

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541(64+28)

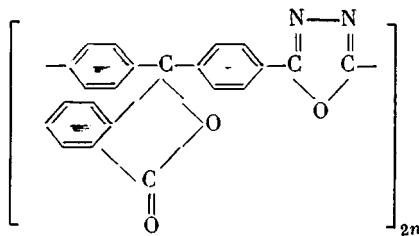
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-[2,5-(4',4"-ДИФЕНИЛЕНФТАЛИД)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА]

*B. B. Коршак, B. B. Родэ, B. B. Ляшевич,
C. A. Павлова, Г. И. Тимофеева, Д. Р. Тур*

Изучено изменение свойств поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] при γ -облучении на воздухе. Под действием излучения наблюдается снижение молекулярного веса, предела прочности пленок при разрыве и температуры размягчения полимера. На основании анализа экспериментальных данных установлено, что наряду с деструкцией имеет место частичное разветвление макромолекул полимера.

Как известно, высокая тепло- и термостойкость ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов определяет повышенный интерес к этим полимерам. Наличие в их полимерной цепи ароматических звеньев позволяет предположить, что они будут обладать и повышенной радиационной стойкостью.

Учитывая это обстоятельство, а также отсутствие литературных данных о поведении этих полимеров в процессе облучения, мы исследовали радиационное старение поли-[2,5-(4',4"-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола].



Экспериментальная часть

Исследуемый полиоксадиазол был синтезирован методом одностадийной поликонденсации в полифосфорной кислоте [1]; $[\eta]$ в диметилацетамиде (ДМАА) 0,85 дл/г, $M_w = 230\ 000$, $M_v = 215\ 000$, коэффициент полидисперсности $M_w/M_n = 3$; прочность пленки при разрыве $\sigma_p = 970 \text{ кг}/\text{см}^2$. Зависимость вязкости от молекулярного веса в ДМАА выражается формулой [2]

$$[\eta] = 7,74 \cdot 10^{-4} M^{0.57} \quad (1)$$

Полимер в виде порошка с диаметром частиц до 50 мкм подвергали облучению на воздухе при 30° на установке с радиоактивным изотопом Co^{60} . Дозиметрию проводили стандартным ферросульфатным методом. Интенсивность излучения составляла 400 р/сек.

Измерение вязкости исходного и облученных образцов проводили в вискозиметре с «висящим» уровнем в ДМАА при $20 \pm 0,05^\circ$ для четырех-пяти концентраций. Характеристическую вязкость находили графической экстраполяцией на нулевую концентрацию по уравнению Хаггинса [3].

Предел прочности при разрыве определяли на пленках толщиной $30 \pm 2 \text{ мкм}$, полученных методом полива из 5–7 %-ного раствора в ТХЭ. После испарения раствори-

теля остатки его удаляли 20-часовой экстракцией в этиловом спирте с последующей сушкой пленок в вакууме при 100° до постоянного веса. Испытания пленок проводили на разрывной машине ZT-4 при скорости движения активного захвата 10 $\text{мм}/\text{мин}$.

Термомеханические кривые получали при напряжении $0,8 \text{ кГ}/\text{см}^2$ и скорости подъема температуры 2 $\text{град}/\text{мин}$.

После облучения дозой $D=200 \text{ Мрад}$ полимер фракционировали на пять фракций из 1%-ного исходного раствора методом распределения между двумя жидкими фазами по методике [1]. Молекулярные веса исходного, облученных образцов и фракций определяли на ультрацентрифуге Г-120 (фирма МОМ, Венгрия) в ДМАА из седиментационных данных по методу Арчибалда [4], при условиях, описанных в [2]. Характеристики фракций представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что действие γ -облучения в присутствии кислорода воздуха приводит к снижению M полимера, причем уменьшение этого параметра происходит особенно резко в начальной стадии облучения. Затем скорость изменения \bar{M}_w снижается и после облучения $D=1000 \text{ Мрад}$ приближается к асимптоте. При $D=2000 \text{ Мрад}$ \bar{M}_w падает примерно в восемь раз по сравнению с исходным.

