

9 раз меньше, чем потеря веса нефторированных полимеров. Значения $[\eta]$ для всех полиамидов после кислотного гидролиза уменьшаются в 1,1–2,7 раза и не зависят от содержания фторированного диамина. В рассмотренных случаях изменение концентрации фторированных группировок в незначительной степени сказывается на механизме гидролиза полиамидов на основе изофтальевой кислоты (по «концевым фрагментам» или по амидным группам, находящимся в середине макроцепи). В большей степени это проявляется в серии полиамидов, в состав которой входят остатки терефталевой кислоты.

По данным ТГА смешанные полиамиды типа I и II начинают разрушаться в области температур 385–390°. На рисунке приведены кривые зависимости потери веса от температуры полиамидов обеих серий, содержащих 0,50 и 100% фторированного диамина. В серии I введение фторсодержащего диамина в макроцепи полиамидов несколько понижает температуру начала уменьшения веса до 380–390°, а температуру максимальной скорости уменьшения веса до 420–460°. В серии II введение фторированных звеньев практически не изменяет температуру начала уменьшения веса, но повышает температуру максимальной скорости уменьшения веса до 420–450° по сравнению с нефторированным полиамидом (400°). Наличие на кривых ДТА в области температур начала уменьшения веса экзотермических пиков свидетельствует о течении процессов окисления полимеров.

Таким образом, применение β -гидроперфторэтокси-2,4-фенилендиамина в синтезе ароматических смешанных полиамидов повышает растворимость полимеров на основе терефталевой кислоты и улучшает гидролитическую устойчивость в кислой среде.

Сектор нефтехимии Института
физико-органической химии и
углемеханизма АН УССР

Поступила в редакцию
27 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

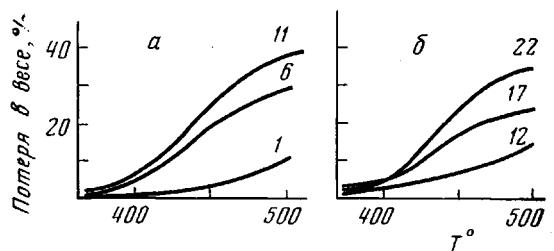
1. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970, стр. 261.
2. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, О. Н. Цыпина, Е. И. Зухава, Авт. свид. 537088, 1976; Бюл. изобретений, 1976, № 44, стр. 76.

УДК 541.64:536.4

СООТНОШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА В РАСПЛАВЕ

Гольдберг В. М., Неверов А. Н., Макашова Т. Н.

В макромолекулах полистирола ПС имеются «слабые связи», значительно менее прочные, чем обычные [1–5]. Существует несколько гипотез о природе «слабых связей» [6, 7]. Современные представления об этом явлении заключаются в том, что в макромолекулах разрываются $-\text{O}-\text{O}$ -связи, появляющиеся в результате сополимеризации с мономером следов кислорода [8–11].



Кривые ТГА: а – полиамиды 1, 6, 11 серии I; б – полиамиды 12, 17, 22 серии II

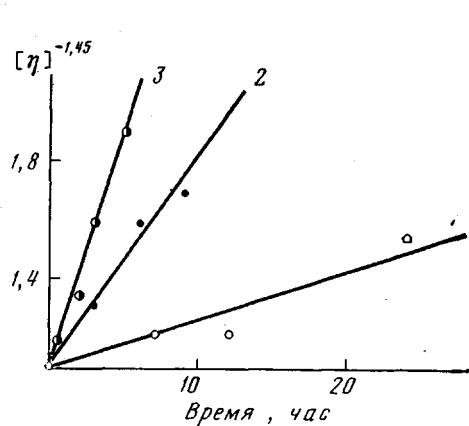


Рис. 1. Кинетика деструкции ПС в координатах $[\eta]^{-1,45}-t$ при температурах 120 (1), 136 (2) и 160° (3)

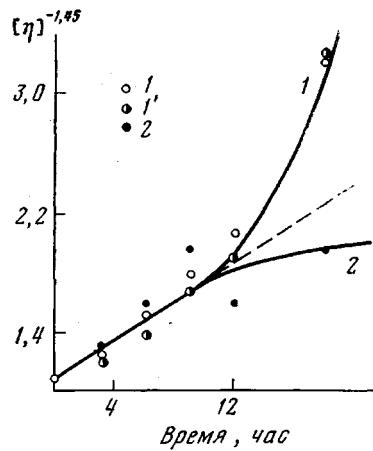


Рис. 2. Кинетика разрыва связей в атмосфере кислорода, воздуха и азота при 136°: 1 – $p_{O_2}=200$ тор, 1' – воздух, 2 – $p_{N_2}=200$ тор

В настоящей работе проведено изучение кинетики деструкции промышленного образца ПС (марки Д, термическая полимеризация в блоке) в атмосфере O_2 и N_2 .

