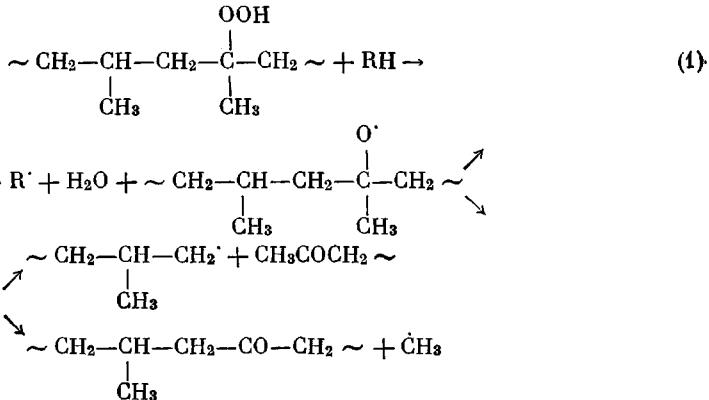


## К ВОПРОСУ О РАСПАДЕ ГИДРОПЕРЕКИСНЫХ ГРУПП В ТВЕРДОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

*Б. А. Громов, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников*

Гидроперекисные группы в полипропилене (ПП) распадаются, взаимодействуя с ближайшими звеньями своей и соседних макромолекул (RH)



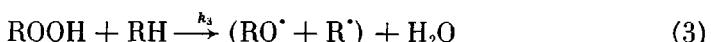
Радикалы  $\cdot\text{CH}_3$ , отрывая водород, образуют метан; макрорадикалы  $\sim \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^\cdot (R_k)$  могут деполимеризоваться, отщепляя пропилен, изомеризоваться в околовонцевые радикалы, отщепляющие изобутилен и высшие олефины, а также гибнуть в реакции с соседними звеньями, образуя срединные макрорадикалы  $R_c^\cdot$ , почти не принимающие участия в образовании низкомолекулярных продуктов [1].

Количество метана, образующегося при разложении гидроперекиси равно

$$N_{\text{CH}_4} = m k_3 \delta_m [\text{RH}] \int_0^t [\text{ROOH}] dt, \quad (2)$$

где  $m$  — масса полимера,  $k_3$  — константа скорости бимолекулярной реакции  $\text{ROOH}$  с  $\text{RH}$ ,  $\delta_m$  — вероятность образования метильного радикала  $^{\cdot}\text{CH}_3$  при этой реакции.

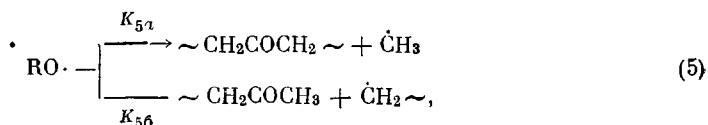
Рассмотрим подробнее реакцию разложения гидроперекисной группы в ПП. На первой стадии этой реакции образуется пара радикалов, находящихся в одной клетке



Далее радикальная пара может погибнуть



или превратиться в два свободных радикала (выйти из клетки). В частности радикалы  $\cdot\text{CH}_3$  образуются путем изомеризации  $\text{RO}'$  (см. реакцию (1))



откуда

$$\delta_m = \frac{k_{5a}}{k_4 + k_{5a} + k_{5,6}} = \frac{k_{5a}}{k_4} \quad (6)$$

Согласно уравнений (2) и (6) выход метана за время  $t$  равен

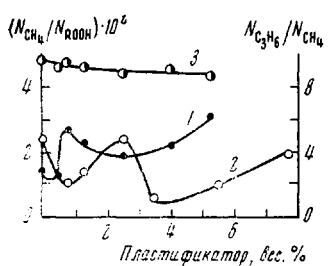
$$N_{\text{CH}_4} = \frac{mk_{5a}}{L} (1 - e^{-k_3[\text{RH}]t}) [\text{ROOH}]_0, \quad (7)$$

а отношение выходов пропилена и метана

$$\frac{N_{C_3H_6}}{N_{CH_4}} = \frac{\delta_{k_0} k_d}{\delta_m k_{kp}[RH]} = \frac{k_{56} k_d}{k_{55} k_{kp}[RH]} \quad (8)$$

где  $k_d$  и  $k_{kp}$  — константы скорости деполимеризации концевых макрорадикалов  $R_k$  и их взаимодействия с окружающим веществом, а  $\delta_k$  — вероятность образования радикала  $R_k$ ; равная согласно уравнению (4) и (5)  $\delta_k = k_{55} \cdot k_s^{-1}$ .

