

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Сосин, Ю. Г. Чикишев, Докл. АН СССР, 168, 357, 1966.
2. H. Gilman, G. L. Schwelke, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2693, 1964.
3. F. S. Kipping, A. G. Muggay, J. Chem. Soc., 1929, 360.
4. F. S. Kipping, J. E. Sand, J. Chem. Soc., 119, 830, 1921.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 475.
6. A. W. Jargic, N. J. Winkler, D. I. Peterson, H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1921, 1961.

УДК 541.64 : 536.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Л. Н. Распопов, Г. П. Белов, И. Н. Мусаелян,  
Н. М. Чирков

В литературе [1, 2], посвященной термической деструкции полиэтилена (ПЭ), как правило, рассматривался ПЭ с различной степенью разветвленности, а рабочие температуры находились выше 360°, т. е. в области, где наблюдается пиролиз полимера. Большой интерес представляет изучение термической деструкции линейного полиэтилена, полученного на растворимых катализаторах (ПЭРК) [3, 4] при температурах 250—360°, для которых отсутствуют эффективные стабилизаторы, подавляющие деструкцию.

Следствием структурных особенностей ПЭРК является высокая прочность в изотропном и ориентированном состояниях и особенно высокая стойкость к ударным воздействиям [5]. Однако практически полное отсутствие разветвленности и узкое МВР создают некоторые трудности при его переработке методами литья и экструзии [6]. Увеличение температуры переработки, с одной стороны, должно привести к расширению границ молекулярных весов ПЭРК, способного перерабатываться этими методами, с другой — к деструкции ПЭРК. Поэтому представляло интерес исследовать его поведение при высоких температурах (до 360°), а также изучить влияние времени и температуры деструкции линейного ПЭРК на его свойства.

### Экспериментальная часть

Для исследования брали высокоомолекулярные образцы линейного ПЭРК ( $[\eta] = 5,45$  и  $7,43 \text{ д.н./г.}$ ). Разветвленность обоих образцов меньше 0,5 групп  $\text{CH}_3$  на 1000 атомов С, полидисперсность  $M_w/M_n = 4,0$  и  $4,9$  соответственно.

Пятиграммовые навески ПЭРК помещали в кварцевые ампулы и откачивали при 70° до вакуума  $10^{-3} - 10^{-6} \text{ мм}$  для удаления воздуха. Ампулы с полимером помещали в терmostат, температуру в котором поддерживали с точностью до  $\pm 61^\circ$ . Терmostатирование длилось 10—15 мин., время деструкции составляло 0,2—8 час. Часть образцов подвергали деструкции в пресс-форме. Условия прессования: давление  $50 \text{ кГ/см}^2$ ,  $140 - 360^\circ$ , время выдержки в форме — 1 час., скорость охлаждения на активном участке кристаллизации ( $140 - 100^\circ$ ) [7] — 1 град/мин.  $[\eta]$  исходного и деструктированных образцов ПЭРК определяли в декалине при  $135^\circ$ . Молекулярный вес рассчитывали по формуле  $[\eta] = 6,77 \cdot 10^{-4} M_w^{0,67}$  [8]. Фракционирование и обработка результатов фракционирования описаны ранее [4, 9]. Концентрацию двойных винильных связей в деструктированном ПЭРК рассчитывали из ИК-спектров по интенсивности полосы  $910 \text{ см}^{-1}$ . Механические свойства ПЭРК, деструктированного во время прессования, определяли из кривой одноосного растяжения. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания в этаноле при  $20 \pm 0,1^\circ$  с точностью до  $0,001 \text{ г/см}^3$ .

## Результаты и их обсуждение

Изменение молекулярного веса при нагревании вакуумированных образцов ПЭРК наблюдали, начиная с  $290^\circ$ , а для образцов, прогретых в пресс-форме, — с  $250^\circ$ . При этом заметное выделение газообразных продуктов деструкции начинается в первом случае с  $360^\circ$ , во втором — с  $320^\circ$ . Резкое снижение  $[\eta]$  наблюдается в первые 1,5 часа нагревания, дальнейшее изменение ее протекает со значительно меньшей скоростью, а величина  $[\eta]$  стремится к предельному значению для данной температуры (рис. 1, а). Так, если  $[\eta]$  исходного ПЭРК составляла  $5,45 \text{ дL/g}$ , то через 4 часа нагревания при  $300^\circ$  она становится равной  $3,8$  при  $316^\circ$  —  $2,6$  и при  $360^\circ$  —  $0,4 \text{ дL/g}$ .

