

## МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

*Козлов С. В., Овчинников А. А.*

Несмотря на научное и практическое значение, механизмы и элементарные акты механохимии полимеров исследованы еще недостаточно [1, 2]. Одним из наиболее простых типов механохимических превращений является деструкция макромолекул при одноосном растяжении полимерных пленок или волокон под действием постоянного напряжения. Журков и Корсуков изучили кинетику разрывов полимерных цепей в одноосно нагруженных линейном и разветвленном ПЭ и ПП при различных напряжениях и температурах в условиях атмосферы [3]. Целью настоящего сообщения является возможная интерпретация низких значений энергии активации механодеструкции линейного и разветвленного ПЭ и ПП [3].

Приведем основные экспериментальные результаты Журкова и Корсукова [3]. За разрывами цепей в работе [3] следили по образованию концевых альдегидных групп. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением реакции первого порядка. Зависимость эффективной энергии активации от напряжения описывается линейным соотношением

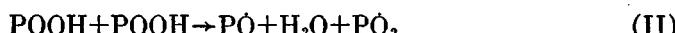
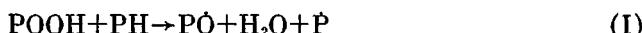
$$E = E_0 - \alpha\sigma,$$

где  $\alpha$  — активационный объем,  $\sigma$  — напряжение.

Для линейного и разветвленного ПЭ и ПП энергия активации  $E_0 = 28, 28, 30$  ккал/моль соответственно и активационный объем равен 0,26; 0,59; 0,51 ккал·мм<sup>2</sup>/моль·кг. Параметры  $E_0$  и  $\alpha$  совпадают с соответствующими величинами в уравнении Журкова для долговечности этих же полимеров при одноосном растяжении

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}$$

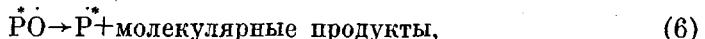
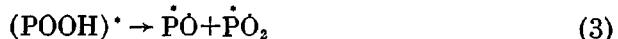
т. е.  $E_0 = U_0$  и  $\alpha = \gamma$ . Полученные значения  $E_0$  близки к энергии активации первой стадии термодеструкции ПЭ, ПС, ПММА и ряда других полимеров, составляющей 25–35 ккал/моль [4]. Такие низкие значения энергии активации обычно объясняют разрывом слабых связей, которые присутствуют в полимере [5], однако природа слабых связей до настоящего времени не выяснена. Можно предположить, что одним из видов слабых связей является связь О–Θ гидроперекисных групп Р–ОН. Из литературы известны основные механизмы распада гидроперекисей [6, 7]



Было показано, что мономолекулярный распад происходит с энергией активации 25–27 ккал/моль для гидроперекиси изотактического ПП и 25–35 ккал/моль для гидроперекиси ПЭ [7]. Механизм II для твердых полимеров возможен, если гидроперекисные группы присоединены к соседним атомам основной цепи.

Близость энергий активации механодеструкции полимеров и распада их гидроперекисей делает вероятным следующий механизм механохимического инициирования при растяжении ориентированных полимеров. Образующиеся при деформации перенапряженные связи С–С основной цепи полимера, вероятно, могут передать часть своей потенциальной энергии прикрепленным к ним гидроперекисным группам, что приводит к уменьшению энергии активации их распада. Недавно обнаружено, что концен-

трация гидроперекиси изотактического ПП и выход гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода резко падают при больших степенях ориентационной вытяжки [8]. С учетом механизма окисления винильных полимеров в твердой фазе [9] схема механодеструкции при растяжении ориентированного ПЭ в условиях атмосферы может быть записана в следующем виде:



где знак \* означает деформацию связей и цепей.

По схеме (1)–(6) накопление альдегидных концевых групп в согласии с экспериментом описывается формулой

$$c_{\text{альд}} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} (\dot{P}O) (2x+y) \{1 - e^{-(k_2+k_3)t}\},$$

где  $c_{\text{альд}}$  — концентрация альдегидных групп,  $(\dot{P}O)$  — начальная концентрация перенапряженных связей макромолекул, к которым прикреплены гидроперекисные группы,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  — эффективные константы реакций (1)–(3),  $x$ ,  $y$  — доля радикалов  $PO_2$  и  $PO$ , образующих альдегидную группу,  $t$  — время.

