

УДК 678.01:54

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ДЕСТРУКЦИИ РЯДА
ПОЛИМЕРОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ *

В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, В. Я. Киткевич

Одним из основных вопросов в области химии и физики высокомолекулярных соединений является вопрос об устойчивости полимеров к действию различных физических и химических агентов. В литературе наиболее подробно освещена термическая и термоокислительная деструкция полимеров в конденсированной фазе (в массе) [1—4]. Деструкция полимеров в растворах изучена недостаточно [5]. В данной работе деструкция изучена в мягких условиях (при 95°) в растворах различной концентрации полимера с целью фиксирования реакций между макрорадикалами.

Техника эксперимента

Полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА) получены блочной полимеризацией при 50°. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) (0,1 вес. %). Методом дробного осаждения ПС и ПММА расфракционированы соответственно на 7 и 4 фракции (в обоих случаях растворитель — бензол, осадитель — метиловый спирт). Вискозиметрические измерения проведены стандартными вискозиметрами Оствальда — Пинкевича с диаметрами капилляра от 0,5 до 0,8 мм. Молекулярные веса определяли по уравнению Штаудингера — Марка $[\eta] = KM^a$ при значениях констант $K = 4,68 \cdot 10^{-6}$, $a = 0,77$ [6] для ПММА и $K = 12,5 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,72$ для ПС [7] (растворитель — бензол, концентрация полимера выражена в граммах на кубический сантиметр).

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

На рис. 1—2 приведено изменение чисел вязкости (ч. в.) $\eta_{уд} / c$ от времени (t). Здесь и в дальнейшем деструкцию изучали, используя в качестве реакционного сосуда вискозиметр Оствальда — Пинкевича в воздушной среде. Роль среды при проведении деструкции в мягких условиях оказывается незначительной [8]. Это было подтверждено нами сопоставлением данных о деструкции в вискозиметрах и в запаянных ампулах в идентичных условиях. О необратимости деструктивных процессов свидетельствуют приведенные на рис. 1, а и б данные об изменении $\eta_{уд} / c$ при 20° (измерение после соответствующего времени деструкции при 95°). Кривые на рис. 1—2 подчиняются уравнению

$$\left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_t - \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_{t \rightarrow \infty} = \left[\left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_{t=0} - \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_{t \rightarrow \infty} \right] e^{-t\tau},$$

где τ — константа; $(\eta_{уд} / c)_t$ — ч. в. в момент времени t ; $(\eta_{уд} / c)_{t=0}$ — начальное ч. в. раствора; $(\eta_{уд} / c)_{t \rightarrow \infty}$ — стационарное ч. в. (после реакции по всем слабым связям).

* II сообщение из серии «Деструкция полимеров в среде растворителя».

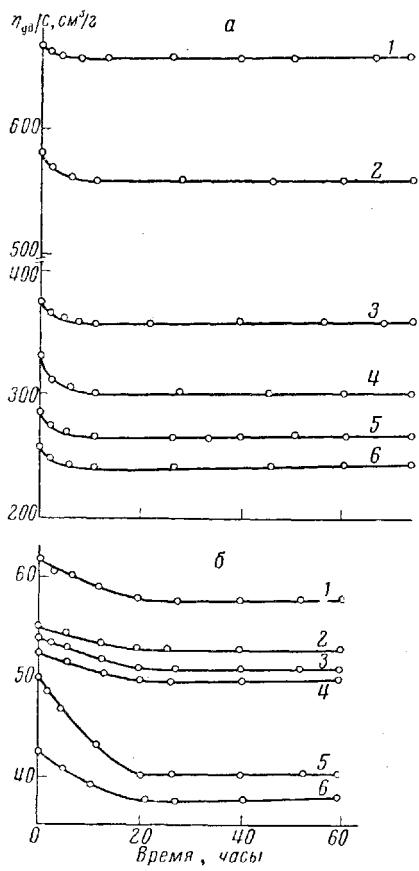


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость числа вязкости от времени деструкции для фракций ПММА:
а — $M = 9,08 \cdot 10^5$; б — $M = 1,94 \cdot 10^5$.

Концентрация (c) ПММА ($\text{г}/\text{см}^3$): 1 — 0,04, 95°; 2 — 0,01, 20°; 3 — 0,005, 95°; 4 — 0,005, 20°;
5 — 0,0025, 95°; 6 — 0,0025, 20°.

Рис. 2. Зависимость числа вязкости от времени деструкции для фракции ПС с $M = 1,60 \cdot 10^5$ при 95°.

Концентрация (c) ($\text{г}/\text{см}^3$): 1 — 0,01; 2 — 0,005; 3 — 0,0025

Рис. 3. Зависимость числа вязкости от c для фракций ПС с $M = 9,83 \cdot 10^5$ (1, 2) и
 $M = 1,60 \cdot 10^5$ (3, 4) в бензоле при 20°:

1 и 3 — до деструкции; 2 и 4 — после 80-часовой деструкции

На рис. 3 приведены данные об изменении ч. в. в зависимости от c до и после деструкции в бензоле. После деструкции полимер осаждали из раствора в диметилформамиде избытком воды и сушили при 70° в вакууме (20 мм) до постоянного веса.

