

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ  
ПОЛИ-3-МЕТИЛБУТЕНА-1*К. С. Минскер, А. Г. Лиакумович, Ю. А. Сангалов,  
О. Д. Свирская, В. Н. Коробейникова, А. Х. Газизов*

Приведены результаты экспериментального изучения термического и термоокислительного распада поли-3-метилбутена-1 с использованием методов хемилюминесценции, дифференциального-термического анализа, термогравиметрии, хроматографии, масс-спектрометрии. Установлено, что деструкция поли-3-метилбутена-1 протекает по типичным для поли- $\alpha$ -олефинов закономерностям.

В ряду широко известных стереорегулярных поли- $\alpha$ -олефинов (полипропилен, поли-3-метиленбутен-1 (ПМБ), поли-4-метилпентен-1) ПМБ наименее изучен. В настоящей работе сообщаются результаты экспериментального изучения термической и термоокислительной деструкции ПМБ.

ПМБ (т. пл. 272°; плотность 0,9 г/см<sup>3</sup>; кристалличность 90,5%; период идентичности 6,84 Å) получали полимеризацией очищенного 3-метилбутена-1 (т. кип. 20°, плотность 0,63 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{15}$  1,3671) в среде изопентана при 80° под действием катализитической системы  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al.

Деструкцию полимера проводили в статической высоковакуумной (остаточное давление 10<sup>-5</sup> тор) установке при 100–500° ( $\pm 0,1^\circ$ ) и давлении O<sub>2</sub> в системе 0–500 тор. Кинетические измерения проводили с помощью химического анализа и методом хемилюминесценции. Использовали также методы ДТА и термогравиметрии (ТГМ).

Летучие продукты деструкции ПМБ анализировали с помощью ГЖХ на приборе ЛХМ-74 (детектор пламенно-ионизационный; неподвижная фаза – сферохром с дигидрофталатом; газ-носитель – азот) и масс-спектрометрии (МХ-13-06). Рентгенографические характеристики снимались с помощью прибора ДРОН-1 с приставкой ГП-4.

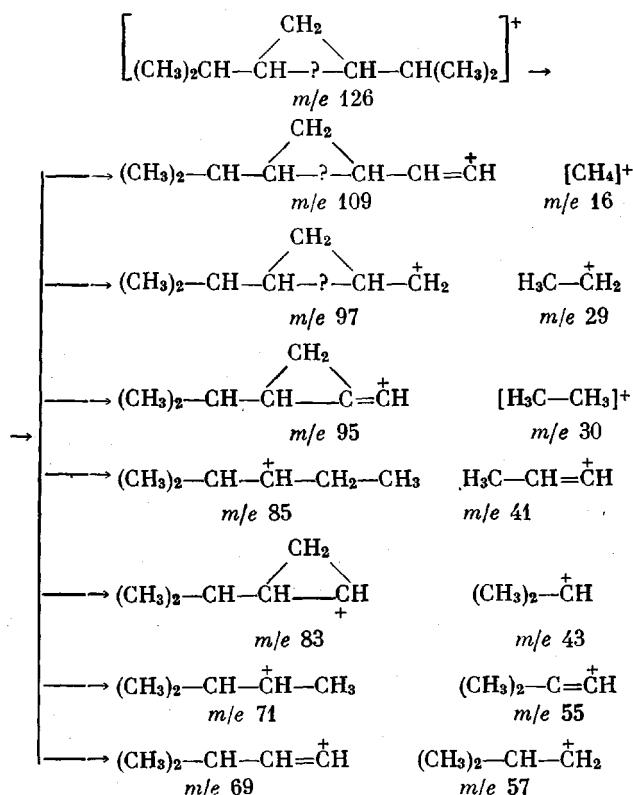
Аморфные образцы ПМБ готовили аморфизацией кристаллического полимерного продукта. Навеску ПМБ помещали в платиновый стаканчик на подложку в кварцевую пробирку. Пробирку тщательно многократно вакуумировали при 50°. Постепенно температуру увеличивали до 280°, после чего поддерживали постоянной до полного плавления полимера. Растворенный ПМБ резко охлаждали сухим льдом и жидким азотом.

