

УДК 678.01 : 54+678.674

**ОБРАЗОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СЕТОК В ПРОЦЕССЕ
ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ
ПОЛИАРИЛАТОВ ***

И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков

Ранее была исследована кинетика старения полиарилатов на основе терефталевой кислоты с фенолфталеином (Ф-2) [1—2] и 9,9-бис-(4-окси-фенил)флуореном (Д-9) [3] при высоких температурах. Целью данной работы является изучение изменений в строении тех же полимеров при термическом и термоокислительном старении при малых степенях превращения.

Образцы полимеров подвергали термической и термоокислительной деструкции при температурах от 250 до 450° в течение 1 и 4 час. Остаток после нагревания помещали в тетрахлорэтан, отделяли растворимую часть, которую исследовали вискозиметрически, определяли молекулярный вес методом светорассеяния и проводили турбидиметрическое титрование путем осаждения этанолом из растворов в хлороформе. Для нерастворимой гель-фракции определяли равновесную степень набухания и полученные данные использовали для расчетов густоты полимерной сетки.

Согласно Флори [4], равновесная степень набухания (Q) связана с концентрацией поперечных связей следующими уравнениями:

$$\ln \left(1 + \frac{1}{Q} \right) - (Q + 1)^{-1} - \mu (Q + 1)^{-2} - \\ - \frac{1}{m_c} \left[(Q + 1)^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} (Q + 1)^{-1} \right] = 0 \quad (1)$$

$$Q = \frac{P_1 - P_0}{P_0} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{р}}} \quad (2)$$

$$M_c = m_c V_{\text{р}} \rho_{\text{п}} \quad (3)$$

$$V_c = \frac{M_c}{\rho_{\text{п}}} \quad (4)$$

$$n_c = \frac{N}{2V_c}, \quad (5)$$

где μ — термодинамический параметр полимержидкостного взаимодействия; P_1 и P_0 — соответственно вес набухшего и сухого исходного полимера; M_c — молекулярный вес участка цепи, заключенного между узлами пространственной сетки; $V_{\text{р}}$ — молярный объем растворителя; V_c — молярный объем участка макромолекулы между соседними узлами простран-

* 2-е сообщение из серии «Старение и стабилизация полимеров».

Таблица 1

Характеристика полиарилатов Ф-2 и Д-9 после термического и термоокислительного старения в течение 1 часа

Полимер	Температура, °C	Содержание гель-фракции, %	Набухаемость гель-фракции, %	Q	$M_c \cdot 10^{-4}$	$V_c \cdot 10^{-4}$	$n_c \cdot 10^{-18} M_A^{-1}$
Термическое старение							
Ф-2	300	2,8	10000	72,8	28,8	21,9	1,38
	325	49,8	3140	25,0	14,1	10,7	2,81
	350	97,0	1120	8,9	2,5	1,9	15,63
Д-9	300	1,5	8950	79,8	31,0	23,7	1,28
	325	23,0	7030	59,6	27,5	21,0	1,43
	350	62,5	6030	49,1	25,9	19,8	1,52
	375	76,0	4640	35,9	16,6	12,7	2,37
	400	78,7	4300	18,2	6,1	4,6	6,47
	425	81,0	4250	13,2	4,4	3,3	8,90
	450	84,0	2720	10,7	3,5	2,7	11,81
	Термоокисление						
Ф-2	300	18,2	9050	28,3	17,5	13,3	2,65
	325	95,0	1100	8,3	2,3	1,8	17,07
	350	98,4	970	7,5	1,9	1,4	21,26
Д-9	275	14,4	15500	80,2	31,5	24,0	1,26
	300	32,0	10300	75,5	28,4	21,6	1,39
	325	71,0	8500	50,8	26,8	20,4	1,48
	350	80,1	4600	37,5	23,4	17,8	1,68
	375	81,0	4500	30,4	11,6	8,9	3,41
	400	83,0	4230	23,2	9,8	7,5	4,01
	425	84,0	3580	18,4	6,1	4,7	6,44
	450	84,5	2800	12,0	4,1	3,1	9,74

ственной сетки: ρ_p и ρ_f — соответственно плотность растворителя и полимера; n_c — концентрация поперечных связей в 1 см^3 ; N — число Авогадро.

Величины Q , ρ и μ находили из экспериментальных данных. Было найдено, что максимальная набухаемость полимеров после нагревания наблюдается в тетрахлорэтане (до 7000 %).

Как было показано нами ранее [5], термодинамические параметры полимержидкостного взаимодействия μ для исходных и деструктированных образцов практически равны по величине: для Ф-2 $\mu = 0,45$; для Д-9 $\mu = 0,48$.

С повышением температуры деструкции происходит закономерное повышение густоты поперечных связей у обоих исследованных полимеров (табл. 1). Однако полимер Ф-2 теряет способность к набуханию на более ранней стадии, нежели полиарилат Д-9.

Влияние кислорода на число образующихся поперечных связей незначительно. Небольшая разница в набухаемости наблюдается только при температурах деструкции выше 400° . Следовательно, количество поперечных связей, образующихся при термической и термоокислительной деструкциях, приблизительно одинаково.

Сшивание полимеров Ф-2 и Д-9 через 4 часа примерно в 5 раз превышает количество поперечных связей, образовавшихся за первый час нагревания. За этот же период набухаемость падает в два раза.

Следует отметить, что с повышением температуры количество гель-фракции растет и при температурах более 350° превышает 85 %. При температурах от 250 до 350° имеется достаточное количество растворимой фракции, чтобы проследить за незначительными изменениями, происходящими в полимере при мягких условиях деструкции (табл. 2).

