

УДК 541.64:536.4:547(585+565)

ТЕРМОЛИЗ ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ И ФЕНОЛФТАЛЕИНА ПРИ ОТНОСИТЕЛЬНО
НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*A. И. Гамзазаде, С. А. Павлова, В. В. Родэ,
В. В. Коршак*

Дано качественное и количественное описание процессов разветвления и сшивания при термолизе в вакууме полиарилата на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина. Для оценки разветвленности полимера использовано соотношение Штокмайера — Шульца; структурирование охарактеризовано с помощью уравнений Флори — Ренера и Чарльзи — Пиннера. Установлено, что процесс сшивания полимера происходит по закону случая.

Оценка деструкции полимеров при температурах ниже температуры начала заметных потерь веса представляет собой важную задачу. Между тем данному вопросу уделяется недостаточное внимание, хотя структурная перестройка в полимере и его состояние в этих условиях в значительной мере могут предопределять дальнейшее поведение испытуемого материала. Особое значение при этом приобретает количественная интерпретация происходящих изменений.

Настоящая работа посвящена рассмотрению структурных превращений ароматического сложного полиэфира при термолизе в условиях вакуума, когда потери веса полимера практически отсутствуют. Объектом исследования служил полиарилат на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина (Ф-2), характеризующийся в рассматриваемых условиях эффективным структурированием [1]. Следует отметить, что подобное поведение является особенностью всего класса ароматических поликонденсационных полимеров [2, 3].

Исследованный полиарилат ($[\eta]=0,55 \text{ дл/г}$, $\bar{M}_w=55\,000$) был получен методом высокотемпературной поликонденсации в растворе. Термолиз полимера проводили в изотермических условиях в системе, которую вакуумировали до остаточного давления $10^{-5}-10^{-6} \text{ tor}$. Образец после нагревания растворяли в ТГФ для измерения его характеристической вязкости; в случае протекания структурирования полимера нерастворимую фракцию выделяли путем последовательной обработки образца в аппарате Сокслета кипящими растворителями — ТГФ и хлороформом. Выделенный гель сушили при 50° в вакууме до постоянного веса. Затем определяли степень набухания геля путем выдержки его в течение 2 суток в экскаторе над парами тетрахлорэтана, являющегося для Ф-2 «хорошим» растворителем. Равновесную или максимальную степень набухания Q рассчитывали по формуле

$$Q = \frac{\rho_p}{\rho_n} \cdot \frac{W - W_0}{W_0},$$

где W_0 и W — масса образца до и после набухания; ρ_n и ρ_p — плотности полимера и растворителя.

Исследование деструктивных превращений Ф-2 в интервале $250-350^\circ$ показало, что изменения, происходящие при нагревании полимера при относительно невысоких температурах ($275-300^\circ$), когда прогретый образец

еще полностью растворим, выражаются главным образом в росте вязкости растворов предварительно термолизованных образцов (рис. 1).

Можно предположить, что подобный рост вязкости может происходить как вследствие реакции спшивания, так и в результате протекания поликонденсационного процесса, приводящего к увеличению линейных макромоле-

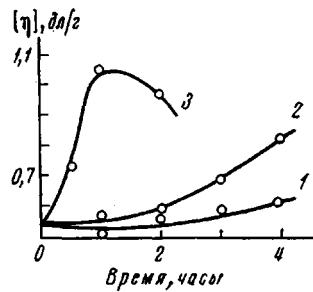


Рис. 1

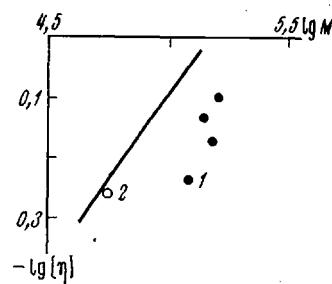


Рис. 2

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости в процессе термолиза Ф-2 при 275° (1), 300° (2) и 325° (3)

Рис. 2. Зависимость $-\lg [\eta]$ от $\lg M$ для прогретых образцов Ф-2 (1) в сравнении с их линейной функцией (прямая); 2 – исходный образец Ф-2

