

Понижение температуры до 130—140° приводит к появлению трет.бутинала (0,81—0,90 моль/моль) благодаря значительному вкладу реакции радикала (CH_3)₃C—O[•] с макромолекулой и уменьшению за счет этого содержания ацетона в продуктах. Последнее обстоятельство приводит к замедлению процесса структурирования каучука.

Таблица 2
Состав продуктов термораспада перекисей ди-трет.бутила и оксиметил-трет.бутила в полиэтилсилоксановом масле

Перекись	Темпера- тура рас- пада, °C	Состав продуктов, моль/моль перекиси		
		ацетон	трет.бути- нол	метан
Ди-трет.бутилпе- рекись	160	2,00	—	0,66
	170	2,02	—	0,82
	180	2,00	—	0,96
Оксиметил-трет. бутилперекись	140 *	0,25	0,81	0,22
	150	1,0	—	0,40

* Выделены также (моль/моль перекиси): Н₂ — 0,20, CO — 0,10, HCOOH — 0,20; обнаружен формальдегид.

Выводы

Скорость и глубина структурирования силоксанового каучука перекисью оксиметил-трет.бутила выше, чем перекисью ди-трет.бутила, и обусловлена большей скоростью образования метильных радикалов первой перекисью.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
6 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. K. E. Polanteer, J. R. Koch, Industr. and Engng Chem., 49, 49, 1957.
2. В. Карножицкий, Органические перекиси, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, изд-во «Химия», 1964, стр. 355.
4. W. Scheele, H. D. Stemmer, Rubber Chem. and Technol., 32, 962, 1959.
5. P. Gray, A. Williams, Chem. Revs, 59, 239, 1959.

УДК 541.64:539.199

КИНЕТИКА РАСПАДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ НАПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

B. A. Закревский

При приложении к полимерному образцу растягивающих усилий происходит натяжение полимерных цепей. В растянутых макромолекулах повышенна (по сравнению с ненатянутыми макромолекулами) вероятность распада связей в цепях главных валентностей. Это обусловлено уменьшением энергии разрыва напряженных связей. Об уменьшении энергии разрыва связей в напряженных макромолекулах свидетельствует установленный при растяжении полимеров факт смещения в длинноволновую область ИК-спектра максимумов полос поглощения валентных колебаний связей, составляющих скелет макромолекулы [1].

Ранее расчетным путем было показано, что энергия разрыва связи при возрастании внешней растягивающей силы f спадает (до нуля) по кривой, описываемой довольно сложной формулой [2]. Однако в узком интервале изменения растягивающего усилия с достаточной степенью точности можно принять, что энергия разрыва напряженной связи D_f уменьшается по линейному закону (плавную кривую, описывающую спад барьера при увеличении f , можно разбить на несколько участков и далее заменить их отрезками прямых с разными углами наклона). Изменение напряжения в реальных условиях невелико. Наблюдаемым на опыте долговечностям полимеров под нагрузкой (от 1 до 10^6 сек) соответствует изменение напряжения всего на 30% [3]. Поэтому примем, что $D_f = D_1 - af$, причем $D_f < D$, если D — энергия разрыва ненапряженной связи. Здесь a — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность длины.

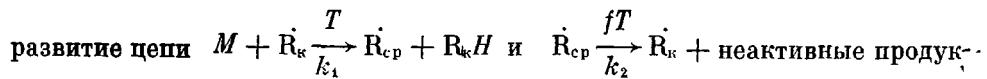
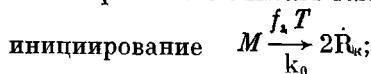
Положим для простоты, что все связи в полимере нагружены одинаково. В этом приближении скорость распада связей в напряженном полимере выражается следующей формулой:

$$w_0 = k_0 [c_0] = a_0 e^{-\frac{D_1 - af}{RT}} [c_0],$$

где $[c_0]$ — концентрация связей в основных цепях макромолекул, k_0 — константа скорости распада связей, $a_0 \approx 10^{13}$ сек⁻¹.