Приведенная выше кинетическая схема предполагает инициирование за счет гидроперекиси, которая уже имеется в полимере к началу процесса механодеструкции. Стадия образования гидроперекиси в ходе механодеструкции в соответствии с опытными данными работы [8] опущена. Поэтому можно предполагать, что распад гидроперекиси будет инициировать также механодеструкцию в вакууме или инертной атмосфере.

Отметим, что другие гипотезы, связанные с нелинейностью силовой зависимости энергии разрыва связей, нелинейностью между истинными и средними напряжениями и т. д. [10], не позволяют единым образом объяснить низкие и практически равные значения энергии активации механодеструкции и первой стадии термодеструкции полимеров.

Механизм возможной внутримолекулярной передачи энергии от перенапряженных связей основной цепи к прикрепленным к ним гидроперекисным группам требует специального изучения.

Авторы выражают благодарность Н. С. Ениколопову за постановку вопроса и обсуждение.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 I 1977

Научно-исследовательский  
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, «Химия», 1971.
2. П. Ю. Бутягин, Успехи химии, 40, 1935, 1971.
3. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2017, 1973.
4. А. В. Амелин, Кандидатская диссертация, Ленинград, ФТИ АН СССР, 1975.
5. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1962.

6. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
  7. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
  8. Н. Я. Рапонопрт, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 227, 143, 1976.
  9. А. В. Тобольский, Р. М. Норлинг, Н. Г. Фрик, Н. Ю., J. Amer. Chem. Soc., 86, 3925, 1964.
  10. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
- 

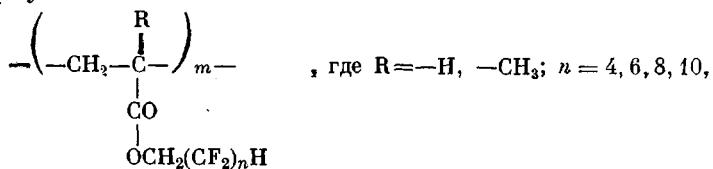
УДК 541(64+63)

## ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИ-*n*-ФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ

*Будовская Л. Д., Абдрашитов Р. А., Иванова В. Н.,  
Ростовский Е. Н.*

Сведения, имеющиеся в литературе о влиянии химической природы заместителя в мономере на стереоконтроль реакции роста в радикальной полимеризации, неоднозначны. В ряду полиметакриловых эфиров к настоящему моменту накоплены экспериментальные данные, свидетельствующие как о зависимости [1], так и об отсутствии зависимости [2] стереохимической конфигурации полимеров от величины алкильных групп в мономерах. Ранее [3] нами был показан эффект стереоконтроля при полимеризации сложных виниловых эфиров  $\omega$  – *n*-перфторкислот: с увеличением полярности и объема ацильного радикала полимеры значительно (на 30% в диадах) обогащались синдиотактическими последовательностями в структуре цепи. Преимущественное синдиотактическое строение полифторалкилметакрилатов (ПФАМА) ранее [4] нами было доказано рентгенографически – продукты полимераналогичных превращений этих полимеров были кристаллическими веществами.

В настоящем сообщении приводятся результаты дальнейшего изучения микроструктуры ПФАМА и полифторалкилакрилатов (ПФАА) общей формулы



методом ЯМР-спектроскопии.

Полимеры получали радикальной полимеризацией в массе с 0,1% инициатора – при 20°-дипиклогексилпероксидикарбоната, при 60° – перекиси бензоила. Фотополимеризацию проводили при –78° в абсолютном этиловом спирте или ацетоне (60%-ный раствор мономера) с сенсибилизатором – бензоином (0,8 вес.%) при облучении лампой ПРК-2. Спектры записывали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Varian HA-100 на частоте 100  $M\text{Hz}$ . Химические сдвиги в  $\delta$ -шкале отсчитывали относительно внутреннего стандарта – гексаметилдисилоксана.

**Полифторалкилметакрилаты.** Были сняты спектры протонного магнитного резонанса полиоктафторамилметакрилата (I), полидодекафтогептилметакрилата (II) и полиикосафтогундекилметакрилата (III), полученных при 60°. Спектры были в основных чертах аналогичны. На рисунке представлен спектр ЯМР полимера I, снятый при частоте 100  $M\text{Hz}$  и 95° (растворитель – гексафторбензол). Отнесение резонансных пиков в спектре дано в табл. 1.