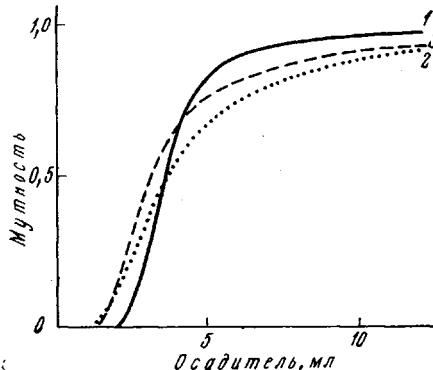


Рис. 3

Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования исходного Ф-2 (1) и после термолиза при 300° в течение 1,5 (2) и 3,5 часа (3)

Рис. 4. Кривая МВР Ф-2 (теоретическая кривая «наиболее вероятного» распределения – сплошная линия, экспериментальные данные – точки)

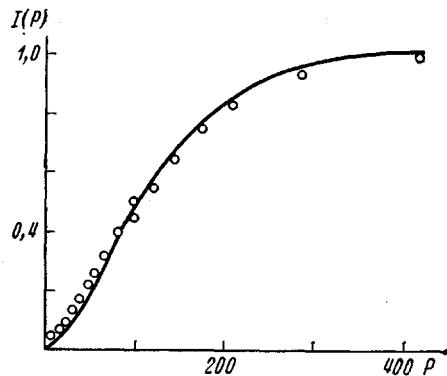


Рис. 4

кул. Чтобы получить однозначный ответ на этот вопрос, необходимо было провести сопоставление средневязкостного молекулярного веса с молекулярным весом, определенным абсолютным методом. При расчете молекулярного веса полимера по формуле Марка – Куна – Хаувинка, полученной для полиацетата линейного строения, значения его в случае протекания процесса спшивания должны заметно отставать от значения молекулярного веса, найденного независимым методом (например, светорассеянием).

В качестве такой формулы для линейного аналога Ф-2 нами использована известная зависимость вязкости от молекулярного веса для полиацетата на основе терефталевой кислоты и анилида фенолфталеина $[\eta] = 12,93 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,557}$ [4] (для ТГФ). Этот полизэфир, отличающийся по структуре от Ф-2, по своему поведению в растворе весьма близок к исследуемому нами полиацетату [5]. При выборе указанной выше зависимости решающую роль сыграло также то, что средневязкостный молекулярный вес, вычисленный по данному уравнению, удовлетворительно совпадал с измеренным средне-

весовым молекулярным весом исходного образца полизэфира Ф-2 с тем же значением характеристической вязкости.

Из рис. 2 видно, что наблюдается непропорциональное увеличение молекулярного веса прогретых образцов Ф-2 с ростом их вязкости по сравнению с соответствующими параметрами, найденными по формуле $[\eta] = KM^a$. Этот факт свидетельствует о том, что изменения, происходящие в полимере, связаны главным образом с образованием разветвленных структур. Следует при этом отметить, что турбидиметрические кривые титрования прогретых образцов также отличаются от кривой исходного полимера. Более пологий ход этих кривых (рис. 3) указывает, очевидно, на их большую полидисперсность, что и следует ожидать при наличии разветвленных макромолекул.

Общепринятым способом оценки разветвленности полимерных молекул [6] является определение отношения значений характеристической вязкости разветвленного $[\eta]_v$ и линейного полимеров $[\eta]_l$ того же молекулярного веса и той же полидисперсности. Следовательно, необходим гипотетический линейный полимер с тем же МВР, что и у разветвленного полимера. В этом случае значение $[\eta]_v$ с учетом поправки на полидисперсность можно найти из соотношения Марка – Куна – Хаувинка, полученного для линейного аналога, путем подстановки в это уравнение значения величины молекулярного веса разветвленного образца. При этом строгий расчет $[\eta]_v / [\eta]_l$ предполагает также проведение вискозиметрических измерений в θ -растворителе, что, однако, не всегда оказывается возможным.