После облучения $D=1000 \text{ Мрад}$ приближается к асимптоте. При $D=2000 \text{ Мрад}$ \bar{M}_w падает примерно в восемь раз по сравнению с исходным.

Как видно из рис. 2, *a*, прочность пленок не меняется вплоть до $D=200 \text{ Мрад}$. Дальнейшее облучение, однако, приводит к снижению прочности и увеличению хрупкости материала. Так, при $D=500 \text{ Мрад}$ прочность составляет всего 20% от исходного значения, а при $D=600 \text{ Мрад}$ образцы пленок становятся уже настолько хрупкими, что разрушаются при прикосновении.

Образцы, облученные в виде порошка при $D>500 \text{ Мрад}$, несмотря на их сравнительно высокий молекулярный вес (не ниже 30 000), также не образуют пленок из раствора.

Зависимость относительной прочности пленок облученного поли-1,3,4-оксадиазола от молекулярного веса (рис. 2, *b*, кривая 2) существенно отличается по характеру от аналогичной зависимости для пленок исходного полимера (рис. 2, *b*, кривая 1). В случае облученного полимера высокая прочность пленок сохраняется только до молекулярного веса 100 000, ниже которого следует резкое падение прочностных показателей, в то время как исходный полимер образует прочные пленки уже при $M \approx 40 000$.

Рис. 1. Зависимость \bar{M}_w поли-1,3,4-оксадиазола от дозы облучения

Превращения, происходящие в поли-1,3,4-оксадиазоле под действием γ -облучения, приводят к резкому снижению температуры размягчения полимера. Облученный до $D=2000 \text{ Мрад}$ полимер (рис. 3, кривая 3) размягчается на 100° ниже, чем исходный поли-1,3,4-оксадиазол (кривая 1), хотя, как видно из рис. 3, в исследованном интервале молекулярных весов для исходного полимера практически отсутствует зависимость температуры размягчения от M .

Действие облучения оказывает влияние и на растворимость исследуемого полимера. Так, с ростом дозы ухудшается его растворимость в ТХЭ, улучшается в ДМАА, а при $D=2000 \text{ Мрад}$ полимер становится частично растворимым в ацетоне.

Изменение свойств полимера в процессе воздействия облучения зависит от вида элементарных актов, которые в конечном итоге приводят к

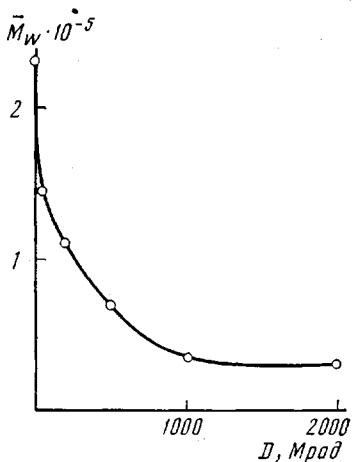


Рис. 1. Зависимость \bar{M}_w поли-1,3,4-оксадиазола от дозы облучения

Превращения, происходящие в поли-1,3,4-оксадиазоле под действием γ -облучения, приводят к резкому снижению температуры размягчения полимера. Облученный до $D=2000 \text{ Мрад}$ полимер (рис. 3, кривая 3) размягчается на 100° ниже, чем исходный поли-1,3,4-оксадиазол (кривая 1), хотя, как видно из рис. 3, в исследованном интервале молекулярных весов для исходного полимера практически отсутствует зависимость температуры размягчения от M .

Действие облучения оказывает влияние и на растворимость исследуемого полимера. Так, с ростом дозы ухудшается его растворимость в ТХЭ, улучшается в ДМАА, а при $D=2000 \text{ Мрад}$ полимер становится частично растворимым в ацетоне.

