

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолова, В. И. Цветкова, Н. М. Чернов, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
2. A. Charlesby, R. H. Partrige, Proc. Roy. Soc., A283, 312, 1965.
3. A. Charlesby, In: Irradiation of Polymers, Ed. A. F. Gouid, Washington, 1967, p. 1.
4. I. Boustead, A. Charlesby, Europ. Polymer. J., 3, 459, 1967.
5. В. Г. Еркин, Кандидатская диссертация, Ленинградский технологический ин-т им. Ленсовета, 1979.
6. Y. Takai, K. Mori, T. Mizutani, M. Ieda, J. Polymer. Sci., Polymer. Phys. Ed., 16, 1861, 1978.
7. A. Tomita, J. Phys. Soc. Jap., 28, 731, 1970.
8. N. S. Allen, J. Homer, J. F. McKellar, J. Appl. Polymer. Sci., 21, 3147, 1977.
9. M. Al-Jarrah, B. Brocklehurst, M. Evans, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 72, 1921, 1976.
10. X. C. Багдасарьян, Р. И. Милутинская, Ю. В. Ковалев, Химия высоких энергий, 1, 127, 1967.
11. W. M. McClain, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 43, 465, 1965.
12. B. Brocklehurst, G. Porter, J. M. Yates, J. Phys. Chem., 68, 203, 1964.
13. I. Boustead, Europ. Polymer. J., 6, 731, 1970.
14. В. В. Кулаков, В. Г. Никольский, Химия высоких энергий, 8, 156, 1974.
15. B. Brocklehurst, Nature, 221, 921, 1969.
16. В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен, Физика твердого тела, 5, 2248, 1963.
17. Е. Л. Франкевич, Успехи химии, 35, 1161, 1966.
18. Kh. S. Bagdasaryan, R. I. Milutinskaya, Yu. V. Kovalev, Intern. J. Radiat. Phys. Chem., 4, 465, 1974.
19. Y. Suzuki, T. Mizutani, Y. Takai, M. Ieda, J. Appl. Phys. Japan, 16, 1929, 1977.
20. В. С. Калекин, Г. А. Михальченко, А. А. Пересинен, Высокомолек. соед., 521, 163, 1979.
21. Н. К. Бондарева, В сб. Современные проблемы физической химии, НИИТЭХим, 1978, 15.
22. Y. Suzuki, K. Yasuda, T. Mizutani, M. Ieda, J. Appl. Phys. Japan, 16, 1339, 1977.

УДК 541.64:532.77

ДЕСТРУКЦИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИАМИДА В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

*Разумовский Л. П., Родригес В. Х., Маркин В. С.
Заиков Г. Е.*

Из различных типов деструкции макромолекул в агрессивных средах наибольший практический интерес представляет деструкция блочного полимера, так как кинетическое описание такого процесса позволяет вплотную приблизиться к проблеме прогнозирования химической стойкости полимерных изделий в условиях их эксплуатации. Как правило, этому

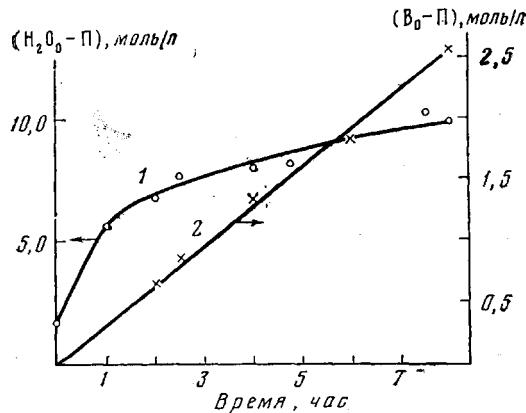
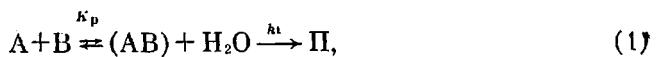


Рис. 1. Изменение во времени содержания воды (1) и свободной кислоты (2) в поликарбонатной пленке ПК-4

важному этапу изучения деструкций предшествует установление кинетической схемы процесса в гомогенных условиях (деструкция макромолекул в растворе) и определение сорбционных и диффузионных свойств системы твердый полимер — агрессивная среда.