Нами для характеристики разветвленности исследованного полимера было использовано соотношение, полученное Штокмайером и Шульцем для полимеров, образующихся при совместной поликонденсации ди- и три- или тетрафункциональных мономеров [6, 7]

$$\bar{x}_v = \bar{y}_v / (1 - \gamma) \quad (1)$$

Здесь \bar{x}_v и \bar{y}_v – средневесовые степени полимеризации разветвленного и линейного полимеров соответственно, γ – индекс разветвленности. Следует отметить, что приведенное выше соотношение получено из предположения, что исходное МВР соответствующего линейного полимера является «наиболее вероятным».

Как показано в работе [4], исходное МВР полиарилата Ф-2, полученного методом высокотемпературной поликонденсации, характеризуется коэффициентом полидисперсности M_v / M_n , равным 2,09, т. е. «наиболее вероятным» распределением по молекулярным весам. К такому же результату привел анализ МВР исследуемой нами партии полизэфира. Из рис. 4 видно, что между экспериментальными данными и кривой, рассчитанной для «наиболее вероятного» МВР, наблюдается удовлетворительное согласие.

Итак, как следует из уравнения (1), знание величин средневесовых молекулярных весов линейного и разветвленного полимера дает возможность определить степень разветвленности макромолекул по следующей формуле

$$\gamma = 1 - \bar{y}_v / \bar{x}_v \quad (2)$$

Нетрудно видеть, что при данном способе расчета разветвленности полимера отпадает необходимость знания зависимости $[\eta] = KM^a$ и проведения измерений в θ -растворителе.

Степень разветвленности полимера становится более наглядной, если ее выразить в виде среднего числа ветвей b_v , приходящихся на одну макромолекулу. При этом, независимо от способа определения степени разветвления, необходимо принять определенную модель разветвления; чаще всего пользуются трифункциональным или тетрафункциональным типом модели.

Учитывая малую долю деструктивных реакций в процессе спшивания Ф-2, протекающего в твердой фазе, следует, вероятно, считать, что соединение молекулярных цепей в сетку происходит посредством образования

тетрафункциональных узлов. Протекание реакции концевого спшивания, приводящей к образованию трифункциональных узлов в рассматриваемом случае, из-за малой подвижности макромолекул в системе представляется маловероятным.

Для выбранного нами тетрафункционального типа разветвления связь между числом ветвей на молекулу и индексом разветвленности выражается следующим образом:

$$b_w = \gamma / (1 - \gamma) \quad (3)$$

Результаты расчетов, проведенных согласно этому уравнению, представлены в табл. 1, кроме того, для сравнения даны результаты определения b_w для трифункциональной модели разветвления, вычисленные по формуле: $b_w = 2\gamma / (1 - \gamma)$.

Как видно из табл. 1, значения b_w для тетрафункционального типа разветвления составляют величины порядка 0,8—1,9 ветвей на макромолекулу,

Таблица 1

Измерение молекулярно-весовых характеристик при термополимеризации полиарилата Ф-2

T, °C	Время, часы	$[\eta]$, д.л/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	γ	b_w	
					тетрафункциональный тип	трифункциональный тип
300	Исходный	0,55	0,55	—	—	—
	2	0,58	1,20	0,54	0,84	2,40
	3	0,67	1,52	0,64	1,76	3,52
	4	0,80	1,60	0,66	1,91	3,83
325	0,5	0,73	1,40	0,60	1,52	3,05

что находится в хорошем согласии с результатами теоретических расчетов. Согласно таким расчетам, максимальная степень разветвления вблизи точки гелеобразования характеризуется в среднем двумя ветвями на одну молекулу [8]. Поскольку в гель-точке каждая исходная макромолекула в среднем связана с одной другой молекулой [8], то легко понять, почему при этом все молекулы имеют в среднем по две ветви каждая.

Используя соотношение, связывающее среднечисленную степень полимеризации или среднечисленный молекулярный вес разветвленного полимера с индексом разветвленности [6], можно также оценить полидисперсность такого полимера.