При изменении надмолекулярной структуры или при добавлении пластификатора, близкого по химической природе к ПП, значение  $[RH]$  изменяется незначительно. Поэтому при постоянных значениях констант скоростей выход метана и отношение  $N_{C_3H_6}/N_{CH_4}$  должны, согласно уравнениям (7) и (8), лишь слабо (на несколько процентов) изменяться при изменении структуры полимера или концентрации пластификатора. Более сильные изменения, особенно появление экстремумов, должны свидетельствовать о непостоянстве констант скоростей, входящих в эти выражения.



Зависимость выхода метана (1, 2) и отношения выходов метана и пропилена (3) от концентрации пластификатора, 130°; 1 и 3 — крупносферолитный, 2 — мелкосферолитный образцы

медленно охлаждали (0,8 град/мин) до 130°, далее охлаждали в вакууме до комнатной температуры. Пленки окисляли при 120°/600 мм — мелкосферолитные 60 мин., а крупносферолитные — 90 мин., что соответствовало близкому содержанию гидроперекисных групп (0,13 и 0,145 моль/кг). Окисленные образцы смачивали пластификатором, выдерживали при комнатной температуре 24 часа (при этом пластификатор полностью впитывался в пленку) и прогревали в вакууме при 130° в течение 60 мин.

При  $k_3[RH] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  [3] глубина разложения гидроперекиси составляла 90%. В продуктах разложения хроматографически определяли метан и пропилен.

Как видно из рисунка, выход метана сильно зависит от надмолекулярной структуры полимера и сложным образом изменяется в зависимости от концентрации пластификатора. Максимумы на кривых для крупного и мелкосферолитного образцов находятся при разных концентрациях пластификатора. Отношение выходов пропилена и метана изменяется с содержанием пластификатора незначительно.

Наблюдаемая зависимость может быть объяснена, если принять, что константы скоростей одних и тех же элементарных реакций в разных участках полимера, различающихся по степени упорядоченности макромолекул, могут иметь разные значения. Эти различия можно объяснить большей или меньшей легкостью конформационных перестроек, необходимых для протекания реакции.

В наших опытах пластификатор, внесенный в окисленный полимер, по-видимому, способствовал перестройке надмолекулярной структуры во время повторного нагревания образца, что и приводило к изменению средних значений констант скоростей (по крайней мере  $k_s$ ), а в конечном результате — к изменению количества углеводородных продуктов. Перестройка надмолекулярной структуры полимера под влиянием пластификатора описана в [4].

### Экспериментальная часть

Изотактический ПП ( $M = 130\ 000$ ) был очищен как описано в [2]; пластификатор — полипропилен с  $M = 800$ , жидкий при комнатной температуре, прогревали в вакууме при 130° (90 мин.), для удаления низкомолекулярных примесей и разрушения нестойких групп. Пленки из ПП прессовали в вакууме при 220°, для получения мелкосферолитной структуры пленки быстро охлаждали жидким азотом; для получения крупносферолитной пленки

медленно охлаждали (0,8 град/мин) до 140°, выдерживали при этой температуре 5 часа и далее охлаждали в вакууме до комнатной температуры. Пленки окисляли при 120°/600 мм — мелкосферолитные 60 мин., а крупносферолитные — 90 мин., что соответствовало близкому содержанию гидроперекисных групп (0,13 и 0,145 моль/кг). Окисленные образцы смачивали пластификатором, выдерживали при комнатной температуре 24 часа (при этом пластификатор полностью впитывался в пленку) и прогревали в вакууме при 130° в течение 60 мин.

При  $k_3[RH] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  [3] глубина разложения гидроперекиси составляла 90%. В продуктах разложения хроматографически определяли метан и пропилен.

