

УДК 541.127+678.644.142+678.762.3

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИИЗОПРЕНА ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ. I.

А. А. САЯДЯН, Ал. Ал. БЕРЛИН, В. З. КОМПАНИЕЦ и Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

Институт химической физики АН СССР, Москва
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 VI 1974

Проведено экспериментальное изучение зависимости константы скорости деструкции (k) от молекулярного веса (M) на различных системах полимер—растворитель при различных условиях и методах иницирования деструкции.

Показано, что в хороших растворителях k зависит от M (k уменьшается с увеличением M). Экспериментальные результаты хорошо согласуются с полученными на основе термодинамического рассмотрения зависимостями k от M , рассчитанными на ЭВМ.
 Рис. 4, библиографические ссылки 4.

В [1—3] рассмотрен вопрос о равновесном молекулярно-весовом распределении (МВР) полимеров и влиянии особенностей полимерного состояния макромолекул в растворах на термодинамику и кинетику химических реакций. На основании термодинамического анализа был сделан вывод о влиянии длины полимерной молекулы на ее реакционную способность, а также предсказан ряд критических явлений.

Измеряя зависимость констант скоростей реакций от длины макромолекул, участвующих в них, можно экспериментально проверить полученные в [1—3] результаты. При этом можно идти различными путями: изучать кинетику поликонденсации, константы ассоциации (например, макромолекул с полярными концевыми группами), кинетику деструкции и т. п. Во всех случаях, для достаточно длинных молекул, согласно полученным в [1] результатам, должна наблюдаться зависимость констант скоростей от молекулярного веса.

Нами изучалась начальная стадия кинетики деструкции образцов различных полимеров с узким начальным МВР и различными молекулярными весами под действием различных инициаторов. В качестве метода исследования был выбран вискозиметрический. Вязкость измеряли в вискозиметрах типа Уббелодде по одной точке. Было показано, что наклон кривой зависимости $\eta = \frac{\ln(t_n/t_p)}{C} = \eta(C)$ (рис. 1) мал, где t_n и t_p — время истечения раствора полимера и чистого растворителя, соответственно.

В области больших молекулярных весов ($M_0 > 10^6$) использовались вискозиметры с временем истечения чистого растворителя $t_p \approx 2$ мин, в области меньших молекулярных весов ($M_0 < 10^6$) использовались вискозиметры с $t_p \approx 10$ мин. Это было обусловлено тем, что на неглубоких стадиях деструкции разность времен истечения непрореагировавшего и продеструктировавшего полимера $\delta(\Delta t) = (t_n^0 - t_p) - (t_n^{\delta} - t_p)$ мала и сильно зависит от исходного молекулярного веса. Можно показать, что

$$\delta(\Delta t) \approx kt_p [\eta]_0 M_0 f(I_0),$$

где $[\eta]_0$ — начальная характеристическая вязкость, а $f(I_0)$ — функция концентрации инициатора.

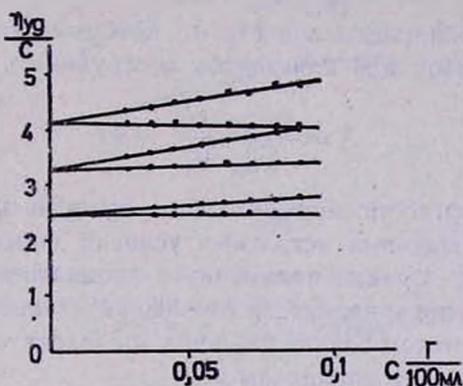


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости и $\frac{\ln(t_n/t_p)}{c}$ раствора ПЭО в бензоле от концентрации полимера, для различных молекулярных весов.

Учитывая широкий диапазон изменения M_0 (необходимый для достаточно сильного проявления интересующих нас эффектов), легко видеть, что для достаточной точности измерений в областях малых M_0 необходимо существенно увеличить t_p . Было показано также, что ошибки, вносимые из-за разности скоростей сдвига вискозиметров, малы и практически в пределах точности эксперимента не влияют на величину результирующей эффективной константы скорости деструкции. Эффект же отличной от нуля скорости сдвига может оказывать влияние на результаты, однако экстраполяция к нулевой скорости сдвига могла привести лишь к более сильной зависимости констант скоростей деструкции макромолекул от их молекулярного веса.

Исследования проводились на образцах полиэтиленоксида (ПЭО) и полиизопрена (ПИ). Часть образцов ПЭО представляла собой полимеры, полученные «живой» полимеризацией на катализаторах $SrCO_3$, а другая часть — американские (марки WSR) и японские (марки Alkoh) коммерческие образцы. Полиизопрен был также получен «живой» полимеризацией. Во всех случаях концентрации растворов полимеров были

равны $C=0,088$ г/100 мл. Вязкость измеряли при $C=0,022$ г/100 мл. Разбавление необходимо для большей точности измерений, а в случае, когда температуры опыта и измерения близки и в системе присутствует инициатор, разбавление практически останавливает реакцию.

Растворители (бензол, толуол, гептан) были очищены кислотой и щелочью, высушены над прокаленным кальцием и перегнаны; воду брали дистиллированную; полимеры растворялись в атмосфере аргона; радикальные инициаторы переосаждались.

Если константа скорости реакции разрыва полимерной молекулы не зависит от ее длины, то можно показать (приложение 1), что на начальной стадии деструкции монодисперсного полимера с молекулярным весом M_0 величина $A \equiv \frac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta]_0 \cdot M_0}$ пропорциональна времени t с коэффициентом пропорциональности k , который мы и называем эффективной константой или константой деструкции.

$$A = \frac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta]_0 \cdot M_0} = kt \quad (1)$$

Измеряя зависимость величины A от времени для различных начальных M_0 и одинаковых остальных условий (температуры реакции, растворителя, концентрации полимера и инициатора и т. д.), можно получить, при наличии зависимости k от M_0 , различные начальные наклоны кривых. В противном случае наклоны, а следовательно, и константы скоростей, должны быть одинаковыми.

На рис. 2 приведены кинетические кривые деструкции, инициированной перекисью бензоила, для системы ПЭО—бензол при 50° . Вязкость в этой системе измеряли при 25° , а молекулярный вес вычисляли по формуле [4]

$$[\eta]_{\text{бензол}}^{25^\circ} = 3,97 \cdot 10^{-4} M^{0,686}$$

Как видно из рис. 2, начальные наклоны кинетических кривых различны для разных начальных M_0 , причем с ростом M_0 наклон уменьшается.

Таким образом было обнаружено, что константа скорости деструкции зависит от молекулярного веса и в хорошем растворителе k уменьшается с ростом M , согласно теории.

Для доказательства термодинамического характера эффекта следовало убедиться в том, что: а) в термодинамически идентичных растворителях характер зависимости и величина эффекта одни и те же; б) чем лучше растворитель, тем сильнее зависимость k от M (симбатное изменение силы растворителя и зависимости k от M); в) в θ растворителе k не зависит от M или же наблюдается наиболее слабая зависимость.

Бензол является «хорошим» в термодинамическом смысле растворителем для ПЭО. Характеристические вязкости при 25 и 50° мало отличаются друг от друга. Следовательно, изменение констант деструкции с изменением молекулярного веса в обоих случаях должно быть одинаково.

вым, а характер зависимости не должен зависеть от природы иницирования деструкции.

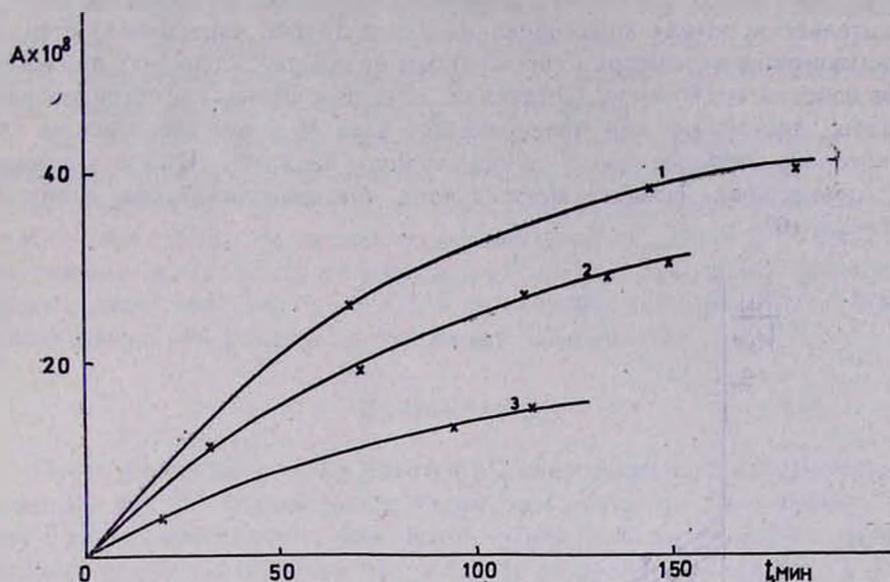


Рис. 2. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для системы ПЭО—бензол, $t = 50^\circ$, деструкция перекисью бензоила. 1 — $M_0 = 3,4 \cdot 10^3$; 2 — $M_0 = 6,3 \cdot 10^3$; 3 — $M_0 = 2,3 \cdot 10^4$.

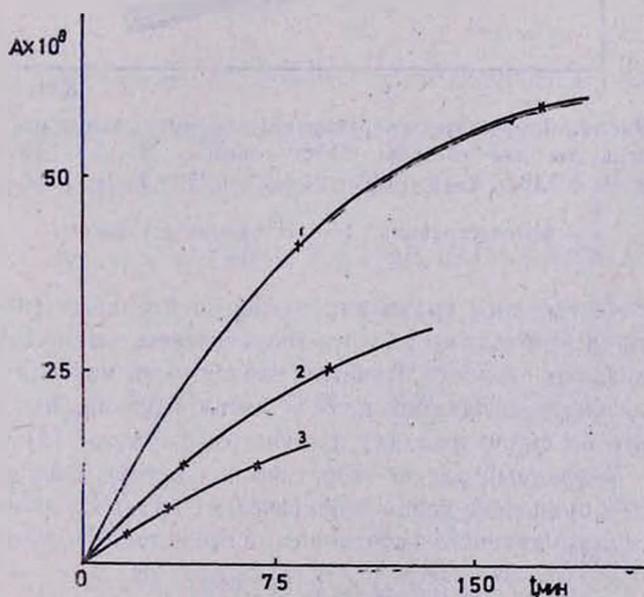


Рис. 3. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для системы ПЭО—бензол, $t = 25^\circ$, фотодеструкция. 1 — $M_0 = 2,3 \cdot 10^3$; 2 — $M_0 = 1,2 \cdot 10^4$; 3 — $M_0 = 2,4 \cdot 10^4$.

На рис. 3 приведены кинетические кривые деструкции, инициированной ультрафиолетовым облучением (фотодеструкция), для системы ПЭО-бензол при 25°. Для удобства сравнения различных результатов (безотносительно к методу инициирования или к другим «внешним» нестационарным параметрам системы) мы будем рассматривать приведенные константы скорости деструкции, т. е. отношение эффективной константы деструкции для молекулярного веса M к той же величине для некоторого определенного молекулярного веса M^* . Выбор величины M^* произволен. Нами во всех случаях была использована величина $M^* = 2,5 \cdot 10^6$.

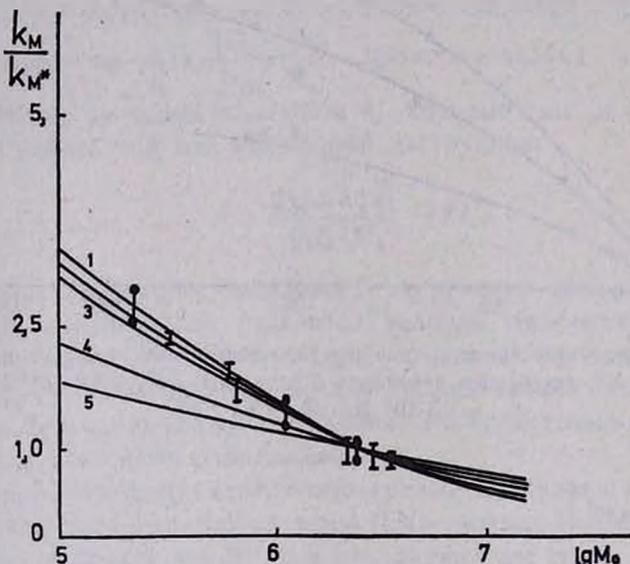


Рис. 4. Теоретические кривые и экспериментальные результаты для системы ПЭО — бензол: 1 — $\xi = 1,15$; 2 — $\xi = 1,10$; 3 — $\xi = 1,05$; 4 — $\xi = 0,75$; 5 — $\xi = 0,55$.

● — фотодеградация; | — деградация перекисью.

Для количественного сравнения экспериментальных результатов с выводами теории необходимо вывести теоретическое выражение для приведенной константы скорости с учетом зависимости константы скорости разрыва от длины разрываемой цепи и места разрыва. Это выражение легко получить по аналогии с (1) и с учетом формулы (8) в [1] (приложение 2). Численный расчет теоретических кривых был проведен на ЭВМ. На рис. 4 приведена серия теоретических кривых в зависимости от параметра ξ , фигурирующего в соотношении Бренстеда-Поляни-Семенова.

$$\Delta \ln k = \xi \Delta \ln K_p = \xi \Delta (\Delta F)$$

и связывающего изменение константы скорости реакции под влиянием какого-либо внешнего параметра с изменением свободной энергии соответствующего равновесного процесса (см. также [1]). На том же рисунке

отложены экспериментальные точки для обеих, описанных выше систем, которые хорошо описываются одной и той же теоретической кривой при значениях $\xi = 1,05-1,1$; таким образом, в термодинамически идентичных растворителях наблюдается одна и та же величина эффекта и его характер. В то же время близость величины ξ к 1 указывает на определяющую роль термодинамических эффектов в деструкции.

Зависимость констант скоростей от длины цепи определяется нелинейностью зависимости параметра набухания макромолекулы α от ее молекулярного веса M . Для достаточно длинных молекул зависимость α от M обычно хорошо описывается соотношением вида $\alpha = bM^c$, где „ c “ — теоретически может меняться в пределах $0 \leq c \leq 0,1$. Для рассматриваемой системы было найдено, что $b = 0,64$, а $c = 0,062$. Эти величины и были использованы при расчете теоретических зависимостей.

Приложение 1

Пусть в единице объема имеется N_0 макромолекул с молекулярным весом M_0 , так что концентрация полимера $C_0 = N_0 \cdot M_0$. Если деструкция этих молекул происходит с константой скорости k' , не зависящей от молекулярного веса и от места разрыва, то за время t произойдет $X = k't$ разрывов и число молекул станет равным $N_0 + X$ (поскольку k' не зависит от M , то разрывы происходят с равной вероятностью в любом месте). Тогда число молекул длины $M < M_0$ будет равно

$$N_M = \frac{2X}{M_0}.$$

В предположении, что число разрывов приходящихся на одну молекулу $\ll 1$, т. е. $\frac{X}{N_0} \ll 1$, удельная вязкость раствора, равная сумме удельных вязкостей компонентов с молекулярными весами M , равна

$$\eta_{уд} = \sum_M \eta_{уд}(M) \approx \int_M C_M [\eta]_M dM = [\eta] C_0$$

или

$$\eta_{уд} = [\eta]_0 (N_0 - k't) M_0 + \int_0^{M_0} M N_M [\eta]_M dM.$$

Поскольку $[\eta] = KM^a$, то

$$\begin{aligned} \eta_{уд} &= K \cdot M_0^{a+1} (N_0 - k't) + \int_0^{M_0} KM^{a+1} 2k't \frac{dM}{M_0} = \\ &= KM_0^{a+1} (N_0 - k't) + M_0^{a+2} \frac{2k't}{M_0(a+2)} = [\eta]_0 M_0 \left(N_0 - \frac{ak't}{a+2} \right) = [\eta] \cdot C_0. \end{aligned}$$

Откуда

$$A = \frac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta]_0 \cdot M_0} = \frac{a}{C_0(a+2)} k' t \equiv kt$$

Таким образом, измеряя $[\eta]$ в разные моменты времени, можно по начальному наклону кинетической кривой измерить эффективную константу деструкции k , являющейся эффективной поскольку

$$X = k_0 C_0 f(I_0) t \equiv k' t, \quad \text{а} \quad k = k' \frac{a}{C_0(a+2)} = k_0 \frac{af(I_0)}{a+2},$$

где k_0 — истинная константа деструкции.

Если константа скорости не зависит от места разрыва и начального молекулярного веса, то, изучая кинетику деструкции при различных начальных M_0 , мы должны получить k , не зависящую от M_0 .

Если же k зависит от M_0 (продолжая не зависеть от места разрыва), то начальные наклоны должны различаться. В действительности, вопрос о зависимости k от M_0 должен рассматриваться в тесной связи с зависимостью k от места разрыва. Можно сказать, что k зависит или не зависит от M_0 , если k зависит или не зависит от места разрыва (имеется в виду расстояние вдоль цепи от ее конца). Поэтому в случае зависимости k от места разрыва величина ее, измеряемая в эксперименте, представляет собой более сложную величину. Сказанное существенно при сравнении теоретических зависимостей k от M_0 с экспериментальными. Поэтому далее мы выведем выражение для k с учетом зависимости ее от места разрыва.

Приложение 2

Пусть задано N_0 макромолекул в единице объема, молекулярный вес которых равен M_0 , тогда концентрация полимера $C_0 = N_0 M_0$. Если при деструкции молекул константа скорости k' зависит от места разрыва M , а следовательно, и от полной длины M_0

$$k' = k'(M, M_0) \equiv k'_M,$$

то число молекул N_M длины M , образовавшихся за время t , будет равно (N_M и есть МВР)

$$N_M = 2k'_M \cdot N_0 \cdot t \quad (2)$$

Тогда по аналогии с приведенным в приложении 1 выводом

$$X = N_0 \cdot t \cdot \int_M k'_M dM \ll N_0 \quad (3)$$

Тогда по аналогии с приведенным в приложении 1 выводом

$$\eta_{y_2} = \sum_M \eta_{y_2}(M) \approx \int_M C_M [\eta]_M dM = [\eta] \cdot C_0,$$

с учетом (2) и (3)

$$\eta_{y_2} = [\eta]_0 C_0 - [\eta]_0 C_0 t \int_0^{M_0} k'_M dM + 2K \frac{C_0}{M_0} t \int_0^{M_0} k'_M \cdot M^{a+1} dM = [\eta] \cdot C_0.$$

откуда

$$A = \frac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta]_0 \cdot M_0} = \frac{2 \int_0^{M_0} k'_M \cdot dM}{M_0} \left(\frac{1}{2} - \frac{\int_0^{M_0} k'_M \cdot M^{a+1} dM}{M_0^{a+1} \int_0^{M_0} k'_M dM} \right) \cdot t = k \cdot t, \quad (4)$$

Таким образом, и в этом случае можно записать

$$A = k \cdot t,$$

где k задается выражением (4).

С учетом формулы (8) работы [1] и уравнения (4) зависимость k от M может быть рассчитана на ЭВМ.

Теоретические зависимости, как и экспериментальные, строились в приведенных координатах

$$\frac{k(M)}{k(M^*)} \rightarrow \lg M.$$

ՊՈԼԻԷթիլենօքսիդի եվ ՊՈԼԻԻզոպրենի Դեստրուկտիվացիոն ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ՇՂԹԱՅԻ ԵՐԿԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻՑ . I

Ա. Հ. ՍԱՏԱԴՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԵՌԼԻՆ, Վ. Զ. ԿՈՄՊԱՆԻՅԵ և Ն. Ս. ՆԵԿՈԼՈՊՅԱՆ

Ներկա աշխատանքում փորձնականորեն ուսումնասիրվել է պոլիմեր-լուծիչ զսնազան համակարգերում, ինիցմասն տարբեր պայմաններում և եղանակներում պոլիմերի մակրոմոլեկուլաների դեստրուկցիայի արագության հաստատունի կախումը նրա մոլեկուլային կշռից: Ցույց է տրված, որ լավ լուծիչներում այդ հաստատունը նվազում է պոլիմերի մոլեկուլային կշռի աճմամբ: Ստացված փորձնական տվյալները լավ համընկնում են տեսական բանաձևերի հիման վրա ստացված հաշվային տվյալներին:

THE DEPENDENCE OF POLYETHYLENOXIDE AND POLYISOPRENE DESTRUCTION RATE CONSTANTS ON THE CHAIN LENGTH. I.

A. H. SAYADIAN, AI. AI. BERLIN, W. Z. KOMPANYETS and N. S. ENICOLOPIAN

The dependence of destruction rate constants on the chain length for various polymer-solvent systems under various conditions has been studied. It has been shown that in a good solvent the destruction rate constant depends on the chain length (decreases with increasing length). The experimental data are in good agreement with theoretical predictions based on thermodynamical consideration.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Берлин Ал. Ал., Саядян А. А., Ениколопян Н. С., *Высокомол. соед.*, А11, 1893 (1969).
2. Берлин Ал. Ал., Саядян А. А., Ениколопян Н. С., *Высокомол. соед.*, Б12, 16 (1970).
3. Берлин Ал. Ал., Саядян А. А., Ениколопян Н. С., *Высокомол. соед.*, А12, 2572 (1970).
4. G. Allen, C. Booth, S. J. Hurst, M. N. Jones. *C. Price, Polymer*, 8, 391 (1967).