Зная среднечисленный молекулярный вес исходного полимера ($\bar{M}_n = 27\,000$) и приняв $\gamma \approx 0,6$, что является средним из значений γ (табл. 1), по формуле

$$\bar{x}_n = \bar{y}_n / (1 - \gamma/4), \quad (4)$$

где \bar{x}_n и \bar{y}_n — среднечисленные степени полимеризации разветвленного и линейного полимеров соответственно, рассчитывали значение \bar{M}_n разветвленного полимера, которое оказалось равным 32 000. Далее, отношение M_w (табл. 1) к \bar{M}_n , рассчитанному по формуле (4), дало значение коэффициента полидисперсности разветвленного полимера, которое составило величину порядка 3,5—4,0.

Полученные данные характеризуют полиарилат Ф-2, когда он еще полностью растворим. С повышением температуры и продолжительности нагревания образцов Ф-2 наблюдается образование нерастворимой фракции в термополимеризованном полимере. На рис. 5, а показано развитие процесса спшивания Ф-2, характеризуемого выходом гель-фракции, по мере увеличения температуры термополимеризации. Измерение характеристической вязкости растворимой части образца показало, что увеличение вязкости происходит также и в условиях гелеобразования.

Согласно теоретическим представлениям [8, 9], при образовании полимеров трехмерной структуры увеличение молекулярного веса и вязкости системы предполагается лишь до точки гелеобразования; за гель-точкой молекулярный вес растворимой части полимера падает по мере того, как молекулы большого размера присоединяются к трехмерной сетке. В случае одновременного протекания реакций структурирования и деструкции характер изменения вязкости среды непосредственно зависит от соотношения указанных процессов. Так, если деструкция преобладает над спшиванием, то характеристическая вязкость полимера убывает с самого начала.

Наблюдаемое в нашем эксперименте увеличение характеристической вязкости золь-фракции, очевидно, является следствием доминирующей роли спшивания при термолизе Ф-2. В работе [10], где изучали поведение полистирола при его облучении

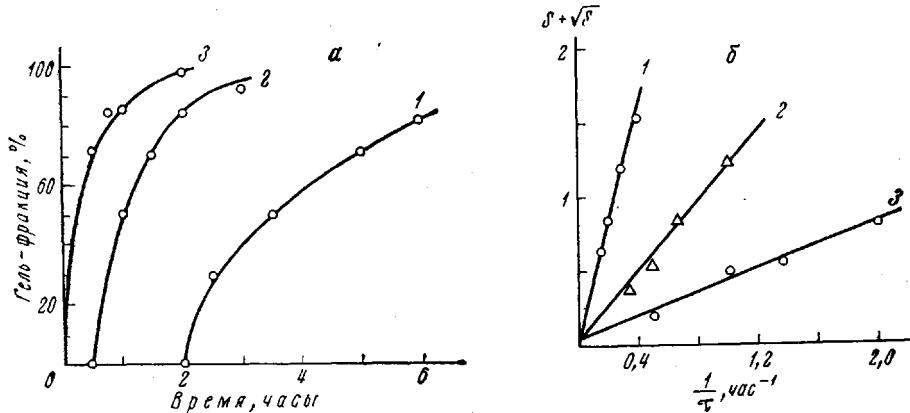


Рис. 5. Изменение содержания гель-(а) и золь-фракций (б) в процессе нагревания Ф-2 при 310 (1), 325 (2) и 350° (3)

чении, также не наблюдалось ожидаемого падения вязкости после точки гелеобразования. По мнению авторов, это происходит вследствие несоблюдения теоретического соотношения между вязкостью и степенью разветвленности для очень сильно разветвленных молекул с большим молекулярным весом.

Вероятно, структура макромолекул, составляющих растворимую часть образца, сильно изменена по сравнению с их первоначальным видом, поэтому интересно было попытаться представить, насколько сложна исследуемая система. При наличии сильно разветвленных макромолекул о их размерах и концентрации можно, видимо, судить по данным «спектра мутности» [11, 12].

Как показали результаты измерений, проведенных для золь-фракций прогретых образцов Ф-2, средневесовой радиус присутствующих макромолекул составляет величины порядка 800–1000 Å, что превосходит обычные размеры коллоидных частиц (650 Å).

