

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bushuk W., Benoit H. // Canad. J. Chem. 1958. V. 36. N 5. P. 1616.
2. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 416 с.
3. Аскадский А. А., Матвеев Ю. П. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 948 с.
4. Small P. A. // J. Appl. Chem. 1953. V. 3. P. 71.
5. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и с синтетическими смолами. М., 1972. 223 с.
6. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. 390 с.
7. Hartman P. F., Koo G. R. // Rubber World. 1970. V. 163. N 1. P. 59.

Бакинский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
18.05.91

УДК 541.64:536.4

© 1992 г. В. В. Зуев, Л. А. Шибаев, Н. Г. Степанов,  
Н. А. Соловская

### ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ЭФФЕКТ ЧЕТНОСТИ В РЯДУ ПОЛИ-*n*-АЛКИЛАКРИЛАТОВ

Проведено исследование термостабильности ряда поли-*n*-алкилакрилатов с помощью масс-спектрометрического термического анализа. Показано, что их термостабильность проявляет эффект четности в зависимости от числа метиленовых групп в алкильном фрагменте. Проведено исследование поли-*n*-алкилакрилатов с помощью УМР-спектроскопии. На основании предложенного механизма термодеструкции полимеров показана связь альтернации термостабильности с распределением электронной плотности в алкильном фрагменте.

Исследование механизма деструкции полимеров имеет важное значение для понимания путей их стабилизации, расширения температурных интервалов эксплуатации, путей создания новых полимерных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Тем не менее число полимеров, для которых надежно установлен механизм термодеструкции, невелико, что обусловлено в первую очередь сложностью протекающих реакций [1]. Нами проведено исследование термостабильности в ряду поли-*n*-алкилакрилатов (ПАА) и установлен механизм их термодеструкции.

ПАА-1 – ПАА-4 получали фотополимеризацией соответствующих мономеров в 15%-ном растворе в хлороформе в присутствии 0,1 мас.% перекиси бензоила при 20° в течение 15–25 ч, ПАА-5 – ПАА-10 – фотополимеризацией мономеров в 30%-ном растворе в хлороформе в присутствии 0,1 мас.% ДИНИЗ при 20° в течение 20–40 ч. Полимеры переосаждали из бензола в этанол. Характеристическую вязкость ПАА в толуоле варьировали в зависимости от образца от 1,4 до 1,6 дL/g;  $\bar{M}_w = 10^5 - 10^6$ .

Исследование термической деструкции ПАА с помощью масс-спектрометрического термического анализа (МТА) проводили на приборе МХ-1321А. Изучали динамику выделения газообразных продуктов в процессе неизотермического нагревания образца с постоянной скоростью (6 К/мин). Согласно работе [2], образец массой 0,1 мг фиксировали непосредственно на кончике термопары, введенной через тефлоновую прокладку внутрь специального устройства – деструктора, что существенно повышало точ-

