

тивности ФНА в системе КПЗ при отрыве атома водорода от макромолекулы.

Поскольку при окислении каучука, содержащего в качестве ингибитора вторичный ароматический амин, как известно [6], в результате химических превращений последнего образуется стабильный азотокислый радикал, можно предположить, что предложенный механизм воздействия на процесс окисления активного комплекса, образуемого азотокислым радикалом и ФНА, является одним из возможных механизмов защиты каучуков от окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ангерт Л. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, им. М. В. Ломоносова, 1959, с. 20.
2. Большакова С. И., Кузьминский А. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1366.
3. Чикишев Ю. Г., Клюев Н. А., Жильников В. Г., Истратов Э. Н. Каучук и резина, 1975, № 4, с. 51.
4. Каун С. М., Бучаченко А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 9, с. 661.
5. Залукаев Л. П., Сорокина Г. И. Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 2, с. 353.
6. Бучаченко А. Л. Стабильные радикалы. 1-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 172.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
26.XII.1980

УДК 541.(127+64+24)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИСТИРОЛА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

Игнатюк В. П., Гацуря В. М.

Термическая деструкция ПС и ряда сополимеров на его основе подробно изучена в работе [1]. Значение эффективной энергии активации, по данным различных авторов, находится в пределах от 31 до 55 ккал/моль [2, 3]. Значительный разброс данных объясняют наличием в ПС «слабых связей» [1, 3].

С целью выявления природы слабых связей в ПС нами изучены некоторые кинетические параметры термодеструкции ПС и их связь с молекулярной массой полимера \bar{M} .

Ниже в таблице приводится перечень и характеристика исследуемых образцов ПС.

Образцы ПС получали методом радикальной полимеризации. Очистку от мономера проводили трехкратным переосаждением в метаноле с последующей вакуумной

Характеристика исследуемых образцов ПС

Образец, №	$M \cdot 10^{-3}$	Содержание стирола, вес.%	Образец, №	$M \cdot 10^{-3}$	Содержание стирола, вес.%
1	1,2	0,5	5	69,3	0,5
2	7,8	0,6	6	108,2	0,5
3	21,5	0,8	7	121,5	0,5
4	53,5	0,6			

сушкой при 50–60° до постоянного веса. Молекулярную массу ПС определяли по методике, изложенной в работе [4].

Кинетику термической деструкции изучали на дериватографе системы «Паулик – Паулик – Эрдей» в динамическом режиме при скорости нагревания образца 5,8 град/мин. Величина навески составляла 100 мг. Образцы нагревали в среде воз-

духа и в среде аргона при отводе продуктов разложения с постоянной скоростью. Температуру размягчения T_p определяли по методике работы [5].

В качестве математической модели процесса потери веса при термодеструкции ПС было принято уравнение Коутса и Редферна [6]

$$\lg \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \lg \frac{AR}{aE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{2,3RT}, \quad (1)$$

где α – весовая доля образца, разложившаяся за время t ; n – порядок реакции; T – температура, К; a – скорость нагревания, град/с; $R=1,98$ ккал/моль; E – эффективная энергия активации, ккал/моль; A – предэкспонент в уравнении Аррениуса, с^{-1} .

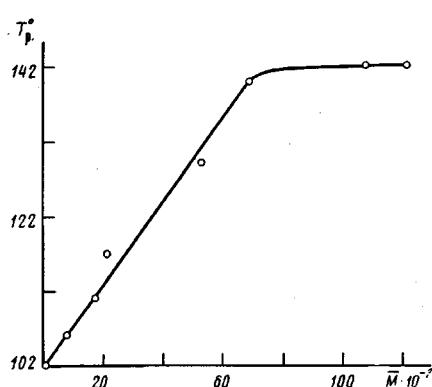


Рис. 1

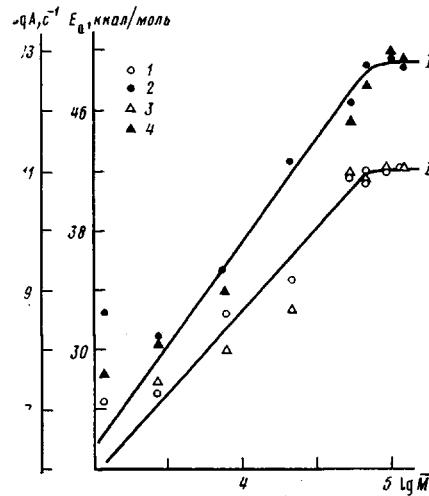


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры размягчения от молекулярной массы ПС

Рис. 2. Влияние молекулярной массы ПС на кинетические параметры процесса термодеструкции в атмосфере воздуха (I) и в атмосфере аргона (II). Область экспериментальной зависимости параметров от M ограничена значениями $7,8 \cdot 10^3 \leq M \leq 69,3 \cdot 10^3$. 1, 2 – экспериментальные значения E_a ; 3, 4 – то же для $\lg A$; сплошные линии – теоретические кривые, рассчитанные по уравнениям (2) и (6)

Предварительные исследования показали, что порядок реакции в среднем равен 1, поэтому уравнение (1) преобразуется к виду

$$\lg \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \lg \frac{AR}{aE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{2,3R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

По экспериментальным значениям α и T , используя уравнение (2), методом наименьших квадратов рассчитывали E и A . На кривой зависимости температуры размягчения T_p от молекулярной массы ПС (рис. 1) виден излом в области значений $M = (7-8) \cdot 10^4$. Аналогичный характер зависимости наблюдали авторы работы [7] при изучении влияния молекулярной массы ПС на изотермическую вязкость η_0 . Однако для η_0 излом находили в области $M = (3,5-4) \cdot 10^4$, величину которой отождествляли с молекулярной массой сегмента M_c . В нашем случае влияние молекулярной массы ПС на температуру размягчения сказывается до значений $M = 2 M_c$. Линейное повышение T_p в области $M \leq 2 M_c$ обусловлено, по-видимому, жесткостью макромолекул, которая монотонно возрастает с увеличением M . При достижении длины макромолекулы ПС, соответствующей массе $2 M_c$, появляется обособленное движение отдельных ее частей, равных по массе M_c , что и обуславливает высокоэластические свойства полимера и дальнейшую независимость T_p от M . Сказанное подтверждается расчетом функции

$\Delta T \left(\lg \frac{\bar{M}}{2M_c} \right)$, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные [8, 9].

На кривых зависимости кинетических параметров процесса термодеструкции от молекулярной массы ПС (рис. 2) излом находится в той же области ($\bar{M}=2 M_c$). Правомерно предположить связь указанных параметров с сегментальной подвижностью и молекулярной массой сегмента.

Известно [1], что в начальный период термодеструкции ПС происходит резкое падение молекулярной массы до значений порядка $2 M_c$. Энергия активации этой стадии процесса составляет 35 ккал/моль, тогда как последующая стадия протекает при более высоких температурах с энергией активации 55 ккал/моль [3]. Можно предположить, что первая стадия термодеструкции ПС характеризуется актами разрыва цепи макромолекулы по месту связей кинетических сегментов, а вторая стадия сопровождается преимущественно разрывом связей между отдельными звеньями цепи.

Таким образом, общую (эффективную) энергию активации процесса термодеструкции можно представить в виде суммы

$$E_a = E_0 + E_1 + E_2, \quad (3)$$

где E_1 — энергия активации разрыва межсегментных связей; E_2 — энергия активации разрыва связей между отдельными звеньями внутри сегмента; $E_0=10,5$ ккал/моль — энергия активации процесса испарения мономера стирола [10].

Для теоретической оценки E нужно оценить вклады E_1 и E_2 по количеству межсегментных и межзвенных связей, число которых можно выразить соответственно $\bar{M}/2M_c - 1$ и $2 M_c/m_0$.

С учетом одинаковой химической природы межсегментных и межзвенных связей энергии активации E_1 и E_2 можно объединить в виде функции, аргументом которой является сумма межсегментных и межзвенных связей

$$E_a = E_0 + E \left(\frac{4M_c^2 + m_0 \bar{M}}{2m_0 M_c} - 1 \right) \quad (4)$$

Используя известную связь реологических свойств с молекулярными параметрами полимера в виде уравнения Марка — Куна — Хаувинка

$$\lg [\eta] = \lg K_\eta + \alpha \lg \bar{M}, \quad (5)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость; K_η и α — эмпирические константы.

По аналогии с уравнением (5) уравнение (4) можно представить в явном виде

$$E_a = E_0 + K_E \lg \left(\frac{4M_c^2 + m_0 \bar{M}}{2m_0 M_c} - 1 \right), \quad (6)$$

где K_E — эмпирическая константа.

Обозначив величину, стоящую под логарифмом в уравнении (6), буквой χ можно видеть, что в различных областях изменения \bar{M} она принимает следующие значения:

$$\chi = \bar{M}/m_0, \text{ если } m_0 \leq \bar{M} < 2M_c$$

$$\chi = 2M_c/m_0, \text{ если } \bar{M} = 2M_c$$

$$\chi = \frac{4M_c^2 + m_0 \bar{M}}{2m_0 M_c} - 1, \text{ если } \bar{M} > 2M_c$$

В первом случае величина M_c исключается из числа неизвестных параметров, поэтому, определив экспериментально E и зная \bar{M} , легко найти K_E и затем рассчитать M_c из уравнения (6) по формуле

$$M_c = \frac{m_0}{2} \exp \frac{2,3(E_a - E_0)}{K_E} \quad (7)$$

Для процесса термической деструкции ПС на воздухе значение $K_E = 11,2$, а в среде аргона $K_E = 13,6$, т. е. эмпирическая константа K_E в уравнении (6) чувствительна к среде (!), в которой происходит термодеструкция полимера (аналогично константа K_n в уравнении (5) чувствительна к среде растворителя).

Из опытных данных (рис. 2) видно, что влияние исходной молекулярной массы ПС на кинетические параметры процесса термодеструкции отчетливо обнаруживается в интервале изменения $7,8 \cdot 10^3 \leq \bar{M} \leq 69,3 \cdot 10^3$. В этой области экспериментальные значения E удовлетворительно описываются уравнением (6), а установленная закономерность в механизме термической деструкции ПС показывает, что «слабыми» являются межзвенные связи на границе раздела двух сегментов макромолекулы, а их степень возбуждения обусловлена кинетической подвижностью отдельных частей макромолекул полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1971.
2. Cascaval C. N., Vasile C., Schneider I. A. Makromolek. Chem., 1970, B. 131, S. 55.
3. Амелин А. В., Глаголева Ю. А., Поздняков О. Ф., Регель В. Р. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 1926.
4. Справочник по химии полимеров / Под ред. Липатова Ю. С., Нестерова А. Е., Гриценко Т. М., Веселовского Р. А. Киев: Наукова думка, 1971. с. 536.
5. Игнатюк В. П., Мучник П. И., Руденко Б. М. Вестн. Харьковского политехн. ин-та. Химия и химич. технол. органич. веществ, 1979, вып. 11, № 156, с. 47.
6. Coats A. W., Redfern J. P. Nature, 1964, v. 201, № 4914, p. 68.
7. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / Под ред. Малкина А. Я., Вольфсона С. А., Кулезнева В. Н., Файделя Г. И. М.: Химия, 1975. 288 с.
8. Малкин А. Я., Дзюра А. Е., Виноградов В. Г. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 6, с. 1328.
9. Виноградов В. Г., Дзюра Е. А., Малкин А. Я. Инженерно-физич. ж., 1970, т. 18, № 6, с. 965.
10. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1978. 392 с.

Харьковский политехнический
институт

Поступила в редакцию
30.XII.1980

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЦИАНИМИДОВ И ИХ СВЯЗИ С ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

**Жубанов Б. А., Смирнова Т. Я., Ергазиева К. И.,
Никитина И. И.**

Синтезированные ранее [1] полимеры лестничного строения на основе нитрилов (полицианимиды) по сравнению с известными полинитрилами обладают рядом преимуществ: плавкостью, растворимостью в аprotонных растворителях, способностью к последующему термоотверждению. Все эти свойства открывают перспективы использования полицианимидов на стадии плавких и растворимых преполимеров для получения термостойких