Для количественной характеристики образующейся нерастворимой фракции полизифира Ф-2 наиболее приемлемым является метод равновесного набухания полимера в парах растворителя, предложенный Флори [9]. Применимость этого метода к жесткоцепочечным полимерам была показана в работах [13, 14].

В настоящей работе для оценки плотности пространственной сетки, характеризуемой величиной \bar{M}_c , т. е. молекулярного веса участка макропептида между соседними узлами сетки, было использовано уравнение Флори-Ренера [15].

Необходимо отметить, что использование уравнения Флори-Ренера полностью правомерно, если процесс спшивания не сопровождается реакцией деструкции. В противном случае следует учитывать перепутывание цепей и другие отклонения от идеальных сеток [16, 17]. Отмеченное ограничение в нашем случае не существенно, поскольку доля деструктивных реакций при спшивании Ф-2 весьма мала.

Согласно уравнению Флори-Ренера, для определения \bar{M}_c необходимо знать величину параметра межмолекулярного взаимодействия μ полимер – растворитель, так же как и значение Q в термодинамически «хорошем» растворителе. Таким растворителем для Ф-2 являлся тетрахлорэтан [4], и для данной системы полимер – растворитель коэффициент $\mu=0,45$ [1].

Результаты определения величины \bar{M}_c получены из данных золь-гель анализа по формуле [18] (табл. 2)

$$(s + \sqrt{s})^{-1} = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_c}, \quad (5)$$

где s — количество золь-фракции.

Поскольку значение \bar{M}_n в процессе спшивания полимера при отсутствии деструкции изменяется незначительно [8], для расчета \bar{M}_c по формуле (5) нами использовано значение \bar{M}_n исходного полимера ($M_n^0 = 27\,000$). Как видно из табл. 2, такой способ расчета дает завышенные значения \bar{M}_c (при-

Т а б л и ц а 2

Молекулярные параметры трехмерной сетки, образующейся при нагревании Ф-2

T, °C	Время нагревания, мин.	$\bar{M}_c \cdot 10^{-4}$	
		по данным равновесной степени набухания	по данным золь-гель анализа
325	60	3,10	3,30
	90	1,95	2,30
	120	1,10	1,50
350	30	2,00	2,20
	60	1,35	1,55
	120	0,30	0,55

мерно на 10–15 %). В работе [18] показано, что расхождения между указанными методами расчета \bar{M}_c оказываются тем большими, чем выше густота трехмерной сетки, при этом наблюдаемые в работе отклонения не превышают в среднем 20 %. Интересно отметить, что полученные данные удовлетворительно согласуются также с результатами определения молекулярного веса отрезка макромолекулы между соседними узлами разветвления, найденного по формуле $\bar{M}_p = \bar{M}_w / (2b_w + 1)$ [4]. По таким расчетам \bar{M}_p полимера непосредственно перед гелеобразованием принимает значения в пределах $(3,0–3,8) \cdot 10^4$.

Полезную информацию при количественном описании одновременного процесса деструкции и спшивания можно получить, используя уравнение Чарльзи – Пиннера [19], описывающее указанные реакции при радиолизе полимеров. В связи с этим рассмотрим возможности применения этого уравнения при исследовании термолиза полимеров [20].

Уравнение Чарльзи – Пиннера связывает количество растворимой фракции s образца с дозой облучения (или временем нагревания)

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \bar{p}_n r}, \quad (6)$$

где p_0 — константа скорости разрыва, q_0 — константа скорости спшивания \bar{p}_n — среднечисленная степень полимеризации, r — доза облучения.

Следует отметить, что приведенное уравнение справедливо лишь для полимеров, характеризующихся исходным «наиболее вероятным» распределением. Кроме того, при выводе этого уравнения предполагалось, что происходящие при радиолизе процессы разрыва или спшивания протекают по случайному закону, причем плотность разрывов или спшивок прямо пропорциональна дозе облучения.