## Масс-спектр ПМБ

<i>m/e</i>	Относительная интенсивность, %								
13	3	38	5	56	25	74	8	98	23
15	19	39	60	57	78	82	12	107	18
16	21	40	10	59	6	83	75	109	45
17	67	41	100	69	53	85	40	123	15
28	39	42	80	71	67	95	35	125	46
29	57	55	50	73	15	97	65	126	43

При нагревании в отсутствие  $O_2$  ПМБ проявляет достаточную устойчивость до температур  $\sim 300^\circ$  (ТГМ, масс-спектрометрия положительных ионов). Из рис. 1 видно, что максимальная скорость деструкции ПМБ приходится на область  $400-450^\circ$ . Результаты ДТА свидетельствуют о том, что плавление полимера в области  $250-270^\circ$  сопровождается экзотермическим эффектом до  $300^\circ$ . С  $400^\circ$  начинается интенсивное разложение ПМБ, что согласуется с результатами, полученными независимыми методами (масс-спектрометрия, ТГМ).

Продуктами термодеструкции ПМБ являются углеводороды различного строения. Масс-спектр при  $400^\circ$  состоит из линий, соответствующих ионам, представленным в таблице. Наибольшим массовым числом характеризуется линия ионов  $m/e 126$ , которую, по-видимому, можно отнести к молекуле диизопропилциклогептана — первичному продукту распада ПМБ при  $400^\circ$ . В подтверждение можно привести схему вторичного распада этой молекулы при электронном ударе с образованием частиц, имеющих массовые числа, соответствующие всем линиям ионов в масс-спектре (таблица).



Таким образом, ПМБ является высокоплавким термопластиком, достаточно устойчивым к умеренным (до  $300^\circ$ ) температурным нагрузкам.

Молекулярный кислород существенно ускоряет распад ПМБ. Термоокислительная деструкция полимерного продукта наблюдается при температурах порядка  $100^\circ$  и ниже. Скорость процесса возрастает с повышением содержания  $O_2$  в реакционном объеме и температуры (рис. 2). Кривые поглощения  $O_2$  полимерным продуктом типичны для радикально-цепных процессов с вырожденным разветвлением с константами скоростей  $k \cdot 10^{-3}=1,2, 2,8, 5,3, 11,6 \text{ мин}^{-1}$  при  $130, 150, 170$  и  $190^\circ$  соответственно ( $E_{\text{акт}}=14,5 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}$ ). Об этом свидетельствует наличие хорошо выраженного периода индукции и автоускорения реакции, происходящего по закону  $\omega=A \cdot e^{\alpha t}$ . Разветвляющим продуктом являются гидроперекиси — первичные продукты окисления.

Для описания процесса окисления ПМБ так же, как и для других полиолефинов, справедливо эмпирическое уравнение, предложенное Коварской [1]

$$\frac{\alpha - x}{\beta + x} \frac{\beta}{\alpha} = e^{-\gamma t},$$

где  $x$  — изменение давления  $O_2$  в системе;  $\alpha$  — предел значения падения давления  $O_2$ , при котором реакция прекращается;  $t$  — время;  $\beta$  и  $\gamma$  — по-

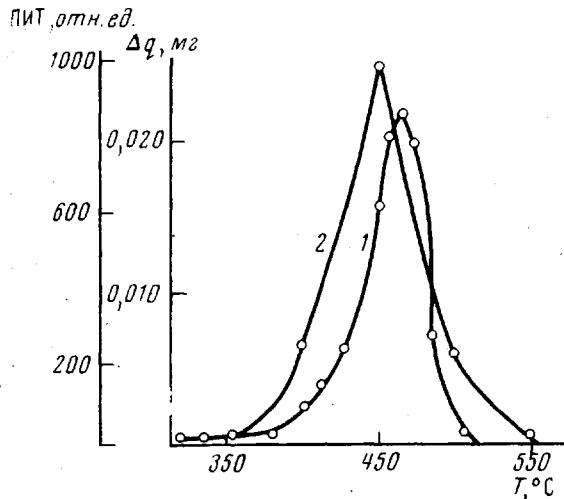


Рис. 1. Выход летучих продуктов термической деструкции ПМБ по данным ТГМ (1) и масс-спектрометрии (2)

1 — дифференциальная ТГ-кривая; 2 — кривая зависимости полного ионного тока (ПИТ) от  $T$

