

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Grubisic, P. Rapp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
2. W. Heitz, B. Bomer, H. Ullner, Makromolek. Chem., 121, 102, 1969.
3. H. Batzer, S. A. Zakir, J. Appl. Polymer Sci., 19, 609, 1975.

УДК 541.64:539.2:536.4

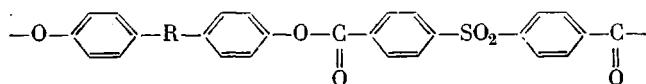
ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

*Журавлева И. В., Лактионов В. М., Павлова С.-С. А.,
Салазкин С. Н., Рафиков С. Р.*

В области относительно низких температур деструкции (250–400°) для поликонденсационных полимеров характерно протекание процессов ветвления и сшивания, приводящих в конечном итоге к образованию трехмерной структуры [1, 2] и изменению эксплуатационных характеристик полимеров. Представляло интерес исследовать структурные превращения серосодержащих полиарилатов различного строения при температурах, предшествующих началу интенсивных потерь массы. Для исследования были выбраны полимеры, отличающиеся строением бисфенольного фрагмента при наличии в структуре одного и того же кислотного фрагмента. Полимеры получены высокотемпературной поликонденсацией в α -хлорнафталине [3]. Характеристика полимеров дана в табл. 1.

Таблица 1

Строение и некоторые свойства исследованных полимеров



Полимер	R	$[\eta]$, $\delta\text{d}/\text{s}$	ММ *
I		0,48	49 000
II		0,61	—
III		0,37	21 000

* Определена методом светорассеяния.

Термообработку образцов полимеров проводили в предварительно вакуумированных ампулах (10^{-3} torr) в диапазоне температур 300–400°. Навески полимеров не превышали 100 мг. Количество гель-фракций определяли путем взвешивания отфильтрованных и высушенных гелей. Характеристические вязкости исходных полимеров и золь-фракций образцов полимеров, подвергнутых термообработке, определяли при 25° в симм-тетрахлорэтане с использованием вискозиметра Уббелоде.

Было установлено, что вплоть до температуры 300° при длительном прогреве полисульфонирилатов в вакууме (свыше 20 час.) изменения ИК-спектров и $[\eta]$ полимеров не происходит; с увеличением температуры старения от 310° значения $[\eta]$ золь-фракций полимеров непрерывно возрастают (рис. 1). Наблюдается и увеличение молекулярных масс, например молекулярная масса золь-фракции полимера III, прогретого при 350° в течение 60 мин., возрастает на 70%. Такое изменение ММ и $[\eta]$ свидетельствует о

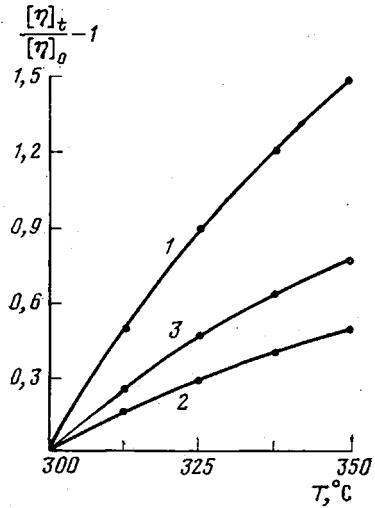


Рис. 1

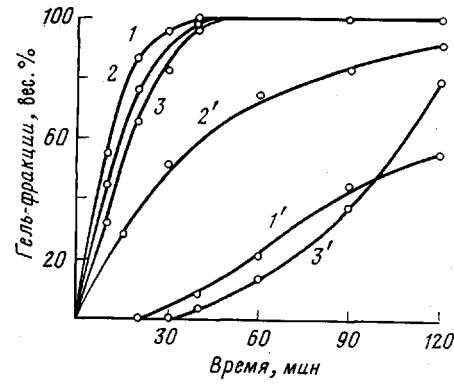


Рис. 2

Рис. 1. Относительное изменение характеристических вязкостей золь-фракций образцов полисульфонирилатов, прогретых в вакууме при различных температурах в течение 60 мин: 1 — полимер II, 2 — полимер III, 3 — полимер I

