

УДК 541.127+678.644'142+678.762.3

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

А. А. САЯДЯН, Ал. Ал. БЕРЛИН, В. В. АРХАНГЕЛЬСКИЙ
 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 длины цепи M на двух системах полимер—растворитель в θ -точке. Константа деструкции падает с ростом M значительно слабее, чем в хороших растворителях.

Экспериментальные результаты хорошо согласуются с полученной на основе термодинамического рассмотрения зависимостью k от M , рассчитанной на ЭВМ. Сделан вывод о зависимости констант скоростей деструкции макромолекул от их длины, а также о существенном влиянии термодинамических параметров системы, в частности, параметра набухания α , на процессы с участием полимерных молекул.

Рис. 4, библиографический список 7.

В [1—3] на основании термодинамического анализа был сделан вывод о влиянии длины полимерной молекулы на ее реакционную способность. Экспериментальную проверку этих результатов удобнее всего провести, измеряя зависимость констант скоростей реакций от длины участвующих в них макромолекул.

В [4] нами была изучена зависимость константы скорости деструкции (k) от молекулярного веса (M) на системе полиэтиленоксид—хороший растворитель при различных условиях и методах иницирования деструкции. Было показано, что с увеличением M в хорошем растворителе k уменьшается, а также что в термодинамически идентичных растворителях наблюдаются одинаковый характер зависимости и одна и та же величина эффекта. Для доказательства термодинамического характера эффекта следует показать также, что чем лучше растворитель, тем сильнее зависимость k от M и, что в θ -растворителе константа деструкции не зависит от длины цепи или наблюдается наиболее слабая зависимость. Обычно зависимость параметра набухания α от молекулярного веса макромолекулы M в хорошем растворителе имеет вид $\alpha = bM^c$, где b и c —константы, зависящие от системы полимер—растворитель. Вода является наилучшим в термодинамическом смысле растворителем для полиэтиленоксида (ПЭО), причем показатель степени c в зависимости α от M близок в этом случае к максимально возможному теоретическому значению $c = 0,1$. Поэтому при изучении системы ПЭО—вода должна наблюдаться

даться более сильная зависимость k от M , чем в случае системы ПЭО—бензол. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для этой системы приведены на рис. 1.

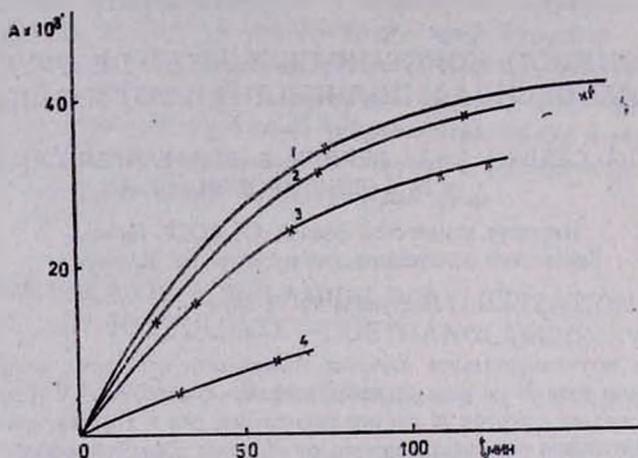


Рис. 1. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для системы ПЭО—вода; $t = 45^\circ$, фотодеструкция. 1 — $M_0 = 3,6 \cdot 10^5$; 2 — $M_0 = 6,4 \cdot 10^5$; 3 — $M_0 = 1,5 \cdot 10^6$;

4 — $M_0 = 2,6 \cdot 10^6$. Величина $A = \frac{[\eta]_0 - [\eta]}{[\eta_0] M_0}$ [4].

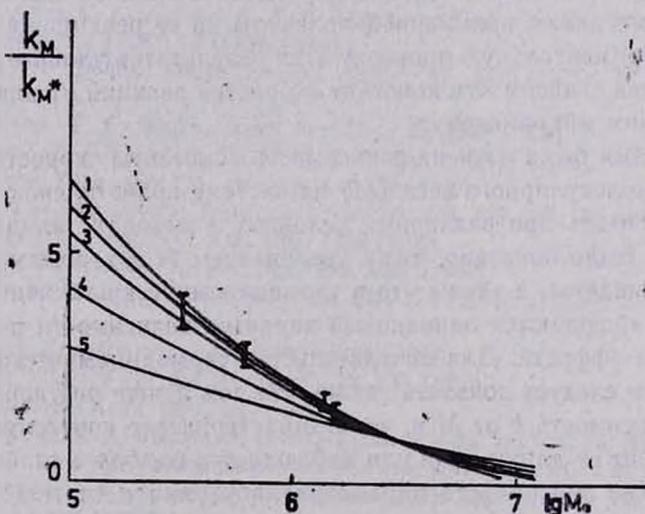


Рис. 2. Теоретические кривые и экспериментальные результаты для системы ПЭО—вода; $t = 45^\circ$, фотодеструкция. 1 — $\xi = 1,0$; 2 — $\xi = 0,95$; 3 — $\xi = 0,9$; 4 — $\xi = 0,75$; 5 — $\xi = 0,55$.

На рис. 2 приведены теоретические кривые зависимости $k(M)/k(M^*)$, т. е. приведенных или относительных констант [4] от $\lg M_0$, а также экс-

периментальные данные для системы ПЭО—вода—45°—облучение. Как видим, при $\xi=0,95 \pm 1$ теоретическая кривая хорошо описывает эксперимент, что также указывает на определяющую роль термодинамических эффектов. Параметр ξ связывает изменение k с изменением свободной энергии [4]. Для сравнения на рис. 3 приведены соответствующие зависимости для системы ПЭО—бензол и ПЭО—вода (кр. 1 и 3). В воде (лучшем растворителе) зависимость гораздо сильнее, чем в бензоле. При измерениях мы пользовались уравнением [5]

$$[\eta]^{45^\circ} = 6,9 \cdot 10^{-5} M^{0,81}.$$

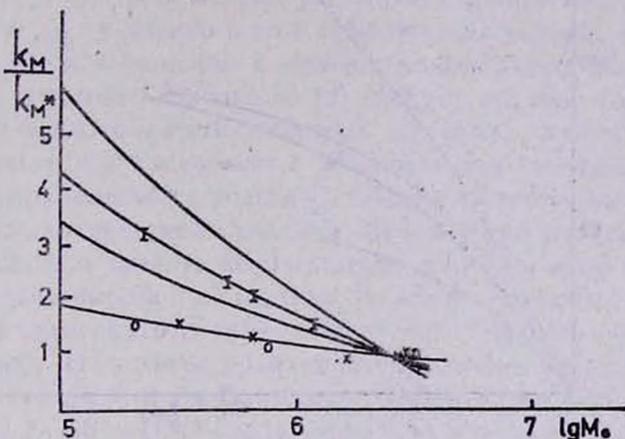


Рис. 3. Зависимость приведенных констант скоростей от молекулярного веса для систем: 1 — ПЭО—вода; 2 — ПИ—толуол; 3 — ПЭО—бензол; 4 — ПЭО—в-точка. о — ПЭО—бензол — 20,5%, гептана, $t = 25^\circ$, фотодеструкция; х — ПЭО—вода — 0,45 M K_2SO_4 , $t = 35^\circ$, фотодеструкция.

Для этой системы было найдено, что $c=0,1033$, а $v=0,41$. Эти величины мы и использовали при расчете теоретических зависимостей [1].

Нами была изучена также система полиизопрен (ПИ)—толуол при 41°. Реакция инициировалась низкотемпературным инициатором—перкадоксом. Для этой системы

$$[\eta]_{\text{толуол}}^{30^\circ} = 2,00 \cdot 10^{-4} M^{0,728} \quad [6].$$

Толуол является «хорошим» растворителем для ПИ, и вязкость при 41° мало отличается от вязкости при 30°. В этом случае, исходя из значения $c=0,076$, следовало ожидать промежуточной зависимости приведенной константы деструкции от $\lg M_0$. Зависимость $k(M)/k(M^*)$ от $\lg M_0$ для системы ПИ—толуол приведена на рис. 3. Как видим, эта зависимость для системы ПИ—толуол более сильная, чем для системы ПЭО—бензол, и более слабая, чем для системы ПЭО—вода, как и следовало ожидать. Отсутствие данных по зависимости $[\eta]_0$ от M не позволило нам провести расчет теоретических кривых для этой системы. Экспериментальные кривые кинетики деструкции ПИ для разных начальных M_0 даны на рис. 4.

В свете описанных выше теоретических выводов и их экспериментального подтверждения наибольший интерес представляет изучение подобных зависимостей в θ -условиях. Но прежде мы остановимся более подробно на теоретической стороне проблемы.

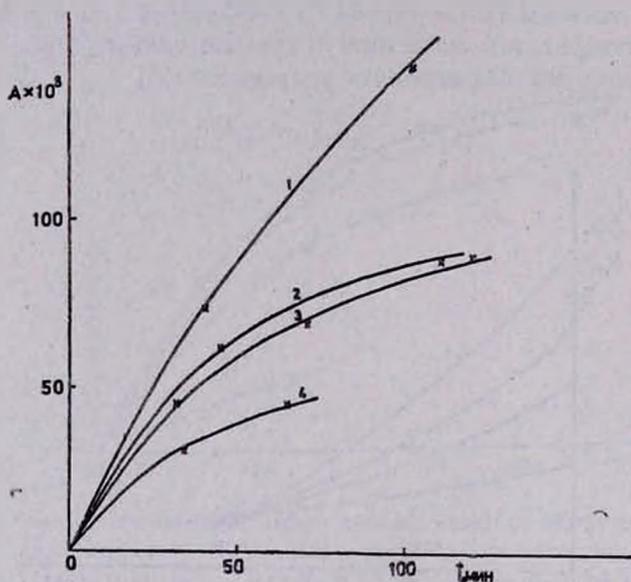


Рис. 4. Экспериментальные кривые кинетики деструкции для системы ПИ—толуол, $t = 41^\circ$, деструкция свободнорадикальным инициатором—перкадоксом. 1 — $M_0 = 2,3 \cdot 10^5$; 2 — $M_0 = 5,2 \cdot 10^5$; 3 — $M_0 = 6,9 \cdot 10^5$; 4 — $M_0 = 1,2 \cdot 10^6$.

В работах [1—3] все результаты были получены на основе решеточной модели раствора полимера. Их можно получить также, сделав, лишь ряд общих предположений (см. приложение), на основе которых можно получить все уравнения в [1—3], а также известное уравнение Флори для равновесной степени набухания α

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C_2 \sqrt{j}. \quad (1)$$

Коэффициенты, фигурирующие в соответствующих уравнениях, и будут зависеть от выбора модели.

Вывод о том, что в θ -точке константы скоростей не должны зависеть от длины, был ранее сделан нами на основе решеточной модели. Аналогичный вывод можно сделать на основе вышесказанного. Согласно этому выводу, существуют определенные условия для данной системы полимер—растворитель, при которых размеры клубков молекул всех длин одновременно становятся равными невозмущенным, т. е. $\alpha_j \rightarrow 1$ при $C_2 \rightarrow 0$ (ур. 1). Анализ показывает, что подобный вывод является следствием пренебрежения членами порядка v_j^3 и выше в разложении свободной энергии. Учет этих членов с точностью до членов порядка v_j^4

включительно (см. приложение), приводит к следующему выражению для равновесной степени набухания:

$$\alpha_j^2 - \alpha_j^3 = C_2 \sqrt{j} + 2 \frac{C_3}{\alpha_j^3} + 3 \frac{C_4}{\alpha_j^6 \sqrt{j}} \quad (2)$$

Как величина, так и знак коэффициентов C_i ($i = 1, 2, \dots$) зависят от выбора системы полимер—растворитель и внешних условий, однако в разных моделях они будут иметь различный вид. Так, на основе решеточной модели растворов полимеров эти коэффициенты получены в работе [7].

Обычно в теории полимерных растворов ограничиваются членами разложения по v_j^2 , и именно в этом приближении условие $C_2 = 0$ соответствует θ -точке и обращению в единицу коэффициента набухания α_j одновременно для всех j . Однако из (2) следует, что если $C_2 = 0$, а C_3 и C_4 отличны от нуля, то и в этих условиях α_j может зависеть от j [7]. Таким образом, и при измерениях в θ -точке может проявиться зависимость k от j (уменьшение k с ростом j). Однако практическое отсутствие экспериментальных значений C_3 и C_4 в разбавленных растворах в θ -условиях не позволяет оценить количественно величину этого эффекта.

Наличие зависимости k от j можно объяснить также тем, что в действительности экспериментальные условия не в точности соответствовали θ -условиям. Наложение обоих факторов может привести к более сильной зависимости k от j в θ -условиях. Две системы: ПЭО—бензол—20,5% гептана, $t = 25^\circ$ и ПЭО—вода—0,45 М K_2SO_4 , $t = 35^\circ$ были изучены нами в θ -условиях [5]. Зависимости констант скоростей деструкции от молекулярного веса в этих условиях приведены на рис. 3 (кр. 4). Там же, для сравнения даны аналогичные зависимости для всех изученных систем. Как видим, и в θ -условиях наблюдается зависимость k от M , однако существенно более слабая. Изменение k с M для обеих систем одинаковое. Эффект не зависит от конкретного растворителя, природы иницирования деструкции и определяется термодинамикой системы.

Приложение

Рассмотрим физически бесконечно малый сферический элемент объема δV внутри клубка и будем считать концентрацию полимерных сегментов v_j внутри этого объема малой и равномерно распределенной по объему. Тогда, ограничиваясь несколькими членами разложения свободной энергии $\delta(\Delta f)$ по v_j , можно написать

$$\delta(\Delta f) \simeq \left(\sum_{i=1}^4 C_i v_j^i \right) dV.$$

Поскольку

$$v_j \sim j \beta^3 \exp\{\beta^2 s^2\},$$

где $\beta^2 \sim 1/a_j^2 \cdot j$, а s — расстояние от центра клубка до сферического слоя, интегрируя $\delta(\Delta f)$ по всему объему получим

$$\int_V \delta(\Delta f) = \Delta f \sim \sum_{i=1}^4 C_i \int_0^{\bar{v}} s^2 v_i^i ds \sim \sum_{i=1}^4 C_i (V\beta^3)^i \int_0^{\bar{v}} s^2 e^{-\beta v_i^i} ds \sim \sum_{i=1}^4 C_i \frac{(V\beta^3)^i}{\beta^{2i/3}}$$

$$\Delta f \approx C_1 j + C_2 \frac{V\bar{J}}{\alpha_j^3} + C_3 \frac{1}{\alpha_j^3} + C_4 \frac{1}{\alpha_j^2 V\bar{J}} \quad (3)$$

Для нахождения уравнения для равновесной степени набухания продифференцируем (3) по α_j и положим

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial \alpha_j} = 0,$$

отсюда

$$\alpha_j^5 - \alpha_j^3 = C_2 V\bar{J} + 2 \frac{C_3}{\alpha_j^3} + 3 \frac{C_4}{\alpha_j^2 V\bar{J}}. \quad (2)$$

Ограничиваясь членами разложения $\sim v_j^2$, из (2) и (3) легко получить выражение для свободной энергии смешения полимерных сегментов с растворителем

$$\Delta f_c(j) = C_1 j + (\alpha_j^2 - 1).$$

С учетом выражения для конфигурационной энтропии мы получим выражение для свободной энергии клубка в растворителе, аналогичное выражению из [1] на основе решеточной модели

$$\Delta f(j) = C_1 j + \frac{5}{2} (\alpha_j^2 - 1) - \ln \alpha_j^3 \quad (*)$$

Из (*) могут быть получены все остальные соотношения в [1]. Следовательно, они носят общий характер, не зависят от выбора конкретной модели и зависят лишь от трех, сделанных при выводе (*), допущений: возможности приближения функции распределения сегментов макромолекул гауссовой; правомерности пренебрежения членами порядка v_j^3 и выше в разложении свободной энергии в ряд по v_j , возможности пренебрежения связанностью сегментов в цепочку, т. е. корреляцией плотностей сегментов в элементарных объемах внутри макромолекулы.

ՊՈԼԻԷԻԼԻՆՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՊՈԼԻԻՋՈՊՐԵՆԻ ԴԵՍՏՐՈՆԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ
ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ՇՂԹԱՅԻ ԵՐԿԱՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՑ

Ա. Հ. ՍԱՅԱԳՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԵՐԼԻՆ, Վ. Վ. ԱՐԽԱՆԳԵԼՍԿԻ Ե Ն. Ս. ԵՆԻԿՈԼՈՊՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ լավ լուծիչներում պոլիմերների դեստրուկցիայի հաստատունը նվազում է պոլիմերի մոլեկուլայր կշռի (M-ի) աճմամբ, ընդ որում լուծիչի լավացումից այդ կախումը ուժեղանում է: Ուսումնասիրված է նաև պոլիմեր-լուծիչ երկու տարբեր համակարգերի Յ-կետում K-ի կախումը M-ից:

նկատված է, որ այս դեպքում ևս M -ի անմաժր դեստրուկցիայի հաստատունը նվազում է, սակայն շատ ավելի պակաս շափով: Ստացված արդյունքների հիման վրա արված են եղրակացություններ լուծույթներում, պոլիմերների դեստրուկցիոն պրոցեսներում K -ի և M -ի կախվածության, ինչպես նաև հասակարդի թերմոդինամիկայի ազդեցության վերաբերյալ:

THE DEPENDENCE OF POLYETHYLEHOXIDE AND POLYISOPRENE DESTRUCTION RATE CONSTANTS ON THE CHAIN LENGTH

A. H. SAYADIAN, A. I. BERLIN, V. V. ARCHANGELSKI
and N. S. ENICOLOPIAN

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Ա. Բերլին, Ա. Ա. Տյադյան, Ն. Ս. Ենիկոլոպյան, *Высокомолекулярное соединение*, А 11, 1893 (1969).
2. Ա. Ա. Բերլին, Ա. Ա. Տյադյան, Ն. Ս. Ենիկոլոպյան, *Высокомолекулярное соединение*, Б 12, 16 (1970).
3. Ա. Ա. Բերլին, Ա. Ա. Տյադյան, Ն. Ս. Ենիկոլոպյան, *Высокомолекулярное соединение*, А 12, 2572 (1970).
4. Ա. Ա. Տյադյան, Ա. Ա. Բերլին, Վ. Յ. Կոմպանից, Ն. Ս. Ենիկոլոպյան, *Арм. хим. ж.*, 28, 186 (1975).
5. R. Lewis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 56 (1959).
6. R. Kollard, *J. of Research National Bureau of stand.*, 69, 33 (1965).
7. T. Orofino, P. Flory, *J. Chem. Phys.*, 26, 1067 (1957).