

**МОДЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ
В ХОДЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА
С α -ОКИСЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис

Ранее было показано, что введение в сополимеризующуюся систему ТГФ – эпоксид – BF_3 , гликоля или воды вызывает сужение МВР, проявляющееся в уменьшении полидисперсности [1–3]. Как было установлено путем анализа реакционной смеси, уменьшение полидисперсности происходит вследствие расхода образовавшихся на начальных стадиях низкомолекулярных гликолей (НМГ) [3].

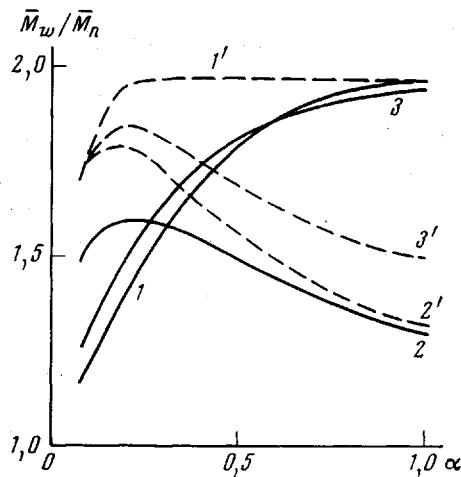


Рис. 1

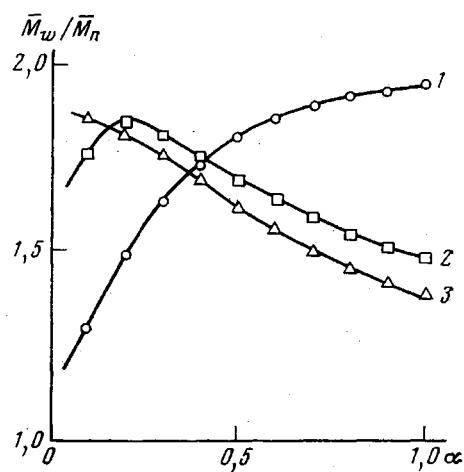


Рис. 2

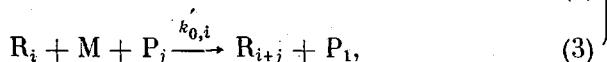
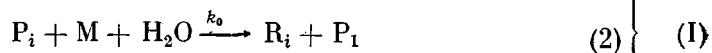
Рис. 1. Расчетные данные изменения полидисперсности сополимера в ходе реакции при $[\text{H}_2\text{O}]_0: [\text{BF}_3] = 1$ (1–3) и 5 (1'–3')

1 — полидисперсность растущих макромолекул, 2 — полидисперсность диолов и 3 — результирующая полидисперсность

Рис. 2. Изменение полидисперсности сополимера в ходе реакции при $[\text{H}_2\text{O}]_0: [\text{BF}_3] = 1$ (1), 5 (2) и 20 (3)

Сопоставление наблюдаемых зависимостей полидисперсности от глубины превращения [2] с кинетикой изменения концентрации низкомолекулярных диолов в системе [3] приводит к выводу об активном участии их в актах ограничения роста цепи.

Предположим, что при быстром инициировании реакция полимеризации в присутствии диолов и воды следует схеме I



где P_i — растущая макромолекула, содержащая i молекул мономера; R_i — диол, содержащий i молекул мономера, M — мономер.

Составляя согласно этой схеме кинетические уравнения и решая их методом, аналогичным методу преобразования Лапласа с последующим использованием ЭВМ, можно получить зависимость полидисперсности растущих молекул, диолов и суммарного продукта от глубины реакции.

Результаты такого расчета для двух исходных соотношений вода — катализатор представлены на рис. 1 (с целью возможности использования ЭЦВМ «Мир-1» для проведения вычислений предполагается равенство констант обрыва растущей макромолекулы водой и диолом).

Из рис. 2 видно, что полидисперсность получаемого полимера может по-разному изменяться с глубиной превращения. Протекание в системе реакции (3) приводит к сужению МВР диолов, и в зависимости от исходного соотношения вода/катализатор это сужение может: 1) почти совсем не проявляться (при малых значениях отношения вода/катализатор) — тогда полидисперсность в ходе опыта растет (кривая 1); 2) проявляться лишь при образовании в ходе реакции значительных количеств диолов (кривая 2) — полидисперсность проходит через максимум; 3) оказывать подавляющее влияние на суммарную полидисперсность (кривая 3), что приводит к непрерывному падению отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n в ходе опыта. Однако из расчета следует, что даже при 100-кратном избытке воды по отношению к катализатору величина \bar{M}_w/\bar{M}_n получается равной 1,3, т. е. несколько выше значений полидисперсности сополимеров, достигае-

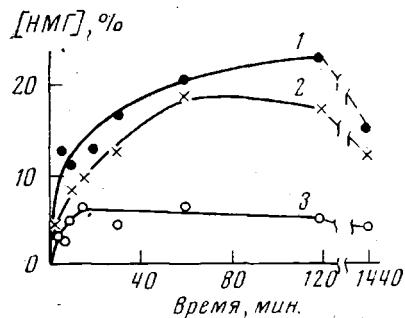


Рис. 3. Изменение концентрации НМГ в ходе сополимеризации ТГФ с нитратом глицидного спирта в присутствии этиленгликоля с концентрацией 0,99 (1); 0,71 (2); 0,22 моль/л (3)

