

О КИНЕТИКЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Б. В. Павлов

Экспериментальное изучение механодеструкции полимеров связано с измерением падения степени полимеризации полимера в зависимости от времени воздействия механической энергии; поэтому очень важной является проблема формально-кинетического аппарата для этих процессов, который позволил бы связать экспериментальные кинетические характеристики с элементарными константами деструкции для молекул различной длины. В настоящей статье предлагается способ трактовки кинетических результатов механодеструкции с точки зрения зависимости элементарной константы скорости распада молекулы от ее длины.

Кинетическое уравнение деструкции. Будем считать, что распад молекулы приводит к образованию двух новых молекул; при деструкции с образованием радикалов это соответствует преимущественному диспропорционированию радикалов или гибели их на примесях. Если константа скорости распада молекулы длиной в z звеньев равна $k(z)$, то для скорости образования молекул справедливо соотношение:

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{z=1}^{\infty} k(z) n_z, \quad (1)$$

где n — общая концентрация молекул; n_z — концентрация молекул длиной z . Поделим обе части уравнения (1) на $n = \sum_{z=1}^{\infty} n_z$, тогда

$$\frac{d \ln n}{dt} = \frac{\sum_{z=1}^{\infty} k(z) n_z}{\sum_{z=1}^{\infty} n_z}.$$

Правая часть последнего является, по определению, средним числовым от $k(z)$. Обозначая

$$\frac{\sum_{z=1}^{\infty} k(z) n_z}{\sum_{z=1}^{\infty} n_z} = \overline{k(z)}_N,$$

получим

$$\frac{d \ln n}{dt} = \overline{k(z)}_N. \quad (2)$$

Поскольку $\frac{d \ln n}{dt} = \frac{d \ln \frac{n}{n_0}}{dt}$, где n_0 — начальная концентрация части, уравнение (2) примет вид:

$$\frac{d \ln \frac{n}{n_0}}{dt} = \overline{k(z)}_N.$$

На опыте измеряется степень полимеризации образца; поэтому, учитывая, что $n/n_0 = P_N^0 / P_N$, где P_N^0 и P_N — начальная и текущая среднечисловые степени полимеризации образца, получим:

$$\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt} = [\bar{k}(z)]_N. \quad (3)$$

Это уравнение определяет скорость деструкции, характеризуемую левой частью, через усредненную элементарную константу скорости распада молекул $[\bar{k}(z)]_N$. Следует отметить, что скорость деструкции, как это следует из (3), при прочих равных условиях зависит от начального распределения молекул по длинам.

Так как заранее нельзя предсказать вид зависимости $k(z)$, то уравнению (3) нельзя придать конкретный вид, но, пользуясь им, можно по виду зависимости степени полимеризации от времени найти качественную зависимость элементарной константы скорости деструкции молекулы от ее длины.

Рассмотрим, какой вид имеют кинетические кривые $P(t)$ в некоторых конкретных случаях.

а) Пусть константа скорости $k(z)$ не зависит от длины макромолекулы, т. е. $k(z) = k$. Тогда имеем

$$\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt} = k.$$

Решая это уравнение, получим

$$P_N = P_N^0 \cdot e^{-kt}. \quad (4)$$

В этом случае будет наблюдаться экспоненциальное уменьшение степени полимеризации со временем.

б) Пусть константа скорости пропорциональна длине молекулы, т. е. $k(z) = k_1 z$. Тогда

$$\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt} = k_1 P_N;$$

решая это уравнение, получим

$$\frac{1}{P_N} - \frac{1}{P_N^0} = k_1 t$$

или

$$P_N = \frac{P_N^0}{1 + P_N^0 k_1 t}. \quad (5)$$

в) Пусть константа скорости пропорциональна z^2 , т. е.

$$k(z) = k_2 z^2.$$

Тогда

$$\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt} = k_2 \overline{z^2}_N.$$

Положим, что $\overline{z^2}_N = \beta P_N^2$, где β — коэффициент, характеризующий степень дисперсности распределения молекул по длинам, слабо зависящий от времени по сравнению с P_N . Тогда

$$\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt} = k_2 \beta P_N^2.$$

Интегрируя последнее уравнение, в предположении $\beta = \text{const}$, получим

$$P_N = \frac{P_N^0}{\sqrt{1 + 2\beta [P_N^0]^2 k_2 t}}. \quad (6)$$

Реальные кинетические кривые, как правило, не описываются полностью какой-либо из разобранных зависимостей. Это вызвано тем, что зависимость $k(z)$ имеет сложный вид. Если достаточно детально известна зависимость степени полимеризации от времени, то качественную зависимость $k(z)$ можно получить непосредственно из уравнения (3). Полагая, что $[k(z)]_N = \gamma k(P_N)$, где γ — некоторый коэффициент, зависящий от степени дисперсности распределения молекул по длинам, из (4) получим

$$\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt} = \gamma k(P_N). \quad (7)$$

Из (7) следует, что зависимость $\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt}$ от P_N с точностью до коэффициента γ дает вид зависимости $k(z)$.

