

УДК 678.01 : 54 + 678.742

РАДИАЦИОННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА
В РАСТВОРАХ В ГЕПТАНЕ

*В. И. Луховицкий, В. А. Цингистер, Н. А. Шарадина,
В. Л. Карпов*

Полиизобутилен (ПИБ) представляет собой простейший пример полимера, деструктирующегося под действием ионизирующего излучения, и поэтому естественно то внимание, которое он к себе привлекает. В большинстве работ о деструкции ПИБ судят по изменению характеристической вязкости.

Наиболее широко исследован радиолиз ПИБ в массе [1—9]. Что касается радиолиза ПИБ в растворах, то нам известны только три работы, в которых исследования проводились только при одной концентрации ПИБ. В работе [9] была измерена деструкция 10,2%-ного раствора ПИБ в *n*-гексане при —78,5°. Найдено, что ПИБ в таком растворе деструктируется в 4,3 раза быстрее, чем в массе. В другой работе [10] изучалась деструкция ПИБ в различных растворителях при 20° (концентрация ПИБ — 10 г/л). Авторами был сделан вывод, что природа растворителя почти не влияет на деструкцию ПИБ и что в растворах в CHCl_3 , CCl_4 , CS_2 и гептана он деструктируется в 3,7 раза быстрее, чем в массе. Интересно также, что растворенные йод, дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) и кислород не влияли на деструкцию. Об отсутствии влияния кислорода на деструкцию ПИБ в массе сделан вывод также и в недавно появившейся работе [7]. В то же время обнаружено, что при облучении гептанового раствора йод и ДФПГ входят в полимер: G (по вхождению йода)-5,8, G (по вхождению ДФПГ)-7,6 эквивалентов на 100 эв поглощенной полимером энергии. Так как радиационно-химический выход для разрывов С—С-связей, рассчитанный из определений молекулярных весов, значительно больше, то авторы предполагают, что при диссоциации в главной цепи возникают не только свободные радикалы, но и молекулярные продукты деструкции. Авторы объясняют ускорение деструкции в растворе уменьшением эффекта «клетки» за счет увеличения подвижности радикалов по сравнению с подвижностью в массе.

Сделанные в этой работе выводы отличаются от полученных в целом ряде других работ [1, 3, 9]. Так, авторы работы [9] объясняют ускорение деструкции ПИБ в растворе атакой полимерной цепи свободными радикалами, образующимися при радиолизе растворителя. К аналогичным выводам приходит и Тарнер [3], исследовавший влияние добавок на радиолиз ПИБ в вакууме. Добавки брали в интервале концентраций $\sim 10^{-4}$ — 10^{-2} моль/г. Оценку степени деструкции ПИБ производили по изменению вязкости его растворов в толуоле и CCl_4 . Кроме того, измеряли выход газов при радиолизе. Было найдено, что добавки активно влияют на радиолиз, в одних случаях выступая в роли катализаторов, в других — в роли ингибиторов.

Анализируя влияние различных добавок на радиолиз ПИБ, автор делит их на 3 группы: а) добавки, дезактивирующие активные промежуточные продукты реакции разрыва главной цепи и тем самым предотвращающие разрыв цепи (ди-*n*-бутилдисульфид, тиофенол); б) добавки, способные к захвату углеводородных радикалов, участвующие в конкурирующих реакциях, предотвращающие рекомбинацию полимерных радикалов и тем самым усугубляющие деструкцию (нитробензол); в) добавки (например, галоидсодержащие), увеличивающие деструкцию за счет атаки полимерной цепи радикалами, образующимися из добавки.

Таким образом, если радиолиз ПИБ в массе исследован довольно детально, то радиолиз ПИБ в растворах изучен явно недостаточно. Нет единого мнения о причинах ускорения деструкции ПИБ в растворах. Целью нашей работы было изучение деструкции ПИБ в гептане в зависимости от концентрации ПИБ и дозы облучения.

Экспериментальная часть

Использовавшийся в опытах ПИБ после двукратного переосаждения метанолом из раствора в бензole и вакуумированный до $\sim 10^{-2}$ мм имел характеристическую вязкость в растворе в толуоле 0,536.

Для работы брали гептан марки х.ч., сушили над металлическим натрием и перегоняли на ректификационной колонке эффективностью 40 теоретических тарелок.

Все исследовавшиеся растворы перед облучением освобождали от растворенных газов 3—4-кратным замораживанием и вакуумированием до $\sim 10^{-2}$ мм.

