

ствуют расплавленные фракции, и наблюдаемые эффекты можно объяснить пластифицированием аморфной части ПЭВД при введении воска.

Таким образом, смеси ПЭВД с воском можно рассматривать как пример смеси аморфно-кристаллических полимеров, характеризующейся микронеоднородностью кристаллических образований в результате раздельной кристаллизации компонентов и значительной однородностью аморфных областей.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
13 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 145.
2. Д. В. Фильберт, В. П. Муравьева, Ю. В. Глазковская, В кн. Карбоцепные волокна, «Химия», 1966, стр. 82.
3. В. Н. Кулезнев, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 328.
4. В. В. Арефьева, Л. Л. Сульженко, И. М. Шалун, Г. Л. Иванова, Н. М. Домарева, Е. А. Лебедева, А. Г. Позаментир, РЖХим., 1973, 18C191.
5. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Сб. Радикационная химия, Атомиздат, 1972, стр. 26; В. Г. Никольский, Н. А. Миронов, Заводск. лаб., 39, 1272, 1973.
6. P. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 24, 44, 1961.
7. E. Martuscelli, M. A. Martynov, Makromolek. Chem., 111, 50, 1968.
8. М. Г. Карапетова, Сб. Переработка пластических масс, «Химия», 1966, стр. 265.
9. Д. В. Говард, В кн. Конструкционные свойства пластмасс, «Химия», 1967, стр. 464.

УДК 536.4:541.64

### ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

Л. Л. Ясина, А. Г. Силина, В. С. Пудов

В последние годы все большее внимание исследователей и практиков привлекает к себе представитель класса полиолефинов — поли-4-метилпентен-1 (ПМП), обладающий рядом ценных свойств [1]. В связи с этим становится актуальным всестороннее изучение его поведения в различных условиях. Тем не менее термоокислительная деструкция ПМП изучена недостаточно полно [2, 3]. Цель настоящей работы — исследование закономерностей и выявление особенностей окисления ПМП в твердой фазе.

В работе использовали ПМП с  $[\eta] = 1,62 \text{ см}^3/\text{г}$  в тетралине;  $d = 0,83 \text{ г}/\text{cm}^3$ , т. пл. =  $= 240^\circ$ . ПМП окисляли на циркуляционной установке [4], летучие продукты вымешивали в змеевиковые ловушки, охлаждаемые сухим льдом. Содержание гидроперекисей в образцах окисленного ПМП определяли иодометрически [4]. Летучие продукты анализировали на хроматографе Цвет-2 с ионизационно-пламенным детектором. Хроматографические колонки длиной 1 м заполняли поропаком Q. Температуру колонок при анализе изменяли от 50 до  $200^\circ$  со скоростью 15 град/мин. Разложение гидроперекисей проводили в запаянных ампулах.

Для исследования кинетики поглощения кислорода использовали пленку полимера толщиной 30 мкм или порошкообразные образцы, окисляющиеся с такой же скоростью. Предварительные исследования показали, что при толщине образцов, меньшей 40 мкм, скорость окисления не зависит от размеров образца и, следовательно, диффузия  $O_2$  не лимитирует процесс окисления.

На рис. 1 представлена кривая поглощения  $O_2$  при  $150^\circ$  и давлении  $O_2$  400 тор. Эта кривая имеет S-образную форму, типичную для реакций автоокисления. Из рисунка видно, что между скоростью поглощения  $O_2$  (кривая 2) и концентрацией гидроперекиси (кривая 3) существует тесная связь:  $w_{O_2}$  увеличивается параллельно увеличению концентрации ROOH,

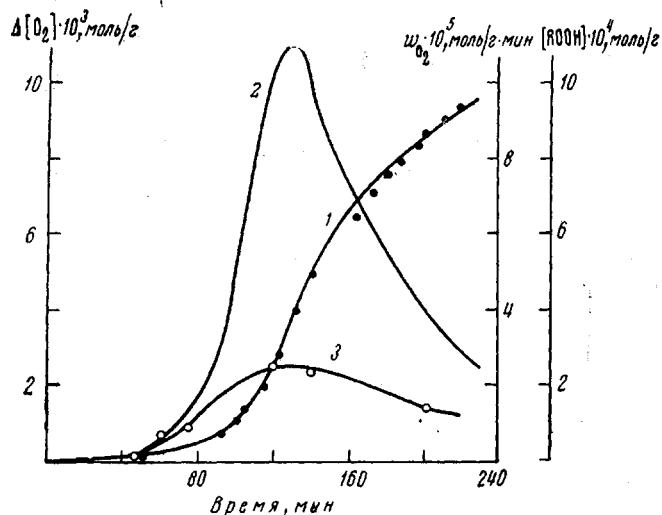


Рис. 1. Кинетика поглощения (1) и скорость поглощения кислорода (2), изменение концентрации гидроперекиси (3) ( $150^\circ$ ,  $P_{O_2}=400$  тор)