Рис. 2. Кинетические кривые гелеобразования в полисульфонирилатах при различных температурах (1, 2, 3 — 400; 1', 2', 3' — 350°): 1, 1' — полимер III, 2, 2' — полимер II, 3, 3' — полимер I

разветвлениях макромолекул в условиях термостарения в вакууме. В наименьшей степени подвержен процессам ветвления полимер I, содержащий

Таблица 2

Данные расчета вероятностей разрыва p_0 и сшивания q_0 цепей полисульфонирилатов, прогретых в вакууме при 350°

Полимер	$\operatorname{tg} \alpha$	p_0/q_0	$q_0 \cdot 10^3$	$p_0 \cdot 10^3$
I	0,75	0,50	11,8	23,6
II	0,44	0,03	21,3	0,6
III	0,60	0,16	49,0	7,8

дифенилпропановый фрагмент в цепи, а в наибольшей — полимер II на основе фенолфталеина. Прирост значений $[\eta]$ составляет при температуре 350° и времени прогрева 60 мин. 50% для полимера I и 150% для полимера II.

Образование нерастворимой гель-фракции в процессе прогрева полисульфонирилатов в вакууме наблюдается независимо от химического строения бисфенольных фрагментов начиная с температуры 325° и времени прогрева 120 мин. Количество гель-фракций растут с повышением температуры и времени прогрева (рис. 2), и после прогрева при 400° полимерные остатки представляют собой полностью сшитые слабо набухающие в органических растворителях трехмерные системы.

Принимая во внимание значение процессов сшивания в изменении молекулярно-массовых и физико-механических свойств полимеров, интересно исследовать закономерности образования и параметры сеток, возникающих в результате термообработки полисульфонилатов. Эти параметры были рассчитаны с использованием метода золь-гель-анализа в рамках теории

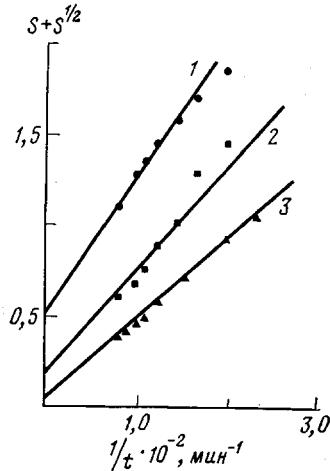


рис. 3

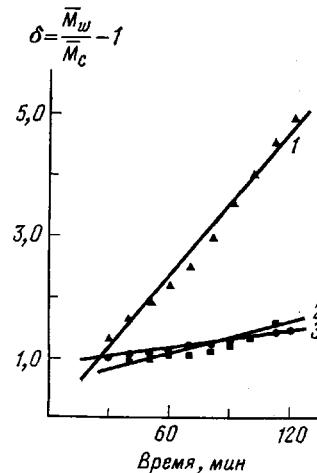


рис. 4

Рис. 3. Зависимость параметра $S + S^{1/2}$ от времени для образцов полисульфонилатов при 350° : 1 – для полимера I, 2 – для полимера III, 3 – для полимера II

Рис. 4. Кинетика образования поперечных связей при прогреве полисульфонилатов в вакууме при температуре 350° : 1 – полимер II, 2 – полимер III, 3 – полимер I

Чарлзби [4]. При исследовании старения полимеров важно характеризовать соотношение вероятностей разрывов связей p_0 и вероятностей сплавления q_0 .

Такая зависимость выражается уравнением

$$S + S^{1/2} = p_0/q_0 + 1/q_0 \cdot \bar{n} \cdot U, \quad (1)$$

где S – растворимая фракция, соответствующая определенной дозе энергии U ; \bar{n} – степень полимеризации, рассчитанная из средневесовой ММ. Соответствующий расчет по уравнению (1) неоднократно проводился при исследовании различных типов полимеров, подвергавшихся действию излучений высокой энергии [5–7]. На примере ароматических полиэфиров и полиамидов было показано [8, 9], что такой расчет может быть применим и в случае термостарения. При этом полагают, что поглощение энергии, излучаемой нагревателем, происходит линейно на всем отрезке времени, поэтому мы сочли правомерным отнести все расчеты ко времени нагревания t .