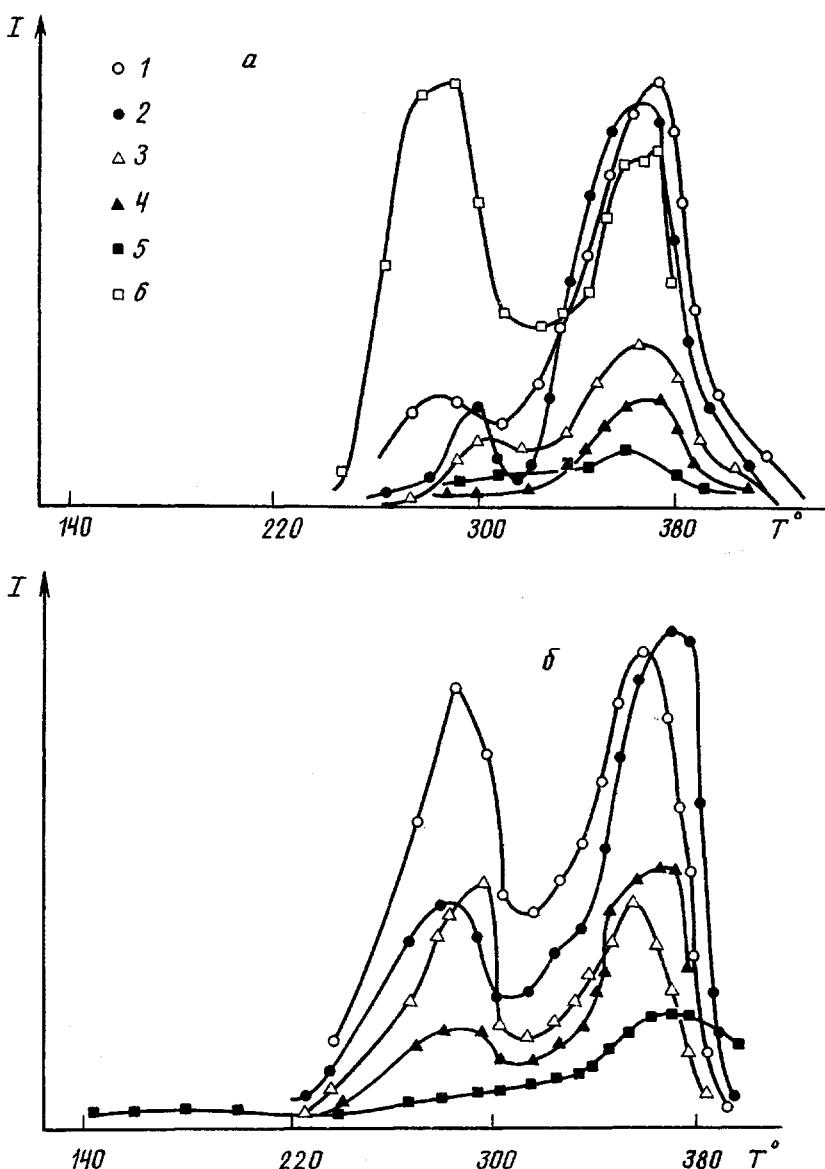


Рис. 1. Картина термодеструкции ПАА-6 (а) и ПАА-9 (б), полученные методом МТА. а:  $m/e=84$  (1), 56 (2), 70 (3), 55 (4), 44 (5) и 115 (6); б:  $m/e=87$  (1), 56 (2), 126 (3), 55 (4) и 44 (5). I – интенсивность в условных единицах

чность определения температуры. Масс-спектры образующихся продуктов (при энергии ионизирующих электронов 18 эВ) регистрировали с интервалом 1–3 мин. Кривые МТА получали, откладывая интенсивность характеристических ионов в зависимости от температуры. Для более точного определения температуры максимума пиков осуществляли непрерывную запись полного ионного тока. УМР-спектры полимеров записывали для 10–15%-ных растворов в бензоле  $d_6$  с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта на приборе «Bruker AC-200» (50,3 МГц).

На рис. 1 представлены картины термодеструкции ПАА-6 и ПАА-9, полученные методом МТА. Они являются типичными для исследованных

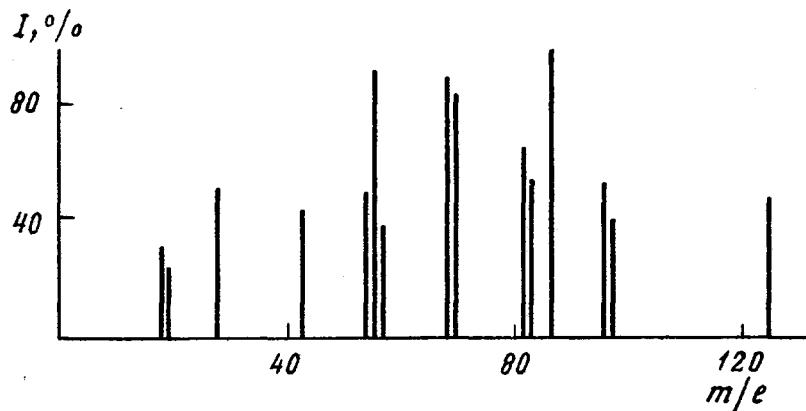


Рис. 2. Масс-спектр продуктов термодеструкции ПАА-9 при 355°.  $I$  – интенсивность, относенная к максимальному пику