При разрыве скелетных атомов макромолекулы (в слабом месте) образующиеся макрорадикалы могут вступать в реакции с растворителем, частицами примесей, макромолекулами и пр. Имеет место рекомбинационное взаимодействие между макрорадикалами, так как с повышением концентрации эффект деструкции уменьшается. Факт насыщения деструкции может быть объяснен лишь наличием определенной концентрации слабых связей в макромолекулах.

Для изучения кинетики деструкции были определены константы K и a в уравнении Штаудингера — Марка для ПС в диметилформамиде (ДМФА) при 95°, а также значение константы $k' = 0,48$ в уравнении Хаггинса (при тех же условиях), причем молекулярные веса фракций ПС определяли

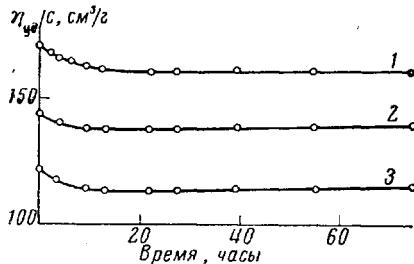


Рис. 2

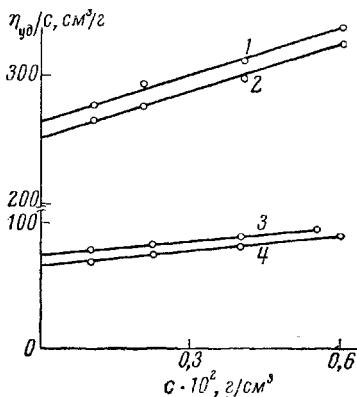
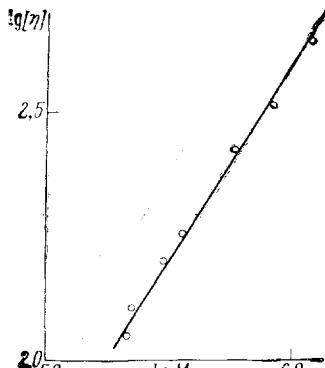


Рис. 3

в бензole при 20° . Из этих данных $K = 11,8 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,75$ (см. рис. 4). Концентрация слабых связей в ПС $\alpha = 5,94 \cdot 10^{-5}$ (из данных для 1%-ного раствора) и $a = 6,30 \cdot 10^{-5}$ для 0,25%-ного (для фракции ПС с молекулярным весом $8,78 \cdot 10^5$).

Была изучена деструкция при 95° фракций ПММА и ПС в ДМФА при введении в систему инициаторов — перекиси бензоила и ДАК. В общем случае деструкции по закону случая [9]



$$\frac{M_t - 1}{M_t} = \frac{M_{t=0} - 1}{M_{t=0}} e^{-\beta t}.$$

Здесь M_t — молекулярный вес полимера к моменту времени t , $M_{t=0}$ — начальный молекулярный вес, β — константа скорости деструкции. При условии $M_t \gg m_0$ (где m_0 — молекулярный вес мономерного звена) разложением в ряд получается

$$\frac{1}{M_t} = \frac{1}{M_{t=0}} + \beta t.$$

Рис. 4. Зависимость $\lg [\eta]$ для

фракций ПС в ДМФА при 95°

от $\lg M$

Остается выразить ч. в. через M_t . Воспользовавшись уравнением Штаунгера —

Марка и решив уравнение Хаггинса относительно предельного ч. в., после простых преобразований получаем

$$\left| \frac{\sqrt{1 + 4k'c(\frac{\eta_{уд}}{c})_t} - 1}{2k'c} \right|^{-1/a} = \frac{k^{-1/a}}{M_{t=0}} + k^{-1/a}\beta t.$$

Здесь $k' = 0,48$; $a = 0,75$; $K = 11,8 \cdot 10^{-4}$. Отсюда, из зависимости $\sqrt{1 + 4k'c(\eta_{уд}/c)} / 2k'c$ от t

находили β .

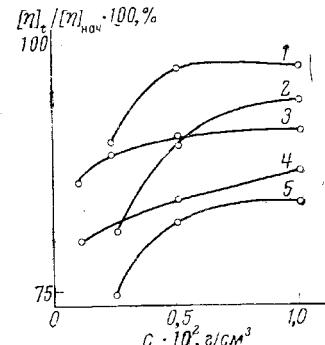
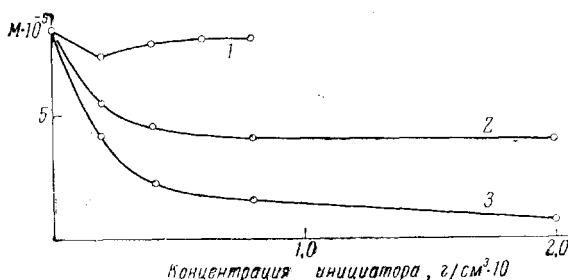