Исследовали всю область концентраций ПИБ в гептане от 0 до 100 вес.%. Особое внимание было удалено области 0—5%, поскольку в ней был обнаружен неожиданный эффект.

Облучение проводили на кобальтовом источнике при мощности дозы 135 р/сек и комнатной температуре.

Результаты

О деструкции ПИБ судили по изменению характеристической вязкости. Вискозиметрические измерения проводили в толуоле и гептане при 25°. Средневискозиметрический молекулярный вес ПИБ рассчитывали по формуле Хаувинка: $[\eta] = kM_v^\alpha$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, M_v — средневискозиметрический молекулярный вес, k и α — константы.

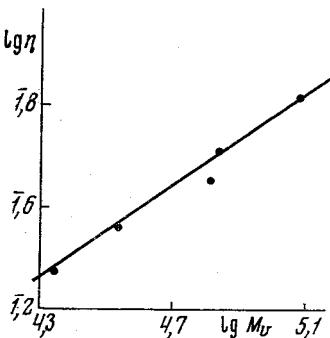


Рис. 1

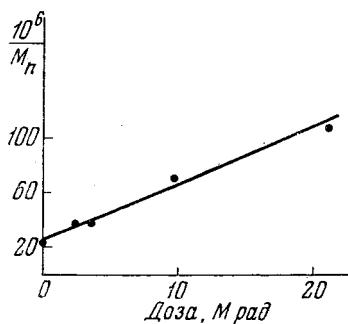


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ПИБ в гептане от средневискозиметрического молекулярного веса M_v в растворах в толуоле

Рис. 2. Зависимость обратной величины среднечисленного молекулярного веса от дозы

Значения k и α для растворов ПИБ в толуоле равны $2,15 \cdot 10^{-4}$ и 0,67 соответственно [3]. Значения k и α для системы ПИБ — гептан были определены из сопоставления значений характеристической вязкости ПИБ в растворах в толуоле и гептане для образцов полимера различного молекулярного веса.

На рис. 1 представлена зависимость $\lg [\eta]$ для растворов ПИБ в гептане от $\lg M_v$, рассчитанного по значениям $[\eta]$ для растворов в толуоле. Величину a определяли как тангенс угла наклона прямой; получены значения: $a = 0,69$ и $k = 2,02 \cdot 10^{-4}$.

Далее было установлено (рис. 2), что обратная величина средневискозиметрического молекулярного веса $1/M_v$ при радиолизе ПИБ в массе

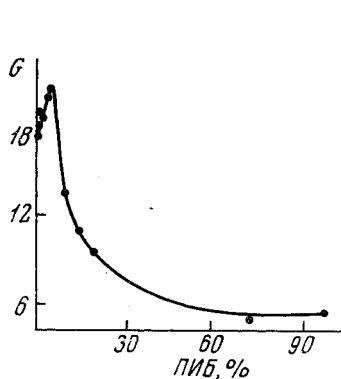


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость радиационно-химического выхода разрывов от содержания ПИБ в гептане

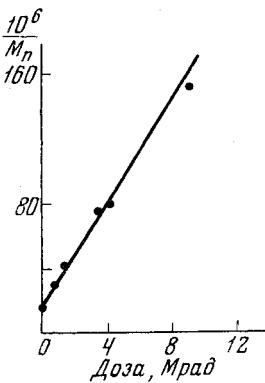


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость обратной величины среднечисленного молекулярного веса ПИБ в гептане от дозы

прямо пропорциональна дозе (в исследовавшемся нами интервале доз); это означает, что полимер до деструкции и в процессе деструкции имел случайное молекулярновесовое распределение [1]. В случае наиболее вероятного распределения зависимость отношения среднечисленного молекулярного веса к средневискозиметрическому от константы a выражается прямой линией (для $a = 0,69$ отношение $M_v / M_n = 1,85$).

Радиационно-химический выход разрывов на 100 эв рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{N}{D} \left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n_0}} \right) \cdot 100,$$

где M_{n_0} и M_n — среднечисленные молекулярные веса полимера до и после облучения соответственно, N — число Авогадро, D — количество поглощенной ПИБ энергии (эв).