Изменение свойств полимера в процессе воздействия облучения зависит от вида элементарных актов, которые в конечном итоге приводят к

деструкции или структурированию полимера. Наблюдаемое различие между свойствами исходного и облученного поли-1,3,4-оксадиазола выходит за пределы влияния M на свойства линейного поли-1,3,4-оксадиазола и не может быть объяснено только деструкцией исследуемого полимера в процессе облучения. В то же время отсутствие у облученного полимера

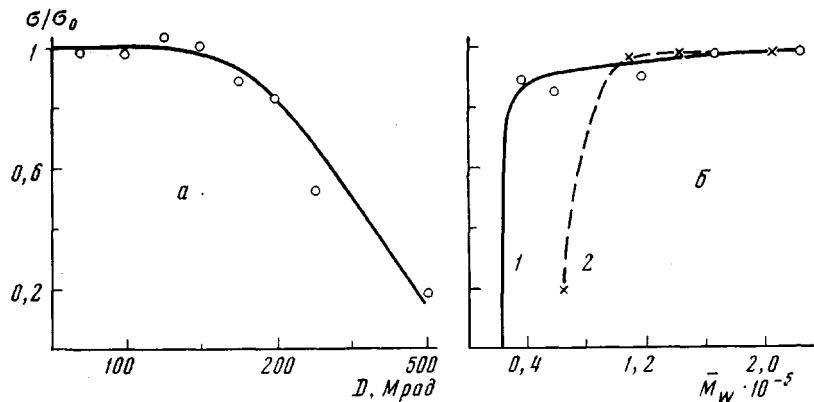


Рис. 2

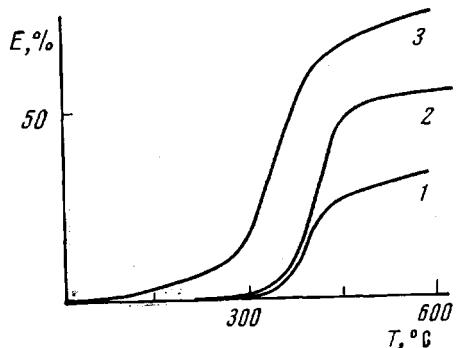


Рис. 3

даже при $D=5000 \text{ Mrad}$ гель-фракции не позволяет без дополнительных данных считать структурирование ответственным за изменение свойств поли-1,3,4-оксадиазола.

Поэтому нами было проведено сравнительное исследование молекулярно-весовых характеристик исходного и облученного полимера.

С ростом D (табл. 2) существенно увеличивается различие между величинами \bar{M}_w и $\bar{M}_{v\text{л}}$ (рассчитанному по уравнению (1)). Так, например, уже при $D=200 \text{ Mrad}$ \bar{M}_w больше $\bar{M}_{v\text{л}}$ примерно в два раза, а при $D=2000 \text{ Mrad}$ — в три раза.

Таблица 1

Молекулярно-весовые характеристики фракций поли-1,3,4-оксадиазола, облученного $D = 200 \text{ Mrad}$

| Фракции, № | $[\eta]$, дл/г | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $S_0 \cdot 10^{12}$, $\text{см/сек}\cdot\text{дин}$ | Фракции, № | $[\eta]$, дл/г | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $S_0 \cdot 10^{12}$, $\text{см/сек}\cdot\text{дин}$ |
|------------|--------------------------|---------------------------|--|------------|--------------------------|---------------------------|--|
| 1 | 0,55 | 218,0 | 4,45 | 4 | 0,36 | 75,2 | 2,23 |
| 2 | 0,48 | 157,0 | 3,33 | 5 | 0,20 | 37,8 | 1,75 |
| 3 | 0,44 | 82,5 | 2,71 | | | | |

Известно [5, 6], что если МВР исходного полимера отличается от наиболее вероятного, то в процессе деструкции по закону случая оно меняется, приближаясь к наиболее вероятному распределению. Такое явление обычно наблюдается уже в том случае, когда количество разрывов достигает нескольких единиц на одну полимерную молекулу. При этом изменение МВР вызывает изменение соотношения между величинами \bar{M}_w и $\bar{M}_{v,л}$ вследствие статистического характера их усреднения [7], причем связь между \bar{M}_w и $\bar{M}_{v,л}$ в случае наиболее вероятного МВР выражается зависимостью

$$\bar{M}_{v,л} = \frac{\bar{M}_w [(a + 1) \Gamma(a + 1)]^{1/a}}{2}, \quad (2)$$

где a — экспонента в уравнении Марка — Хаувинка.

