

Авторы выражают глубокую благодарность Ю. М. Малинскому за ценные замечания при обсуждении статьи.

Поступила в редакцию
6 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 14.
2. В. В. Лаврентьев, К. К. Острайко, Механика полимеров, 1967, 1125.
3. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга, Адгезия твердых тел, «Наука», 1973, стр. 83.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРЕ

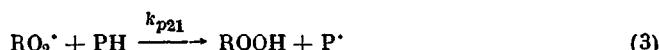
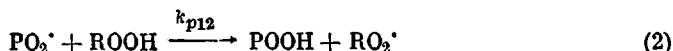
Залевская Н. М., Опейда И. А., Кучер Р. В.

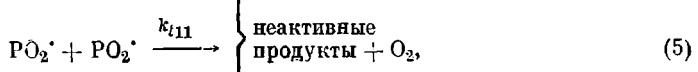
В работе [1] было показано, что при низкотемпературном инициированном окислении ПС в растворе хлорбензола основной вклад в деструкцию полимера вносит реакция квадратичного обрыва цепей окисления пероксирадикалами ПС. Линейная зависимость скорости деструкции w_s от концентрации ПС в кумоле была объяснена взаимодействием перекисных радикалов кумола и ПС. В настоящей работе предпринята попытка более четко показать наличие деструкции при взаимодействии его пероксирадикалов с перекисными радикалами низкомолекулярных веществ — толуола, кумола.

Окисление проводили при 75° в присутствии ДАК как инициатора в растворе в хлорбензоле. Методы работы и очистки веществ описаны в работе [1]. Очистку гидроперекиси кумила проводили по методу [2].

Для расчета w_s необходимо знание константы α из уравнения Марка — Хаувинка [3]. Последняя была определена нами для растворов ПС в хлорбензоле в присутствии гидроперекиси кумила (ГПК). С этой целью исследовали восемь фракций ПС разной молекулярной массы, предварительно измеренных в толуоле. Концентрация ГПК, равная 0,153 моль/л, была выбрана как наибольшая из встречающихся при вискозиметрических измерениях. При данной концентрации гидроперекиси $\alpha=0,54$, в то время как согласно [1] для растворов ПС в чистом хлорбензоле $\alpha=0,64$. При расчете w_s для других концентраций гидроперекиси использовали значения α , полученные линейной интерполяцией между указанными значениями. При работе с толуолом и кумолом подобные уточнения не вводили.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, показывают, что добавки низкомолекулярных веществ резко понижают скорости деструкции. Наибольший эффект обнаружен в присутствии ГПК. Это вещество представляет большой интерес, так как схема окисления ПС в его присутствии может быть упрощена по сравнению с окислением ПС в присутствии кумола [4] и представлена следующим образом:





где I – инициатор, w_i – скорость инициирования, PH – полистирол, ROOH – гидроперекись кумиля, PO_2^\cdot и RO_2^\cdot – перекисные радикалы полимера и кумола соответственно.

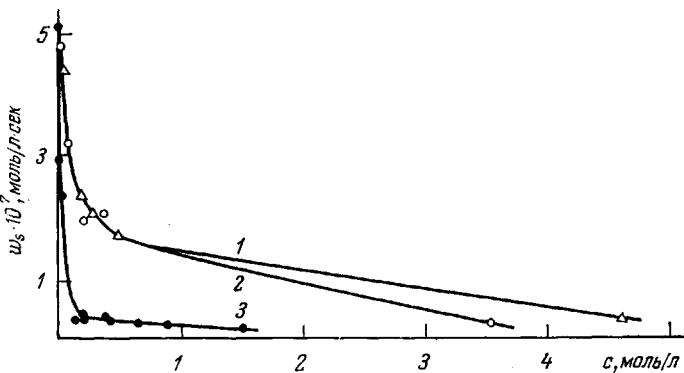


Рис. 1. Зависимость скорости деструкции ПС от концентрации низкомолекулярного углеводорода c при 75° : 1 – толуол, 2 – кумол, 3 – ГПК. Здесь и на рис. 2: $w_i = 6,92 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек; $[\text{ПС}] = 0,481$ осново-моль/л

