

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Вильшанский, А. И. Юрченко, Н. Я. Вильшанская, Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, изд-во «Химия» 1969, стр. 176.
 2. В. А. Вильшанский, Диссертация, 1966.
 3. J. W. Fordham, H. L. Williams, Canad. J. Research, B27, 943, 1949.
 4. L. S. Silbert, D. Swern, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2364, 1959.
 5. V. R. Kokatnur, M. Jelling, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1432, 1941.
 6. В. А. Вильшанский, А. И. Юрченко, Коллоидн. ж., 33, 35, 1971.
 7. А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, И. Н. Кирichenko, Н. Н. Заяц, Докл. АН ССР, 190, 616, 1970.
-

УДК 541.64:678.746

КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ИНИЦИРОВАНИИ

Н. К. Барамбайм, Л. Л. Ширяева

В подавляющем большинстве случаев деструкцию полимеров исследовали при действии какого-либо одного вида энергии: тепла, света, химических реагентов [1]. Практически полимерные материалы чаще всего подвергаются разрушению при одновременном воздействии нескольких видов энергии, например механических сил и УФ-облучения. В настоящее время известны единичные исследования изменения механических свойств полимеров при УФ-облучении под напряжением [2—4].

Представляло интерес исследовать особенности комплексного инициирования деструктивных процессов на примере одновременного и последовательного воздействия на полимеры вибрационных механических сил и УФ-облучения.

Для исследования нами был взят эмульсионный полистирол с $\bar{M}_n = 7,5 \cdot 10^5$, очищенный от водорастворимых примесей 10-часовым кипячением в дистиллированной воде и высушенный при 40° в течение 20 час. в сушильном шкафу в темноте.

Исследования проводили в кварцевых ампулах на вибростенде ВЭДС-10А при одновременном и последовательном облучении нефильтрованным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 в сопоставимых условиях интенсивности облучения и температуры. Процесс деструкции контролировали вискозиметрическим определением M_n в зависимости от времени воздействия факторов.

Как видно из рис. 1, суммарная эффективность деструкции при действии факторов в любой последовательности в конечном итоге аддитивна, причем механодеструкция в наших условиях относительно более интенсивна, что следует из сопоставления кинетических констант деструкции, приведенных ниже

$$P_t = 5,0 \cdot 10^3 e^{-0,01t} + 2,2 \cdot 10^3 \quad (\text{механодеструкция})$$

$$P_t = 3,4 \cdot 10^3 e^{-0,007t} + 3,7 \cdot 10^3 \quad (\text{фотодеструкция})$$

Принципиально другая картина наблюдается при комплексном (одновременном) действии факторов деструкции (рис. 2). В этом случае интенсивность деструкции значительно выше, чем при изолированном действии каждого из факторов, и, кроме того, кинетическая кривая не стремится к пределу. Это объясняется, вероятно, тем, что совместное воздействие механических сил и УФ-облучения вызывает в полистироле образование неаддитивно большого количества активных радикалов и разрывов химических связей, чем при воздействии одного из факторов, т. е. УФ-облучу-

чение облегчает механодеструкцию и механоактивацию полистирола. Из экспериментальных данных (рис. 2, а) очевидно, что скорость деструкции при комплексном воздействии на полистирол постоянна: $d(1/P_t)/dt = \text{const}$ или $dx/dt = \text{const}$, где x — число разорванных связей в главной цепи полистирола.

Скорость деструкции может быть постоянна в том случае, когда разрыв макромолекул равновероятен по всем связям основной цепи, исключая концевые участки [5]. Если основываться на представлениях о кинетике

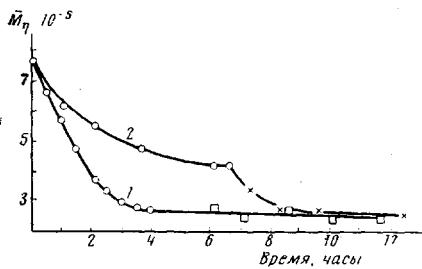


Рис. 1

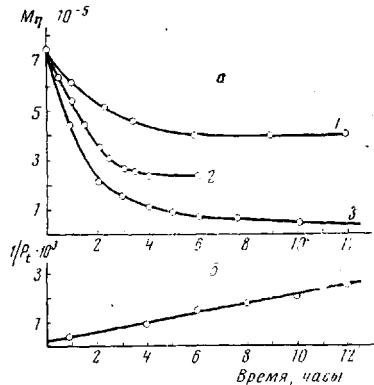


Рис. 2

Рис. 2, а — Кинетика фотодеструкции (1), механодеструкции (2) и деструкции при комплексном воздействии (3) полистирола при 20°; б — зависимость $1/P_t$ от времени деструкции