Как видно из рисунка, выход метана сильно зависит от надмолекулярной структуры полимера и сложным образом изменяется в зависимости от концентрации пластификатора. Максимумы на кривых для крупного и мелкосферолитного образцов находятся при разных концентрациях пластификатора. Отношение выходов пропилена и метана изменяется с содержанием пластификатора незначительно.

Наблюдаемая зависимость может быть объяснена, если принять, что константы скоростей одних и тех же элементарных реакций в разных участках полимера, различающихся по степени упорядоченности макромолекул, могут иметь разные значения. Эти различия можно объяснить большей или меньшей легкостью конформационных перестроек, необходимых для протекания реакции.

В наших опытах пластификатор, внесенный в окисленный полимер, по-видимому, способствовал перестройке надмолекулярной структуры во время повторного нагревания образца, что и приводило к изменению средних значений констант скоростей (по крайней мере  $k_s$ ), а в конечном результате — к изменению количества углеводородных продуктов. Перестройка надмолекулярной структуры полимера под влиянием пластификатора описана в [4].

## Выводы

1. Изучена зависимость выхода простейших газообразных продуктов разложения гидроперекиси полипропилена (ПП) от концентрации пластификатора — низкомолекулярного ПП с  $M = 800$ .

2. Показано, что зависимость выходов метана и пропилена от концентрации пластификатора, близкого по химической природе к полимеру, описывается сложными кривыми с двумя минимумами и одним максимумом.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 XII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Высокомолек. соед., Б10, 287, 1968.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Е. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
3. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 750, 1963.
4. В. А. Кагрин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 5, 1809, 1963.

УДК 547.533'116.07 (088.8)

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПЕРФТОРПОЛИФЕНИЛЕНОВ

*E. E. Барони, С. М. Веранян, Е. А. Ковырзина*

Ранее был опубликован ряд работ, посвященных синтезу перфторполифениленов (ПФПФ), получаемых поликонденсацией по Ульману из дииодов [1], дихлор- [2] или из дигрометрафторбензолов [3].

Полимеры перфторфениленов представляют большой интерес с точки зрения применения их в качестве химически-, радиационно- и термически-

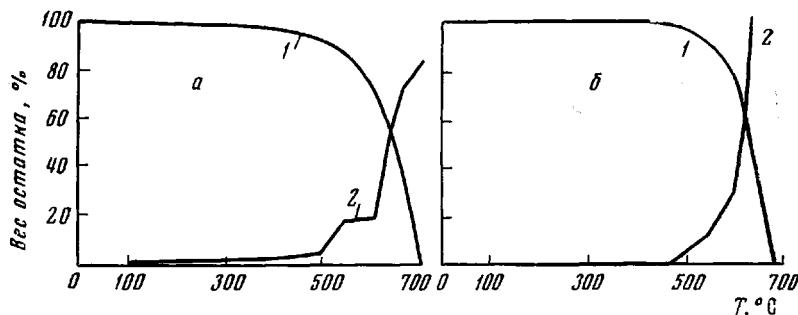


Рис. 1. Кривые ТГА (1) и ДТГ (2) ПФПФ при нагревании в атмосфере воздуха со скоростью 3 град/мин до (а) и после термической обработки в вакууме (б)

стабильных материалов. В работе [4] показано, что в вакууме интенсивное разложение ПФПФ происходит только выше 600°.

Целью настоящей работы было изучение термоокислительной стабильности некоторых растворимых в бензоле образцов ПФПФ. Термостабильность исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в атмосфере воздуха со скоростью нагревания 3 град/мин в интервале температур 20—700°. Химические изменения, происходящие в ПФПФ при нагревании, исследовали при помощи масс-спектрометрии.

Термоокислительная деструкция ПФПФ становится заметной при сравнительно высоких температурах. Например, при нагревании в атмосфере воздуха со скоростью  $\sim 3$  град/мин до 575° потеря в весе составляет  $\sim 20\%$  (рис. 1, а). На рис. 1, а представлена также дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) кривая, из которой видно, что наибольшая скорость разложения для ПФПФ достигается в интервале температур  $\sim 600$ —700°. При более низких температурах потеря веса незначительна: при 450° она составляет всего  $\sim 5,5\%$ .