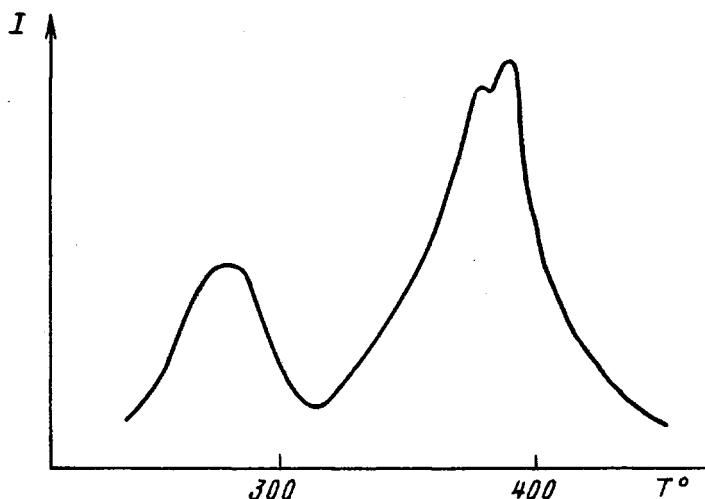


Рис. 3. Кривая полного ионного тока МТА для ПАА-4

полимеров, начиная с ПАА-4 и до ПАА-10. На рис. 2 показан масс-спектр продуктов деструкции ПАА-9, записанный при 355°. В масс-спектре ПАА-9 отсутствует пик молекулярного иона, что является характерным для всего ряда ПАА. Картина термодеструкции для ПАА бимодальна; для ПАА-9 зарегистрировано два пика выхода продуктов деструкции: низкотемпературный в интервале 220–320° и высокотемпературный в интервале 320–420°. Величина низкотемпературного пика по отношению к высокотемпературному меняется в ряду ПАА, а в случае ПАА-1 и ПАА-2 этот пик практически отсутствует. В связи с этим термостабильность ПАА было бы естественно оценивать по температуре максимума высокотемпературного пика. Следует также отметить, что максимумы интенсивности выхода конкретных продуктов деструкции в области высокотемпературного пика не всегда совпадают, в связи с чем их можно разбить на две группы. Так, в случае ПАА-9 часть продуктов «выходит» с максимумом при  $T_{\max} = 355^\circ$ , а часть при  $T_{\max} = 365^\circ$ . Анализ масс-спектров, относящихся к низкотемпературному и высокотемпературному (а точнее, к высокотемпературным) пикам, показывает, что набор