деструктивных процессов, развитых в работе [6], наши экспериментальные данные свидетельствуют о том, что элементарная константа скорости прямо пропорциональна длине цепи

$$P_t = \frac{P_0}{k_1 P_0 t + 1}, \quad \text{где } k = k_1 P_0.$$

Из литературных данных известно, что для систем, подвергающихся деструкции по закону случая, скорость уменьшения молекулярной массы в любой момент времени (M_t) пропорциональна квадрату молекулярной массы полимера в тот же момент времени [7, 8].

$$\frac{dM_t}{dt} = k M_t^2 \quad \text{и} \quad M_t = \frac{M_0}{k_1 M_0 t + 1}.$$

Это уравнение также подтверждается экспериментальными данными для полистирола при комплексном воздействии механических сил и УФ-облучения.

Следовательно, в работе показано, что при совместном инициировании деструкции полистирола механическим воздействием и УФ-облучением кроме резкого увеличения скорости деструкции меняется порядок реакции.

Выводы

Проведено исследование комплексного инициирования деструкции полистирола механическим воздействием и УФ-облучением. Показано различие кинетики процесса при одновременном и последовательном воздействии этих факторов.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
25 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
2. М. П. Вершинина, В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., 6, 1450, 1964.
3. Т. Б. Бобров, В. Р. Регель, Т. П. Сапфирова, Н. Н. Черный, Механика полимеров, 1968, 661.
4. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 3099, 1968.
5. П. Ю. Бутягин, Диссертация, 1966.
6. Б. В. Павлов, Высокомолек. соед., 1, 1227, 1959.
7. Н. Н. Jellinek, J. Polymer Sci., 5, 264, 1950.
8. E. E. Casassa, J. Polymer Sci., 4, 405, 1949.

УДК 541.64:678.675

ОБ УСКОРЕНИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛИАМИДИРОВАНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

*Л. Б. Соколов, Л. М. Литвиненко, В. И. Логунова,
С. С. Медведь, В. А. Савелова, Н. М. Ченцова*

В настоящее время в практике синтеза полимеров широко применяются гетерогенные системы, содержащие воду. Причем целый ряд фактов говорит о том, что вода способствует получению высокомолекулярных продуктов. Так, отмечалось [1], что при межфазном и газофазном способах синтеза полиамидов, исходя из дихлорангидридов и диаминов, молекулярный вес полимеров, полученных в гетерогенных неводных системах, гораздо меньше, чем при синтезе их в гетерогенных системах, содержащих воду. Было показано [2], что при эмульсионной поликонденсации вода необходима не только как вторая фаза гетерогенной системы, но иногда в значительных количествах (до 20—30%) и как составная компонента самой органической (реакционной) фазы.

Эти и некоторые другие данные заставили предположить [2], что вода способствует образованию высокомолекулярных полиамидов за счет ускорения основной реакции — ацилирования диаминов дигалоидангидридами. Это предположение в корне отличается от наиболее распространенной точки зрения [3] на воду, как на агент, обрывающий цепь макромолекулы путем гидролиза дигалоидангидрида и соответствующих концевых групп. Поэтому мы решили провести на модельных реакциях прямые опыты по измерению констант скоростей ацилирования аминов галоидангидридами и гидролиза последних в водно-органических средах. Модельными реакциями в наших опытах были: *n*-анизидин (*n*-АН) + *n*-толуолсульфохлорид (*n*-ТСХ); дифторангидрид изофтальевой кислоты (ФАИК) + + анилин; ФАИК + H₂O.

Результаты и их обсуждение

Влияние содержания воды на скорость взаимодействия *n*-АН с *n*-ТСХ было изучено для бинарной системы тетрагидрофуран (ТГФ) — вода и в тройной системе ацетон (АЦ) — циклогексанон (ЦГН) — вода при широком варьировании содержания воды в этих системах. Реакция хорошо описывается уравнением второго порядка. Выбранные гомогенные смеси представляют собой модели органической фазы эмульсионных систем ТГФ — вода — сода и ЦГН — АЦ — вода — сода, успешно использованных ранее [2, 4] для синтеза ароматических полиамидов.