Была изучена зависимость радиационно-химического выхода разрывов от концентрации ПИБ в гептане при постоянной дозе 3,5 Мрад. На рис. 3 видна зависимость радиационно-химического выхода разрывов от содержания ПИБ в гептане (все точки кривой взяты из одной серии экспериментов *). Как видно из рисунка, по мере разбавления гептаном выход разрывов растет от 5,25 (для чистого ПИБ) и достигает максимального значения 20,7 для 5%-ного раствора, после чего довольно резко понижается. Следует отметить, что значение радиационно-химического выхода для чистого ПИБ удовлетворительно совпадает с указанными в литературе, а увеличение деструкции в растворе (при концентрации ПИБ 1,5%), по сравнению с деструкцией в массе (в 3,52 раза), удовлетворительно совпадает с увеличением, полученным в работе [10] (в 3,7 раза).

* В других сериях экспериментов характер зависимости оставался таким же, а абсолютные значения радиационно-химического выхода различались на несколько единиц.

Была изучена деструкция 3%-ного раствора ПИБ. На рис. 4 приведены значения $1/M_n$ от количества поглощенной энергии. Видно, что и в случае радиолиза растворов ПИБ сохраняется линейная зависимость между $1/M_n$ и дозой.

Обсуждение результатов

Как указывалось выше, в литературе приводятся два возможных объяснения увеличения деструкции ПИБ в растворе: 1) предположение Хенглейна и Шнайдера [10] об уменьшении эффекта «клетки»; 2) предположение Чарлзби и др. [9] и Тарнера [3] о деструктирующем действии свободных радикалов, образовавшихся из растворителя.

Полученные нами результаты свидетельствуют скорее в пользу второго предположения, так как выход разрывов при радиолизе ПИБ в растворе не меняется с дозой (рис. 4), тогда как вязкость раствора существенно падает и соответственно должно уменьшаться влияние эффекта «клетки». Следует также отметить, что обработка данных Хенглейна [11] показывает независимость выхода разрывов от дозы при изменении удельной вязкости растворов на порядок. Сделанный вывод подтверждает и тот факт, что увеличение деструкции ПИБ в гептане не зависит от молекулярного веса полимера и, следовательно, от вязкости раствора (совпадение увеличения деструкции в наших опытах и в опытах Хенглейна, где молекулярные веса ПИБ различались на порядок).

Что же касается падения выхода разрывов при концентрациях ПИБ ниже 5%, то этот эффект, вероятно, связан с изменением конформации молекул ПИБ в разбавленных растворах.

Выводы

1. Изучена деструкция полиизобутилена (ПИБ) в растворе в гептане при комнатной температуре при облучении Co^{60} в интервале доз от 0 до 21 $M\text{rad}$.
2. Определены константы k и α в уравнении Хаувинка для системы ПИБ — гептан.
3. Показана независимость радиационно-химического выхода разрывов ПИБ в 3%-ном растворе гептана от дозы.
4. Снята кривая выхода деструкции ПИБ в гептановых растворах в интервале концентраций от 0 до 100 вес. %. Замечен максимум выхода в $\sim 6\%$ -ном растворе, равный ~ 21 разрыву на 100 эв.
5. Полученные результаты не подтверждают предположения Хенглейна и Шнайдера об определяющем значении эффекта «клетки» на радиационно-химический выход разрывов при деструкции ПИБ.

Поступила в редакцию
30 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд. иностр. лит., 1962.
2. Р. Alexander, R. M. Black, A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A232, 31, 1955.
3. D. T. Turner, J. Polymer Sci., A2, 1721, 1964.
4. G. M. C. Higgins, D. T. Turner, J. Polymer Sci., A2, 1713, 1964.
5. D. T. Turner, J. Polymer Sci., A2, 1701, 1964.
6. Y. Oada, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1791, 1963.
7. J. Danon, J. Chim. Phys., 62, 281, 1965.
8. G. Odian, B. S. Bernstein, J. Polymer Sci., B2, 819, 1964.
9. A. Charlesby, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., A259, 386, 1960.
10. A. Henglein, C. Schneider, Z. phys. Chem., 19, 367, 1959.
11. A. Henglein, J. Phys. Chem., 63, 1852, 1959.

RADIATION INDUCED POLYISOBUTENE DEGRADATION IN HEPTANE SOLUTION

V. I. Lukhovitskii, V. A. Tsingister, N. A. Sharadina,
V. L. Karpov

Summary

At radiation induced polyisobutene degradation in heptane solution at room temperature the radiation chemical yield G of chain scission is increased with dilution attaining maximum of 21 scissions per 100 ev at polyisobutene concentration about 6%. The results obtained do not confirm Henglein's proposal that the disisive role on G value at polyisobutene degradation play cell-effect.