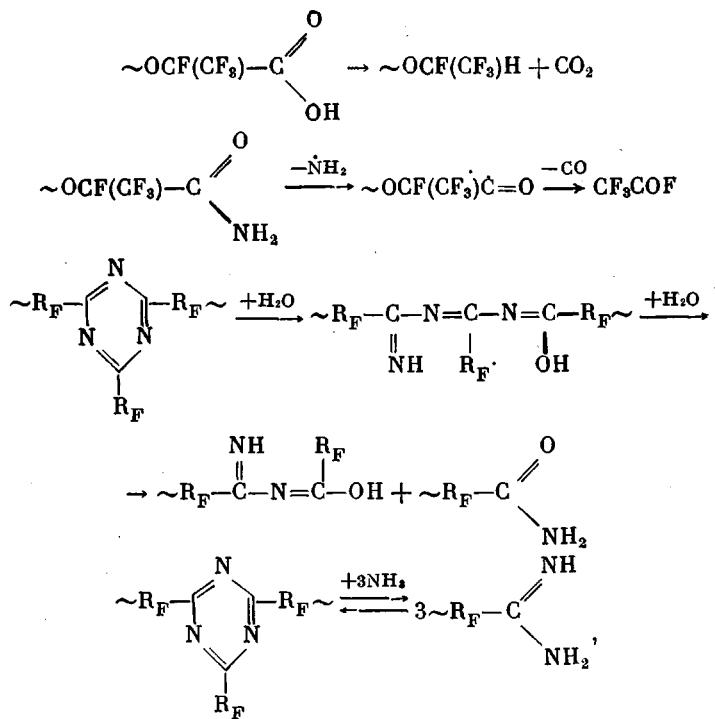
Рис. 2. ИК-спектры продуктов термического превращения модельного амида при 350 (а), 375 (б) и 400° (в). Продолжительность термостатирования во всех случаях



были исследованы термические превращения амида перфтор-2,5,8,11-тетраметил-3,6,9,12-тетраоксапентадекановой кислоты в диапазоне температур 300–450°. Установлено, что разложение амида начинается только выше 350° и сопровождается образованием перфтороксаалкановых кислот, их нитрилов, различных фторангидридов (рис. 2), а также CO, CO_2 , COF_2 , C_2F_4 и C_3F_6 . В свою очередь кислоты и фторангидриды при таких температурах нестабильны и распадаются до устойчивых газообразных продуктов.

Таким образом, деструкцию ПФАТ ускоряют продукты распада концевых амидных групп полимера, образовавшихся при разложении дефектных звеньев, в частности вода и аммиак, которые в замкнутой системе (в ампуле) не могут покинуть зону пиролиза. При этом, вероятно, имеют место следующие реакции:





где R_F — перфтороксаалкильный радикал.

Правильность наших предположений о первичных актах распада полимера подтверждает анализ газообразных продуктов пиролиза, которые состоят из CO , CO_2 , H_2O и фторуглеводородов (рис. 3). Возможность про-

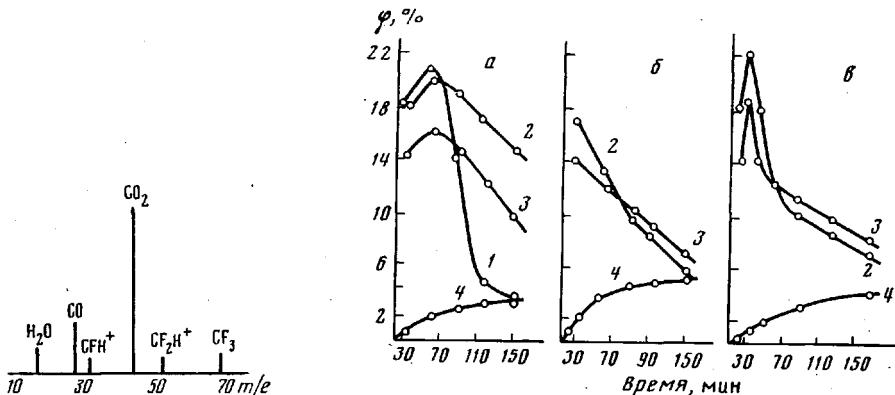


Рис. 3

Рис. 3. Масс-спектр газообразных продуктов деструкции. Температура термостатирования 450° , время — 30 мин