В зависимости от химической природы полимера и условий эксперимента на практике могут реализоваться два наиболее простых типа деструкции блочного полимера: спад с поверхности изделия (скорость химической реакции больше скорости диффузии реагентов) и кинетический режим (скорость диффузии реагентов много больше скорости химической реакции). Относительная простота этих случаев заключается в том, что можно не учитывать диффузионные явления, происходящие в полимере. В настоящей работе на примере блочного полиамида мы рассмотрим процесс деструкции, протекающий в диффузионно-кинетической области. В работе [1] нами была предложена кинетическая схема процесса гидролиза поликарбамидной пленки ПК-4 в парах соляной кислоты



где A — амидные группы, B — молекулы HCl , (AB) — промежуточный комплекс, Π — гидролизованные амидные связи. Для данной кинетической схемы можно написать уравнение, описывающее скорость гидролиза

$$d\Pi/dt = k_{\text{eff}}(B_0 - \Pi)(H_2O_0 - \Pi), \quad (2)$$

где

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1}{1 + 1/K_p A_0}, \quad (3)$$

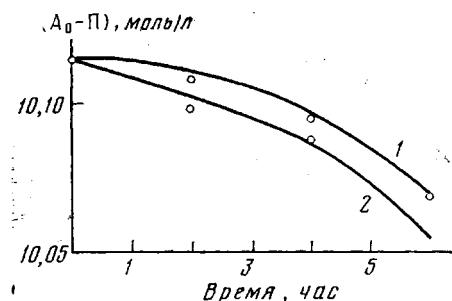


Рис. 2. Экспериментальные данные по деструкции пленки ПК-4 в нестационарных условиях.

Кривые 1 и 2 рассчитаны по уравнению (6) для значений k_{eff} , равных $1 \cdot 10^{-3}$ и $1,4 \cdot 10^{-3}$ л/моль·час соответственно

а $[B]_0$, H_2O_0 и A_0 — соответственно начальные концентрации кислоты, воды и амидных групп в пленке. Условия эксперимента выбирали так, что процесс протекал в кинетическом режиме, а начальные концентрации B_0 и H_2O_0 устанавливались достаточно быстро.

Уравнение (2) хорошо описывало экспериментальные данные по кинетике гидролиза. В ряде экспериментов была выбрана такая температура ($\sim 60^\circ$) и объем раствора кислоты, что процесс протекал в нестационарных условиях, т. е. концентрация воды и кислоты в пленке изменялись во времени не только за счет реакции, но и за счет сорбции из окружающего объема. Экспериментально наблюдаемые изменения содержания воды и свободной кислоты* в пленке представлены на рис. 1. Эти зависимости можно приближенно описать следующими аналитическими выражениями:

$$(B_0 - \Pi) = at \quad (4)$$

$$(H_2O_0 - \Pi) = b + ct^{0,35}, \quad (5)$$

где $a = 0,32$ моль/л·час, $b = 1,8$ моль/л, $c = 3,92$ моль/л·час 0,35 .

Если подставить уравнения (4) и (5) в уравнение (2) и проинтегрировать, то получим уравнение для процесса гидролиза в нестационарных условиях

$$\Pi = k_{\text{eff}} \cdot (0,288t^2 + 0,534t^{0,35}) \quad (6)$$

На рис. 2 представлены экспериментальные данные и две кривые, рассчитанные по уравнению (6) при значениях k_{eff} , равных $1 \cdot 10^{-3}$ и $1,4 \cdot 10^{-3}$.

* Т. е. не связанной с концевыми группами NH_2 .

$\cdot 10^{-3}$ л/моль·час*. Таким образом, кинетика процесса деструкции в нестационарных условиях описывается практически такой же эффективной константой скорости, что и для кинетического режима. Усложнение состоит только в необходимости учета изменения содержания воды и кислоты, вызываемого сорбционными явлениями. Теперь перейдем к рассмотрению процесса деструкции блочного поликапроамида.

Для экспериментов использовали образцы цилиндрической формы ($r=5$ мм, $l=20-30$ мм). Молекулярную массу исходного полимера определяли вискозиметрически в идеальном растворителе Саундерса при 25° [2] и в 50%-ной H_2SO_4 при 30° [3]. При оценке количества концевых NH_2 -групп в образце применяли методику, описанную в работе [4]. Значения молекулярной массы полимера и концентрация концевых NH_2 -групп составляют соответственно $10\ 100$ и $7,93 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Доля доступной части полимера определяли методом изотопного $H \rightarrow D$ обмена [5].