Неизвестные параметры p_0 и q_0 для полимеров были определены графически с использованием данных кинетики золь-гель-анализа построением графика зависимости $S + S^{1/2}$ от $1/t$ (рис. 3); отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствует, как это следует из уравнения (1), величине p_0/q_0 , а угол наклона прямой дает возможность определить q_0 по уравнению

$$\operatorname{tg} \alpha = 1/q_0 \cdot \bar{n} \quad (2)$$

Найденные значения q_0 и p_0 (табл. 2) показывают, что максимальным значением параметра q_0 характеризуется полимер III, затем следуют полимеры II и I. Значения p_0 , т. е. вероятностей разрыва связей, в этой же последовательности возрастают. Анализируя изменения $[\eta]$ золь-фракций полимеров, прогретых в вакууме, кинетику их гелеобразования и данные

изменения параметров p_0 и q_0 , мы получили полное подтверждение сделанного нами ранее предположения [9] о взаимосвязи термостойкости полиэфиров и способности их к спшиванию в процессе деструкции.

Величину \bar{M}_c , определяющую плотность полимерной сетки, вычисляли по формуле

$$\bar{M}_c = \frac{\bar{M}_w(S+S^b)}{2(1+S)} \quad (3)$$

Критерием оценки степени спшивания было выбрано отношение \bar{M}_w/\bar{M}_c , называемое коэффициентом спшивания [10], тогда величину $\bar{M}_w/\bar{M}_c - 1 = \delta$ в первом приближении можно считать количеством спшивок, приходящихся на одну макромолекулу. Значения параметра δ (рис. 4) растут с увеличением прогрева для всех исследованных полимеров. Линейный характер зависимости величины δ от времени прогрева указывает на статистический характер образования поперечных связей.

Количественный анализ термодеструкции полиэфиров и способности их к спшиванию при термообработке в вакууме свидетельствует об одинаковом влиянии химического строения бисфенольных фрагментов на эти процессы. Количество поперечных связей, образующихся в процессе термодеструкции полиэфиров в вакууме, и их термическая устойчивость связаны с активностью радикалов, образующихся при термораспаде боковых заместителей, которые способствуют образованию щитовых структур, увеличивающих общую устойчивость полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 7, 1981, 1965.
2. С.-С. А. Павлова, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1970.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков, Высокомолек. соед., A14, 2545, 1972.
4. A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.
5. C. V. Stephenson, B. C. Moses, R. F. Burks, W. C. Coburn, W. S. Wicloox, J. Polymer Sci., 55, 465, 1961.
6. C. V. Stephenson, W. S. Wicloox, J. Polymer Sci., A1, 274, 1963.
7. И. В. Журавлева, В. В. Родз, Высокомолек. соед., A10, 569, 1968.
8. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 57, 1969.
9. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, С.-С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, А. А. Кульков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 330, 1976.
10. Э. Е. Сайд-Галиев, Итоги науки и техники. Химия и технол. высокомолек. соед., вып. 4, ВИНТИ, 1973, стр. 104.

УДК 541.64:539.199:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

Сапрыгин В. Н., Коварский А. Л.

Многокомпонентные системы на основе хорошо известных и подробно изученных полимеров часто обладают высокими физико-химическими и механическими показателями. Свойства таких систем во многом определяются их молекуллярной динамикой и микроструктурой, которые в свою очередь зависят от соотношения компонентов и их совместимости. В настоящее время известно всего лишь несколько совместимых систем, одной из которых является смесь ПВХ с бутадиенитрильным каучуком [1, 2]. Структуру этой системы исследовали методом ЯМР [3] дифференциаль-но-сканирующей калориметрии [4], оптической и электронной микроско-