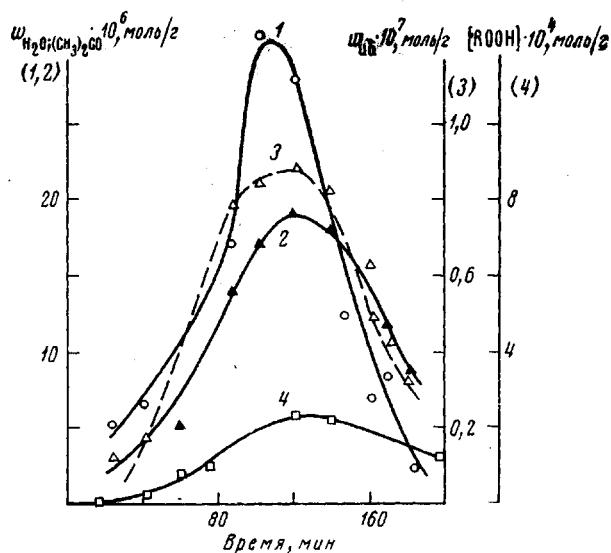


Рис. 2. Скорости образования воды (1), ацетона (2), изобутина (3) при окислении ПМП (кривая 4 соответствует концентрации гидроперекисей)

максимуму концентрации гидроперекиси отвечает максимальная скорость поглощения  $O_2$ . Аналогичные результаты получены при температурах  $130$ ,  $140$ ,  $160$  и  $170^\circ$ . Энергия активации, определенная из температурной зависимости максимальной скорости поглощения  $O_2$ , оказалась равной  $23$  ккал/моль.

Далее были исследованы летучие продукты деструкции. Методом газовой хроматографии среди них были обнаружены:  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , изо- $C_4H_{10}$ , изо- $C_4H_8$ ,  $(CH_3)_2CO$ ,  $H_2O$ .

На рис. 2 представлены скорости образования некоторых продуктов в ходе окисления. Видно, что скорости образования продуктов окисления также закономерно изменяются с изменением концентрации гидроперекиси. Можно полагать, что гидроперекись является тем промежуточным продуктом, из которого получаются все остальные продукты окисления.

Это предположение подтверждено исследованием продуктов разложения гидроперекиси ПМП в вакууме, где получаются те же соединения, что и при окислении. На рис. 3 показано изменение концентрации ROOH и накопление продуктов при  $150^\circ$  в вакууме. Кинетическая кривая распада ROOH может быть представлена в виде суммы двух кривых, описываемых кинетическим уравнением первого порядка с константами, равными

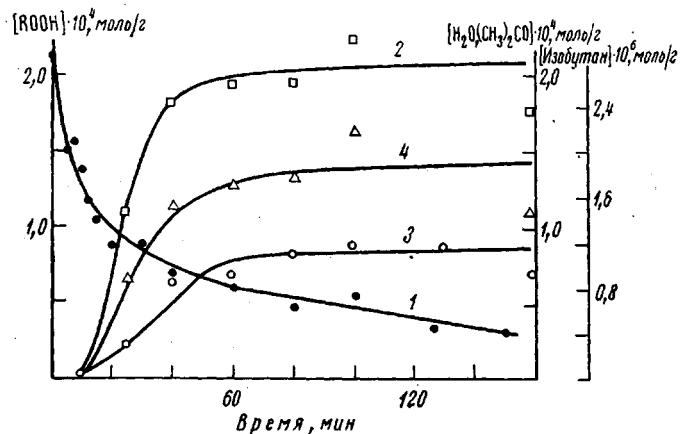
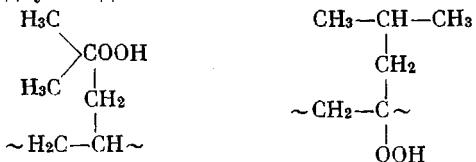


Рис. 3. Разложение гидроперекисей ПМП при 150° в вакууме: кинетика изменения концентрации и гидроперекисей (1), накопления воды (2), ацетона (3) и изобутана (4)

$0,84 \cdot 10^{-2}$  и  $1,29 \cdot 10^{-1}$  мин $^{-1}$  и  $E_a = 24,6$  и 23,2 ккал/моль соответственно.