Функцию ММР исходного образца определяли методами температурного осаждения [12] и ГПХ при следующих условиях: растворитель – тетрагидрофуран, 20°, скорость подачи растворителя 1 мл/мин, колонки были наполнены стирагелем фирмы «Waters» с порами $1 \cdot 10^5$; $1 \cdot 10^4$; $3 \cdot 10^3$ Å. Пересчет хроматограмм на дифференциальную функцию ММР проводили при помощи ЭВМ по стандартным программам*. Характеристическую вязкость измеряли при 25° в толуоле ($K=1,7 \cdot 10^{-4}$; $\alpha=0,69$ [13, 14]. Экспериментальная установка по изучению деструкции и поглощения O_2 описана в работе [15].

Согласно данным температурного осаждения исходной ПС имеет следующие характеристики: $M_w=290\,000$, $M_n=110\,000$, $M_w/M_n=2,65$, а по данным ГПХ $M_w=402\,000$, $M_n=162\,000$, $M_w/M_n=3,9$, $M_v=260\,000$ ($[\eta]=-0,93$ дл/г). Близкие данные для ПС марки Д получены в работе [16]. ПС, деструктированный в токе азота при 175° в течение 8 час (максимальная степень термодеструкции) по данным ГПХ имеет $M_w=234\,000$, $M_n=53\,000$, $M_w/M_n=4,4$. Несмотря на довольно значительные расхождения в абсолютных значениях M_w у исходного ПС, измеренных различными методами, вызванные, вероятно, ошибками в интерпретации высокомолекулярной части распределения в ГПХ, наиболее существен тот факт, что ширина распределения M_w/M_n изменяется в процессе деструкции всего на 10%. Поэтому для расчетов мольной концентрации можно использовать соотношение [17]

$$n=10 \left[1 + \frac{1+\alpha}{2} U \right] K^{1/\alpha} [\eta]^{-1/\alpha},$$

где $U=M_w/M_n-1$ – параметр неоднородности.

На рис. 1 показаны кинетические кривые термодеструкции ПС в координатах $\eta^{-1,45}-t$. Видно, что на начальных стадиях термодеструкция происходит с постоянной скоростью. Однако на глубоких степенях превращения кинетическая кривая разрывов запределяется (рис. 2, кривая 2) и в полулогарифмических координатах представляет собой прямую линию. Предельная степень деструкции в нейтральной атмосфере позволя-

* Эксперименты по ГПХ были проведены в Научно-исследовательском институте пластмасс (Будапешт) Г. Шамай, которому авторы глубоко признателны.

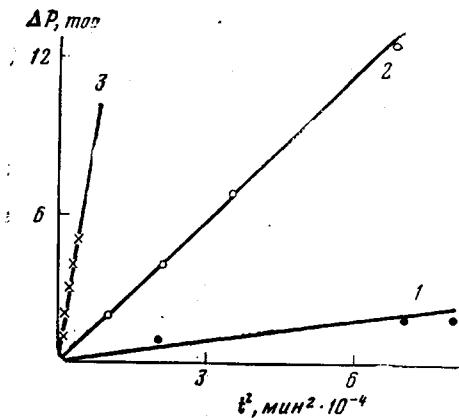


Рис. 3. Зависимость количества поглощенного кислорода от t^2 при температурах 150 (1), 160 (2) и 170° (3) и давлении 200 torr

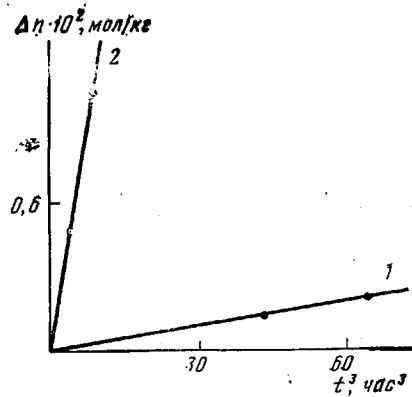


Рис. 4. Зависимость «окислительных» разрывов от времени при 152 (1) и 160° (2)

ет рассчитать концентрацию разрывающихся связей n , т. е., очевидно, «слабых связей»: $n_{\text{сл. св}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$.