В условиях стационарности скорость инициирования равна скорости обрыва

$$w_i = k_{t11} [\text{PO}_2^\cdot]^2 + 2k_{t12} [\text{PO}_2^\cdot] [\text{RO}_2^\cdot] + k_{t22} [\text{RO}_2^\cdot]^2 \quad (7)$$

Соотношение между концентрациями перекисных радикалов равно

$$\frac{[\text{PO}_2^\cdot]}{[\text{RO}_2^\cdot]} = \frac{k_{p21} [\text{PH}]}{k_{p12} [\text{ROOH}]} \quad (8)$$

Совместное решение уравнений (7) и (8) с учетом гипотезы $k_{t12} = \sqrt{k_{t11} \cdot k_{t22}}$ [5] дает выражения для стационарных концентраций радикалов PO_2^\cdot и RO_2^\cdot

$$[\text{PO}_2^\cdot] = \frac{\sqrt{w_i} k_{p21} [\text{PH}]}{\sqrt{k_{t11} k_{p21}} [\text{PH}] + \sqrt{k_{t22} k_{p12}} [\text{ROOH}]} \quad (9)$$

$$[\text{RO}_2^\cdot] = \frac{k_{p12} [\text{ROOH}] \sqrt{w_i}}{\sqrt{k_{t11} k_{p21}} [\text{PH}] + \sqrt{k_{t22} k_{p12}} [\text{ROOH}]} \quad (10)$$

Поскольку полученная зависимость скорости деструкции от концентрации ГПК не спрямляется в координатах $1/w_i$ – [ГПК], то мономолекулярным распадом перекисных радикалов ПС можно пренебречь. Тогда скорость деструкции в основном будет определяться реакциями (4) и (5)

$$w_i = w_{s1} + w_{s2} = a k_{t11} [\text{PO}_2^\cdot]^2 + b k_{t12} [\text{PO}_2^\cdot] [\text{RO}_2^\cdot], \quad (11)$$

где a и b – константы пропорциональности. Подставив выражение PO_2^\cdot и RO_2^\cdot из (9) и (10) в уравнение (11), получим уравнение, анализ которого показывает, что в случае деструкции, определяемой только квадратичным

обрывом $\text{PO}_2^{\cdot}(w_{s1})$, должна соблюдаться прямолинейная зависимость в координатах $1/w_s^{1/2} - [\text{ГПК}]$ во всем диапазоне концентраций ГПК. Если деструкция определяется только перекрестным обрывом PO_2^{\cdot} и $\text{RO}_2^{\cdot}(w_{s2})$, тогда должна соблюдаться прямолинейная зависимость в координатах $([\text{ГПК}]/w_s)^{1/2} - [\text{ГПК}]$. В случае сравнимых вкладов скоростей деструкции w_{s1} и w_{s2} получить простые зависимости не удается.

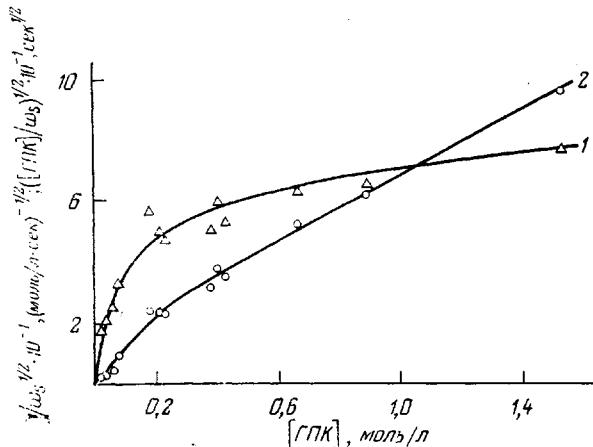


Рис. 2. Зависимость $(1/w_s)^{1/2}$ (1) и $([\text{ГПК}]/w_s)^{1/2}$ (2) от концентрации ГПК при 75°

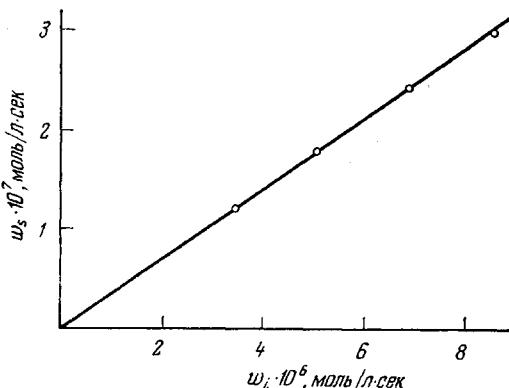


Рис. 3. Зависимость скорости деструкции от скорости инициирования при 75° ; $[\text{ПС}] = 0,481$ основ. моль/л, $[\text{ГПК}] = 0,009$ моль/л

