

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 9

1963

УДК 678.01:54+678.743

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ ОСМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ *

И. С. Гильман, З. А. Роговин, Т. А. Аксенова

При изучении влияния различных химических, физико-химических и механических процессов на свойства полимера часто возникает необходимость получения данных о деструкции полимера и изменения его полидисперсности.

Наиболее распространенным методом [1] определения изменения молекулярного веса и полидисперсности полимера в результате деструкции является измерение характеристической вязкости разбавленных растворов. Этот метод, однако, позволяет только оценить суммарное изменение молекулярного веса полимера и не дает возможности определить количества низкомолекулярной фракции (молекулярные веса от 25 000 до 20 000) в полимере, образовавшейся в результате деструкции, а также отделить ее от основной массы полимера. Эти задачи могут быть решены при использовании осмометрического метода, широко применяемого в настоящее время для определения молекулярных весов полимеров. При измерении молекулярного веса полимера, обладающего большой полидисперсностью, низкомолекулярная часть полимера может проходить через мембрану; естественно, что этот факт отражается на значении определяемого среднечисленного молекулярного веса и является отрицательным. Однако диффузия низкомолекулярной фракции через мембрану может быть использована для получения данных об увеличении содержания низкомолекулярных фракций в результате различных воздействий на полимер. Это обстоятельство было использовано нами при исследовании процесса термоокислительной деструкции фторсодержащего полимера фторлона.

Как показали проведенные опыты, в отдельных партиях этого полимера при длительном нагревании при повышенной температуре в диоксане имеет место деструкция и соответственное увеличение содержания низкомолекулярной фракции. При проведении этих исследований фторлон растворяли при 65° в диоксане, выдерживали раствор в течение 40 час. при этой температуре при доступе воздуха и сильном перемешивании, затем высаживали его из раствора водой и высушивали при 60° в вакууме.

Были приготовлены две серии растворов фторлона в ацетоне различной концентрации; одна серия — растворы фторлона, подвергнутого указанной обработке (называемыми в дальнейшем фторлон I), другая серия — растворы исходного фторлона (фторлон II). Исследования проводили на сконструированном нами осмометре [2], представляющем видоизмененный осмометр Хельфица.

В начале исследования снимали кривую [3], характеризующую скорость прохождения растворителя через мембрану в осмометре. Эта кривая определяет проницаемость мембранны по отношению к растворителю. Для

* В экспериментальной части работы принимала участие С. Б. Лебедушкина.

получения такой кривой (см. рис. 1) осмометр и стеклянный цилиндр (в который его помещали) наполняли растворителем. В этих условиях с обеих сторон мембранны находился растворитель. Затем создавали разность уровней в осмометре и в цилиндре ($\Delta h = 10$ см) и отмечали изменение разности уровней во времени. Время, в течение которого уровни выравниваются ($\Delta h = 0$) (при учете поправки на капиллярное поднятие), характеризует проницаемость мембранны по отношению к растворителю.

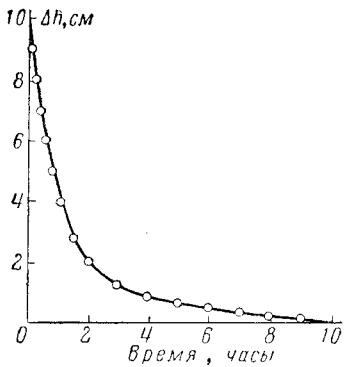


Рис. 1.

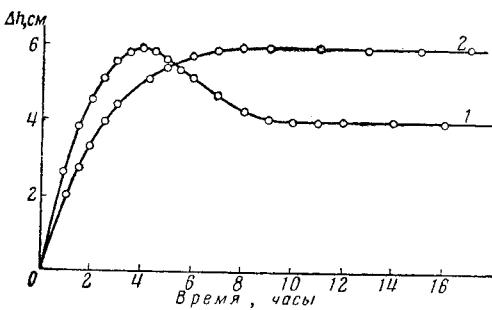


Рис. 2.

