

В. В. КОРШАК

ОБ ИЗМЕНЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ
ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 18 XI 1948)

Процессы деструкции высокомолекулярных соединений начинают все более привлекать внимание исследователей. С. В. Лебедев и Г. Г. Коблянский⁽¹⁾, которые являются пионерами исследований в этой области, показали на примере полимеров изобутилена, что стойкость их к нагреванию быстро падает с увеличением молекулярного веса. А. Ватинов, П. Кобеко и Ф. Марей⁽²⁾ изучили термическую деструкцию (деполимеризацию) полистирола и полиметилметакрилата в интервале температур 250°—450°. Они рассмотрели количественную сторону этого процесса и дали формулы, описывающие его на различных стадиях и с различных сторон. Они пришли к выводу, что вначале происходит особенно быстрое уменьшение степени полимеризации; так, при разрыве всего лишь 0,1% от общего числа связей степень полимеризации уменьшается в 5 раз.

Б. А. Догадкин⁽³⁾ исследовал процесс окислительной деструкции каучуков, происходящей под влиянием кислорода.

В. И. Иванов и О. П. Голова⁽⁴⁾ изучили окисление целлюлозы в медно-аммиачном растворе под действием кислорода воздуха и нашли, что степень деструкции зависит от количества кислорода в реакционном пространстве.

В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева⁽⁵⁾ показали, что начальным этапом деструкции целлюлозы является окисление шестого атома углерода.

Деструкция поликапролактама при действии воды была изучена И. Кнуянцем и З. Роговиным с сотр.⁽⁶⁾

Деструкция полиэфиров и полиамидов под влиянием дикарбоновых кислот, гликолей и диаминов изучалась автором этой статьи^(7, 8). При этом было показано, что в процессе деструкции имеет место изменение кривой распределения макромолекул в том смысле, что разрушаются в первую очередь наиболее длинные из них^(9, 10). Количественное описание процесса деструкции дали Фрейденберг⁽¹¹⁾ и Кун⁽¹²⁾. Теория процесса, разработанная ими, исходила из представления о бесконечно длинных цепях исходного вещества и была успешно применена к случаю глубокой деструкции целлюлозы в результате гидролиза. Однако применение этой теории для описания деструкции на первых этапах процесса было невозможно, так как она не учитывала молекулярного веса исходного вещества, влияния количества деструктирующего реагента на ход процесса и равновесного характера превращения в случае его малых количеств.

Данная работа является попыткой ответить на эти вопросы. В условиях, когда обеспечено достижение полного равновесия в процессе деструкции, степень деструкции C_d будет пропорциональна количеству деструктирующего агента. Тогда коэффициент полимеризации после деструкции X будет функцией, зависящей от исходного коэффициента полимеризации X_0 и от количества деструктирующего агента q (выраженного в молярных процентах), т. е.

$$X = f(X_0, q); \quad C_d = q/100.$$

Если учесть, что число связей, способных деструктироваться, равно $X - 1$, то число разрываемых связей будет

$$(X_0 - 1) C_d = \frac{(X_0 - 1) q}{100}.$$

Тогда число вновь образующихся молекул будет

$$\frac{(X_0 - 1) q}{100} + 1 = \frac{(X_0 - 1) q + 100}{100},$$

а коэффициент полимеризации этих молекул

$$X = X_0 \frac{100}{(X_0 - 1) q + 100}, \quad (I)$$

или

$$X = \frac{X_0}{(X_0 - 1) C_d + 1}. \quad (II)$$

Мы подсчитали, как изменится коэффициент полимеризации для трех высокополимеров, имевших вначале коэффициенты полимеризации 100, 200 и 500 (табл. 1 и рис. 1).

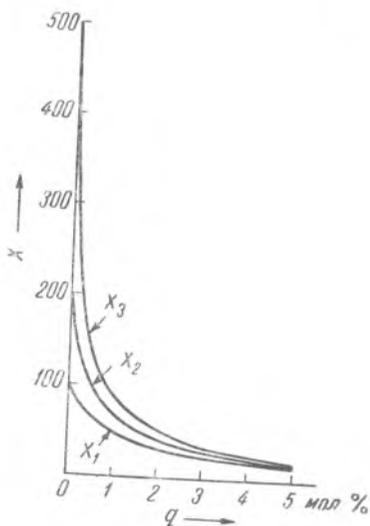


Рис. 1

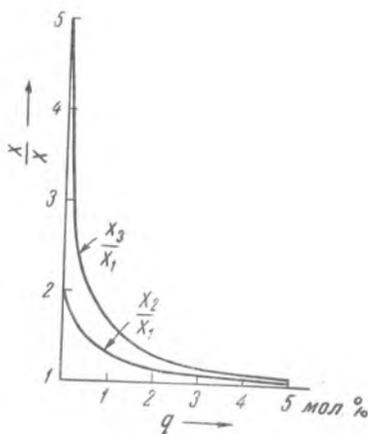


Рис. 2

Как видно из этих данных, в процессе деструкции наибольшие изменения претерпевают более высокомолекулярные продукты. Это особенно ясно видно, если сравнивать отношение коэффициентов полимеризации на различных стадиях. Эти относительные величины при-

ведены в графах 5 и 6 табл. 1. Вначале эти отношения равны, соответственно, 2 и 5, потом они быстро уменьшаются и, наконец, становятся почти равными единице. Еще яснее эта тенденция видна, если эти отношения нанести на график (рис. 2).