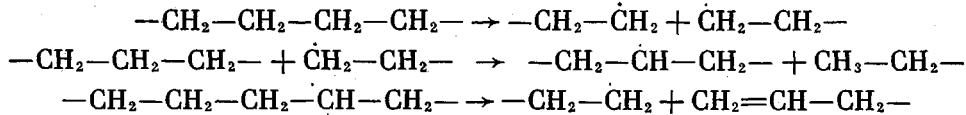
В результате разрыва связи в основной цепи макромолекулы образуются два концевых макрорадикала, обладающих, как правило, высокой реакционной способностью. Эти радикалы вступают в химические реакции с соседними макромолекулами. В настоящее время для некоторых твердых полимеров определены направления вторичных радикальных реакций, инициированных активными первичными концевыми макрорадикалами. Установлено, что в таких полимерах, как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поликапролактам (ПКЛ) концевые радикалы вступают прежде всего в реакцию отрыва водорода от соседних макромолекул [4, 5].

В ПЭ, ПП и ПКЛ реакция отрыва водорода идет с заметной скоростью даже при низких температурах ($\sim 130^\circ\text{K}$) [4, 5], что свидетельствует о малой энергии активации этой реакции. Отрыв водорода приводит к «повреждению» макромолекулы вследствие появления свободной валентности в середине цепи (и соответственно срединного свободного макрорадикала). В поврежденных макромолекулах, имеющих в середине цепи свободную валентность, энергия разрыва связи в β -положении к неспаренному электрону (D^*) составляет около одной трети от «нормального» значения. Так, для ПЭ $D^*_{c-c} = 27$ ккал/моль $\approx 0,3 D_{c-c}$ [6]. Очевидно, что распад поврежденных макромолекул при прочих равных условиях должен идти значительно быстрее, чем распад «нормальных» молекул. При распаде поврежденной молекулы образуется концевая группа с двойной связью и концевой радикал. Вновь образовавшийся свободный радикал в свою очередь может вступить в реакцию отрыва водорода, новая поврежденная молекула разрывается и т. д. Распад макромолекул может носить, таким образом, цепной характер. Следовательно, если обозначить через M напряженную макромолекулу, а через R_k и R_{cp} соответственно концевой и срединный свободные макрорадикалы, то процесс разрыва макромолекул в напряженном полимере можно описать такой радикально-цепной схемой



обрыв цепи вследствие гибели радикалов.

В соответствии с этой схемой, например для случая ПЭ, можно написать следующую последовательность реакций



Отметим, что образование в ПЭ, подвергнутом механическим воздействиям, первичных концевых и вторичных срединных свободных макрорадикалов, а также концевых ненасыщенных групп и CH_3 -групп было зарегистрировано с помощью метода ЭПР (свободные радикалы) [4, 5] и ИК-спектроскопии (концевые группы) [7].

Произведем вычисление скорости цепной реакции распада макромолекул в напряженном полимере. Интересующая нас скорость есть сумма скоростей распада нормальных и ослабленных связей, т. е.

$$w_{\text{ц}} = w_0 + w_2 = k_0[\text{c}_0] + k_2[\dot{\text{R}}_{\text{cp}}], \quad (1)$$

где $[\dot{\text{R}}_{\text{cp}}]$ — концентрация срединных радикалов. Мы не будем рассматривать область малых нагрузок, в связи с чем не будет учитываться восстановление разрываемых связей. Восстановление связей, по всей видимости, существенно лишь при небольших напряжениях. При разрыве сильно натянутых макромолекул образующиеся свободные радикалы расходятся на «безопасное» расстояние. Положим $f \geq f_1 = f^*_{\text{макс}}$, где $f^*_{\text{макс}}$ такова, что при $f = f^*_{\text{макс}}$, $D_f = 0$ ($f^*_{\text{макс}}$ — прочность ослабленной связи в β -положении к неспаренному электрону, равная, примерно, одной трети от прочности нормальной связи). В этом случае можно считать, что срединные радикалы $\dot{\text{R}}_{\text{cp}}$ исчезают только в результате распада, а цепи обрываются лишь в результате гибели концевых радикалов $\dot{\text{R}}_k$.