Если под действием γ -облучения исследуемый полиоксациазол испытывает чисто деструктивные превращения по закону случая, не осложненные явлениями разветвления и спшивания, то следовало ожидать, что при дозах облучения выше 200 $Mрад$ экспериментальные значения \bar{M}_w и величины $\bar{M}_{v,л}$, вычисленные по уравнению (1), должны быть близки. Однако, как видно из табл. 2, такого совпадения не наблюдается.

Столь большие различия между экспериментальными значениями \bar{M}_w и $\bar{M}_{v,л}$ не могут быть объяснены уширением МВР в процессе деструкции. Если даже рассматривать крайний случай (последовательный отрыв концевых звеньев макромолекул под действием γ -облучения), то при $\bar{M}_w=31\ 000$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n=75$, если система содержит 13% макромолекул с $\bar{M}_w=230\ 000$ и 87% с $M\sim 350$.

Однако даже в этом случае различие между \bar{M}_w и \bar{M}_v значительно меньше экспериментальных значений, что можно легко показать следующим расчетом.

Связь между \bar{M}_w и \bar{M}_v в общем виде для распределения Шульца можно выразить как [7]

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_{v,л}} = (K + 2) : \left[\frac{\Gamma(a + K + 2)}{\Gamma(K + a)} \right]^{1/a}, \quad (3)$$

$$\text{где } K = \frac{2\bar{M}_n - \bar{M}_w}{\bar{M}_w - \bar{M}_n}.$$

Полагая $\bar{M}_w/\bar{M}_n=75$, имеем $K=-0,986$, а $\bar{M}_w/\bar{M}_v=1,31$, т. е. средневесовой молекулярный вес превосходит средневязкостный только на 31%.

Несоответствие между \bar{M}_v и \bar{M}_w облученного поли-1,3,4-оксациазола дает возможность предположить, что в данном случае наряду с деструкцией имеет место и образование разветвленных макромолекул, так как вяз-

Таблица 2

Изменение \bar{M}_w , \bar{M}_v и $[\eta]$ поли-1,3,4-оксациазола в процессе облучения

| $D, Mрад$ | $[\eta], \text{дл/г}$ | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ | | $D, Mрад$ | $[\eta], \text{дл/г}$ | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ | |
|-----------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|-----------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| | | | из уравнения (1) | из уравнения (2) * | | | | из уравнения (1) | из уравнения (2) * |
| 0 | 0,85 | 230 | 215 | — | 500 | 0,29 | 69 | 33 | 61 |
| 50 | 0,57 | 145 | 108 | — | 1000 | 0,18 | 35 | 15 | 31 |
| 200 | 0,39 | 111 | 56 | 99 | 2000 | 0,16 | 31 | 11 | 28 |

* Имеет место только деструкция по закону случая.

кость разветвленных макромолекул $[\eta]_p$ меньше вязкости линейных $[\eta]_l$ с тем же молекулярным весом [8]. Определение \bar{M} , по уравнению (1) с использованием экспериментальных значений характеристической вязкости облученных полимеров в таком случае и должно приводить к заниженным величинам молекулярных весов по сравнению с линейным полимером [9].