В экспериментах обычно измеряется средневискозиметрическая степень полимеризации $P_{\text{виск}}$, и в этом случае придется учитывать различие между P_N и $P_{\text{виск}}$ некоторым коэффициентом. Степень точности таких операций, разумеется, нужно анализировать в каждом отдельном случае.

Приведенные здесь соотношения будут использованы для анализа экспериментальных данных о деструкции концентрированных растворов полимеров при продавливании через капилляр [1] и ультразвуковой деструкции разбавленных растворов полимеров [2, 3].

Деструкция при продавливании концентрированных растворов полимеров через капилляр. Рассмотрим экспериментальные данные о деструкции концентрированных растворов полизобутилена под действием высоких скоростей сдвига (до 10^6 сек $^{-1}$) в консистометре Мак-Ки [1]. В этом приборе раствор полимера продавливается с большой скоростью (10—20 м/сек) через тонкий капилляр; многократное продавливание приводит к заметному уменьшению молекулярного веса. Изучались растворы полизобутилена со средним молекулярным (вискозиметрическим) весом $M^1 = 1,02 \cdot 1,0^6$, $1,75 \cdot 10^6$ и $2,52 \cdot 10^6$, при различных скоростях сдвига (18 900—65 600 сек $^{-1}$). Откладывая зависимость $\ln(M_0 / M)$ от t (где t — среднее время пребывания образца в капилляре) и рассчитывая наклон прямой, проведенной через 0 и первую точку, мы получим приближенное значение константы для молекул с длиной, близкой к средней степени полимеризации. Расчетные данные для полимеров с $M_0 = 1,75 \cdot 10^6$ и $M_0 = 2,52 \cdot 10^6$ при различных интенсивностях воздействия механической энергии I , равной количеству затрачиваемой энергии на 1 г полимера в 1 сек., представлены в табл. 1.

Таблица 1
Зависимость константы скорости деструкции от интенсивности воздействия механической энергии

$M_0 = 2,52 \cdot 10^6$	$\text{erg/g} \cdot \text{сек} \cdot 10^{-11}$ $k, \text{сек}^{-1}$	0,995 15	0,400 4,9	0,203 2,9	—
$M_0 = 1,75 \cdot 10^6$	$\text{erg/g} \cdot \text{сек} \cdot 10^{-11}$ $k, \text{сек}^{-1}$	1,044 14,3	0,453 6,6	0,229 2,2	0,031 0

Из рис. 1 видно, что константа линейно зависит от интенсивности. Этот результат противоречит предлагаемой Бесталом [1] зависимости константы от интенсивности вида:

$$K = A \exp - \frac{E}{\alpha I},$$

где A и α — постоянные, E — энергия разрыва связи.

¹ В дальнейших выкладках $M_{\text{виск}}$ будет заменено M_N , так что все результаты справедливы с точностью до множителя $M_{\text{виск}} / M_N$, который вследствие малой глубины деструкции можно считать не зависящим от времени.

По-видимому, такая зависимость была получена автором вследствие неточности определения валовых констант скорости деструкции как среднего значения от величины x/t ¹. Определенные таким образом константы могли бы характеризовать зависимость скорости деструкции от интенсивности, если бы кинетические кривые для различных интенсив-

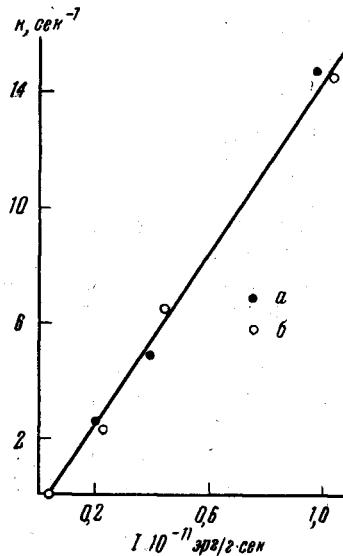


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость k от I для полимеров с $M_0 = 1,75 \cdot 10^6$ (а) и с $M_0 = 2,52 \cdot 10^6$ (б)

