

## О ФОТОЛИЗЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*В. С. Пудов, А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко,  
М. Б. Нейман*

Цель этой работы заключается в исследовании некоторых закономерностей фотодеструкции полипропилена — кинетики газовыделения, состава продуктов, превращений радикалов.

Полипропиленовые пленки облучали в атмосфере чистого гелия светом ртутнокварцевых ламп ДРШ-500 и ДРШ-1000, пропущенным через водяной фильтр. Облучение проводили в специальном сосуде, представляющем собой две плоские кварцевые пластинки, в одной из которых сделано небольшое углубление для пленки; это углубление соединялось кварцевым

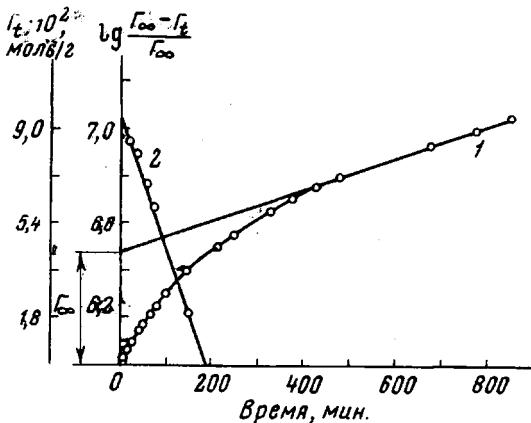


Рис. 1

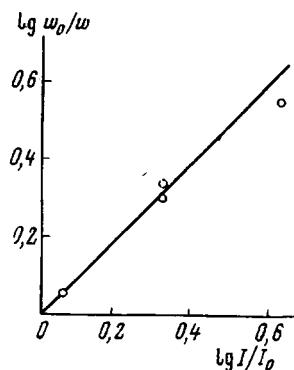


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая газовыделения (1) и ее логарифмическая анаморфоза (2)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости газовыделения  $w$  от интенсивности света  $I$  ( $w_0$  и  $I_0$  соответствуют полной интенсивности светового потока)

капилляром с вакуумной системой. Весь сосуд помещали в водянной термостат, куда пропускался свет лампы.

Кинетику газовыделения измеряли волюметрически по перемещению капельки ртути в градуированном горизонтально расположенным капилляре. Анализ продуктов проводили на высокочувствительном хроматографе. Пленки готовили из изотактического, отмытого от атактики, полипропилена с характеристической вязкостью 2,45; кинетические измерения проводили при 30°.

Типичная кинетическая кривая газовыделения показана на рис. 1. Видно, что скорость газовыделения быстро уменьшается и достигает приблизительно постоянной предельной величины. Это соответствует израсходованию наиболее легко распадающегося под действием света вещества. Проведенный графический анализ показал, что быстро меняющаяся компонента газовыделения хорошо описывается уравнением  $\Gamma_t = \Gamma_\infty(1 - e^{-kt})$ , как это видно из рис. 1, на котором результаты представлены в координатах  $\lg \frac{\Gamma_\infty - \Gamma_t}{\Gamma_\infty} - t$ , где  $\Gamma_t$  — количество газа, выделившееся к моменту времени  $t$ ;  $\Gamma_\infty$  — предельное количество газа, которое выделяется при полном распаде исходного вещества. Таким образом, можно утверждать, что кинетика распада вещества, поглощающего свет и инициирующего цепи (по-видимому, им могут быть перекиси, карбонильные соединения), описывается уравнением первого порядка.

Изучение зависимости скорости газовыделения от интенсивности света  $I$  на начальных линейных участках кинетических кривых (когда  $d\Gamma_t / dt$  не зависит от  $t$ ) показывает, что скорость газовыделения пропорциональна  $I^n$ , где  $n = 1$  (рис. 2).

В газовых продуктах фотолиза обнаружены ацетальдегид и ацетон, а также углеводороды — метан, этан, пропан, этилен, пропилен, изобутилен, причем метана образуется наибольшее количество.