Рис. 1. Проницаемость мембранны по отношению к растворителю
Рис. 2. Зависимость Δh от времени:

1 — фторлон I, концентрация раствора в ацетоне 1,1517 г/дл; 2 — фторлон II, концентрация раствора в ацетоне 1,1422 г/дл

Была установлена зависимость между временем, в течение которого Δh становится равной нулю, и наименьшим значением молекулярного веса полимера, который не проходит через полупроницаемую мембрану. В применяемых нами условиях опыта — пленка ультра-целлофильт «feinst» и растворитель ацетон — время выравнивания уровней жидкости составляет 9—10 час. Минимальный молекулярный вес, который можно определить в этих условиях, 20 000—25 000. Частицы, имеющие более низкий молекулярный вес, проходят через мембрану.

После определения скорости прохождения растворителя через мембрану были проведены измерения осмотического давления эквикионцентрированных растворов образцов фторлана I и II.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, кривая 1, выражющая скорость установления равновесия при измерении осмотического давления фторлана I, резко отличается от кривой 2, получаемой при измерении осмотического давления раствора фторлана II (т. е. образца фторлана, не подвергавшегося термической обработке в указанных условиях). Кривая 2 вначале монотонно возрастает и затем достигает предельного значения, соответствующего осмотическому давлению раствора заданной концентрации. Кривая 1 проходит через максимум. Появление максимума показывает, что в процессе установления равновесия происходит изменение концентрации раствора, вызываемого прохождением низкомолекулярной фракции полимера, образовавшейся в результате деструкции, через мембрану. Молекулярный вес таких частиц меньше 20 000—25 000.

Исходные и равновесные концентрации растворов фторлана I и II в ацетоне

Полимер	$c, \text{ г/дл}$ до измерения осмотического давления	$c, \text{ г/дл}$ после измерения осмотического давления
Фторлон II	1,1422 0,9067	1,1367 0,8909
Фторлон I	1,1517 0,9081	0,7703 0,6841

Среднечисленный молекулярный вес фракций, оставшихся в растворе, определяли обычным путем.

Этот вывод подтверждается данными, приведенными в таблице.

Исходная концентрация фторлона II практически мало отличается от равновесной концентрации (т. е. от концентрации, которую определяют после установления равновесия в системе). Для кривых, имеющих максимум, характерно, что равновесная концентрация значительно ниже исходной (примерно на 25—30%), что объясняется прохождением через мембрану низкомолекулярной фракции.

Дополнительным подтверждением этого вывода являются результаты определения характеристических вязкостей растворов фторлона в ацетоне при 25°:

Полимер	Фторлон II	Фторлон I
[η] исходного раствора, dl/g	2,45	1,90
[η] раствора после измерения осмотического давления	2,45	2,60

Так, характеристическая вязкость раствора фторлона II в ацетоне равна 2,45 dl/g и не меняется после измерения осмотического давления этого раствора. Характеристическая вязкость раствора фторлона I в ацетоне составляет только 1,90 dl/g (что подтверждает предположение о деструкции полимера); характеристическая вязкость раствора фторлона I, отделенного от низкомолекулярной фракции, продиффундировавшей через мембрану в процессе измерения осмотического давления, повысилась до 2,60 dl/g .

Полученные нами результаты, изложенные в данном сообщении, показывают возможность определения степени деструкции полимера в растворе (при различных на него воздействиях) и содержания в нем низкомолекулярных фракций, используя осмометрический метод. Представляет интерес использование этого метода для характеристики интенсивности деструкции других полимеров.

Выводы

1. Исследована возможность изучения процесса окислительной деструкции фторсодержащих полимеров методом измерения осмотического давления.

2. Показано, что этот метод может быть использован для характеристики интенсивности процесса деструкции полимера в растворах.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
14 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959.
2. И. С. Гильман, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 619, 1959.
3. M. F. Vaughan, J. Polymer Sci., 33, 417, 1958.

OSMOMETRIC STUDY OF THE DEGRADATION OF FLUORINE-CONTAINING POLYMERS

I. S. Gilman, Z. A. Rogovin, T. A. Aksanova

S u m m a r y

The possibility of investigating the oxidative degradation of fluorine-containing polymers by osmometric pressure measurements has been investigated. The method can be used to characterize the intensity of the degradation process for polymers in solution.