

УДК 678.01:54+678.742

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

P. A. Веселовский, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов

Изучение скоростей газообразования при термической деструкции показывает, что разрывы цепей линейного полиэтилена и полипропилена происходят по закону случая [1, 2]. Различия в поведении этих полимеров при термической деструкции обычно относятся к различиям в числе и длинах молекулярных ответвлений. Изучение ИК-спектров частично деструктированного полиэтилена указало на предпочтительные разрывы около точек разветвления цепей [3]. Предполагается, что разветвления были больше, чем один углеродный атом. Наблюдалось [4, 5] значительное различие в скоростях газообразования линейного и разветвленного полимера. Теоретическая обработка [6] скорости газовыделения при пиролизе разветвленного полимера указывает, что в этом случае скорость газовыделения должна быть наибольшей при малых степенях газообразования. Чем больше число разветвлений, тем больше отклонение от закона случая.

Влияние разветвлений заключается в уменьшении термической стабильности полимера, так как связи С—С, присоединенные к третичному или четвертичному углеродным атомам, более слабые. Кроме того, действие разветвлений заключается также в том, что они уменьшают межмолекулярную передачу цепи за счет увеличения внутримолекулярной [5, 7].

На кривой зависимости скорости газообразования при пиролизе полиэтилена или полипропилена от веса летучих продуктов, образовавшихся при пиролизе полимера наблюдается увеличенная скорость пиролиза при малых превращениях полимера. Ряд авторов объясняет этот участок или улетучиванием низкомолекулярных фракций полимера [3], или разбрзгиванием образца, или влиянием кислородсодержащих групп, находящихся в цепи полимера [8, 9].

Целью данной работы было изучение при помощи пиролиза изменений, происходящих в структуре полипропилена (ПП) при его облучении.

Экспериментальная часть

Прибор для проведения пиролиза описан ранее [10]. Перед началом экспериментов вольфрамовая пружина в течение 30 дней находилась под постоянной нагрузкой для того, чтобы свести к минимуму влияние эластичной ползучести.

Вес образца полимера ограничивался 5–6 мг, чтобы избежать разбрзгивания при нагревании. Тигель с образцом помещали в прибор и воздух откачивали до давления 10^{-4} мм. Печь нагревали до температуры пиролиза в нижнем положении, затем медленно надвигали на стакан с образцом. Термопара для замера температуры пиролиза помещалась около тигля с образцом. Нуль отмечался, когда температура образца поднималась до заданной температуры пиролиза.

Для пиролиза использовался изотактический ПП с характеристической вязкостью 5,3. Для удаления остатка катализатора раствор ПП фильтровали в атмосфере азота при 135° .

Атактический ПП представлял собой фракцию ПП, растворимую в гентане, с характеристической вязкостью 0,4. ПП облучали в вакууме на источнике Co^{60} . Ампулы с полимером перед вскрытием прогревали при 150° для того, чтобы прореагировали радикалы, оставшиеся в ПП после облучения.

Результаты и их обсуждение

Образование нерастворимой фракции в ПП наступает после определенной дозы облучения. Для используемого нами изотактического ПП эта доза составляет $6,5 \text{ Mrad}$, для атактического — 75 Mrad . При облучении до меньших доз, вплоть до дозы гелеобразования, происходит уменьшение характеристической вязкости растворов ПП. На рис. 1 скорости газообразования при пиролизе изотактического ПП представлены как функции степени газообразования. Основная часть кривых подобна кривым при разложении полимера по закону случая. Все кривые, кроме кривой для ПП, облученного до дозы 5 Mrad , имеют начальный участок увеличенной скорости газообразования. Этот начальный участок наибольший для необлученного ПП; величина его убывает при приближении дозы облучения к дозе начала гелеобразования.