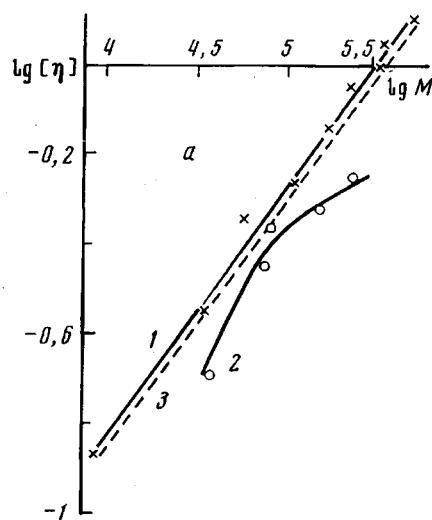
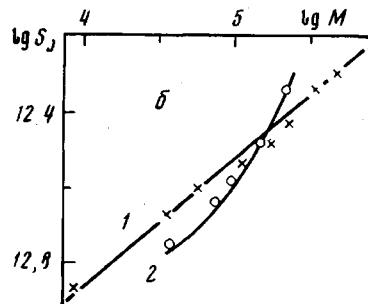


Рис. 4. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ (а) и S_0 (б) фракций раствора поли-1,3,4-оксадиазола в ДМАА от молекулярного веса для исходных полимеров (\bar{M}_w/\bar{M}_n внутри фракции 1,2–1,3) (1) и после облучения $D=200$ Мрад (2) и исходного с МВР внутри фракции, равным 2 (3)



Следовательно, для облученных полимеров должна иметь место иная зависимость гидродинамических свойств от молекулярного веса, чем для исходного полимера. Как видно из рис. 4, а, полученные экспериментальные значения этой зависимости для облученного полимера действительно не ложатся на прямую 1.

Проведенный нами расчет молекулярных весов фракций исходного поли-1,3,4-оксадиазола по формуле (2) (при допущении, что МВР внутри фракции равно двум, т. е. заведомо больше, чем может быть МВР у фракций облученного полимера) показал (кривая 3), что такое различие в зависимостях $[\eta]$ и M не может быть вызвано различной полидисперсностью фракций исходного и облученного полимера.

Кроме того, зависимость $[\eta]$ от M для облученного полиоксадиазола (кривая 2) имеет нелинейный характер. Такой же нелинейный вид имеет зависимость константы седиментации S_0 от молекулярного веса (рис. 4, б), что характерно для разветвленных макромолекул [10].

Исходя из полученных результатов, мы попытались проследить относительный характер изменения разветвленности в ходе облучения. Достаточная термодинамическая гибкость цепей исследованного полимера (сегмент Куна $A \approx 24 \text{ \AA}$ [2]), на наш взгляд, позволяет использовать теорию Зимма—Килба, основанную на модели гибкой, свободносочлененной цепи, хотя по последним данным [11] эта теория дает завышенные значения числа ветвлений на полимерную молекулу, особенно в области высоких плотностей ветвления (число ветвлений больше 10).

Как известно, Зимм и Килб [10], учитывая гидродинамическое взаимодействие звеньев разветвленной цепи, рассчитали вязкость звездчатых молекул равного молекулярного веса и показали, что $[\eta]_p/[\eta]_l = g^n$, распространив это выражение в дальнейшем на макромолекулы любой степени ветвления. Согласно их данным, зависимость среднего числа ветвлений на молекулу для трифункциональных центров ветвления связана с

$[\eta]$ следующим уравнением:

$$g^{1/2} = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-1/4} \quad (4)$$

где g — степень разветвленности; m — среднее число ветвлений на полимерную молекулу.

Значения $[\eta]_p$, рассчитанные по формуле (1), и m , рассчитанные по формуле (4), для облученных образцов представлены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что с увеличением дозы облучения растет величина среднего числа ветвлений на полимерную молекулу, что приводит к уменьшению числа звеньев полимера между узлами ветвлений.

Наглядным подтверждением наличия процессов ветвления при облучении исследуемого поли-1,3,4-оксациазола было бы образование спицового нерастворимого полимера. Однако нам не удалось обнаружить гель-фракцию даже при такой высокой дозе облучения, как 5000 Мрад.