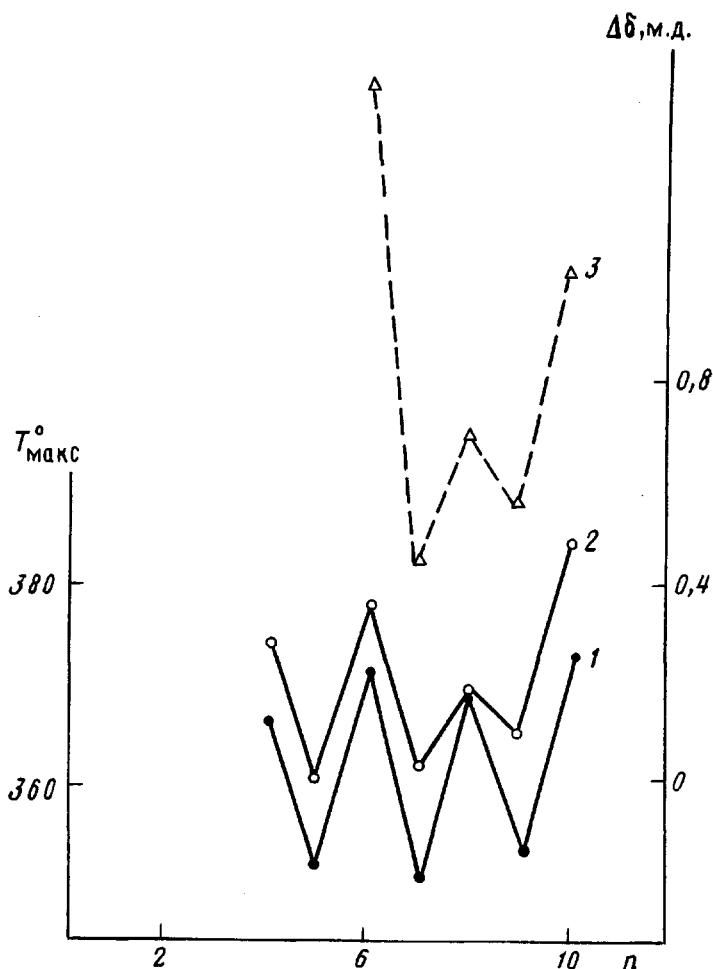


Рис. 4. Зависимость  $T_{\text{макс}}^{\circ}$  (1),  $T'_{\text{макс}}$  (2) и  $\Delta\delta_{3-4}$  (3) от числа  $n$  углеродных атомов в алкильной группе

пиков наиболее интенсивных ионов фактически один и тот же для всех максимумов. Среди продуктов деструкции можно отметить ионы с  $m/e = 126$  (нонен), 112 (октен), 98 (гептен), 18 (вода), 28 (оксид углерода и этилен), 44 (диоксид углерода) и т. д.

Для окончательного выбора критерия термостабильности можно привести дополнительные доводы. В недавних работах Мэнринга [3, 4], исследовавшего особенности механизма термодеструкции ПММА, показано, что низкотемпературный пик мономера на масс-спектрограммах (ПММА деструктирует с выходом мономера, близким к 100%) образуется не в результате разрыва слабых связей в основной цепи полимера, как это было долгие годы принято [1], а в результате переноса первичного радикала (он образуется в результате разрушения слабых структур в примесях, гидроперекисях и т. д.) на концевую двойную связь с последующей деполимеризацией. Наличие концевых двойных связей является результатом реакции диспропорционирования в процессе синтеза полимера, а количество этих связей меняется с изменением условий полимеризации (тип инициатора, температура, растворитель и т. п.).

Можно полагать, что в случае ПАА образование низкотемпературного пика является результатом аналогичных процессов. Так как инициирование происходит в результате взаимодействия первичного радикала с двойной связью на конце цепи полимера, следовало ожидать независимость кинетических и температурных параметров этого процесса от размеров алкильных групп. Действительно, низкотемпературные пики для всех ПАА находятся в одном и том же температурном интервале и не наблюдается альтернирования  $T_{\text{макс}}$  в зависимости от числа метиленовых групп в алкильной группировке. Поскольку образование двойной связи на концах молекул ПАА при их синтезе хорошо известный факт, очевидно, что критерием термостабильности следует считать температурные параметры высокотемпературного пика.

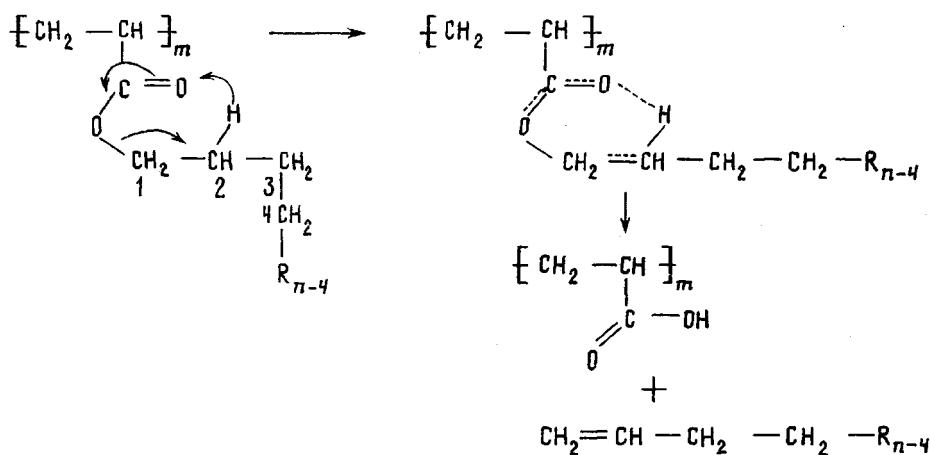
Для большей доказательности существования двух механизмов высокотемпературной деструкции приведем более наглядную кривую полного ионного тока МТА для ПАА-4 (рис. 3). Видно, что на этой кривой имеется два максимума. У нас нет оснований для того, чтобы выбрать одну из двух  $T_{\text{макс}}$  высокотемпературного пика в качестве критерия термостабильности, поэтому в качестве такого критерия мы будем считать оба параметра:  $T_{\text{макс}}$  и  $T'_{\text{макс}}$ .