Увеличенная скорость газообразования в начале пиролиза, по-видимому, вызывается присутствием кислородсодержащих групп в цепи полимера. Радиоактивационный анализ показал наличие в изотактическом ПП 0,05% кислорода. Кислород включается в цепь или во время полимеризации, или при окислении готового ПП. Наблюданное изменение периода ускоренного газообразования при изменении температуры пиролиза, очевидно, связано с наличием в полимере кислородсодержащих групп различного строения. Полимер, не отожженный после облучения, показывает больший период увеличенной скорости газообразования. Это происходит вследствие захвата кислорода радикалами, оставшимися в кристаллических областях ПП (рис. 2). На рис. 2 приведены кривые пиролиза предварительно окисленного ПП. Точка гелеобразования для такого полимера сдвигается до дозы 30 Mrad . Начальный участок необлученного окисленного ПП значительно больше, чем для неокисленного, однако при дозе гелеобразования (30 Mrad) он также не наблюдается.

На рис. 3 прямые имеют излом в ранней стадии улетучивания образца, за исключением образца, облученного дозой 5 Mrad . Этот изгиб показывает, что в ранней стадии механизм деструкции отличается от механизма при последующей деструкции.

Тангенс угла наклона каждой линии, будучи умноженным на 2,303, представляет константу скорости деструкции полимера при данной температуре [11]. Основные части прямых параллельны, что указывает на одинаковый механизм деструкции ПП, облученного различными дозами выше дозы гелеобразования, после израсходования кислородсодержащих групп. Энергии активации, вычисленные по уравнению Аррениуса для основных частей этих прямых, приблизительно одинаковы и лежат в пределах $60\text{--}63 \text{ ккал/моль}$.

Из представленных данных можно сделать вывод, что имеющиеся в ПП кислородсодержащие группы расходуются при облучении. Этот вывод подтверждается также масс-спектрометрическим анализом газов,

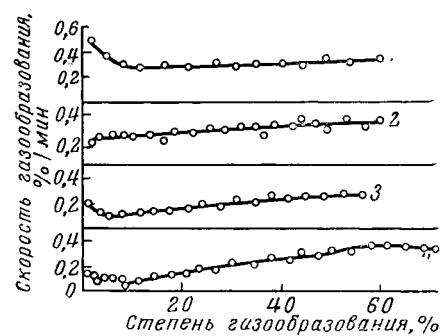


Рис. 1. Термолиз изотактического полипропилена, температура термолиза 360°
Доза облучения (Mrad): 1 — 10; 2 — 5;
3 — 3; 4 — необлученный образец

выделившихся при радиолизе ПП до дозы 50 *Мрад*, результаты которого приведены ниже:

Газы	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	другие углеводороды
Объем газа, %	96	0,7	0,5	—	2,5	0,3

Обычное теоретическое выражение для скорости превращения при разрывах цепи, происходящих по закону случая, дано Уоллом и Симмой [4, 12].

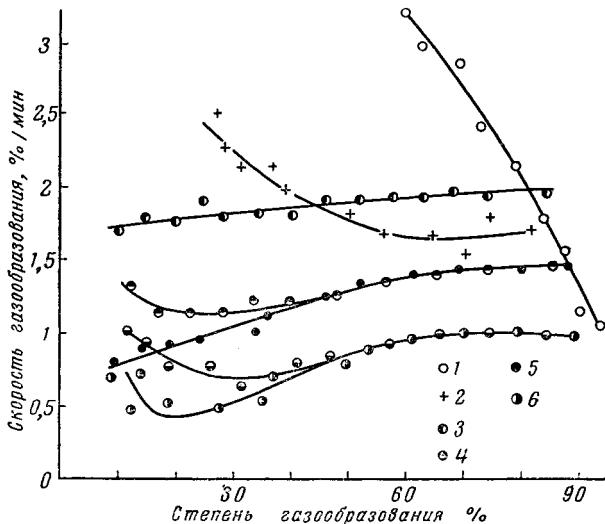


Рис. 2. Термолиз изотактического полипропилена:

- 1 — доза облучения 50 *Мрад*, температура термолиза 380°;
- 2 — доза облучения 30 *Мрад*, температура термолиза 380°;
- 3 — окисленный полипропилен, облученный до дозы 30 *Мрад*, температура термолиза 370°;
- 4 — доза облучения 5 *Мрад*, температура термолиза 380°, полипропилен не отожжен после облучения;
- 5 — доза облучения 5 *Мрад*, температура термолиза 380°;
- 6 — необлученный образец, температура термолиза 380°.