Далее мы будем пренебрегать увеличением нагрузки по мере разрыва связей в сечении образца и зависимостью $[\text{c}_0]$ от времени. Это справедливо до тех пор, пока относительное число распавшихся связей еще невелико. В последующем рост нагрузки на оставшихся связях приведет к резкому ускорению распада связей и быстрому разрыву полимерного образца.

Будем считать, что обрыв цепи происходит вследствие рекомбинации радикалов $\dot{\text{R}}_k$. Рекомбинация происходит в результате встречи двух радикалов, т. е. предполагает возможность перемещения радикалов. Диффузия макрорадикалов в твердых полимерах представляется малоэффективной, в связи с чем обычно предполагают, что перемещение активных радикальных центров осуществляется за счет реакций передачи свободной валентности. В нашем случае движение радикалов $\dot{\text{R}}_k$ связано с протеканием реакции отрыва водорода. В результате отрыва водорода радикальный центр перемещается («перескакивает») на расстояние, примерно равное расстоянию между молекулами. Частота таких перескоков равна k_1 . Исходя из этого, в соответствии с данными работы [8] для скорости рекомбинации радикалов $\dot{\text{R}}_k$ можно написать следующее выражение

$$w_3 = 2k_1 V [\dot{\text{R}}_k]^2 = k_3 [\dot{\text{R}}_k]^2$$

Здесь V — активный объем, равный $\sim 10^{-22} \text{ см}^3$.

С учетом сделанных предположений, получаем следующие уравнения, описывающие изложенный выше механизм разрушения

$$\frac{d[\dot{\text{R}}_k]}{dt} = 2k_0[\text{c}_0] - k_1[\dot{\text{R}}_k] + k_2[\dot{\text{R}}_{\text{cp}}] - k_3[\dot{\text{R}}_k]^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[\dot{\text{R}}_{\text{cp}}]}{dt} = k_1[\dot{\text{R}}_k] - k_2[\dot{\text{R}}_{\text{cp}}]; \quad k_2 > k_1 \quad (3)$$

Пользуясь методом стационарных концентраций, положим $d[\dot{R}_{cp}] / dt = 0$. Тогда вместо (2) получим

$$\frac{d[R_k]}{dt} = 2k_0[c_0] - k_3[\dot{R}_k]^2 \quad (4)$$

Подставив результат интегрирования этого уравнения (при условии, что при $t = 0 [\dot{R}_k] = 0$) в (1), будем иметь

$$w_{\text{п}} = k_0[c_0] + k_1 \sqrt{\frac{2k_0[c_0]}{k_3}} \cdot \text{th}(t\sqrt{2k_0k_3[c_0]})$$

Учитывая, что $k_3 = 2k_1V$ и $V[c_0] \approx 1$, окончательно получаем

$$w_{\text{п}} = \{k_0 + \sqrt{k_0k_1} \cdot \text{th}(2t\sqrt{k_0k_1})\}[c_0]$$

Ясно, что интерес представляет случай, когда

$$\sqrt{k_0k_1} \text{th}(2t\sqrt{k_0k_1}) \gg k_0 \quad (5)$$

и, следовательно,

$$w_{\text{п}} \approx \sqrt{k_0k_1} \cdot \text{th}(2t\sqrt{k_0k_1})[c_0] \quad (6)$$

Поскольку $\text{th } x \rightarrow 1$, то неравенство (5) выполняется, если $\sqrt{k_0k_1} \gg k_0$. Приняв для определенности $\sqrt{k_0k_1} = 10 k_0$, получаем следующее условие применимости формулы (6)

$$f \leq f_1 = \frac{1}{a} \left(D_1 - \varepsilon_1 - RT \cdot \ln \frac{10^2 a_0}{a_1} \right)$$

Здесь ε_1 и a_1 — энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $k_1 = a_1 e^{-\varepsilon_1/RT}$.