Начальные скорости (моль/г·мин) образования углеводородов для одного из образцов, показывающие также относительные выходы этих газов, были таковы:

|          |                      |
|----------|----------------------|
| Этап     | $0,26 \cdot 10^{-8}$ |
| Этилен   | $0,09 \cdot 10^{-8}$ |
| Пропан   | $0,04 \cdot 10^{-8}$ |
| Пропилен | $0,27 \cdot 10^{-8}$ |

При облучении пленки полипропилена при  $77^\circ\text{K}$  образуются радикалы, спектры ЭПР которых приведены на рис. 3, *a*. Этот спектр соответствует не

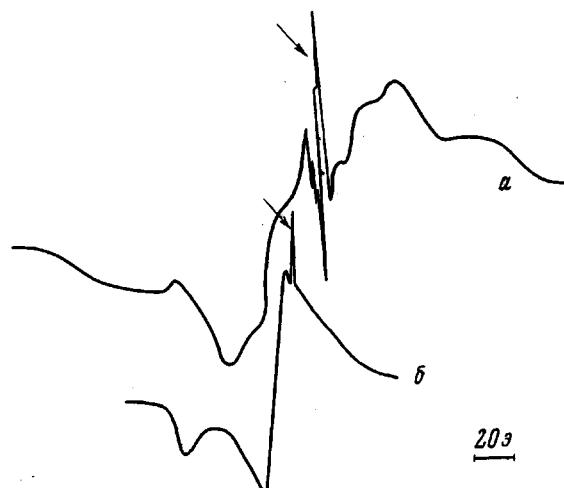


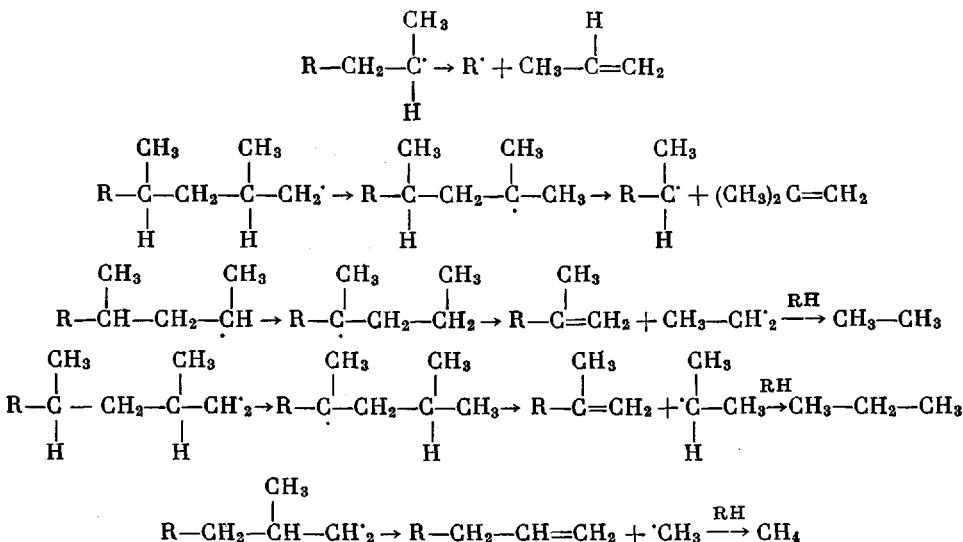
Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов, получающихся при фотолизе полипропилена: при  $77^\circ\text{K}$  (*a*) и после размораживания на воздухе (*b*)

индивидуальному радикалу, а наложению спектров алкильных и аллильных радикалов. При быстром размораживании облученной пленки на воздухе и последующем замораживании происходит превращение этих радикалов  $\text{R}^\cdot$  в перекисные  $\text{RO}_2^\cdot$  (рис. 3, *b*). Без облучения радикалы  $\text{RO}_2^\cdot$  при  $77^\circ\text{K}$  очень устойчивы, однако под действием света концентрация их довольно быстро уменьшается.

Данные о кинетике газовыделения, о составе газообразных продуктов и о превращении радикалов в облученном полипропилене показывают, что при фотолизе в первую очередь распадаются молекулярные продукты (гидроперекиси, кетоны); при этом происходит разрыв макромолекул и образуются летучие кислородсодержащие продукты (ацетальдегид, ацетон) и макрорадикалы.

Механизм таких радикальных реакций в полипропилене достаточно хорошо изучен [1, 2], существенно лишь, что при фотолизе полипропилена эти реакции протекают под действием света. Дальнейшие превращения алкильных и аллильных радикалов приводят к образованию низкомолекулярных насыщенных углеводородов и олефинов. Механизм образования углеводородов при распаде макрорадикалов полипропилена уже неоднократно обсуждался [3, 4]. Кроме реакций распада, он включает также ре-

акции изомеризации радикалов:



Происхождение этилена не ясно. Он может получаться, по-видимому, из тех мест макромолекулы, где мономерные единицы присоединены голова к голове.

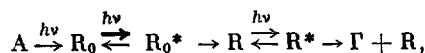
При фотодеструкции полипропилена получаются те же самые летучие продукты, которые получаются при термическом распаде гидроперекисей полипропилена в вакууме. Это указывает на то, что в обоих случаях источником углеводородов являются макрорадикалы, возникающие при термическом распаде гидроперекисей или при фотохимической деструкции гидроперекисей и кетонов.