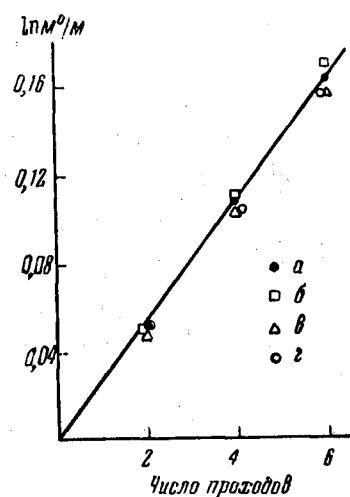


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\ln M_0 / M$ от времени:

а — $M_B = 1,75 \cdot 10^6$, $c = 10\%$; б — $M_B = 2,52 \cdot 10^6$, $c = 10\%$; в — $M_B = 1,75 \cdot 10^6$, $c = 5\%$, г — $M_B = 1,75 \cdot 10^6$, $c = 15\%$

ностей имели одинаковый вид. Однако на опыте это не так. Для примера приведем значения констант, рассчитанных по соотношению $k = x/t$ для последовательно увеличивающегося времени пребывания образца в капилляре, по данным Бестала [1]. Для образца с $M_0 = 1,75 \cdot 10^6$, при $c = 10\%$, 50° и среднем градиенте скорости по сечению капилляра $D = 65600$ сек⁻¹ ($I = 1,18 \cdot 10^{-11}$ эрг/г·сек) имеем (см. табл. 2).

Таблица 2

Зависимость x/t от времени деструкции ($M_0 = 1,75 \cdot 10^6$, $c = 10\%$, $t = 50^\circ$)

При $D = 65600$ сек⁻¹

$t \cdot 10^2$ сек	0,404	0,808	1,212
$k = x/t \cdot 10^7$ моль/г·сек	6,94	8,66	9

При $D = 18900$ сек⁻¹

$t \cdot 10^2$ сек	0,704	1,408	2,816
$k = x/t \cdot 10^7$ моль/г·сек	2,42	2,22	1,49

с увеличением времени пребывания образца в капилляре. Среднее значение, приводимое автором, равно $2,26 \cdot 10^{-7}$ моль/г·сек.

Такое различие в поведении констант вызвано различием вида кинетических кривых.

¹ x — концентрация разорванных связей к моменту времени t .

Предлагаемая автором зависимость

$$k = A \cdot e^{-E/\alpha T}$$

в связи с изложенным не имеет экспериментальных оснований.

Возвращаясь к рис. 1, заметим, что константы для полимеров с $M_0 = 1,75 \cdot 10^6$ и $M_0 = 2,52 \cdot 10^6$ одинаковы, т. е. для длинных молекул константа скорости распада не зависит от длины. Согласно (4) в этом случае $M = M_0 e^{-kt}$. Логарифмируя (4), получим:

$$\ln \frac{M_0}{M} = kt. \quad (8)$$

Из рис. 2 видно, что экспериментальные данные [1] для растворов полизобутилена с $M_0 = 1,75 \cdot 10^6$ и $M_0 = 2,52 \cdot 10^6$ при концентрации 5, 10 и 15 вес. % очень хорошо удовлетворяют соотношению (8). Таким образом, для длинных молекул действительно наблюдается независимость константы скорости деструкции от длины.

Кинетика ультразвуковой деструкции разбавленных растворов полимеров. Точность и воспроизводимость данных, получаемых при ультразвуковой деструкции, достаточно высоки. Это дает возможность применить соотношение:

$$\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt} = \overline{[k(z)]_N}$$

для построения зависимости $k(z)$ по кинетической кривой деструкции. Ввиду важности этого вопроса остановимся подробнее на точности построения.

Как уже говорилось, неточность построения $k(z)$ связана с заменой $\overline{[k(z)]_N} = k(P_N)$.

Рассмотрим несколько конкретных видов зависимости $k(z)$.

a) Пусть $k(z) = k$; тогда

$$\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt} = \overline{[k]}_N = k.$$

В этом случае замена $\overline{[k(z)]_N} = k(P_N)$ не вносит никакой ошибки.

б) В случае линейной зависимости $\overline{k(z)} = k_1 z$ замена $\overline{[k_1 z]} = k_1 P_N$, очевидно, также не приводит к ошибкам.

в) Если $k(z) = k_2 z^2$, то $\overline{[k_2 z^2]} \neq k_2 P_N^2$.