Образцы полимера помещали в блюсы, содержащие 5%-ную HCl , при температуре 86°. Объем раствора выбирали таким, чтобы изменением концентрации кислоты можно было пренебречь. Через определенные промежутки времени образцы извлекали из раствора, осушивали поверхность фильтровальной бумагой и микротомом делали срезы толщиной 40–70 мкм перпендикулярно оси цилиндра. После этого определяли значение \bar{M}_n в каждом срезе и строили график зависимости \bar{M}_n от координаты диффузии. Ряд таких зависимостей для различных моментов времени представлен на рис. 3. Из данных этого рисунка можно получить зависимость \bar{M}_n от времени на различных глубинах образца (рис. 4).

Экспериментам по деструкции блочного полимера предшествовало изучение влияния на кинетические данные растворения поликапроамида и выхода низкомолекулярных фракций из образца. С этой целью был проведен гидролиз полимерных пленок непосредственно в растворе кислоты (а не в парах, как в работах [1, 4]). Совпадение значений $k_{\text{зф}}$ для гидролиза в парах и в растворе свидетельствует о том, что указанными факторами при определенных условиях эксперимента можно пренебречь.

При рассмотрении кинетической схемы деструкции блочного полииамида необходимо учитывать еще одну реакцию — связывание диффундирующими молекул кислоты (В) концевыми NH_2 -группами макромолекул (М)



Таким образом, система диффузионно-кинетических уравнений, соответствующая реакциям (1) и (7), запишется так

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= \bar{D}_B \frac{d^2B}{dx^2} + \frac{dA}{dt} - k_2 BM \\ \frac{dC}{dt} &= \bar{D}_C \frac{d^2C}{dx^2} - k_1 C(AB) \\ \frac{d\Pi}{dt} &= k_3 C(AB) \end{aligned} \quad (8)$$

* Концентрация относится к литру доступной части полимера.

$$\frac{dM}{dt} = -k_2 BM,$$

где \bar{D}_B и \bar{D}_C — соответственно интегральные коэффициенты диффузии HCl (B) и H₂O (C).

При решении системы уравнений (8) использовали также уравнение баланса

$$A_0 = A + (AB) + \Pi \quad (9)$$

и наличие равновесия

$$K_p = (AB)/AB \quad (10)$$

Интегральные коэффициенты диффузии \bar{D}_B и \bar{D}_C при температуре опыта 86° были вычислены следующим образом. Из исходного блока полимера сделали срезы толщиной 20–50 мкм и на этих срезах при помощи весов Мак-Бена определили \bar{D}_C при нескольких температурах (25, 35, 45, 65°), затем по зависимости \bar{D}_C от температуры вычислили энергию активации диффузии $E_{\bar{D}_C}$ и по значению энергии активации нашли \bar{D}_C при температуре 86° ($6,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$).

Коэффициент диффузии водного раствора HCl также был найден путем экстраполяций данных, полученных при помощи десорбционной методики [6] и оказался равным $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Более низкое значение \bar{D}_B по сравнению с \bar{D}_C возможно связано с диффузионным «торможением» молекул HCl за счет связывания с концевыми группами $-\text{NH}_2$ и образования комплекса (AB). Таким образом, можно предположить, что при диффузии в блок раствора кислоты происходит разделение фронтов H₂O и HCl. Следует также отметить, что в уравнении

$$\frac{dB}{dt} = \bar{D}_B \cdot \frac{d^2B}{dx^2} + \frac{dA}{dt} - k_2 BM$$

члены dA/dt и $-k_2 BM$ уже учтены при определении коэффициента диффузии \bar{D}_B и их не следует вычислять в этом уравнении при решении системы (7).