В линейной цепи из *N* единиц, где фрагменты цепи вплоть до размера *L* могут удаляться без дальнейшего разрыва связей, начальная скорость газообразования равна:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)_0 = L(L-1)K/N. \quad (1)$$

Здесь *K* — константа скорости деструкции полимера при данной температуре.

В случае полимера с разветвленными цепями начальная скорость газообразования будет больше

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)'_0 = [L(L-1)/N]K + [S(S-1)/2]bK/N + K_1Sb/N. \quad (2)$$

Здесь *S* — длина ответвления, *b* — число ответвлений на цепь, *K* — константа скорости отрыва ответвлений от полимерной цепи.

Изменение скорости газообразования при наличии в цепях полимера разветвлений

$$\frac{(dc/dt)'_0}{(dc/dt)_0} = \frac{[L(L-1)/N]K + [S(S-1)/2]bK/N + K_1Sb/N}{L(L-1)K/N} \quad (3)$$

При $S \geq L$ S можно заменить на L . В начале пиролиза, когда N велико, членом $K_1 Sb / N = K_1 Lb / N$ можно пренебречь. При использовании этих допущений, после соответствующих преобразований формула (3) упрощается

$$\frac{(dc/dt)_0'}{(dc/dt)_0} = 1 + 0,5 b. \quad (4)$$

Таким образом, изменение скорости газовыделения зависит только от изменения числа ответвлений у полимерной цепи. Анализируя кривые

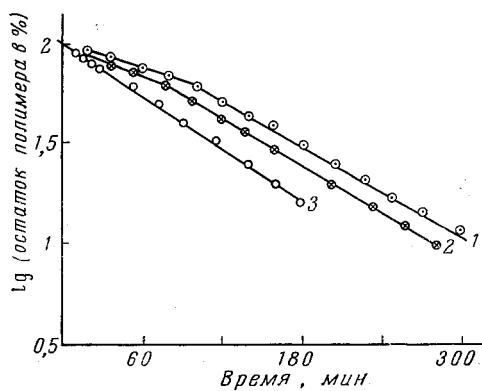


Рис. 3. Термолиз изотактического полипропилена, температура термолиза 380°:
1 — необлученный образец; 2 — доза облучения 3 Мрад; 3 — доза облучения 5 Мрад

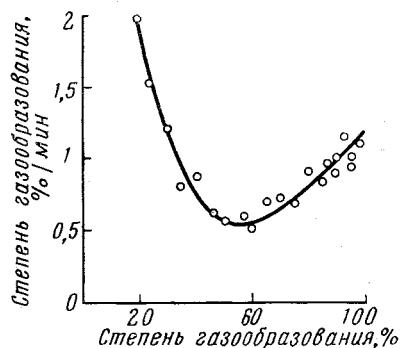


Рис. 4. Термолиз необлученного атактического полипропилена, температура термолиза 360°

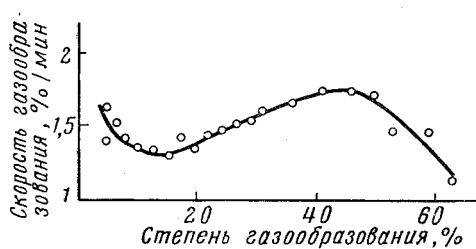


Рис. 5. Термолиз атактического полипропилена, облученного до дозы 70 Мрад, температура термолиза 360°

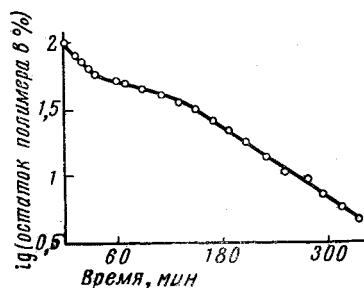


Рис. 6. Термолиз необлученного атактического полипропилена, температура термолиза 360°

скорости газовыделения при пиролизе, можно с довольно большой точностью определить изменения в разветвленности полимерных цепей.

