

УДК 678.01:53+678.674

**О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ПАРАМЕТРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИАРИЛАТ — ТЕТРАХЛОРЭТАН**

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

Расчет термодинамического параметра взаимодействия полимерных цепей полиарилатов с молекулами растворителя (μ) в литературе не описан. Однако величина μ является весьма важной как для понимания строения и свойств полимеров, так и для изучения изменения строения в процессе их химических превращений.

В настоящей работе приведены данные по расчету термодинамического параметра взаимодействия полимерных цепей полиарилатов на основе фенолфталеина (Ф-2) и диоксидифенилфлуорена (Д-9) с терефталевой кислотой с молекулами растворителя — тетрахлорэтана. Кроме того, в статье дается оценка изменения μ при деструкции полиарилатов.

Хаггинс [1] рассмотрел ряд методов определения μ , которые основаны на определении второго вириального коэффициента осмотического давления (A_2).

Метод определения μ по вязкости разбавленных растворов полимерных фракций предложен Флори и Орофино [2]. Согласно данным авторов, связь A_2 и вязкости разбавленного раствора полимера выражается зависимостью

$$A_2 = \frac{2^{\frac{5}{2}}\pi M[\eta]}{3^3 \Phi M} \ln \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (a^2 - 1) \right], \quad (1)$$

где N — число Авогадро, Φ — константа Флори, имеющая значение $2,2 \cdot 10^{21}$ [3], $[\eta]$ — характеристическая вязкость в дл/г , M — молекулярный вес полимера;

$$a = \sqrt[3]{[\eta]/[\eta]_0},$$

где $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость раствора полимера при температуре Флори θ или в θ -растворителе, связанная с молекулярным весом общезвестным уравнением $[\eta]_0 = KM^{0.5}$.

Для измерения параметра μ использовали 7 фракций полиарилата Ф-2 и 7 фракций полимера Д-9. Фракционирование проводили методом хроматографии на колонке [4]. Молекулярный вес фракции измеряли методом светорассеяния. Характеристическую вязкость растворов в тетрахлорэтане и диоксане (θ -растворитель) находили графически, при этом температура измерений составляла $20,0 \pm 0,1^\circ$. Таким образом, рассчитанные величины параметра μ отвечают этой же температуре.

Кроме того, значения параметра μ были найдены для нефракционированных образцов полиарилатов Ф-2 и Д-9, а также для полиарилатов, деструктированных в вакууме и атмосфере кислорода (120 мм рт. ст.) при температурах от 200 до 350°.

Для вычисления параметра μ было использовано следующее выражение [2]

$$a^5 - a^2 = 3^3 \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\bar{v}^2}{N\nu_1} \cdot \frac{\Phi M}{[\eta]_0} \left[\left(\frac{1}{2} - \mu \right) + \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\bar{v}\Phi}{N[\eta]} \cdot \frac{1}{3} \right]. \quad (2)$$

Среднее значение $\mu_{ср}$ для полиарилата Ф-2 равно 0,45, что свидетельствует о том, что тетрахлорэтан является достаточно хорошим (в термодинамическом смысле) растворителем для этого соединения:

$M \cdot 10^4$	2,51	2,72	3,12	3,57	4,23	4,44	4,65
$[\eta]$, дл/г	0,277	0,295	0,319	0,349	0,394	0,405	0,420
$[\eta]_0$, дл/г	0,268	0,280	0,299	0,320	0,355	0,362	0,373
α	1,010	1,017	1,021	1,029	1,035	1,038	1,040
μ	0,47	0,46	0,46	0,45	0,44	0,44	0,44

Для полимера Д-9 параметр μ_{cp} имеет несколько большую величину (0,48), что хорошо согласуется с другими свойствами полиарилата. Величина μ уменьшается с ростом молекулярного веса, как это было отмечено и другими авторами [5]:

$M \cdot 10^4$	6,52	6,83	7,85	8,05	8,34	8,55	9,05
$[\eta]$, дл/г	0,457	0,471	0,524	0,534	0,550	0,560	0,581
$[\eta]_0$, дл/г	0,447	0,456	0,505	0,512	0,528	0,535	0,558
α	1,007	1,012	1,012	1,013	1,013	1,015	1,014
μ	0,49	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48

Наряду с определением значения μ для каждой фракции полимера и нахождением средней величины (μ_{cp}) параметр μ был определен также для нефракционированных полимеров. Оказалось, что эти величины не отличаются сколько-нибудь существенно от μ_{cp} для фракционированных образцов:

Полимер	Ф-2	Д-9
$M \cdot 10^4$	3,63	7,14
$[\eta]$, дл/г	0,36	0,49
$[\eta]_0$, дл/г	0,33	0,47
α	1,026	1,015
μ	0,45	0,48

Поэтому для изучения деструктированных образцов были использованы нефракционированные полимеры. Значения параметров μ деструктированных полиарилатов подтверждают справедливость полученных ранее результатов [6], согласно которым изменения в химическом строении полимеров наблюдаются при температуре выше 300°. Значение параметра μ растворимой части полимеров при их термической деструкции остается практически без изменений, несмотря на существенное увеличение молекулярного веса.