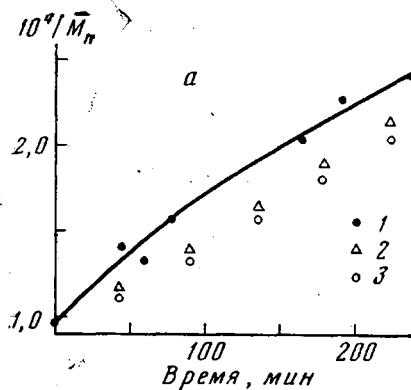
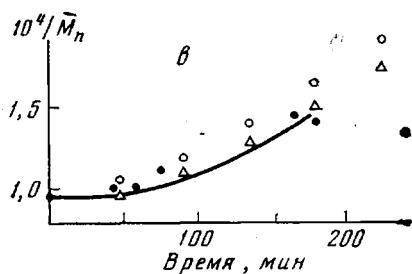
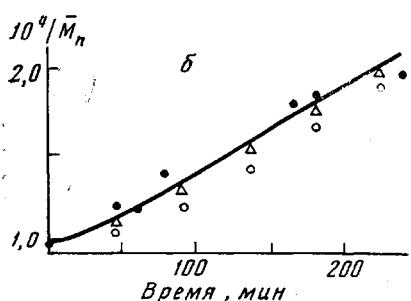


Рис. 4. Изменение \bar{M}_n от времени на глубинах 90 (a), 190 (б) и 440 мкм (в)

1 — экспериментальные данные; 2, 3 — данные, рассчитанные на ЭВМ при значениях $D_{H_2O} = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_B = 6,4 \cdot 10^{-7}$ (2) и $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (3). Значения констант: $k_2 = 0-1000 \text{ см}^3/\text{моль}$, $K_p = 0-10 \text{ см}^3/\text{моль}$, $k_{\text{eff}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$



В работе [1] нами было показано, что процесс накопления концевых NH_2 -групп при гидролизе поликапроамидных пленок описывается эффективной константой скорости, определяемой выражением (3).

Поскольку пленка и блок различаются только размерами (доступность у них одинаковая и составляет при $86^\circ \sim 80\%$), то скорость гидролиза блока должна описываться с учетом диффузионных явлений такой же $k_{\text{эфф}}$.

Систему уравнений (8) решали численно на ЭВМ БЭСМ-6. Учитывая тот факт, что параметры k_1 и K_p связаны соотношением (3), при решении варьировали только величины K_p и k_2 . Напомним, что экспериментально мы не можем определить величины k_1 , k_2 и K_p , поэтому любой набор констант k_1 и K_p , удовлетворяющий соотношению (3), может описывать процесс ($k_{\text{эфф}}$, полученное из гидролиза в кинетическом режиме, считается заданным). Значение k_2 нужно выбирать таким, чтобы в любом сечении полимера кислота вначале связывалась с концевыми NH_2 -группами и только потом вступала в комплекс (AB). Это соображение вытекает из того факта, что основность концевых NH_2 -групп на несколько порядков пре- восходит основность амидных групп.

Таким образом, хотя численное моделирование не позволяет найти истинных значений констант k_1 , k_2 , K_p , использование экспериментально найденных величин \bar{D}_c и \bar{D}_b позволило хорошо описать процесс деструкции блочного поликапроамида в диффузионно-кинетическом режиме. На рис. 4 представлены экспериментальные и расчетные кривые изменения среднечисленности молекулярной массы во времени для различных расстояний от поверхности блока.

В заключение отметим, что предложенная кинетическая схема процесса гидролиза поликапроамида под действием растворов позволяет хорошо описывать различные режимы протекания реакции в пленках и блоках — кинетический, нестационарный (переменные граничные условия) и диффузионно-кинетический.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Разумовский, В. Х. Родригес, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A21, 1732, 1979.
2. G. K. Saunders, J. Polymer Sci., 57, 131, 1961.
3. K. Hoshino, M. Watanabe, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4816, 1951.
4. Л. П. Разумовский, В. Х. Родригес, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A19, 1357, 1977.
5. Л. П. Разумовский, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A21, 1671, 1979.

УДК 541.64:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АЛЛИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П.,
Козлов А. А.

Ранее были синтезированы некоторые сополимеры N-винилпирролидона и аллильных мономеров, содержащих ряд функциональных групп: эпоксидную, изотиоцианатную, активированную хлорметильную и аминную, альдегидную и фенольную [1]. В настоящей работе исследованы некоторые закономерности образования этих сополимеров.