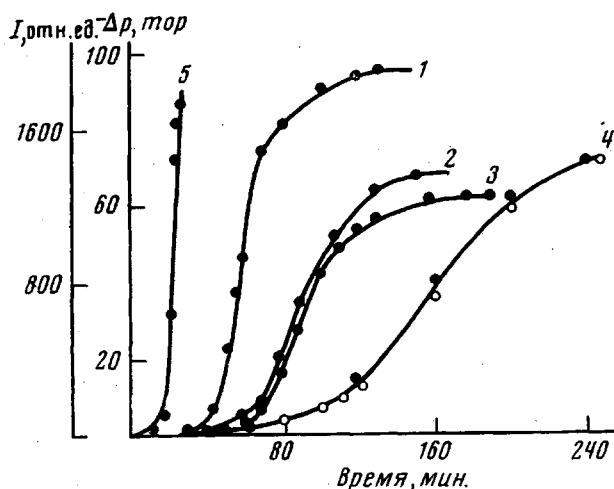


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при термоокислительной деструкции ПМБ при 150 (1—3) и 130° (4) и начальном давлении 500 (1, 4), 400 (2) и 300 тор (3); 5 — кинетическая кривая интенсивности хемилюминесценции I ПМБ; темные точки — экспериментальные данные, светлые — расчетные значения

стоянные. В частности, для термоокислительной деструкции ПМБ при 130° и давлении  $O_2$  500 тор  $\gamma=0,336 \text{ мин}^{-1}$ ;  $\beta=0,318 \text{ тор}$ .

Расчетные точки удовлетворительно ложатся на экспериментальную кривую (рис. 2, кривая 4).

Автокаталитический ход кинетических кривых при термоокислительной деструкции ПМБ наблюдается и при использовании метода хемилюминесценции (рис. 2, кривая 5). Интенсивность хемилюминесценции изменяется по экспоненциальному закону. Методом хемилюминесценции легко обнаружить существенное отличие в ходе окисления кристаллического ( $E_{акт}=20,2$  ккал/моль) и аморфизированного ( $E_{акт}=15,2$  ккал/моль) ПМБ. Окисление аморфных образов ПМБ идет заметно легче кристаллических, что в общем типично для кристаллизующихся полимеров [2, 3]. Из сравнения спектров фото- и хемилюминесценции (рис. 3) следует, что спектр хемилюминесценции сдвинут в более длинноволновую область. Это обусловлено тем, что при рекомбинационных процессах преимущественно возбуждается триплетное состояние молекул.

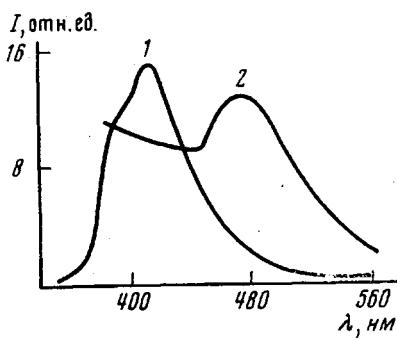
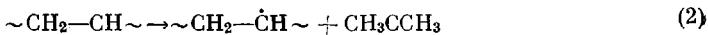
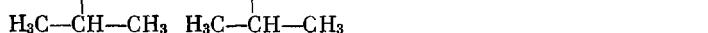
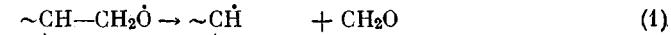
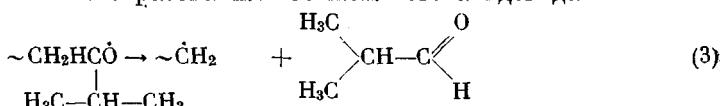


Рис. 3. Спектры фото- (1) и хемилюминесценции ПМБ (2)

образуется вода, алкильный и алкоxильный радикалы в зависимости от их строения могут образовываться формальдегид, ацетон и другие летучие продукты



Можно ожидать также образования изомасляного альдегида



Кроме летучих продуктов при распаде алкоxильных радикалов образуются нелетучие спирты, кетоны и альдегиды, наличие которых показано качественными реакциями на функциональные группы и методом ИК-спектроскопии.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
2 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Коварская, Диссертация, 1965.
2. А. А. Буникат-заде, Э. Л. Булатникова, Азерб. химич. ж., 1967, № 2, 80.
3. R. Hasegawa, Y. Tanabe, M. Kobayashi, H. Tadokoro, A. Sawaoka, N. Kawai, J. Polym Sci., 8, A-2, 1073, 1970.
4. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, «Наука», 1964, стр. 8, 91.
5. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, «Химия», 1966, стр. 5, 15.
6. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.