Ниже приведены значения параметра μ для полиарилата Ф-2 после термодеструкции в течение 4 час.:

Температура деструкции, °C	200	225	250	275	300	325	350
$M \cdot 10^4$	6,02	6,02	6,10	6,52	13,30	25,00	32,20
$[\eta]$, дл/г	0,36	0,35	0,37	0,41	0,48	0,64	1,26
$[\eta]_0$, дл/г	0,32	0,32	0,33	0,36	0,41	0,51	1,10
α	1,040	1,040	1,038	1,040	1,055	1,078	1,047
μ	0,46	0,46	0,46	0,46	0,47	0,47	0,47

Значение параметра μ для полиарилата Д-9 после термодеструкции в течение 1 часа таковы:

Температура деструкции, °C	300	325	350
$M \cdot 10^4$	28,6	35,2	40,2
$[\eta]$, дл/г	0,72	0,71	0,81
$[\eta]_0$, дл/г	0,62	0,61	0,79
α	1,037	1,037	1,007
μ	0,48	0,48	0,49

Изменения в химическом строении полимеров в условиях термоокисления заметны при более низкой температуре. Из данных, приведенных ниже, видно, что с повышением температуры термоокислительной деструкции молекулярный вес полимера падает незначительно, причем образующиеся осколки молекул в термодинамическом смысле лучше взаимодействуют с растворителем. При более высоких степенях превращения

происходит некоторое снижение μ , которое связано с изменением химического состава макромолекул за счет окисления отдельных участков полимерной цепи.

Значение параметра μ для полиарилата Ф-2 после термоокислительной деструкции в течение 4 час.:

Температура деструкции, °C	200	225	250	275	300
$M \cdot 10^4$	6,68	7,50	8,60	8,60	2,80
$[\eta]_v, \text{дл/г}$	0,39	0,40	0,41	0,41	0,30
$[\eta]_s, \text{дл/г}$	0,37	0,37	0,36	0,36	0,28
α	1,016	1,026	1,044	1,044	1,023
μ	0,48	0,47	0,46	0,46	0,45

Значение параметра μ для полиарилата Д-9 после термоокислительной деструкции в течение 1 часа:

Температура деструкции, °C	275	300	325
$M \cdot 10^4$	20,0	16,4	10,5
$[\eta]_v, \text{дл/г}$	0,65	0,61	0,53
$[\eta]_s, \text{дл/г}$	0,62	0,58	0,51
α	1,015	1,015	1,011
μ	0,49	0,49	0,49

Авторы выражают благодарность З. П. Резник за определение молекулярных весов полимеров методом светорассеяния, а также Л. В. Дубровиной и С. А. Павловой за ценные советы и полезное обсуждение.

Выводы

Измерены значения термодинамического параметра взаимодействия ряда фракций полиарилатов Ф-2 и Д-9 с тетрахлорэтаном. Установлено, что величина параметра μ несколько уменьшается с ростом молекулярного веса полимеров. Найдено, что параметр μ растворимой части деструктированных полимеров меняется незначительно.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Huggins, Industr. and Engng. Chem., 35, 218, 1943.
2. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
3. P. Flory, T. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951.
4. Л. В. Дубровина, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 6, 2011, 1964.
5. C. E. Bawn, R. F. Freeman, A. R. Kamalidin, Trans. Faraday Soc., 46, 862, 1950.
6. В. В. Роде, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. В ноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 6, 994, 1964.

THE THERMODYNAMIC PARAMETER OF POLYARYLATE-TETRACHLOROETHANE INTERACTION

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

Summary

The thermodynamic parameter of interaction between a number of polyarylate fractions Ph-2 and D-9 and tetrachloroethane has been determined. The parameter has been found to diminish somewhat in value with increase in molecular weight of the polymers. The parameter μ of the soluble part of the degraded polymers has been found to change little.