мых на опыте (при $[H_2O]/[BF_3]=24$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,025$ [2]). Как уже было отмечено, в расчет схемы (I) закладывались значения констант обрыва цепи водой и диолами, равные между собой. Более низкие значения \bar{M}_w/\bar{M}_n (1,3) могут быть получены в предположении уменьшения реакционноспособностей диолов, участвующих в реакциях ограничения роста цепи, с увеличением их молекулярного веса. Если величина k_{oi}' с ростом молекулярного веса падает, то, начиная с некоторого молекулярного веса, диолы практически перестают участвовать в реакциях ограничения роста цепи, таким образом все диолы будут дорастать до этого значения молекулярного веса, что приведет к образованию монодисперсного продукта. Расчет схемы (I) в предположении зависимости реакционной способности диолов от их молекулярного веса показал, что при $[H_2O]_0=-100$ $[BF_3]$ и $k'_{oi}|_{i=1}=10k_0$, $k_{oi}'/k'_{0,i+1}=\exp\{-0,2\}$ полидисперсность суммарного продукта становится равной ~1,1 уже при расходе воды на 80%.

То что реакционноспособность диолов, видимо, на самом деле есть функция их молекулярного веса подтверждается также некоторыми экспериментальными данными. Кинетика изменения концентрации низкомолекулярных гликолей в ходе сополимеризации ТГФ с нитратом глицидного спирта в присутствии значительных количеств этиленгликоля (рис. 3) указывает на то, что диолы молекулярного веса 200–400 являются достаточно активными агентами ограничения роста цепи, в то время как полиоксипропиленгликоли молекулярного веса 2000 и 4000, будучи добавленными в реакционную смесь при полимеризации окси пропилена [4], не претерпевают никаких превращений.

Таким образом из приведенных экспериментальных и расчетных данных следует, что МВР сополимеров, образующихся в присутствии гидроксилсодержащих веществ, в значительной мере определяется высокой реакционной способностью НМГ, образующихся в начальной стадии реакции и принимающих участие в реакциях ограничения роста цепи.

ЛИТЕРАТУРА

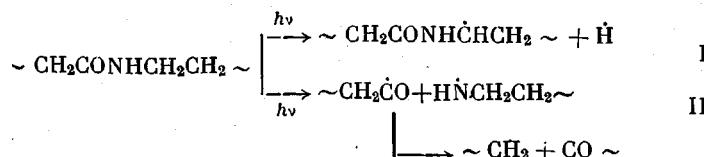
1. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
 2. Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A16, 1274, 1974.
 3. С. Г. Энгелис, Г. В. Коровина, Makromolek. Chem., 175, 1253, 1974.
 4. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1970.

УДК 541(64+451):546.11

ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДА И ОКИСИ УГЛЕРОДА ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

А. Л. Марголин, Л. М. Постников

Было установлено, что деструкция исследованных нами образцов поликарбоната (ПКА) под действием света 253,7 нм является несепсилизированной и определяется поглощением света хромофорной амидной группой [1]. В связи с этим возникает вопрос об относительной значимости двух наиболее вероятных первичных актов фотохимического инициирования, которые обсуждаются в литературе [2-5].



В большом количестве работ по идентификации продуктов фотоокисления различных амидов (см. например, ссылку [1] в работе [2]) однозначно показано, что основное фотоокисление идет с участием радикала $\sim\text{CH}_2\text{CONH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$, однако возможность его образования как по реакции I, так и во вторичных темновых реакциях затрудняет оценку роли реакции I на основе анализа состава конечных продуктов фотоокисления.

С фотопроцессами I и II связано образование водорода и окиси углерода, однако данных по газовыделению пока мало. Известно [3], что при облучении ПКА полным светом лампы ПРК-2 в течение 120 час. отношение $H_2 : CO = 9 : 1$, тогда как при облучении светом с $\lambda > 300 \text{ нм}$ отношение $H_2 : CO = 1 : 1$. В работе [4] при фотолизе нейлона-66 окись углерода обнаружена в весьма малых количествах, а в работе [5] по фотолизу пленок полиамида Г-669 наблюдали сравнимые количества H_2 и CO . При фотолизе светом 253,7 нм различных аланинпептидов, моделирующих полипептидную цепь, окись углерода выделяется в два - четыре раза больше, чем водорода [6].

К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о квантовых выходах водорода и окиси углерода при фотолизе полиамидов. Наибольший интерес представляют начальные стадии накопления H_2 и CO , на которые еще не влияют продукты реакции, однако о них ничего неизвестно, так как обычно анализ газов проводили на глубоких стадиях реакции, когда количества H_2 и CO составляют 0,05–0,3 моль/кг полимера.

Цель настоящей работы — исследование газовыделения на малых глубинах превращения, когда количества газов составляют от 10^{-4} до 10^{-2} моль/кг.

Облучение пленок ПКА толщиной 1—7 и 60 мкм (пленка ПК-4) проводили в цилиндрических пробирках из увиоливного стекла в вакууме и инертной атмосфере (300 тор аргона). При использовании пленок ПК-4 навеска полимера для опыта составляла 0,4—0,5 г. В качестве источников света использовали бактерицидные лампы ДБ-30П (80% излучения составляла линия 253,7 нм) или ртутную лампу ДРШ-1000. Пленки ПК-4 использовали только для определения H_2 , так как время диффузии CO из пленки толщиной 60 мкм составляло 10 час., что не давало гарантии полного определения образовавшегося CO.

Для облучения пробирку с пленкой помещали в термостатированную при 20° ячейку с прорезами, так что свет падал перпендикулярно поверхности пленки. Во время облучения пробирку врашали со скоростью 2 об/мин. Измерение света проводили с помощью ферриоксалатного актинометра; H_2 и CO определяли хроматографически.