Данные эксперимента, представленные в координатах рис. 2, показывают, что при $[\text{ГПК}] > 0,3$ моль/л процесс определяется вкладом w_{s2} , т. е. деструкция полимера в основном идет при взаимодействии перекисного макрорадикала с низкомолекулярными перекисными радикалами. Искривление начального участка кривой 2 обусловлено существенным вкладом в деструкцию реакции рекомбинации перекисных радикалов ПС; по мере роста концентрации ГПК этот вклад уменьшается.

При концентрации ГПК, равной 0,009 моль/л, изучали зависимость скорости деструкции от скорости инициирования (рис. 3). Как и в отсутствие низкомолекулярных веществ [1], в изучаемом случае сохраняется прямолинейная зависимость, что указывает на протекание деструкции в процессах рекомбинации перекисных радикалов и свидетельствует о малой доле распада макромолекул в других стадиях окисления, так как в этом случае соблюдалась бы прямолинейная зависимость от $w_i^{1/2}$. Характерно,

что даже при столь малой концентрации ГПК, как 0,009 моль/л, скорость деструкции падает приблизительно в 2 раза по сравнению с распадом ПС в отсутствие добавок [1].

Таким образом, установлено, что присутствие низкомолекулярных углеводородов в системе приводит к уменьшению деструкции ПС. Из исследованных веществ (кумолов, толуол, гидроперекись кумила) наиболее эффективной оказалась гидроперекись кумила (рис. 1), что связано с активным взаимодействием ее молекул с перекисными радикалами полимера и «обменом» последних на перекисные радикалы кумила.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
26 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Онейда, Н. М. Залевская, Высокомолек. соед., A18, 2270, 1976.
2. В. Карножицкий, Органические перекиси, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 25.
3. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A11, 1622, 1969.
4. J. A. Howard, W. J. Schwalm, K. U. Ingold, Preprints of the International Oxidation Symposium, v. 1, San Francisco, 1967, p. 3.
5. C. Gadelle, G. Clement, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1175.

УДК 541.64:539.3

РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЯВЛЕНИИ ПЕРЕНАПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИМЕРАХ

Воробьев В. М., Веттегрен В. И., Разумовская И. В.

В предыдущих работах [1, 2] нами было исследовано перераспределение внешнего напряжения по межатомным связям макромолекул в зависимости от величины внешнего напряжения и температуры опыта. Было предположено, что особую роль в перераспределении напряжений играют межмолекулярные связи. Последние передают напряжение от одной молекулы к другой и таким образом способствуют более однородному распределению перенапряжений по связям. Предполагалось, что перераспределение напряжений происходит только за счет разрыва межмолекулярных связей. Если это так, следует ожидать, что одновременно с появлением перенапряжений в полимере будет протекать интенсивный процесс разрыва межмолекулярных связей. Настоящая работа поставлена с целью проверки этих предположений.

В качестве образцов были выбраны высокоориентированные пленки и волокна полистирила высокой плотности (ПЭВП), поликарбоната ПКА-6, ПКА-12 (нейлон-12) и полиакрилонитрила (ПАН). ИК-спектры пропускания записывали на решеточном спектрофотометре DS403G в поляризованном свете с поляризатором из селеновых пластин. Степень поляризации поляризатора ~97%. Условия записи спектров — скорость и спектральная ширина щели — были выбраны таким образом, чтобы свести к минимуму аппаратные искажения. Для приложения к образцам растягивающей нагрузки применяли устройство, описанное в [3].

Измерения проводили на полосах ИК-поглощения, соответствующих колебаниям атомов в регулярно построенных участках основной цепи полимерной молекулы.

Перераспределение напряжений по межатомным связям. Для определения истинных напряжений на межатомных связях, расположенных в скелете полимерной молекулы, использовали полосы регулярности, которые, согласно литературным данным (таблица), соответствуют регулярно построенным участкам макромолекул длиной в несколько мономерных единиц. Данные рабочих полос представлены в таблице.