Как видно из приведенных данных, при термической деструкции полиарилатов с ростом температуры вначале идет увеличение средневесово-

Таблица 2

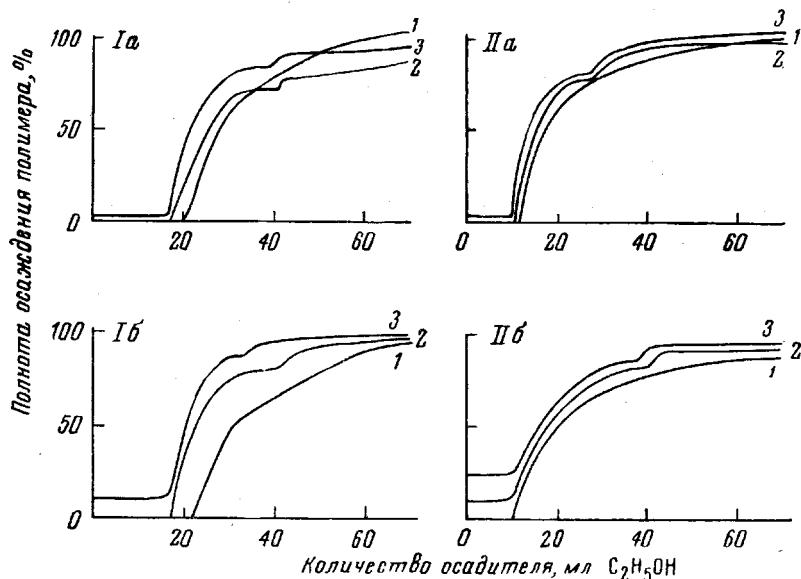
Характеристика растворимой части полимеров после термостарения в течение 1 часа

Полимер	Температура, °C	Растворимая часть, %	$M \cdot 10^{-4}$	$[\eta]$, дл/г	Константа Хаггинса K'
Ф-2	250*	100,0	5,0	0,36	0,03
	275	100,0	6,5	0,41	0,33
	300	97,2	13,3	0,48	0,55
	325	50,2	25,0	0,64	0,55
	350	3,0	32,2	1,26	—
Д-9	250*	100,0	7,1	0,53	0,20
	275	100,0	19,0	0,63	0,25
	300	98,5	28,6	0,72	0,35
	325	67,0	35,2	0,74	0,44
	350	37,5	40,2	0,81	0,62

* Характеристика полимеров не отличается от параметров исходного образца.

то молекулярного веса, а в дальнейшем происходит раздвоение максимума на кривой молекулярновесового распределения.

Сходная картина наблюдается и при термоокислении в мягких условиях (табл. 3). Раздвоение максимума на кривой молекулярновесового распределения хорошо прослеживается на кривых турбидиметрического титрования (рисунок). При термоокислении полимера гель-фракция образуется при более низкой температуре. Соответственно при более низкой температуре проявляются и изменения в растворимой части полиарилатов.



Кривые турбидиметрического титрования растворимой части полиарилатов после старения в течение 1 часа при различных температурах:

I — полиарилат Ф-2, II — полиарилат Д-9. а — термостарение, б — термоокислительное старение: 1 — исходный полимер, 2 — 275°, 3 — 300°

Следует отметить, что уже при невысоких температурах происходят изменения константы K' в уравнении Хаггинса: $\eta_{уд} / c = [\eta] + K_h [\eta]^2 c$ [6]. Это свидетельствует об образовании разветвленных структур при малых степенях превращения, предшествующих полному сшиванию.

Таблица 3

**Характеристика растворимой части полимеров после термоокисления
в течение 1 часа**
($P_{O_2} = 120 \text{ мм рт. ст.}$)

Полимер	Температура, °C	Растворимая часть, %	$M \cdot 10^{-4}$	$[\eta], \text{дл/г}$	Константа Хаггинса K'
Ф-2	250	100,0	8,6	0,41	0,71
	275	100,0	8,7	0,41	1,01
	300	81,8	2,8	0,30	1,34
	325	4,0	0,1	0,05	—
	350	1,6	0,1	0,01	—
Д-9	250	100,0	7,1	0,53	0,20
	275	85,6	20,0	0,65	0,20
	300	68,0	16,4	0,61	0,21
	325	29,0	10,5	0,54	0,28
	350	19,9	0,9	0,08	0,18

Выводы

1. Изучены термическая и термоокислительная деструкции полиарилатов Ф-2 и Д-9 при малых степенях превращения. Показано, что полимер Ф-2 образует ненабухающий гель на более ранней стадии, нежели полиарилат Д-9.

2. Установлено, что как при термической, так и при термоокислительной деструкции молекулярный вес растворимой части полимеров вначале возрастает, а затем происходит раздвоение максимума на кривой молекулярновесового распределения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 6, 994, 1964.
2. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 296.
3. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., 7, 1614, 1965.
4. T. Ogojno, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
5. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 7, 1270, 1965.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, Н. И. Твердохлебова. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1963.

**FORMATION OF THREE DIMENSIONAL LATTICES IN THE THERMAL
AND THERMOOXIDATIVE AGING OF POLYARYLATES**

I. V. Zhuravleva, V. V. Rode, S. R. Rafikov

S um m a ry

The thermal and thermooxidative aging of polyarylates Ph-2 and D-9 at low degrees of conversion have been investigated. It has been shown that Ph-2 forms a non-swelling gel at earlier stages than D-9. In both thermal and thermooxidative degradation the molecular weight of the soluble part of the polymer first increases and then a divarication of the maximum on the molecular weight distribution curve takes place.