Вспомним, что

$$\overline{[k_2 z^2]}_N = k_2 \frac{\sum\limits_1^\infty z^2 n_z}{\sum\limits_1^\infty n_z}.$$

После преобразования получим:

$$[\overline{k_2 z^2}]_N = k_2 \frac{\sum\limits_1^\infty z^2 n_z}{\sum\limits_1^\infty z n_z} \cdot \frac{\sum\limits_1^\infty z n_z}{\sum\limits_1^\infty n_z}.$$

В последнем соотношении первый множитель правой части равен средневесовой степени полимеризации P_W , второй — P_N . Заменив P_W на αP_N , где α — отношение P_W к P_N , получим:

$$\frac{d \ln (P_N^0 / P_N)}{dt} = \alpha k_2 P_N^2.$$

Здесь построение дает завышенную в α раз величину $k(z)$.

В экспериментальных условиях обычно измеряется не среднечисловая, а средневискозиметрическая степень полимеризации, близкая к средневесовой. Рассмотрим, какова неточность построения кривой в этом случае. Считая, что отношение $P_W/P_N = \alpha$ постоянно, что уже вносит ошибку, хотя и небольшую¹, получим

$$\frac{d \ln (P_W^0 / P_W)}{dt} = [\bar{k}(z)]_N.$$

Пользуясь последним соотношением, снова рассмотрим три случая зависимости $k(z)$.

а) Если $k(z) = k$, то $[k]_N = k$ и ошибки нет.

б) Если $k(z) = k_1 z$, то $[k_1 z]_N = k_1 P_N$; заменяя P_N на $P_W \alpha$, получим

$$\frac{d \ln (P_W^0 / P_W)}{dt} = \frac{k_1 P_W}{\alpha},$$

т. е. построение дает заниженную в α раз величину константы.

в) Если $k(z) = k_2 z^2$, то $[\bar{k}_2 z^2]_N = k_2 P_W P_N = k_2 \frac{P_W^2}{\alpha}$; тогда:

$$\frac{d \ln (P_W^0 / P_W)}{dt} = \frac{k_2 P_W}{\alpha}.$$

Построение, таким образом, и в этом случае даст заниженную в α раз величину константы.

Использование уравнения (3), на наш взгляд, вполне пригодно для построения качественной зависимости $k(z)$, причем знание α позволило бы существенно уменьшить ошибки в построении.

Таблица 3

Кинетика ультразвуковой деструкции полистирола по данным Мостафа
($I = 12,5 \text{ вт}/\text{см}^2$, $v = 750 \text{ кгц}$)

Время, часы	0	0,1667	0,5	1,0	1,5	2,5	3,5
$P \cdot 10^{-2}$	32,4	27,71	22,03	17,55	15,09	12,53	10,96
$\ln P_0/P$	0,000	0,157	0,385	0,615	0,765	0,945	1,085
$\frac{d \ln (P_0/P)}{dt}$	1,17	0,8	0,57	0,36	0,24	0,16	0,11
(продолжение)							
Время, часы	5,5	7,5	9,5	11,5	13,5	15,5	17,5
$P \cdot 10^{-2}$	9,41	8,43	7,8	7,17	6,88	6,54	6,17
$\ln P_0/P$	1,238	1,345	1,423	1,508	1,550	1,599	1,658
$\frac{d \ln (P_0/P)}{dt}$	0,0605	0,0404	0,034	0,03	0,026	0,024	0,021

Пользуясь уравнением (3), проведем анализ экспериментальных данных Мостафа [2] по ультразвуковой деструкции 1%-ного раствора полистирола в бензole. Результаты операции графического дифференцирования представлены в табл. 3.

¹ Так, например, по данным Мостафа [2], при изменении P_W более чем в 6 раз α меняется меньше, чем в 1,5 раза.

На рис. 3, а показана зависимость $k(z)$, построенная предлагаемым методом (сплошная); для сравнения построена кривая $k = k_2 z^2$, где $k_2 = 1,14 \cdot 10^{-7}$ (пунктир). Как видно, $k(z)$ близка к квадратичной зависимости, заметно отличаясь от нее лишь при малых z . Экспериментальные

Рис. 3. Зависимость $k(z)$, построенная по данным: а — Мостафа [2], б — Эльцефона [3].

данные Мостафа [2] удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением Шмидта [4]:

$$\frac{dx}{dt} = k_s(P_W - P_W^k), \quad (9)$$

где x — концентрация разорванных связей; k_s — постоянная; P_W и P_W^k — текущая и предельная средневесовые степени полимеризации.