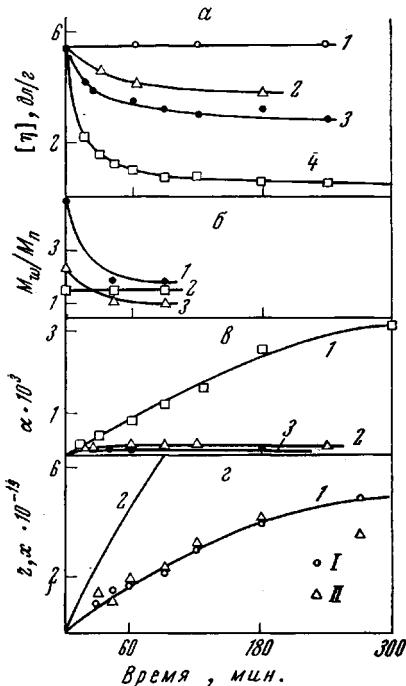


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  (а),  $M_w/M_n$  (б),  $\alpha$  (с) и  $x$ ,  $z$  (д) от времени:

а — температура,  $^\circ\text{C}$ : 266—277 (1), 300 (2), 316 (3) и 380 (4); б — brutto — ПЭРК (1), низко- (2) и высокомолекулярные части полимера (3) при  $360^\circ$ ; в — температура,  $^\circ\text{C}$ : 360 (1), 316 (2) и 300 (3); г —  $x$  (I),  $z$  (II) при  $360^\circ$  для ПЭРК (1) и ПЭ высокого давления [12] (2)

Рис. 2. Интегральные кривые вязкостного распределения исходного ПЭРК (1) и деструктированного в течение 45 (2) и 90 (3) мин. при  $360^\circ$ ;  $w_i$  — кумулятивный вес

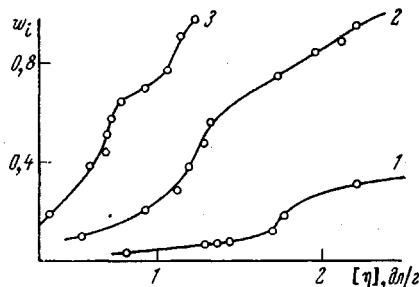


Рис. 2

По начальным участкам кривых изменения степени превращения полимера  $\alpha$  во времени (рис. 1, в), построенных с учетом изменения  $M_w/M_n$  (рис. 1, б), была оценена величина энергии активации  $E$  процесса деструкции ПЭРК

$$\alpha/\tau = \alpha_0 \exp(-E/RT),$$

где  $\alpha = 1/P_r - 1/P_0$ ,  $P_0$  и  $P_r$  — среднечисленные степени полимеризации исходного и деструктированного ко времени  $\tau$  образцов,  $\alpha_0$  — предэкспоненциальный множитель, принятый равным  $10^{13} \text{ сек}^{-1}$  [10].

Найденная величина  $E = 56 \pm 2 \text{ ккал/моль}$  ниже приводимого в литературе значения энергии диссоциации связи С—С в парафинах ( $69 \text{ ккал/моль}$  [11]), что, по-видимому, связано с инициированием процесса деструкции следами растворенного в образце кислорода воздуха, наличием крайне малого числа третичных углеродных атомов в основной цепи или примесями железа в полимере ( $0,014$ — $0,024$  вес. % по золе).

В процессе термодеструкции значительное изменение претерпевает МВР. Нами изучалось МВР исходного ПЭРК, имеющего  $[\eta] = 7,43 \text{ дL/g}$ , и двух образцов с  $[\eta] = 1,33$  и  $0,70 \text{ дL/g}$ . Последние получены в результате деструкции исходного ПЭРК при  $360^\circ$  в течение 45 и 90 мин. соответственно.

но. Как видно из рис. 2, бимодальный характер МВР сохраняется в течение всего рассматриваемого времени деструкции. Бимодальное МВР ПЭРК позволяет представить его в виде смеси двух унимодальных полимеров высокого и низкого молекулярных весов и проследить отдельно за изменением каждого полимера при деструкции. Опыт показывает, что весовое отношение низкомолекулярного полимера к высокомолекулярному увеличивается от 4 : 6 у исходного до 7 : 3 — у деструктированных. Кроме того, деструкция бимодального ПЭРК, судя по стремлению  $M_w/M_n$  к двум (1, 8), протекает по закону «случая» (рис. 1, б).  $M_w/M_n$  высокомолекулярного полимера стремится к единице (1, 1), что соответствует процессам, когда из зоны реакции удаляются продукты реакции, в данном случае низкомолекулярные осколки деструкции.  $M_w/M_n$  низкомолекулярного полимера остается постоянным (1, 5), что связано с накоплением осколков деструкции высокомолекулярной части полимера.