На рис. 4 представлены значения  $T_{\text{макс}}$  и  $T'_{\text{макс}}$  для ряда ПАА. Видно, что термостабильность этих полимеров колеблется около значения 360°. Наименьшую термостабильность показывает ПАА-7, а наибольшую ПАА-10. Гораздо более существенным является тот факт, что начиная с ПАА-4 и до ПАА-10 наблюдается эффект четности термостабильности в зависимости от числа метиленовых групп в алкильном заместителе, подобный обнаруженному нами ранее для ряда поли-4-*n*-алкилстирилов (ПАС) [5]. Как и в случае ПАС, ПАА с четным числом углеродных атомов в алкильном заместителе показывают большую термостабильность, чем в случае ПАА с нечетным числом углеродных атомов. Эффект четности наблюдается как при выборе одного критерия термостабильности ( $T_{\text{макс}}$ ), так и другого ( $T'_{\text{макс}}$ ). В этом смысле любой из них является достаточным для описания наблюдаемого эффекта.

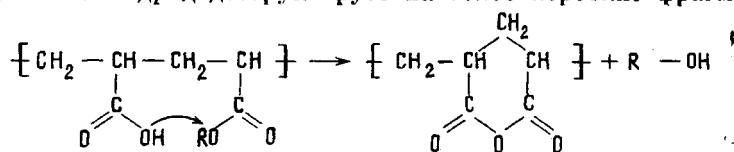
Таким образом, в результате выбора нетрадиционного критерия термостабильности, позволившего повысить точность эксперимента, установлено, что обнаруженный нами впервые эффект четности термостабильности в ряду ПАС можно наблюдать и для другого класса полимеров – ПАА.

Установление механизма химической реакции основывается на определении продуктов этой реакции и кинетических исследованиях. Нами в качестве критерия термостабильности выбрана  $T_{\text{макс}}$ . Этот критерий отражает распад основной структуры полимера и может быть измерен с большой точностью ( $\pm 1^\circ$ ), что имеет принципиальное значение при регистрации небольших температурных эффектов. Кроме того, температура максимума есть неявная функция энергии активации, предэкспоненты и скорости нагревания, что следует из основных уравнений кинетики. Поэтому температуру максимума пика следует считать кинетическим параметром, отражающим механизм процесса.

Основными продуктами, образующимися при термолизе ПАА, являются, как установлено нами, соответствующий олефин и спирт; при этом продуктов деполимеризации обнаружено не было. Таким образом, именно олефин образуется в процессе основной реакции, ответственной за деструкцию полимера. Можно предположить, что процесс идет через шестичленное переходное состояние, столь часто встречающееся в органических реакциях, в частности в перегруппировке Мак-Лэфферти – масс-спектрометрической перегруппировке карбонильных соединений с миграцией  $\gamma$ -водорода и образованием олефина [6].



Таким образом, в ходе этого процесса образуется олефин и фрагмент полиакриловой кислоты. Затем кислота взаимодействует с соседней сложноэфирной группой с образованием полиангирида и свободного спирта после чего полиангирид деструктирует на более короткие фрагменты.



