

3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Крашениников С. К., Кулагов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 20, № 1, с. 226.
4. Куличихин С. Г., Малкин А. Я. В кн.: Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 123.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23.X.1981

УДК 541.64 : 547.321

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНИЦИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ БИСПЕРФТОРАЦИЛПЕРОКСИДАМИ

*Санников С. Г., Острижко Ф. Н., Логинова Н. Н.,
Панишин Ю. А.*

Сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропиленом (ГФП) известны как плавкие полимерные материалы со свойствами, близкими к ПТФЭ, но перерабатывающиеся экструзией и литьем под давлением [1]. Способы их получения описаны в ряде патентов [2, 3].

В настоящей работе исследована кинетика распада и эффективность иницирования сополимеризации ТФЭ с ГФП в присутствии бисперфторацилпероксидов (ДАП). В случае использования ДАП-1 перфторированым радикалом является перфторбутил, а для ДАП-2 — перфтор-(2,5,8-триметил-3,6,9-триоксаундецил).

Кинетику распада пероксидов изучали в процессе сополимеризации ТФЭ с ГФП в среде трифторихлорэтана (ТФХЭ). Реакцию проводили в реакторе с мешалкой и пробоотборником. Состав реакционной смеси ТФЭ:ГФП был выбран 1:5 (моля), исходя из значений констант сополимеризации $r_1=20$ и $r_2=0$ [4], с целью получения сополимера, содержащего 11–14% звеньев ГФП.

Пробы реакционной среды отбирали в охлажденные до -30° пробирки, из которых определяли концентрацию пероксида [1] (моль/л) при помощи иодометрического титрования с использованием фотоэлектролориметра ФЭК-4.

Полученные данные позволили определить по зависимости $\lg[I]$ от времени значения констант распада $k_{\text{расп}}$ при различных температурах и энергии активации E_a исследуемых процессов. Результаты этой части работы представлены в табл. 1.

Необходимо отметить, что величина энергии активации, определенная для ДАП в присутствии мономеров, практически не отличается от значений E_a , полученных при их отсутствии. Это свидетельствует о том, что ДАП с мономерами на молекулярном уровне не взаимодействует. Величины $k_{\text{расп}}$, определенные в присутствии мономеров, имеют более низкие значения, чем $k_{\text{расп}}$, определенные без мономеров, что свидетельствует о рекомбинации первичных радикалов в клетке, приводящей к регенерации исходных молекул пероксида.

Эффективность иницирования f оценивали методом ингибираванной полимеризации по времени индукционного периода [5]. В качестве ингибитора использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-оксапиперидин-1-оксил (ТМПО), растворенный в ТФХЭ и дающий стабильные радикалы в выбранном температурном интервале.

Время индукционного периода τ определяли из кинетических кривых сополимеризации при различных концентрациях ТМПО. Полученные значения τ приведены в табл. 2.

Таблица 1

Значения $k_{\text{асп}}$ и E_a для ДАП в присутствии мономеров

Инициатор	$k_{\text{расп}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$				$E_a, \text{кДж/моль}$
	25°	30°	35°	40°	
ДАП-1	2,2	3,8	6,9	16,2	97,5
ДАП-2	4,0	5,9	11,5	20,4	87,3

Таблица 2

Время индукционного периода

Инициатор	Концентрация инициатора, моль/л	Время (с) при концентрации ТМПО, моль/л			
		$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
ДАП-1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	2180	3190	4440	5630
ДАП-2	$1,05 \cdot 10^{-2}$	1975	2940	3900	4920

Таблица 3

Эффективность инициирования ДАП в растворах ТФХЭ и в массе мономеров

Инициатор	Среда	T°	f
ДАП-1	ТФХЭ	30	0,75
		35	0,76
	ТФЭ – ГФП	30	0,78
		35	0,80
ДАП-2	ТФХЭ	30	0,80
		35	0,80
	ТФЭ – ГФП	30	0,83

Из полученных данных можно сделать вывод об отсутствии межмолекулярного взаимодействия ТМПО с инициатором. Исходя из вышеизложенного и химического строения ТМПО, можно предположить, что стехиометрический коэффициент ингибиции не должен быть меньше единицы, т. е. $\mu \geq 1$. Этот вывод согласуется с работами [6, 7], где показано, что при отсутствии взаимодействия ТМПО с инициатором значение μ находится в пределах 1,0–1,3. Учитывая отсутствие межмолекулярных взаимодействий ТМПО с ДАП и незначительную роль реакций вторичного ингибиции, можно для расчетов эффективности инициирования по индукционному периоду принять для ТМПО значение $\mu=1,0$. Полученные результаты расчетов приведены в табл. 3.

Наблюдаемые значения эффективности инициирования f находятся в диапазоне 0,75–0,83 для исследованных перфтордиацилпероксидов. Более низкие значения f для ДАП-1 можно объяснить более высокой реакционной способностью линейного радикала по сравнению с радикалами изостроения. Незначительное возрастание эффективности инициирования в случае

проведения сополимеризации в массе мономеров объясняется меньшей по сравнению с ТФХЭ вязкостью среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти, М.: Наука, 1978, с. 105.
2. Пат. 1311622 (Великобритания).
3. Пат. 52-73994 (Япония).
4. Пат. 4105716 (США).
5. Баздасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 34.
6. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Трубников А. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1671.
7. Рафиков Э. А., Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 68.

Охтинское научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
26.X.1981

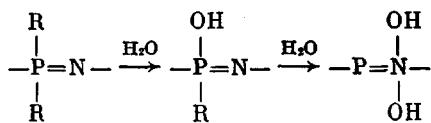
УДК 541(64+127) : 547.241 : 546.212

КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИДИЭТИЛАМИНО-*n*-БУТИЛАМИНОФОСФАЗЕНА В ВОДЕ

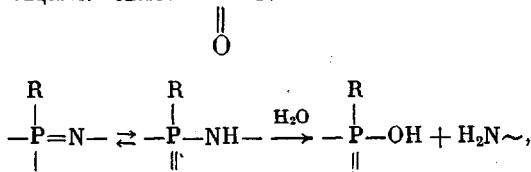
*Донских А. И., Гумаргалиева К. З., Голина С. И.,
Моисеев Ю. В., Киреев В. В., Цейтлин Г. М.*

Интерес к гидролитическим реакциям полифосфазенов связан с возможностью применения их в качестве биологически инертных материалов. Гидролитическая устойчивость скелетной связи Р—N в полимерах зависит от вида заместителя при атоме фосфора [1].

Однако гидролиз полифосфазенов на количественном уровне до настоящего времени изучен недостаточно. Процесс распада, согласно лит. данным [1], идет через следующие стадии:



Полифосфазены с боковыми OH-группами неустойчивы к гидролизу, так как в результате фосфазен-фосфазановой перегруппировки образуется легко гидролизующаяся связь $\text{>} \text{P}-\text{NH}-$



где R=—OR_i, —NHR_i, —N(R_i)₂; R_i=—Ph, —CH₃, —C₂H₅, и др.

Цель настоящего исследования — выяснение механизма деструкции в воде пленок на основе полидиэтиламино-*n*-бутиламинофосфазена.

Полимер получали обычным для полиорганофосфазенов двухстадийным методом. Промежуточный термический полидихлорфосфазен синтезировали термической поли-