Пренебрегая в уравнении (9) P_W^k по сравнению с P_W , что справедливо в начальной стадии деструкции, получим:

$$\frac{dx}{dt} \approx k_s P_W = k_s \frac{\sum_{z=1}^{\infty} z^2 n_z}{\sum_{z=1}^{\infty} z n_z}.$$

Поскольку $\sum_{z=1}^{\infty} n_z = c / \mu$ (где c — весовая концентрация полимера, μ — вес одного звена полимера) и учитывая, что

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dn}{dt},$$

получим

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{z=1}^{\infty} (k_s \mu / c) z^2 n_z.$$

Сравнивая последнее с общим соотношением (1)

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{z=1}^{\infty} k(z) n_z,$$

убеждаемся, что $k(z) = (k_s \mu / c) z^2$.

Таким образом, уравнение Шмida описывает кинетику деструкции с квадратичной зависимостью $k(z)$. Однако квадратичная зависимость не справедлива для широкого диапазона длин молекул. В качестве примера кинетики с совершенно другой зависимостью $k(z)$ приведем экспериментальные данные Эльцефона [3] об ультразвуковой деструкции 0,1%-ного раствора высокомолекулярного полистирола в бензole; кинетические данные и результаты графического дифференцирования представлены в табл. 4.

Таблица 4

Кинетика ультразвуковой деструкции полистирола по данным Эльцефона [3]
($I = 50 \text{ вт}/\text{см}^2$, $v = 1500 \text{ кгц}$)

Время, сек	0	2	4,22	8,33	12,15	16,05	24,04	30	40	60
$P \cdot 10^{-3}$	7,92	5,37	4,85	2,99	1,95	1,625	1,32	1,180	1,04	0,935
$\ln(P_0/P)$	0	0,351	0,489	0,974	1,4	1,68	1,79	1,00	2,029	2,136
$\frac{d \ln(P_0/P)}{dt}$	0,125	0,125	0,103	0,08	0,05	0,02	0,012	—	—	—

Построенная зависимость $k(z)$ показана на рис. 3,б, из которого видно, что и в этом случае для длинных молекул константа скорости деструкции мало зависит от их величины.

В заключение коснемся вопроса о зависимости деструкции от интенсивности воздействия механической энергии. Обычно влияние интенсивности характеризуют зависимостью какой-нибудь усредненной константы скорости от интенсивности. Однако вряд ли такая характеристика может принести существенную пользу для выяснения механизма деструкции. Более перспективным представляется построение кривых $k(z)$ для различных интенсивностей. Это даст возможность определить элементарную константу скорости как функцию длины молекулы и интенсивности одновременно. Знание такой зависимости в каждом отдельном случае может оказаться полезным для трактовки механизма деструкции.

Автор выражает благодарность П. Ю. Бутягину за ценные советы и замечания.

Выводы

- На основе общего уравнения $\frac{d \ln(P_N^0 / P_N)}{dt} = [k(z)]_N$ проведен анализ экспериментальных данных по сдвиговой и ультразвуковой деструкции полимеров.
- Предложен метод построения качественной зависимости константы скорости деструкции молекул от их длины.
- Показано, что вид зависимости $k(z)$ меняется по мере увеличения длины молекул. Для длинных молекул константа скорости не зависит от длины.

Лаборатория анизотропных структур АН СССР

Поступила в редакцию
1 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

- A. B. Bestul, J. Chem. Phys. 24, 6, 1956.
- M. A. K. Mostafa, J. Polymer Sci., 28, 519, 1958.
- A. A. Берлин, Б. С. Эльцефон, Высокомолек. соед., 1, 688, 1959.
- G. Schmid, Z. Phys. Chem. A 186, 113, 1940.

ON THE KINETICS OF THE MECHANICAL DEGRADATION OF HIGH POLYMERS

B. V. Pavlov

S u m m a r y

The kinetics of the mechanodestruction of polymers are examined from the standpoint of disproportionation of the radicals formed. An equation has been derived, correlating the degree of polymerization with the mean elementary rate constant of molecular destruction. It has been shown that with the aid of this equation from the form of the time dependence of the degree of polymerization one may derive a qualitative relationship between the elementary rate constant of destruction of a molecule and its length.

The correlations have been applied to an analysis of the experimental data on the shearing destruction of concentrated polymer solutions in a Mac-Kee consistometer and on destruction by means of ultrasonic waves.