Как видно из рис. 1, кривая для ПП, облученного до дозы 5 Мрад, не имеет изгиба в начальной стадии. Падение характеристической вязкости ПП, облученного малыми дозами, связано главным образом с деструкцией полимерных цепей, а не с образованием разветвлений. Образование разветвлений препятствуют кислородсодержащие группы в цепях полимера, что видно из рис. 2 для окисленного ПП, облученного до дозы 30 Мрад. Узлы разветвления в цепях ПП образуются после начала гелеобразования. Этот момент отмечается на кривой (рис. 1 и 2) появлением начального участка увеличенной скорости газообразования. При увеличении дозы облучения начальный участок кривой увеличивается, и при дозе ~ 50 Мрад он распространяется до полного разложения полимера.

У атактического ПП, облученного до дозы гелеобразования, начальный участок повышенной скорости газообразования сохраняется (рис. 4 и 5), что можно объяснить присутствием в атактическом ПП разветвленных

молекул. Этот вывод подтверждается также наличием двух перегибов на кривой рис. 6. Так как методами ИК-спектроскопии было показано [13], что молекула атактического ПП имеет изотактическую конфигурацию, то так называемый «атактический» ПП, очевидно, является стереорегулярным разветвленным полимером.

Выводы

1. В цепях полипропилена содержатся активные группы, представляющие собой, по-видимому, кислородсодержащие группы разного строения.
2. Увеличение скорости газообразования в начале пиролиза для необлученного полипропилена вызывается присутствием активных групп; для полипропилена, облученного до дозы выше дозы начала гелеобразования,— присутствием точек разветвления цепи.
3. Активные группы расходуются при облучении полипропилена.
4. Поскольку цепи полипропилена, облученного до дозы начала гелеобразования, имеют мало разветвлений, то падение характеристической вязкости облученного до небольших доз полипропилена вызывается главным образом деструкцией молекулярных цепей.
5. Сшиванию цепей полипропилена препятствуют присутствующие в них активные группы.
6. Атактический полипропилен является стереорегулярным разветвленным полимером.
7. Скорость деструкции спицового полипропилена больше, чем линейного.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Wall, S. Straus, J. Polymer Sci., **44**, 313, 1960.
2. С. Е. Бреслер, А. Т. Османская, А. Г. Попов, Высокомолек. соед., **2**, 930, 1960.
3. W. G. Oakes, R. B. Richards, J. Chem. Soc., 1949, 2929.
4. L. A. Wall, S. L. Madorsky, D. W. Brown, S. Straus, R. Simha, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 3430, 1954.
5. L. A. Wall, S. Straus, J. Polymer Sci., **44**, 313, 1960.
6. R. Simha, J. Chem. Phys., **24**, 796, 1956.
7. T. E. Davis, R. L. Tobias, E. B. Peterli, J. Polymer Sci., **56**, 164, 1962.
8. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. иностр. лит., 1959.
9. H. H. G. Fellinek, J. Polymer Sci., **4**, 13, 1949.
10. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, И. Р. Карпович, В. Катышев, Ж. Крумп, Заводск. лаб., **29**, 1016, 1963.
11. S. Glassstone, Textbook of Physical Chemistry, 1946, № 4, p. 1046.
12. R. Simha, L. A. Wall, J. Phys. Chem., **56**, 284, 1952.
13. М. А. Магрупов, Диссертация, 1964.

THERMAL DEGRADATION OF IRRADIATED POLYPROPYLENE

R. A. Veselovskii, S. S. Leshchenko, V. L. Karpov

Summary

It was studied the rates of gas evolution at thermal degradation of irradiated isotactic and atactic polypropylene. The rate of degradation of crosslinked polypropylene is higher than that of linear one. On the basis of the analysis of the gas evolution curves the conclusion was drawn that isotactic polypropylene at temperatures above 350°C in vacuo undergoes random degradation with the exception of the initial stage of pyrolysis. The rate of degradation here is higher due to presence of active oxygen-containing groups. These groups are spent at irradiation and near the dose of gel-point the pyrolysis of isotactic polypropylene proceeds on random mechanism. This also indicates on the absence of structuration in polypropylene chains at irradiation up to gel formation dose. The studying of pyrolysis curves of atactic polypropylene proved that it is branched polymer.