Природа действия ионизирующего излучения на вещество такова, что указанные предпосылки, очевидно, выполняются априори, поскольку процессы деструкции и спшивания при радиолизе полимеров подчиняются законам реакции нулевого порядка. Это подтверждено также многочисленными экспериментами [8]. Если ограничиться начальным периодом процесса, учитывая при этом, что почти любая реакция на начальных ее стадиях является реакцией псевдонулевого порядка, то построение Чарльзи – Пиннера можно применять без оговорок также и при тепловом воздействии на полимер.

Статистический характер процесса спшивания, т. е. соединения макроцепей в сетьку по закону случая, может осуществляться и на протяжении более длительного

времени. Это, вероятно, зависит, в первую очередь, от механизма и количества потенциальных точек спшивания. При этом для подтверждения статистического закона спшивания необходимо, очевидно, проводить оценку густоты образующейся трехмерной сетки с тем, чтобы проследить рост концентрации поперечных связей в ходе процесса.

Как видно из табл. 2, значения \bar{M}_c , полученные в различных температурных режимах обработки Ф-2, уменьшаются почти линейно со временем, что указывает на статистический характер образующихся поперечных связей в трехмерной сетке. Такие результаты позволяют применить построение Чарльзби — Пиннера в рассматриваемой температурно-временной области и тем самым оценить соотношение между процессами спшивания и деструкции макромолекул Ф-2.

На рис. 5, б представлена зависимость $(s + \gamma s) - 1/\tau$ (τ — время) для различных температур термолиза Ф-2. Полученные в указанных координатах прямые дают возможность, согласно уравнению (6), по углу наклона этих прямых определить эффективные константы скорости спшивания. По температурной зависимости этих констант найдена эффективная энергия активации спшивания полимера, которая в нашем случае оказалась равной ~40 ккал/моль (рис. 6).

Отметим при этом, что энергия активации спшивания для поликарбоната, вычисленная на основе скоростей гелеобразования из соответствующих кривых, составляет ~30 ккал/моль [21].

Таким образом, проведенная количественная характеристика процесса термолиза полиарилата Ф-2 может быть, очевидно, с успехом применена и при исследовании других ароматических полимеров, поведение которых отличается от исследованного полизэфира лишь различной степенью деструкции при одновременном интенсивном структурировании этих полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Институт горючих ископаемых

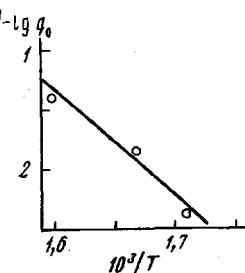


Рис. 6. Зависимость эффективной константы скорости спшивания полизэфира Ф-2 от обратной температуры

кривых, составляет

Поступила в редакцию
30 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Журавлева, Диссертация, 1965.
2. В. В. Родз, Сб. Новые поликонденсационные полимеры, «Мир», 1969, стр. 207.
3. Е. М. Бондаренко, В. В. Родз, В. В. Коршак, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 206.
4. Л. В. Дубровина, Диссертация, 1966.
5. С. А. Павлова, Диссертация, 1970.
6. В. А. Гречановский, Успехи химии, 38, 2195, 1969.
7. R. W. Kilb, J. Phys. Chem., 63, 1838, 1959.
8. А. Чарльзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
9. P. J. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
10. A. R. Shultz, P. J. Roth, G. B. Rathmann, J. Polymer Sci., 22, 495, 1956.
11. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Оптика и спектроскопия, 31, 794, 1971.
12. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A12, 2252, 1970.
13. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, Высокомолек. соед., A10, 228, 1968.
14. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, К. Альманбетов, О. А. Мочалова, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A13, 2440, 1971.
15. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 512, 521, 1943.
16. D. T. Turner, Polymer, 1, 27, 1960.
17. M. Dole, Crystalline Olefin Polymers, v. 1, chap. 16, N. Y., 1965.
18. А. С. Лыкин, Международная конференция по каучуку и резине, Москва, 1969.
19. A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.
20. G. G. Cameron, F. Davie, Makromolek. Chem., 149, 169, 1971.
21. A. Davis, J. H. Golden, Makromolek. Chem., 110, 180, 1967.