Таблица 1

q в мол. %	X_1	X_2	X_3	$\frac{X_2}{X_1}$	$\frac{X_3}{X_1}$
0.0	100	200	500	2.00	5.00
0.1	91	167	347	1.83	3.81
0.5	67	100	139	1.49	2.07
1.0	50	67	83	1.34	1.66
2.0	34	40	45	1.18	1.32
5.0	17	18	19	1.06	1.11

Рассмотрим теперь, как будет изменяться фракционный состав высокополимера в процессе деструкции. Для простоты представим себе, что деструкции подвергается смесь двух чистых фракций полиамидов с молекулярными весами $M_1 = 30000$ и $M_2 = 100000$. Для характеристики степени полидисперсности мы воспользуемся „коэффици-

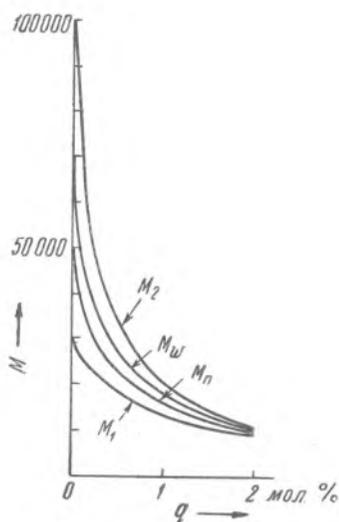


Рис. 3

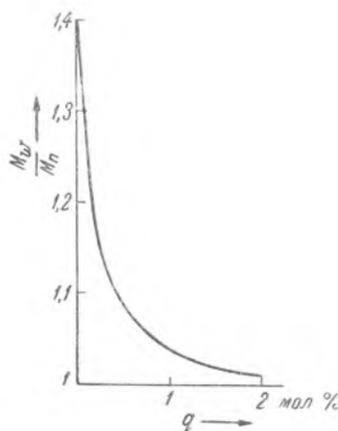


Рис. 4

циентом полидисперсности“ ⁽¹¹⁾, который представляет отношения весового молекулярного веса к числовому, т. е. M_w/M_n , и равен единице для монодисперсного продукта. Чем больше полидисперсность вещества, тем этот коэффициент больше единицы. В табл. 2 приведены вычисленные нами значения молекулярных весов, а также числового M_n и весового M_w молекулярных весов. В последней графе приведено отношение M_w/M_n .

Как видно из этих данных, с ходом процесса деструкции происходит уменьшение молекулярного веса обеих фракций, причем у более высокомолекулярной фракции наблюдается более быстрое падение молекулярного веса, что отчетливее видно на рис. 3.

Из данных табл. 2 можно видеть, как изменяется „весовой“ M_w и „числовой“ M_n молекулярные веса смеси двух фракций (рис. 3).

Таблица 2

q в мол. %	M_1 первой фракции	M_2 второй фракции	M_n смеси	M_w смеси	$\frac{M_w}{M_n}$
0,0	30 000	100 000	46 100	65 000	1,41
0,1	25 200	71 400	37 200	48 300	1,29
0,5	18 800	33 400	24 000	23 100	1,09
1,0	12 900	20 000	16 200	16 850	1,04
2,0	8 870	11 100	9 860	9 980	1,01

С увеличением деструкции имеет место более быстрое падение „весового“ молекулярного веса. По этой причине и „коэффициент полидисперсности“, представляющий отношение „весового“ и „числового“ молекулярных весов, приведенный в шестой графе табл. 2, изменяется, стремясь к единице (рис. 4).

Изображенная на рис. 4 кривая изменения „коэффициента полидисперсности“ с углублением деструкции показывает стремление к единице; это свидетельствует об увеличении гомогенности продукта и уменьшении его полидисперсности, что должно привести к образованию однородных продуктов, как это было установлено нами при исследовании полиэфиров⁽¹⁰⁾ и полиамидов⁽⁹⁾.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
9 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Лебедев и Г. Г. Коблянский, ЖРФХО, 61, 2175 (1919); Ber., 63, 105, 1432 (1930). ² А. Ватинов, П. Кобеко и Ф. Марей, ЖФХ, 16, 106 (1942). ³ Б. А. Догадкин, ЖОХ, 15, 177 (1945). ⁴ О. П. Голова и В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, 280 (1945). ⁵ В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Изв. АН СССР, ОХН, 6 (1945). ⁶ И. Кнунянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская и Э. Хайт, ЖОХ, 17, 987 (1947). ⁷ В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 17. ⁸ В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, 609 (1945). ⁹ В. В. Коршак и В. А. Замятина, ДАН, 59, 909 (1948); Изв. АН СССР, ОХН, 412 (1948). ¹⁰ С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, ДАН, 57, 357 (1947). ¹¹ K. Freudenberg, Ann., 460, 288 (1928); Ber., 63, 1510 (1930). ¹² W. Kuhn, Ber., 63, 1503 (1930).