

и с МКЦ

$$\frac{x_0 - x_t}{x_0} = 1,5 \cdot 10^7 \left\{ \exp \left[-\frac{3,1 \cdot 10^3}{T} \right] \right\} t. \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) дают возможность рассчитать выход привитого полиметилметакрилата в зависимости от времени и температуры реакции.

Выводы

1. При изучении кинетики привитой сополимеризации метилметакрилата с вязким волокном и монокарбоксилцеллюлозой на его основе в присутствии персульфата калия установлено, что скорость реакции имеет первый порядок по мономеру и половинный — по инициатору.

2. Рассчитаны суммарные энергии активации привитой сополимеризации метилметакрилата с вязким волокном и монокарбоксилцеллюлозой, равные 15,5 и 14,1 ккал/моль соответственно.

3. Предложены уравнения, дающие возможность рассчитать выход привитого полиметилметакрилата в зависимости от температуры и времени реакции.

Summary

Kinetics of graft copolymerization of methyl methacrylate with hydrated cellulose and monocarboxylcellulose has been investigated in the temperature range of 40—60°C. The reaction has been described by the first order equation. The activity energy of graft copolymerization has been calculated.

Литература

1. Ogiwara J., Kubota H. Ceric salt-initiated graft copolymerization of methyl methacrylate on preoxidized cellulose samples.— J. Appl. Polym. Sci., 1973, vol. 17, N 8, p. 2427—2434.

2. Takahashi A., Takahashi S. Graft copolymerization of styrene and styrene-methyl methacrylate onto cellulosic materials containing carbonyl and carboxyl groups.— Polym. J., 1974, vol. 6, N 3, p. 201—206.

3. Капуцкий Ф. Н., Сидерко В. М., Сабельников Г. Е. и др. Привитые сополимеры на основе монокарбоксилцеллюлозы.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1974, № 6, с. 87—92.

4. Капуцкий Ф. Н., Сидерко В. М., Старостина О. И. Структура привитых сополимеров монокарбоксилцеллюлозы.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1975, № 4, с. 121—123.

5. Капуцкий Ф. Н., Павлюченко М. М., Ермоленко И. Н. Влияние природы растворителя на взаимодействие целлюлозы с двуокисью азота.— Высокмолек. соед., 1963, т. 5, № 1, с. 75—78.

6. Гулина А. А., Лившиц Р. М., Роговин З. А. Синтез привитых сополимеров целлюлозы и полиакрилонитрила на окислительно-восстановительной системе $Fe^{2+}-H_2O_2$.— Высокмолек. соед., 1965, т. 7, № 9, с. 1529—1534.

7. Lodesova D., Píklér A., Lodes A. Kinetika chemických reakcí při syntéze oskovaného kopolyméru celulóza—polyvinylidenchlorid.— Chem. prum., 1976, vol. 26, N 5, 244—248.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
17.10.78

УДК 673.744 : 678.01 : 54

Н. Р. ПРОКОПЧУК

О СООТНОШЕНИИ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССОВ МЕХАНО- И ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИМИДОВ АРОМАТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

В соответствии с термофлуктуационной теорией разрушения твердых тел механическое разрушение полимеров следует рассматривать как их термическую деструкцию, активированную внешним приложенным напряжением [1, 2]. Однако до настоящего времени вопрос о физическом

смысле энергии активации механического разрушения (U_0) окончательно не решен [2]. Большое значение, которое придается определению U_0 , связано с тем, что этот параметр несет информацию, необходимую для научно обоснованного подхода к улучшению механических свойств полимерных изделий [1, 3]. Сопоставление констант кинетики термо- и механодеструкции, проведенное в работах [4, 5], показало, что U_0 полиэтилена, полипропилена, полистирола и некоторых других гибкоцепных полимеров численно совпадает со значениями энергии активации их термодеструкции ($E_{\text{терм}}$).

Вместе с тем при изучении U_0 [6] и прочности макромолекул Σ_f [7] полиимидов ароматического строения (ПИ), отличающихся высокими значениями энергии межмолекулярных взаимодействий, было установлено, что в зависимости от химического строения полимера, обуславливающего геометрию макромолекул, а следовательно, и плотность их упаковки, параметры U_0 и Σ_f различаются в полтора и более раза. Поскольку прочность отдельных химических связей в цепи главных валентностей исследованных ПИ различалась всего лишь на 10—20%, было высказано предположение, что наблюдаемое возрастание величин U_0 и Σ_f [6, 7], а также прочности и модуля упругости [8] для ПИ, конформации которых близки к стержневидным, вызвано более интенсивными межмолекулярными взаимодействиями в этих полимерах.

Таким образом, представлялось важным и интересным изучить кинетику термодеструкции ПИ, наиболее отличающихся по значениям U_0 , и для каждого из этих полимеров сопоставить между собой значения параметров U_0 и $E_{\text{терм}}$. Объектами исследования служили волокна из ПИ, химическое строение которых приведено в таблице. Условия получения волокон описаны в [9]. Испытания проводились на дериватографе фирмы «МОМ» типа ОД-103 на воздухе и в атмосфере аргона со скоростью подъема температуры 5 град/мин. Расчет $E_{\text{терм}}$ производился методом Райха — Фуосса [10, 11].

Как следует из таблицы, $E_{\text{терм}}$ на воздухе и в аргоне не зависит от химического строения полимера и характеризуется (с точностью метода расчета) постоянными значениями, равными в среднем 33 и 52 ккал/моль соответственно. Равенство значений $E_{\text{терм}}$ указывает на то, что процесс деструкции всех ПИ начинается с разрушения одних и тех же химических связей (или связей с примерно одинаковой энергией тепловой диссоциации). Рассмотрение химического строения исследованных ПИ показывает, что такой связью является связь N—Ph между имидными циклами и бензольными кольцами диаминой компоненты. Сравнение изолированных макромолекул ПИ разной конфигурации в данном случае вполне допустимо, так как термическая деструкция полимеров протекает при температурах свыше 500°C, заведомо превышающих температуры стеклования и плавления ПИ [9], когда межмолекулярные взаимодействия в полимере практически отсутствуют.

Совершенно в иных температурных условиях протекает механодеструкция полимеров. Определение параметров U_0 и Σ_f проводится на воздухе при 25°C, что ниже температуры стеклования ПИ на несколько сотен градусов [9]. В этом случае реализуется дополнительный выигрыш в энергии ($E_{\text{м.вз}}$) за счет интермолекулярного перекрытия π -электронных орбит в направлении, перпендикулярном σ -связям [12], а также за счет взаимодействия между ароматическими ядрами ансамбля соседних цепей по донорно-акцепторному механизму [13]. Значения $E_{\text{м.вз}}$ сильно зависят от химического строения ПИ, и поэтому параметры U_0 и Σ_f в отличие от $E_{\text{терм}}$ (таблица) заметно изменяются при переходе от одной к другой конфигурации повторяющегося звена макромолекулы. Из данных, приведенных в таблице, следует, что U_0 , $E_{\text{терм}}$ на воздухе и $E_{\text{м.вз}}$ связаны между собой соотношением

$$U_0 = E_{\text{терм}} + E_{\text{м.вз}} .$$

Энергии активации термической и термоокислительной деструкции полиимидов в сравнении с их параметрами U_0 и Σ_f

№	Химическое строение полимера	$E_{\text{терм}}$, ккал/моль		U_0 , ккал/моль	Σ_f , дин/цель
		воздух	аргон		
1		35	53	45	5,0
2		33	52	44	4,7
3		34	53	67	8,2
4		32	51	65	8,1
5		31	53	—	—
6		31	51	—	—

Примечание. Определить параметры U_0 и Σ_f для полимеров 5 и 6 не удалось из-за хрупкости образцов.

Найденные по разности U_0 и $E_{\text{терм}}$ значения $E_{\text{м.вз}}$, равные для полимеров 1,2 ~ 10 ккал/моль и для ПИ 3,4 ~ 30 ккал/моль, хорошо согласуются со значением $E_{\text{м.вз}}$ (~ 45 ккал/моль в расчете на звено), приводимым в работе [12] для n -полифенилена, что дополнительно подтверждает предлагаемое соотношение. Поскольку полимеры 5,6 имеют так же, как и n -полифенилен, жесткие стержневидные конформации, можно полагать, что $E_{\text{м.вз}}$ для них будет близка к 45 ккал/моль, а U_0 — к 75—80 ккал/моль.

Установленное соотношение между энергиями активации процессов механо- и термодеструкции носит, по-видимому, общий характер и справедливо не только для изученных ПИ, но и для всего класса полигетероариленов. Оно позволяет довольно просто и с достаточной точностью оценивать $E_{\text{м.вз}}$ в полигетероариленах, от величины которой зависит способность этих полимеров размягчаться и растворяться в полярных растворителях. Из предложенного соотношения следует также, что, увеличивая $E_{\text{м.вз}}$ путем подбора соответствующих конфигураций макромолекул или же с помощью термических обработок полимерных пленок и волокон, можно их существенно упрочить вследствие возрастания параметра U_0 .

Summary

The activation energy of mechanical destruction of aromatic polyimides in air has been found to be the sum of that of thermooxidative destruction of these polyimides and energy of intermolecular interaction.

Литература

1. Регель В. Р., Слущкер А. И. Долговечность.— В кн.: Энциклопедия полимеров.— М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 754—764.
2. Регель В. Р., Слущкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел.— М.: Наука, 1974, 560 с.
3. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Горшкова И. А. и др. Упрочнение полимеров путем увеличения энергии активации процесса разрушения.— Высокомолек. соед., 1974, сер. Б, т. 16, с. 810—813.
4. Амелин А. В. Изучение влияния дефектных мест в макромолекулах на процессы термо- и механодеструкции полимеров. Автореф. канд. дис.— Л. (ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР), 1975, 14 с.
5. Ратнер С. Б. Сопоставление констант кинетики термо- и механодеструкции полимеров.— ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 652—655.
6. Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Флоринский Ф. С. и др. О взаимосвязи химического строения с энергией активации процесса разрушения ориентированных полиариленимидов.— Высокомолек. соед., 1978, сер. Б, т. 20, с. 136—139.
7. Веттегрень В. И., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н. и др. Прочность макромолекул полигетероариленов, содержащих имидный цикл в основной цепи.— ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 1343—1346.
8. Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В. и др. Взаимосвязь химического строения, структуры и механических свойств ориентированных полиариленимидов.— ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 127—130.
9. Прокопчук Н. Р. Корреляция конфигурации цепей, макромолекулярной структуры и термомеханических свойств ориентированных полиариленимидов. Автореф. канд. дис.— Л. (ИВС АН СССР), 1977, 16 с.
10. Reich L., Lee H. T., Levi D. W. Note on the thermal degradation of teflon.— J. Polymer. Sci., 1963, part B, vol. 1, p. 535—538.
11. Floss R. M., Salyer I. O., Wilson H. S. Evaluation of Rate Constants from Thermogravimetric Data.— J. Polymer. Sci., 1964, part A, vol. 2, p. 3147—3151.
12. Берлин А. А. О межмолекулярном взаимодействии, надмолекулярной структуре и парамагнетизме полисопряженных систем.— Высокомолек. соед., 1971, сер. А, т. 13, с. 2429—2439.
13. Федотова О. Я., Нестерова Е. И., Каретников Г. С. Изучение донорно-акцепторного взаимодействия в полиамидах и полиимидах на основе диаминов флуоренового ряда.— Высокомолек. соед., 1974, сер. А, т. 16, с. 2571—2579.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
07.06.79*

УДК 541.183.5

С. П. ИГНАТЕНКО, А. И. ПОКРОВСКАЯ

СОРБЦИЯ ДИНОНИЛНАФТАЛИНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ МАКРОСЕТЧАТЫМ ПОЛИМЕРОМ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО СОРБЕНТА

Динонилнафталинсульфоновая кислота (НД), растворенная в органических растворителях, является эффективным экстрагентом катионов из водных растворов. Будучи нанесенной на твердую основу, она меняет свойства подложки. Так, исследованы [1—3] некоторые сорбенты (окись алюминия, силикагель, активный уголь), модифицированные НД. Цель настоящей работы — изучить сорбцию НД макросетчатым полистиролом и исследовать сорбционные свойства такого полимера. Макросетчатые полимеры, получаемые сшиванием набухшего в дихлорэтаноле геля полистирола с небольшими добавками дивинилбензола бифункциональными соединениями, обладают необычными свойствами. Они способны поглощать в значительных количествах как полярные, так и неполярные жидкости, хотя не имеют в своем составе полярных групп.

Экспериментальная часть. НД очищалась по методике [2]. Образец содержал 91,9% основного вещества, что определялось потенциометрическим титрованием щелочью. Сорбент МЭГ был получен [4] обработ-