Рис. 3. Зависимость плотности продуктов деструкции ПЭРК (точки) и недеструктированных образцов ПЭРК (сплошная линия) от  $[\eta]$ ; темная точка — исходный образец ПЭРК

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  (а); удлинения при разрыве  $\varepsilon$  (1) и протяженности шейки (2) (б); условной прочности (в); предела текучести (1) и напряжения в шейке (2) ( $\sigma$ ) ПЭРК от температуры деструкции; пунктиром выделена область «улучшенных свойств»

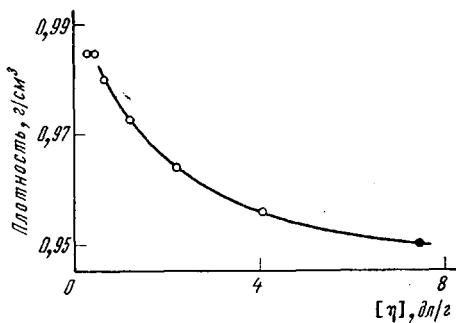


Рис. 3

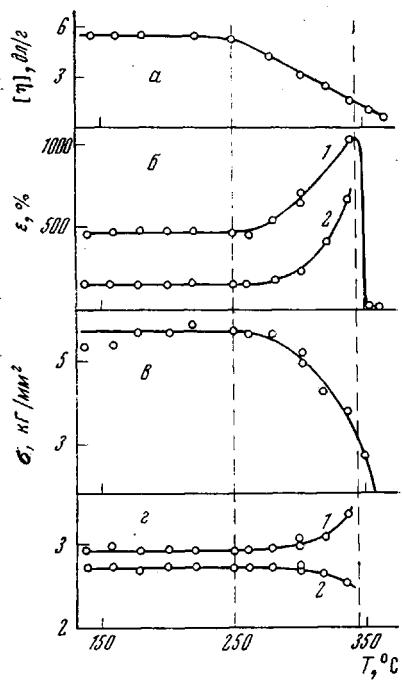


Рис. 4

Таким образом, понижение полидисперсности ПЭРК и быстрое уменьшение его  $[\eta]$  связано в основном с деструктивными превращениями высокомолекулярной составляющей полимера. При этом количество разрывов  $x$  в линейном ПЭРК удовлетворительно совпадает с концентрацией двойных связей  $z$ , определенной из ИК-спектров (рис. 1, г). Такое совпадение указывает на образование одной винильной связи на один акт разрыва полимерной цепи.

Отмечено также, что накопление двойных связей в процессе деструкции происходит практически с постоянной скоростью в течение 3 час., после чего скорость образования таких связей уменьшается. На начальном линейном участке кривой (рис. 1, г) разрыву подвергается около 0,8 связи из 1000, т. е. можно полагать, что деструкция ПЭРК протекает по немногочисленным местам, содержащим боковые метильные ответвления, а сужение МВР свидетельствует не только о протекании деструкции по закону «случая», но и о равномерном распределении ответвлений по молекулярной цепи полимера. Следует отметить, что скорость деструкции ПЭ высокого давления, содержащего до 25 групп  $\text{CH}_3$  на 1000 С, на начальной стадии в три — пять раз выше скорости деструкции ПЭРК (рис. 1, г кривая 2).

После разрушения в молекуле «слабых» мест деструкция, сопровождавшаяся уменьшением молекулярного веса, образованием концевых двойных связей и сужением МВР, сильно замедляется. Тем не менее, на более поздних стадиях (больше 1,5 час.) начинают протекать внутримолекулярные процессы, в результате которых образуются двойные связи типа  $R'CH=CHR''$ .

Данные по измерению плотности как меры упорядоченности кристаллического ПЭРК указывают на хорошее согласие плотности недеструктированного и деструктированного ПЭРК одинакового молекулярного веса (рис. 3). Такое совпадение свидетельствует о том, что концевые винильные связи, выполняющие при кристаллизации роль дефектов, не отличаются от насыщенных концов макромолекул.

Следует, однако, отметить, что основным отличием деструктивных процессов, рассмотренных выше, от процессов, протекающих во время изготавления изделий из ПЭ с помощью литья, экструзии или прессования, является наличие в полимере следов кислорода воздуха. Поэтому деструктивные процессы, инициированные кислородом, представляют наибольший практический интерес. Для исследования последствий термодеструкции, инициированной кислородом воздуха, в работе использована методика прессования, позволяющая избежать побочного влияния механодеструкции.

Основным отличием деструкции, инициированной следами кислорода воздуха, от термической деструкции ПЭРК является понижение температуры начала уменьшения  $[\eta]$  до  $250^\circ$  (рис. 4, а) и заметного газовыделения до  $320^\circ$ .

