

макромолекул, связанное с конформационными изменениями. При этом формируется граничный слой, который условно можно назвать «жестко-эластичным». Образование такого слоя определяет максимальное значение прочности адгезионной связи.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 4, с. 708.
- Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С., Вагаманюк В. И., Новицкий З. Л. Докл. АН ССР, 1973, т. 212, № 4, с. 925.
- Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Горичко В. В. Докл. АН УССР Б, 1981, № 11, с. 40.
- Куксин А. