

Следует отметить, что при скоростях ниже скорости, соответствующей максимуму силы трения, результаты расчетов по формулам (4), (5) практически совпадают с данными теории [1].

Таким образом, учет числа участвующих в процессе трения кинетических единиц приводит к зависимости, близкой к экспериментально наблюдаемой. Аналогичный подход может быть применен при рассмотрении внутреннего трения, прочности и других явлений, при которых возможно изменение числа взаимодействующих единиц.

Выводы

1. На основании молекулярно-кинетических представлений о трении эластомеров учтена зависимость числа молекулярных контактов между поверхностью эластомера и подложкой от сдвигающей силы.

2. Рассчитана зависимость силы трения от скорости скольжения и температуры, описывающая экспериментально наблюдаемый максимум силы трения.

2-й Московский государственный
медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию
6 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 96, 1161, 1954.
2. К. А. Grosch, Proc. Roy. Soc., A274, 21, 1356, 1963.
3. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Докл. АН СССР, 151, 2320, 1963.
4. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Сб. Теория трения и износа, изд-во «Наука», 1965, стр. 95.
5. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Механика полимеров, 1967, 123.
6. G. M. Bartenev, A. I. Elkin, Wear., 8, 8, 1965.

УДК 678.742:678.01:54.661.729

ОБРАЗОВАНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ РАСПАДЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л. А. Татаренко, В. С. Пудов

В ряде работ [1—3] был подробно изучен процесс распада гидроперекиси изотактического полипропилена (ПП) при 120—140°. Было установлено, что скорость распада гидроперекиси пропорциональна концентрации гидроперекиси в первой степени, и были приведены данные [1, 2], доказывающие, что распад осуществляется по схеме



в соответствии с которой образуются алкохильный и алкильный макрорадикалы. Далее была изучена кинетика образования кислородсодержащих соединений, продуктов распада алкохильных макрорадикалов RO^\cdot [1, 2]. Реакции алкильных радикалов в полипропилене изучены при высоких температурах ($>300^\circ$ [4, 5]). Было показано, что большую роль в образовании летучих продуктов термической деструкции полимера играют изомеризация и распад этих радикалов.

Целью настоящей работы было исследование при более низкой температуре реакций макрорадикалов, образующихся при распаде гидроперекиси ПП, и изучение механизма образования низкомолекулярных углеводородов.

Методика и результаты эксперимента

Для опытов использовали изотактический ПП с молекулярным весом 200 000. Гидроперекись ПП готовили окислением полимера при 130° и давлении кислорода 400 мм рт. ст. В зависимости от продолжительности окисления ПП концентрация гидроперекиси менялась от $0,39 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/1 г полимера. Содержание гидроперекиси в полимере определяли йодометрически.

Образец окисленного ПП (20 мг), содержащий известное количество гидроперекиси, помещали в стеклянную ампулу, после чего ампулу откачивали форвакуумным насосом; заполняли гелием, еще раз откачивали до давления $\sim 10^{-2}$ мм и откапывали. Приготовленную таким образом ампулу прогревали в термостате при 130° в течение

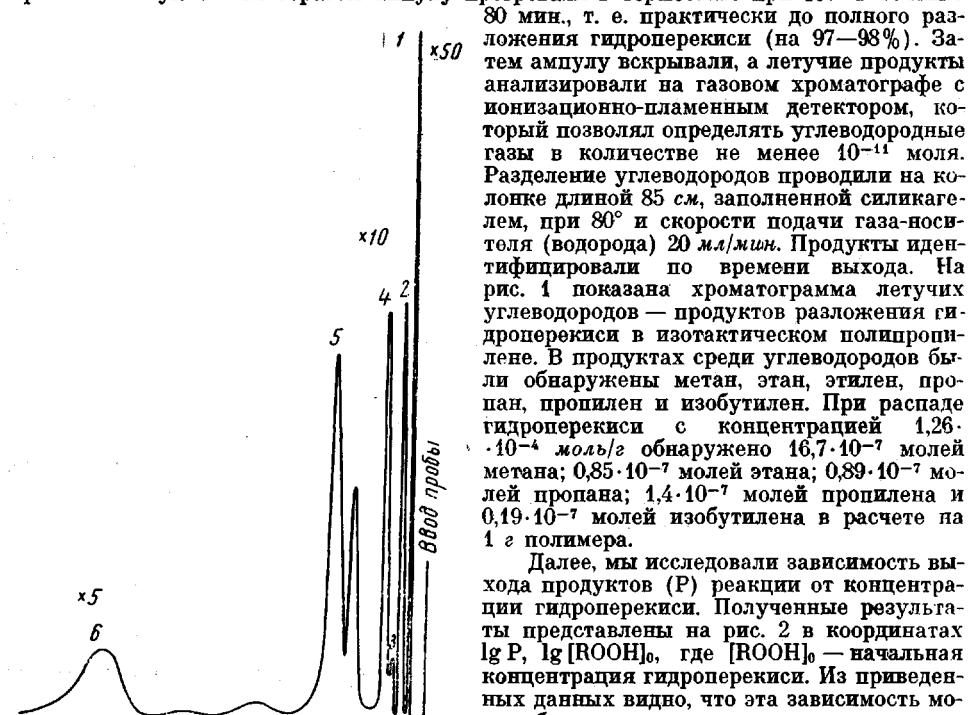


Рис. 1. Хроматограмма летучих углеводородов — продуктов разложения гидроперекиси в изотактическом полипропилене:

1 — метан; 2 — этиан; 3 — этилен; 4 — пропан; 5 — пропилен; 6 — изобутилен

Для выяснения механизма образования низкомолекулярных углеводородов важно исследовать не только инициирующее влияние гидроперекиси полипропилен, но и влияние других перекисей на распад этого полимера. Для этих опытов использовали «чистый» (не содержащий гидроперекиси) изотактический ПП. В образец (20 мг чистого полимера) вводили перекись бензоила или перекись кумиля в концентрациях 10^{-3} — 10^{-6} моль/г. В опытах, в которых распад полипропилен инициировали перекисью бензоила и перекисью кумиля, не обнаружено низкомолекулярных углеводородов в измеримых количествах. Исключение составляют метан и этиан, выход которых соответственно равен ~ 20 и 0,3% от количества введенной перекиси кумиля. При распаде перекиси бензоила было найдено 30% бензола и 73% двуокиси углерода.

Для разных углеводородов n имеет следующие значения: метан — 1,27; этиан — 1,16; пропан — 1,16; пропилен — 1,33 и изобутилен — 1,23, среднее значение n равно 1,23.

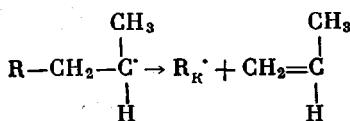
$$P = k[ROOH]^n.$$

Обсуждение результатов

Как мы уже отмечали, при распаде гидроперекиси ПП образуются аллоксильный RO' и алкильный R' радикалы. Они инициируют деструкцию полимера. Непосредственным источником летучих углеводородов является реакция распада алкильных макрорадикалов со свободной валентностью на конце цепи или вблизи от него [4, 5]. Будем называть такие макрорадикалы «концевыми» радикалами R_k .

Для примера напишем вероятные схемы образования некоторых углеводородов:

I. Пропилен



II. Пропан

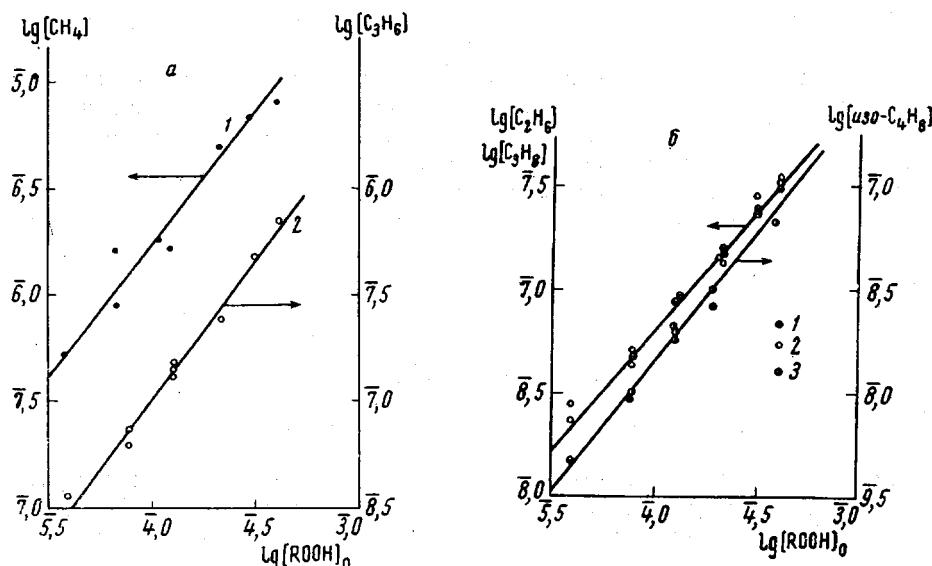
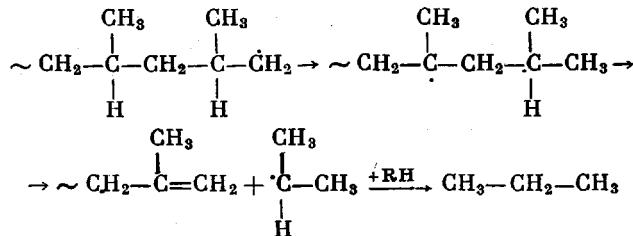
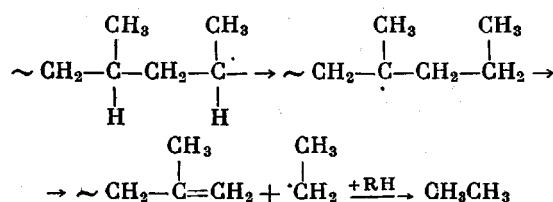


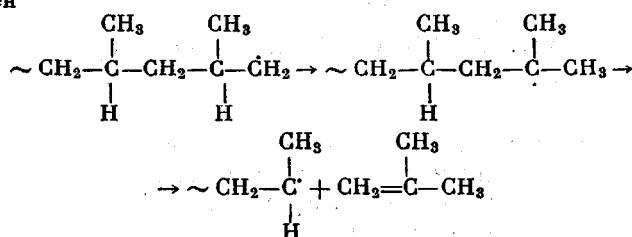
Рис. 2. Зависимость выхода летучих углеводородов от начальной концентрации гидроперекиси:

г: 1 — метан; 2 — пропилен; б: 1 — этан; 2 — пропан; 3 — изобутилен

III. Этан

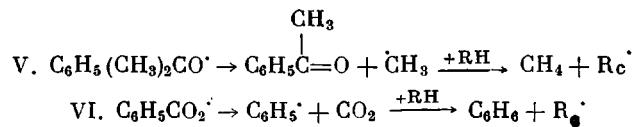


IV. Изобутилен



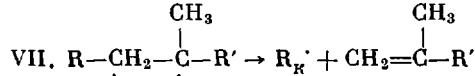
Из этих схем видно, что механизм образования большинства летучих углеводородов включает в себя изомеризацию алкильных радикалов с последующим распадом их. Такие реакции наблюдались при термической деструкции полипропилена при температурах выше 300° [4, 5]. Наши данные свидетельствуют о том, что изомеризация радикалов происходит и при более низких температурах. Процесс IV связан с α -изомеризацией. Такая изомеризация, как известно, наблюдается очень редко. Но в полипропилене, по-видимому, скорость этой реакции достаточно велика, так как количества пропилена и изобутилена соизмеримы. Источником R_k при распаде гидроперекиси ПП могут быть радикалы RO^\cdot и R^\cdot , причем подавляющее большинство алкильных макрорадикалов, получающихся в этом процессе вследствие большого молекулярного веса полимера, имеет свободную валентность в середине макромолекулы R_c^\cdot . Можно выяснить роль RO^\cdot и R^\cdot радикалов в образовании продуктов деполимеризации, привлекая результаты опытов с добавлением в ПП перекиси бензоила и перекиси кумила. Эти перекиси генерируют в полимере только «серединные» алкильные макрорадикалы R_c^\cdot . В упомянутых опытах не было найдено заметных количеств углеводородов (если не считать метана и этана в случае перекиси кумила).

Попытка объяснить этот факт низкой эффективностью инициирования применявшимися перекисями оказывается несостоятельной. Действительно, согласно Тобольскому [6], эффективность инициирования радикальных реакций в ПП перекисью бензоила довольно высока и равняется ~ 0,6. Из наших данных о выходе метана и бензола следует, что, по крайней мере, 10% кумилокисных и 15% бензоилоксирадикалов, образующихся при распаде соответствующих перекисей, генерируют макрорадикалы в ПП по реакциям:



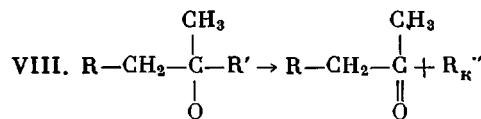
Кроме того, кумилокисные и бензоилоксирадикалы сами могут отрывать атомы водорода от полимера, образуя при этом радикалы R_c^\cdot , так что эффективность инициирования радикальных реакций этими перекисями довольно велика.

Таким образом, можно утверждать, что под действием перекисей бензоила и кумила продукты деполимеризации ПП не образуются вследствие того, что срединные алкильные макрорадикалы R_c^\cdot при температуре наших опытов практически не распадаются, т. е. реакция:



идет с незначительной скоростью.

Следовательно, R_k^\cdot при распаде гидроперекиси ПП образуются из RO^\cdot радикалов:



Эти результаты согласуются с данными об энергиях активации реакций распада алкильных и алкоксильных радикалов. Энергия распада алкильных радикалов в соответствии с [7, 8] равна ~ 30 ккал/моль, а энергия активации распада третичных бутилокисных радикалов 11,2 ккал/моль [7].

При помощи имеющихся в литературе данных можно оценить долю α-радикалов RO^\cdot , распадающихся по схеме VIII. При разложении гидроперекиси ПП [3] количество образующихся кислородсодержащих продуктов (формальдегид, ацетальдегид, ацетон и т. п.), которые могут получаться только из концевых гидроперекисей, составляет примерно 10% от общего количества распавшихся гидроперекисей. Нетрудно убедится, что доля β-концевых гидроперекисей от их общего количества не может быть больше $\frac{1}{2}v$, где v — длина цепи процесса окисления, при котором получаются эти гидроперекиси. Тогда в соответствии с данными [9], $0.1 \leq \beta \leq 0.3$. Так как $\alpha \cdot \beta = 0.10$, то получаем, что α не должно быть меньше 0,3.

В соответствии с этими результатами скорость разрывов полимерной цепи должна быть близка к скорости распада гидроперекиси ПП. Согласно данным Тобольского, разрыв цепей также происходит при распаде радикалов RO^\cdot . Однако он считает, что алкоксильные радикалы в процессе окисления ПП образуются при рекомбинации перекисных радикалов.

Большой вероятностью распада алкоксильных радикалов можно, по-видимому, также объяснить и то, что полипропилен в ходе окисления не спшивается.

Как мы уже отмечали, летучие углеводороды образуются при распаде концевых алкильных макрорадикалов R_K^\cdot . Следовательно, скорость образования углеводородов должна быть пропорциональна концентрации этих радикалов. Так как выход продуктов в соответствии с нашими данными пропорционален концентрации гидроперекиси в степени, близкой к единице, то естественно полагать, что R_K^\cdot гибнут по реакции первого порядка относительно их концентрации. Такой реакцией может быть, например:



Отмечавшиеся небольшие отклонения от прямой пропорциональной зависимости между выходом продуктов и концентрацией гидроперекиси могут быть обусловлены тем, что в окисленном ПП кроме гидроперекиси содержатся также и другие продукты, которые могут участвовать во вторичных реакциях.

Выводы

1. При распаде гидроперекиси ПП происходит разрыв молекулярных цепей, сопровождающийся их деполимеризацией.
2. Активной частицей, ответственной за разрыв цепи, является алкоксильный радикал.
3. Показано, что изомеризация алкильных радикалов идет с заметной скоростью уже при 130° .

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 2, 918, 1962.
2. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 750, 1963.
3. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, изд-во «Химия», 1966, стр. 5.
4. В. Д. Моисеев, М. Б. Нейман, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 114.
5. W. I. Bailey, C. L. Liotto, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 5, 333, 1964.
6. A. V. Tobolsky, P. M. Norling, N. H. Frick, H. Vu, J. Amer. Chem., Soc., 86, 3925, 1964.
7. M. C. Lin, K. I. Laidler, Canad. J. Chem., 44, 2927, 1966.
8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
9. В. С. Пудов, Диссертация, 1963.