Рис. 4. Изменение состава газообразных продуктов COF_2 (1), CF_3COF (2), C_3F_6 (3), $\text{CF}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}}-\text{CF}_3$ (4) распада ПФАТ (в объемных % φ) в зависимости от продолжительности пиролиза при температуре 478 (a), 500 (б) и 525° (в)

текания последних двух реакций подтверждена специальными опытами. Так, при нагревании S-триазина $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O} [\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_3\text{CF}(\text{CF}_3)\}_3\cdot\text{C}_3\text{N}_3$, полученного по методике, описанной в работе [4], с водой (мольное отношение H_2O : триазин = $10 : 1$) при 400° в течение 30 мин наблюдалось

появление амидов ($1610, 1750 \text{ см}^{-1}$) и кислот (1780 см^{-1}). При 450° триазин полностью распадался за 30 мин в основном до перфтороксаалкановых кислот.

При взаимодействии ПФАТ с NH_3 (мольное отношение NH_3 : элементарное звено = 1 : 10) в течение 24 ч при комнатной температуре величина $[\eta]$ уменьшалась с 0,47 до 0,08 дл/г, а в ИК-спектрах продуктов реакции появлялись полосы при $1610, 1650$ и 1680 см^{-1} , характерные для имидоиламидиновых и амидиновых группировок [3].

Выше 470° наблюдалась интенсивная деструкция ПФАТ, обусловленная гомолитическим разрывом связей C—C и C—O (рис. 4). Как видно из рисунка, изменение содержания COF_2 , $\text{CF}_3 - \text{COF}$, C_3F_8 и C_2F_4 проходит через максимум, что указывает на участие этих соединений во вторичных реакциях, в результате которых образуются, в частности, перфторизобутилен и перфторциклогексан (последний идентифицирован методом газовой хроматографии).

Нами также установлено, что при пиролизе ПФАТ в замкнутой системе при высоких температурах образуется значительное количество газообразных нитрилов перфтороксаалкановых кислот, появление которых невозможно объяснить только разложением концевых амидных групп. Образование их связано с распадом триазиновых циклов, который ускоряется термически нестабильными продуктами пиролиза полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелгаев В. Н., Ярош А. А., Толмачева Г. М., Круковский С. П., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 814.
2. Пономаренко В. А., Шелгаев В. Н., Кечина А. Г., Ярош А. А., Круковский С. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 553.
3. Шелгаев В. Н., Ярош А. А., Круковский С. П., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 807.
4. Paciorek K. L., Kratzer R. H., Rosser R. W., Kaufman J. J. Fluor. Chem., 1975, № 6, p. 241.

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

Поступила в редакцию
15.XII.1980

УДК 541(64+128)

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПОЛИМЕРА

Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р.

Одной из характерных особенностей кационной полимеризации углеводородных мономеров в присутствии каталитических систем на основе галогенидов металлов четвертой группы является нестационарное протекание процесса с автокатализическим возрастанием скорости, наблюдающееся при повышенных температурах и концентрациях мономера и катализатора [1]. В работах [2–4] развито представление об определяющем влиянии на характер полимеризации состава каталитических комплексов и, следовательно, состава противоиона. На примере полимеризации α -метилстирола, стирола и изобутилена в присутствии каталитической системы SnCl_4 — вода показано, что вследствие образования хлорным оловом шестикоординационных комплексов процесс может протекать под влиянием как комплексов состава $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), так и перекрестных комплексов $\text{SnCl}_4 \cdot \text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), где M — молекула мономера или полимерная молекула с концевыми двойными связями, причем последние комплексы наиболее актив-