Температурная зависимость в интервале 90–136° константы скорости распада «слабых связей» имеет вид: $K_0 = 0,75 \cdot 10^{12} e^{-33000/RT} \text{ с}^{-1}$. Величина энергии активации этой реакции близка к прочности О–О-связи [18]. Таким образом, гипотеза о перекисной природе слабых связей подтверждается в настоящей работе.

Присутствие кислорода приводит к ускорению деструкции (рис. 2), однако это ускорение проявляется только после некоторого «периода индукции». Это свидетельствует о том, что разрывы в окислении являются «вторичными продуктами» реакции.

Если полагать, что разрывы полимерных молекул происходят путем распада аллоксильного радикала PO^\bullet , то кинетику разрывов на начальных стадиях окисления можно легко рассчитать.

Известно, что зависимость поглощения кислорода и накопления гидроперекисей POOH от времени при автоокислении аппроксимируются квадратичной параболой [19–21]

$$[\text{POOH}] = [\text{O}_2] = \frac{k_3 k_2^2 [\text{PH}]^2}{4k_6} t^2, \quad (1)$$

где k_3 — константа распада гидроперекиси, k_2 — константа продолжения цепи, k_6 — константа квадратичного обрыва цепи;

$$\frac{dn}{dt} = k_4 \frac{k_3 [\text{POOH}]}{k_4 + k_2' [\text{PH}]}$$

где k_4 — константа распада PO^\bullet радикала, k_2' — константа продолжения цепи PO^\bullet радикалом.

После подстановки значения POOH и интегрирования получается уравнение для описания начального участка кинетики разрывов, происходящих при окислении

$$n_{\text{окисл}} = \frac{k_4 k_3^2 k_2^2 [\text{PH}]^2}{12k_6 [k_4 + k_2' [\text{PH}]]} t^3. \quad (2)$$

Очевидно, что разрывы при автоокислении представляют собой суперпозицию термических (протекающих по мономолекулярному закону) разрывов слабых связей и чисто окислительных.

На рис. 3 и 4 представлены данные, иллюстрирующие уравнения (1) и (2). Обе закономерности удовлетворительно выполняются. Характерно, что оба семейства прямых проходят через начало координат.

Время достижения (в годах) определенной степени деструкции ПС с исходной
 $M_n = 1 \cdot 10^6$

Количество разрывов $n \cdot 10^3$, моль/кг	Конечная $M_n \cdot 10^{-3}$	Температура, °C							
		25		50		75		100	
		I	II	I	II	I	II	I	II
1	91	4200	700	57	14	1,43	0,49	0,06	0,035
2	83	8400	890	114	17,5	2,86	0,62	0,12	0,044
3	77	12 600	1020	170	20,3	4,30	0,71	0,18	0,050
4	71	16 800	1130	228	22,3	5,76	0,78	0,24	0,055
5	67	21 000	1210	285	24,0	7,20	0,84	0,30	0,060

Примечание. I — термическая, II — окислительная деструкция.

Угловые коэффициенты прямых представляют собой довольно сложную комбинацию констант элементарных стадий. Эффективные энергии активации следующим образом складываются из энергий активации элементарных стадий:

$$E_{O_2} = E_3 + 2E_2 - E_6 = 276,5 \text{ кдж/моль (66 ккал/моль)},$$

$$E_n = E_4 + 2E_2 - E_6 - E_2 = 377 \text{ кдж/моль (90 ккал/моль)}$$

Полученные экспериментальным путем весьма высокие значения энергии активации имеют, тем не менее, вполне разумное значение; $2E_2 - E_6$ — энергия активации максимальной скорости автоокисления по данным работы [21] имеет для ПС значение 122—126 кдж/моль (29—30 ккал/моль), E_3 — энергия активации распада гидроперекиси 147 кдж/моль (35 ккал/моль). Если полагать, что $E_4 \approx E'_2$, т. е. энергия активации разрыва полимерной цепи и отрыва водорода алcoxильным радикалом мало различаются (с точностью до 5—10 ккал/моль), как это имеет место у трет-бутоксильного радикала [18] или у алcoxильного радикала полиэтилена [22], то соответствующая сумма составит для $E_{O_2} \sim 272$ кдж/моль (65 ккал/моль), а для E_n составит ~ 420 кдж/моль (100 ккал/моль). Это достаточно близко к полученным нами значениям.