Определяющей стадией этого процесса является стадия образования поликислоты и олефина. Если это так, то вследствие прямого изотопного эффекта, при замене водорода на дейтерий в алкильной группе, процесс должен замедляться, а полимер должен быть более термостабильным. Действительно, нами был синтезирован ПАА-4, в котором все атомы водорода в алкильной группе были заменены на дейтерий. Дейтерированный ПАА-4 имеет и  $T_{\max}$  и  $T'_{\max}$  на  $10^\circ$  выше, чем у недейтерированного полимера, а так как  $T'_{\max}$  является кинетическим параметром, этот факт служит прямым доказательством предложенного нами механизма. Итак, механизм процесса термодеструкции ПАА можно считать установленным.

Объясняет ли предложенный механизм альтернацию термостабильности в ряду ПАА? Да. В переходном состоянии частичный  $\pi$ -характер приобретают показанные штриховой линией связи, т. е. переходное состояние образует  $\pi$ -систему, подобную бензольному кольцу. В результате ПАА становится совершенно подобным ПАС, для которых причина эффекта четности была установлена нами ранее [5]. В ряду ПАС эффект четности в термостабильности был связан с колебаниями электронной плотности в алкильном радикале, что нам удалось обнаружить с помощью спектроскопии УМР. В случае ПАА нами было проведено аналогичное исследование, спектры УМР приведены в таблице. Альтернации химических сдвигов на атоме  $C_3$  алкильной группы не наблюдается, поскольку для этого в соответствии с нашим предположением необходимо резкое различие в симметрии электронных функций граничных атомов (граница бензольное кольцо – алкильная группа в случае ПАС). В данном случае в обычном состоянии эта граница отсутствует, а записать спектр переходного состояния невозможно. Однако видно (рис. 4), что эффект четности наблюдается для  $\Delta\delta_{3-4}$  (разность химических сдвигов  $C_3$  и  $C_4$  углеродных атомов), т. е. для углеродных атомов алкильной группы, граничных с циклическим переходным состоянием.  $\Delta\delta_{3-4}$  показывает полярность связи  $C_3-C_4$ . Чем эта связь более полярна, тем больше разделение электронной

**Химические сдвиги атомов углерода алкильных заместителей в ПАА**

n	Значение хим. сдвигов ( $\delta$ , м. д.) для атомов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	64,17	30,42	18,92	13,56						
5	64,50	28,09	27,79	22,15	13,78					
6	64,50	31,30	28,34	22,32	22,36	13,83				
7	64,54	31,60	28,86	28,43	25,68	22,46	13,91			
8	64,55	31,71	29,16	28,46	28,45	25,77	25,31	13,94		
9	64,55	31,75	29,50	28,94	+	+	+	22,53	13,94	
10	64,56	31,82	29,53	28,50	+	+	28,49	25,77	22,55	13,94

Примечание. Знак «плюс» — точное значение хим. сдвига не удается определить, так как сигналы этих атомов сливаются в спектре УМР.

плотности, тем более эффективно работает механизм, наблюдаемый в случае ПАС.

Таким образом, нам удалось на основе предложенного механизма объяснить наблюданную альтернацию термостабильности в ряду ПАА, что еще раз подтверждает истинность предложенного механизма.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М., 1988. 147 с.
2. Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Жукова Т. И., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2543.
3. Manring L. E. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 12. P. 2673.
4. Manring L. E., Sogah D. J., Cohen C. M. // Macromolecules. 1989. V. 22. N 21. P. 4652.
5. Зуев В. В., Шибаев Л. А., Степанов Н. Г., Соловская Н. А., Бурыко А. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1866.
6. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. М., 1976. С. 265.

Институт высокомолекулярных соединений  
Российской Академии наук,  
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
22.06.91

УДК 541.64:542.952:546-121

**© 1992 г. С. М. Салистый, Л. М. Миронович**

**ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФУМАРАТОВ  
С АЛЛИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ И ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ  
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА**

Изучена сополимеризация стирола и бутилметакрилата с диаллиловым эфиром триметилолпропана и дигубтилфумаратом в присутствии кислорода. Показано, что специфика процессов сополимеризации в бинарных и тройных системах существенно отличается.

Композиции на основе олигоэфирфумаратов, простых аллиловых эфиров и винильных соединений (стирол, диметакрилат триэтиленгликоля) нашли широкое применение в качестве связующих для пластиков, лаков, пропиточных составов [1]. Один из компонентов композиции — аллиловый