Таким образом, при $f_1 \leq f \leq f_2$ скорость распада макромолекул в напряженном полимере выражается формулой (6). При $f \leq f_2$ скорость цепной реакции заметно превышает скорость простой реакции распада связей, причем

$$\sqrt{k_0k_1} \text{th}(2t\sqrt{k_0k_1}) > k_0 \text{ при } t > \frac{1}{2k_1}$$

Определение скорости инициированного механическими усилиями распада макромолекул представляет интерес для механохимии полимеров. Однако, с нашей точки зрения, этот вопрос особенно важен для физики прочности полимеров. Согласно кинетической теории прочности, разрушение полимеров следует рассматривать как развивающийся во времени процесс разрыва макромолекул, скорость которого определяет долговечность образцов под нагрузкой [9]. Исходя из этого и на основании изложенного выше, можно полагать, что в определенных условиях вторично-радикальные реакции, имеющие цепной характер, ускоряют процесс разрушения полимеров. Это обстоятельство необходимо учитывать при оценке долговечности полимеров.

Сказанное относится к разрушению в бескислородных условиях. При разрушении в присутствии кислорода (например разрыв на воздухе достаточно тонких пленок или волокон) протекают окислительные процессы, начальной стадией которых является образование перекисных свободных радикалов. Вопрос о влиянии этих процессов на прочностные свойства полимеров нуждается в специальном рассмотрении.

Проделанное в данной работе рассмотрение кинетики разрыва напряженных макромолекул является упрощенным и по этой причине не претендует на количественное согласие с опытом, но имеет целью обратить внимание на ту важную роль, которую могут играть вторичные радикальные реакции, в частности в процессе механического разрушения полимеров.

В заключение автор выражает глубокую благодарность С. Н. Журкову за интерес к работе и ценные советы, а Э. Е. Томашевскому, Н. Л. Бучаченко и В. С. Пудову за полезную дискуссию и замечания по существу работы.

Выводы

Показано, что распад макромолекул в напряженном полимере может носить цепной характер. Получено выражение для скорости цепной реакции разрыва макромолекул в однородно нагруженном полимере.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, К. Н. Кашицева, Докл. АН СССР, 176, 623, 1967.
2. W. Kauffman, H. Euring, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3113, 1940.
3. С. А. Абасов, Диссертация, 1962.
4. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 1699, 1968.
5. В. А. Раддиг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., A9, 2549, 1967.
6. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.
7. С. И. Велиев, И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Доклад на II Всесоюзном симпозиуме по мехаоэмиссии и мехаохимии твердых тел, Фрунзе, 1969.
8. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245, 1967.
9. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.

УДК 541.64:[547.562./563'241+547.562'26'118]

О ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ БИС-(АРИЛОКСИМЕТИЛ)- И БИС-(ФЕНИЛТИОМЕТИЛ)ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Э. Х. Мухаметзянова, И. М. Шермергорт, В. А. Быльев,
М. Ш. Ягфаров, В. И. Коваленко

В литературе имеется мало сведений о получении ионитов путем полимеризации или поликонденсации мономеров, содержащих фосфиновокислые группы. Из поликонденсационных фосфорнокислотных ионитов описаны лишь катиониты на основе формальдегида и арилоксиалкилфосфиновых кислот [1, 2]. Известно, что катиониты с фосфиновыми группами могут представлять интерес вследствие их высокой избирательности по отношению к некоторым поливалентным ионам. В связи с этим, было интересно использовать полученные нами ранее бис-(арилоксиметил)- и бис-(фенилтиометил)фосфиновые кислоты [3] для синтеза ионообменных смол конденсацией их с формальдегидом (ФА). Поликонденсацию проводили нагреванием реакционной смеси в трубках при различных мольных со-