Рис. 5

Рис. 5. Изменение молекулярного веса для фракции полистирола с $M = 8,78 \cdot 10^5$ после 80-часовой деструкции в запаянных ампулах:

1 — $c = 0,02 \text{ г/см}^3$, инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК); 2 — $c = 0,001 \text{ г/см}^3$, инициатор — тот же; 3 — $c = 0,001 \text{ г/см}^3$, инициатор — перекись бензоила

Рис. 6. Зависимость относительных предельных чисел вязкости от c для ряда фракций после 80-часовой деструкции при 95° :

1 — ПММА ($M = 9,08 \cdot 10^5$) при концентрации ДАК $0,01 \text{ г/см}^3$; 2 — ПММА ($M = 9,08$) при концентрации ДАК $0,01 \text{ г/см}^3$; 3 — ПММА ($M = 9,08 \cdot 10^5$) при концентрации ДАК $0,02 \text{ г/см}^3$; 4 — ПС ($M = 9,83 \cdot 10^5$) при концентрации ДАК $0,03 \text{ г/см}^3$; 5 — ПС ($M = 9,83$) при концентрации перекиси бензоила $0,03 \text{ г/см}^3$

Смэйтс и Тассе [10], изучая деструкцию ПС и ПММА при добавлении перекиси бензоила, пришли к выводу, что $\beta = \gamma c'$, где γ — константа. Однако для такого вывода интервал изменения c' был недостаточен. Из наших данных (см. рис. 5—7) видно, что при значительных изменениях c' γ является функцией от концентрации и тем в большей степени, чем выше концентрация полимера. Данные факты могут быть объяснены тем, что

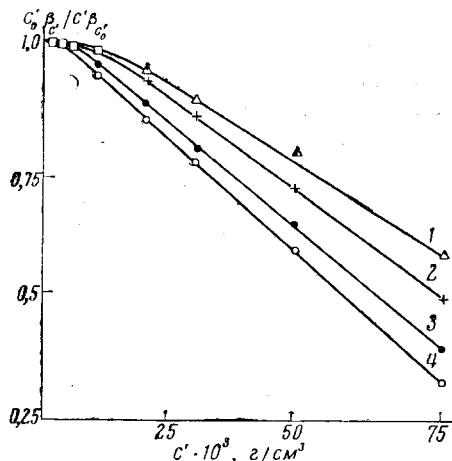


Рис. 7. Зависимость $C_0' \beta_{c'} / C' \beta_{c'_0}$ от концентрации инициатора c' при 95° ($C_0' = 0,01 \text{ г/см}^3$) для фракции ПС с $M = 9,83 \cdot 10^5$.

Сплошными прямоугольниками обозначены общие точки кривых: 1 — ДАК, $c = 0,002 \text{ г/см}^3$; 2 — перекись бензоила, $c = 0,002 \text{ г/см}^3$; 3 — ДАК, $c = 0,01 \text{ г/см}^3$; 4 — перекись бензоила, $c = 0,01 \text{ г/см}^3$.

при повышенных концентрациях макрорадикалов в системе существенную роль играют рекомбинационные акты между макрорадикалами (ДМФА, как известно, не является активным растворителем). Перекись бензоила является более сильным агентом деструкции, чем ДАК (рис. 5—7), что согласуется с данными других авторов [9—12].

Выводы

Изучена термоокислительная деструкция ПММА и ПС при 95° . Концентрация полимеров менялась от 0,001 до $0,01 \text{ г/см}^3$. Показана зависимость эффекта деструкции от концентрации полимера, что объяснено рекомбинационными реакциями между макрорадикалами. При использовании инициаторов эффект деструкции возрастает медленнее, чем концентрация инициатора (при больших концентрациях инициатора).

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A210, 461, 1952.
2. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 9, 133, 1952.
3. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 11, 491, 1953.
4. H. H. G. Jellinek, J. Polymer Sci., 10, 457, 1952.
5. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 32, 305, 1963.
6. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Камистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 351, 1954.
7. G. Meyerhoff, Z. phys. Chem., 4, 335, 1955.
8. H. W. Melville, A. I. R. Muggia, Trans. Faraday Soc., 46, 996, 1950.
9. R. Simha, J. Polymer Sci., 5, 515, 1950.
10. G. Tassit, G. Smets, J. Polymer Sci., 12, 517, 1954.
11. Л. М. Романов, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалямский, Докл. АН СССР, 105, 298, 1955.
12. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалямский, Т. И. Курельгица, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 311.

THE CONCENTRATION EFFECT IN THE DEGRADATION OF POLYMERS
IN DIMETHYLFORMAMIDE

V. A. Myagchenkov, E. V. Kuznetsov, V. Ya. Kitkevich

S u m m a r y

The thermooxidative degradation of polymethylmethacrylate and polystyrene at 95° has been investigated over the concentration range 0.001 to 0.01 g/cm². The difference in the degradation reaction for different polymer concentrations has been ascribed to recombination of macroradicals. The rate constants of degradation have been determined over a broad range of initiator (benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile) concentrations.