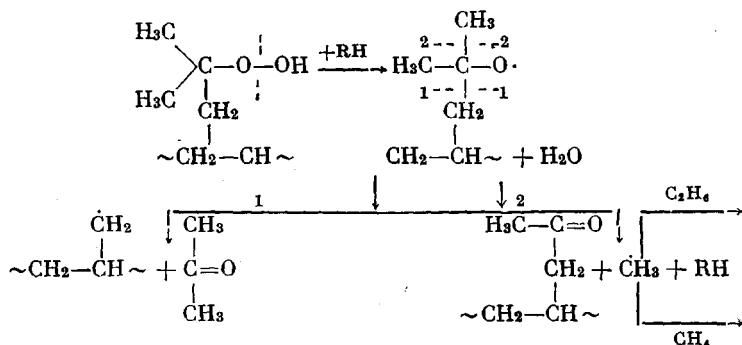
Наличие двух видов гидроперекиси, распадающихся с различными скоростями, можно объяснить тем, что часть гидроперекиси находится в аморфных областях полимера, другая часть — в кристаллических. Это тем более вероятно, что проницаемость аморфных и кристаллических областей в ПМП для  $O_2$  практически одинакова, и окисление происходит во всем объеме полимера [3].

В заключение рассмотрим возможные пути образования основных летучих продуктов окисления и распада гидроперекисей ПМП. Во-первых, следует отметить, что при окислении ПМП могут образоваться гидроперекиси в основном двух видов

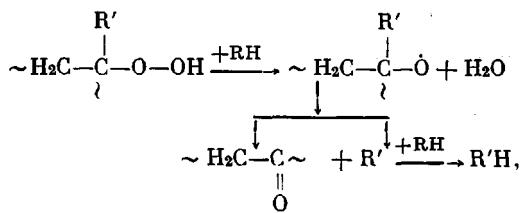


«боковая» и «основная» гидроперекиси.

При распаде боковой гидроперекиси образуются главным образом ацетон и метан



При распаде «основной» гидроперекиси образуется изо- $C_4H_{10}$



где  $R'$ :  $CH_3-CH-CH_3$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad CH_2$

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
8 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, «Химия», 1969.
2. В. М. Демидова, И. И. Басилова, А. Л. Гольденберг, Е. Н. Матвеева, Пласт. массы, 1974, № 7, 46.
3. Сб. Кристаллические полиолефины, «Химия», 1970, стр. 382.
4. В. С. Пудов, Диссертация, 1963.

УДК 541.64:542.954

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНАНТРИДИНОВЫЙ ЦИКЛ В ЦЕПИ

**О. Я. Федотова, Р. И. Грамматикати, [Г. С. Колесников]**

Известно, что фенантридиновый цикл очень устойчив к воздействию температур в атмосфере кислорода, а полимеры, содержащие такой цикл, в частности полифенантридиниламиды, обладают более высокой термостойкостью по сравнению с их аналогами, не содержащими фенантридиновый цикл [1, 2].

В данной работе описан синтез и некоторые свойства неизвестных ранее полииimidов, полученных из 6-(4-аминофенил)-10-аминофенантридина (ДАФФ) и диангидридов кислот: пиromеллитовой (ПМДА), 3,4,3',4'-дифенилоксидетракарбоновой (ДФОК), окиси ди-(3,4-дикарбоксифенил)фенилфосфина (ДФФ) и 3,4,3'',4''-тетракарбоксидафенилдиокси-*n*-фенилена (ТДФ).

Полученные нами полииimidы содержат уже готовый фенантридиновый цикл, введенный в структуру исходного диамина, в отличие от описанных в работе [3] полииimidов на основе 2,2'- и 2,4-диаминодифенилов и диангидридов тетракарбоновых кислот; в этих полимерах фенантридиновый цикл создавали в процессе циклодегидратации и полииамидокислот.

Полииimidы на основе ДАФФ синтезировали двухстадийным методом в среде ДММА. Полииамидокислоты, образующиеся на первой стадии, представляют собой аморфные (по данным рентгеноструктурного анализа) порошки оранжевого цвета, хорошо растворимые в N-метилпирролидоне (МП), ДМФ, ДМАА, ДМСО и нерастворимые в других органических растворителях.

Полииimidы получали из полииамидокислот термической циклодегидратацией.

ТГА и ДТА полииамидокислот (рис. 1, а) показывает, что циклодегидратация в основном заканчивается к 220°.