Представляет интерес вычислить время достижения определенной степени деструкции отдельно для термического и окислительного процессов. В таблице показаны результаты таких расчетов для температур 25—100° и количества разрывов $(1+5) \cdot 10^{-3}$.

Как видно из таблицы, при низких температурах время достижения определенной степени превращения в ходе термодеструкции существенно больше, чем в окислительном процессе. Таким образом, при действии на ПС температур 25—100° преимущественно будет происходить окислительная деструкция. Это кажется парадоксальным, если иметь в виду огромный температурный коэффициент «окислительных разрывов» 377 кдж/моль (90 ккал/моль). Однако следует учитывать, что эта величина относится не к скорости деструкции, а к некоторой величине, связанной со временем в кубе, так что само время достижения определенной степени деструкции будет иметь температурный коэффициент в 3 раза меньший.

При повышении температуры вклад термического процесса в суммарный эффект деструкции возрастает — время достижения данной глубины реакции снижается более резко у термической составляющей по сравнению с чисто окислительной. Это происходит в области обычных температур переработки термопластичных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Reich, S. S. Stivala, Rev. Macromolec. Chem., 1, 244, 1966.
2. L. Dolog, E. Radlman, W. Kern, Macromolec. Chem., 97, 272, 1966.
3. H. H. Jellinek, Macromolecules, 4, 113, 1949.
4. H. C. Beachel, L. K. Sniley, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1635, 1967.
5. L. A. Wall, M. Tyron, J. Phys. Chem., 62, 697, 1958.
6. D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
7. G. G. Cameron, N. Grassie, Makromolec. Chem., 53, 72, 1962.
8. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., A11, 1926, 1969.
9. J. B. Lawrence, N. A. Weir, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 105, 1973.
10. G. G. Cameron, G. P. Kerr, Europ. Polymer J., 6, 423, 1970.
11. G. G. Cameron, G. P. Kerr, Europ. Polymer J., 4, 709, 1968.
12. И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A13, 666, 1976.
13. А. К. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, Практическое руководство по определению МВ и МВЕ, «Химия», 1964.
14. А. Я. Малкин, С. А. Вольфсон, В. И. Кулезнеев, Г. И. Файдель, Полистирол, Физико-химические основы получения и переработки, «Химия», 1975, стр. 18.
15. Н. В. Михайлов, В. Я. Ефремов, А. П. Лисицын, Высокомолек. соед., B11, 586, 1969.
16. А. Д. Емельянова, В. А. Минин, Г. И. Файдель, С. А. Вольфсон, Пласт. массы, 1976, № 4, 47.
17. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
18. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических реакций, «Наука», 1971.
19. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов, 1965. Наука.
20. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
21. В. М. Гольдберг, В. Н. Есенин, И. А. Красоткина, Высокомолек. соед., A19, 1720, 1977.
22. Н. Г. Павермен, В. М. Гольдберг, Г. Н. Кашина, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., B19, 808, 1977.

УДК 541.64:542.943

О СТРУКТУРНОМ ПЕРЕХОДЕ В РАСПЛАВЕ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

*Матросович М. Н., Кравченко В. Г., Костров Ю. А.,
Куличихин В. Г., Браверман Л. П.*

В литературе опубликованы сообщения, в которых на основании изучения температурных зависимостей сорбционной способности [1], удельного объема [2], вязкости [3–6], удельной теплоемкости [7], а также кривых радиального распределения [8] расплавов ряда кристаллизующихся полимеров делаются заключения о сохранении упорядоченности этих расплавов в некотором интервале выше температуры плавления кристаллитов полимера и протекании резких структурных переходов при дальнейшем повышении температуры.

Нами установлено, что структурная перестройка расплава поли-4-метилпентена-1 (ПМП) сопровождается существенным изменением надмолекулярной организации получаемых из него волокон. Это обстоятельство может оказаться полезным для выяснения природы изменений, происходящих в структуре ПМП при его плавлении и последующем нагревании расплава.

В работе использовали изотактический поли-4-метилпентен-1, выпускаемый Охтинским научно-производственным объединением «Пластполимер» в виде термостабилизированных гранул. Характеристики полимера: температура плавления 240°, индекс расплава 3,85 г/10 мин, содержание низкомолекулярных и атактических фракций 0,5%.