Отсутствие ее, вероятно, связано с количественным соотношением процессов деструкции и структурирования. Как известно из теории радиационных превращений полимеров, претерпевающих одновременное сшивание и деструкцию [12], зависимость между количеством

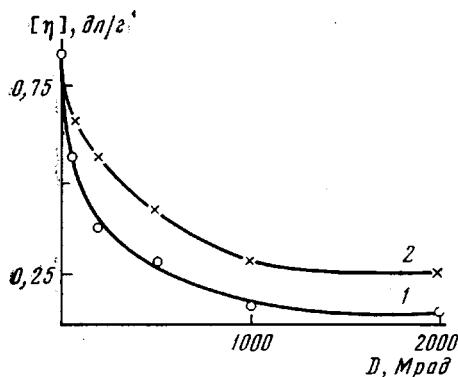


Рис. 5. Зависимость $[\eta]$ раствора поли-1,3,4-оксациазола в ДМАА от дозы облучения:

1 — экспериментальные значения; 2 — деструкция по закону случая

золь-фракции S , плотностью разрыва r и плотностью сшивания q_0 представляется в следующем виде

$$S + \sqrt{S} = \frac{r}{q_0} + \frac{1}{q_0 \bar{P}_n D}, \quad (5)$$

где \bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации.

При высоких дозах облучения $S + \sqrt{S}$ имеет предел, равный r/q_0 , когда содержание растворимой фракции равно

$$S_\infty = \frac{r}{q_0} + 0,5(1 - \sqrt{1 - 4r/q_0}) \quad (6)$$

Отсюда следует, что если $r > 2q_0$, величина S не может стать меньше единицы, и полимер остается полностью растворимым, какова бы не была доза облучения, хотя сам образец и будет претерпевать глубокие превращения вследствие образования разветвленных макромолекул.

Таблица 3

Характеристика разветвленности поли-1,3,4-оксациазола после воздействия облучения

| $D, \text{Мрад}$ | $[\eta]_p, \text{дЛ/г}$ | $[\eta]_p, \text{дЛ/г}$ | $g^{1/2}$ | m | $D, \text{Мрад}$ | $[\eta]_p, \text{дЛ/г}$ | $[\eta]_p, \text{дЛ/г}$ | $g^{1/2}$ | m |
|------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|-----|------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|-----|
| 0 | — | 0,85 | — | 0 | 500 | 0,29 | 0,44 | 0,663 | 25 |
| 50 | 0,57 | 0,67 | 0,853 | 4 | 1000 | 0,18 | 0,30 | 0,616 | 31 |
| 200 | 0,39 | 0,58 | 0,677 | 20 | 2000 | 0,16 | 0,27 | 0,592 | 39 |

На основе вышеприведенных данных уменьшение характеристической вязкости раствора полимера с ростом дозы облучения можно трактовать как суммарный эффект действия одновременно протекающих процессов деструкции и разветвления. Кривая 1 (рис. 5) соответствует суммарному уменьшению характеристической вязкости в ходе облучения.

Точки на кривой 2 получены из уравнений (1) и (2), исходя из предположения, что снижение характеристической вязкости происходит только за счет деструкции макромолекул поли-1,3,4-оксадиазола по закону случая. Разность между точками этих кривых соответствует изменению $[\eta]$ за счет разветвления.

Таким образом, различие между свойствами исходного и облученного поли-1,3,4-оксадиазола, на наш взгляд, обусловлено как деструкцией, так и разветвлением макромолекул в процессе облучения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Д. Шароши, Высокомолек. соед., A13, 2643, 1971.
2. Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., A13, 2653, 1971.
3. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
4. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
5. W. Kuhn, Ber, 63, 1503, 1930.
6. А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A10, 1475, 1968.
7. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
8. C. Thurmond, B. H. Zimm, J. Polymer Sci., 8, 477, 1952.
9. A. Charlesby, J. Polymer Sci., 17, 379, 1959.
10. B. H. Zimm, R. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
11. K. Nagasubramanian, O. Saito, W. W. Craessly, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1955, 1969.
12. A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.