Можно предположить, что роль фотооблучения сводится лишь к увеличению скорости инициирования, т. е. к повышению стационарной концентрации макрорадикалов, а появление низкомолекулярных углеводородов связано с термическими реакциями этих радикалов и происходит без участия света.

Однако можно показать, что это не так. Приняв скорость газовыделения  $w = k_d[\text{R}^{\cdot}]$ , где  $k_d$  — константа скорости термического распада макрорадикалов,  $[\text{R}^{\cdot}]$  — их стационарная концентрация, можно оценить  $w$  (предэкспонент полагаем равным  $10^{13}$  сек $^{-1}$ , энергию активации распада 30 ккал/моль [5], а для  $[\text{R}^{\cdot}]$  можно принять предел чувствительности спектрометра ЭПР по этим радикалам ( $10^{16}$ — $10^{18}$  спин/ $\text{г}$ )). Так как при фотолизе полипропилена при 30° не удавалось наблюдать сигналы ЭПР, то это значение  $[\text{R}^{\cdot}]$  будет явно завышенным. Даже такие, заведомо завышенные, оценки показывают, что наблюдаемые скорости газовыделения при фотолизе по меньшей мере на 3—5 порядков больше тех скоростей, которые следовало ожидать, если бы распад макрорадикалов происходил термически. Это означает, по-видимому, что распад макрорадикалов в значительной степени происходит с участием света, т. е. при электронном возбуждении этих радикалов.

Аналогичным образом можно рассмотреть реакции обрыва, т. е. рекомбинации макрорадикалов. Если принять, что скорость рекомбинации лимитируется эстафетной передачей свободной валентности (это, по-видимому, единственная возможность в полипропилене при 30°), то сравнение скоростей термической и фотохимической эстафеты показывает, что основную роль в обрыве играет фотохимическая эстафета. Имеются также экспериментальные свидетельства такой эстафеты (например, превращение аллильных радикалов в алкильные под действием света [6]).

В общем виде последовательность элементарных актов при фотолизе можно представить в следующем виде:



где  $A$  — поглощающие свет молекулярные продукты (гидроперекиси, кетоны и др.);  $R_0$  — первичные радикалы типа  $\sim\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\sim$  (из гидроперекисей) или  $\sim\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\sim$  (из кетонов);  $R$  — алкильные или

аллильные макрорадикалы, получающиеся при распаде  $R_0$ . Эта схема предусматривает возбуждение макрорадикалов и реакции продолжения цепей с их участием.

Обрыв цепей по эстафетному механизму, как уже указывалось, также должен происходить при участии возбужденных радикалов.

Такая схема хорошо объясняет пропорциональность между скоростью газовыделения и интенсивностью света.

Таким образом, при фотолизе полипропилена не только инициирование, но и реакции продолжения и обрыва кинетических цепей происходят, по-видимому, с участием света, т. е. при электронном возбуждении радикалов.

Анализ электронных спектров поглощения радикалов показывает, что это предположение вполне обосновано. В самом деле, радикал  $\cdot\text{CH}_3$  имеет сильные полосы поглощения вблизи 2150 Å [7, 8], алкильные макрорадикалы должны иметь полосы, еще более сдвинутые в длинноволновую область. Аллильные радикалы имеют сильные полосы поглощения в еще более ближнем ультрафиолете — около 2500—2700 Å и слабые полосы около 3700—4000 Å [7, 9].

### Выводы

1. Исследован состав летучих продуктов, получающихся при фотолизе полипропилена; найдено, что помимо ацетальдегида и ацетона образуются значительные количества метана, этана, пропана, этилена, пропилена, изобутилена.

2. Высказаны соображения о роли возбужденных макрорадикалов в процессах фотодеструкции полипропилена и других полиолефинов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964.
2. В. С. Пудов, Диссертация, 1963.
3. В. Д. Моисеев, М. Б. Нейман, А. И. Крюкова, Высокомолек. соед., 1, 1552, 1959.
4. W. J. Bailey, C. Y. Liotta, Amer. Chem. Soc. Polymer, Preprints, 5, 333, 1964.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1961.
6. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., 5, 946, 1963.
7. G. Hergberg, Canad. J. Phys., 34, 523, 1956.
8. G. Hergberg, Proc. Roy. Soc. A262, 291, 1961.
9. D. M. Bodily, M. Dole, J. Chem. Phys. 44, 282, 1966.