В литературе установлено представление о неизбежном понижении прочности и разрывного удлинения, повышении хрупкости и т. д. в результате деструкции полиолефинов, т. е. ухудшении физико-механических свойств продуктов деструкции [13]. Однако в случае ПЭРК показано (рис. 4), что изменение физико-механических свойств продуктов деструкции ПЭРК, полученных при  $250-340^\circ$  (выделено пунктиром), находится не только в полном согласии с изменением свойств в зависимости от величины молекулярного веса [3, 6], но и приводит, наоборот, к заметному их улучшению: удлинение при разрыве увеличивается в 2,1 раза, протяженность шейки — в 4,5 раза, предел текучести — на 20%, истинная прочность — на 15%. При  $340^\circ$  и выше молекулярный вес становится ниже критического  $[\eta] < 1,2 \text{ дл/г}$ , а полимерные образцы при выбранных условиях их приготовления — хрупкими.

В заключение авторы приносят благодарность Ю. В. Киссину, В. Е. Сиванову и Э. И. Рубинчик за помощь в экспериментальной части работы.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
7 IV 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967, стр. 107.
2. Итоги науки, под ред. В. В. Коршака, ВНИТИ, т. 9, 1967, стр. 279.
3. Н. М. Чирков, Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Л. Н. Распопов, Авт. свид. 146939, 1961; Бюлл. изобретений, 1965, № 3; Г. П. Белов, Л. Н. Распопов, А. П. Лисицкая, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1568, 1966.
4. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков. Высокомолек. соед., А9, 1269, 1967.
5. Л. Н. Распопов, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков, Пласт. массы, 1969, № 7, 56.
6. Э. А. Фушман, М. П. Герасина, С. П. Уткин, Л. Н. Распопов, Н. М. Чирков, Х.-М. А. Брикенштейн, В. И. Цветкова, Пласт. массы, 1966, № 10, 3.

7. J. H. Meggil, Polymer, 3, 655, 1962; Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., А11, 2129, 1969.
  8. R. S. Francis, R. G. Cooke, J. H. Elliott, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.
  9. Л. Н. Распопов, Г. П. Белов, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков. Высокомолек. соед., Б14, 502, 1972.
  10. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кирре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 94.
  11. S. Ahrlund, J. Chhatt, N. R. Davis, A. R. Williams, J. Chem. Soc., 1958, 276.
  12. W. G. Oakes, R. B. Richards, J. Chem. Soc., 1949, 2929.
  13. A. Schwarz, G. Срамег, в кн. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964.
- 

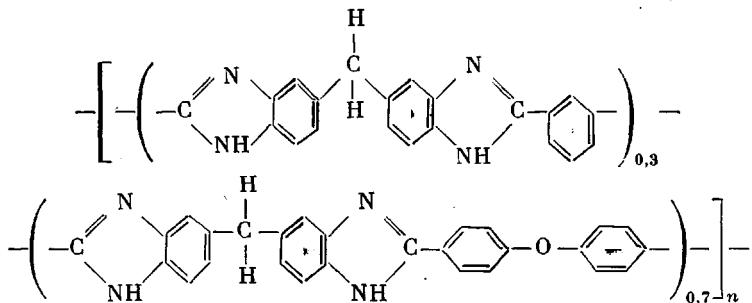
УДК 532.5.541.64 : 547.585

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА НА ОСНОВЕ 3,3',4,4'-ТЕТРААМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

*Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Н. М. Коцоева,  
В. В. Коршак*

Полибензимидазолы относятся к классу термостойких полимеров циклоцепного строения. Они привлекают к себе постоянное внимание исследователей [1—3], однако, вследствие полной нерастворимости одних и ограниченной растворимости других полибензимидазолов, в литературе отсутствуют какие-либо сведения о свойствах растворов этого класса полимеров.

В данной работе сделана попытка исследования гидродинамических свойств и оценка термодинамической жесткости полибензимидазола на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров изофталевой кислоты и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида



По данным работы [4], сopolимеры такого состава обладают наилучшей растворимостью, дают прочные эластичные пленки, обладающие высокой термостойкостью. Перечисленные свойства сделали его удобным и интересным объектом подобного исследования.

### Экспериментальная часть

Фракционирование полимера с  $[\eta]_{\text{ДМСО}} = 0,62 \text{ дL/g}$  и  $\bar{M}_w = 16\,800$  \* проводили методом экстрагирования из жидкой фазы в системе ДМСО — этанол по следующей методике: 3 г полимера растворяли в 100 мл ДМСО и помещали в колонку для фракционирования емкостью 300 мл, снабженную рубашкой для терmostатирования, мешалкой и капельной воронкой для подачи осадителя. При включенном мешалке и

\* Полимер был любезно предоставлен нам для исследования М. М. Тепляковым.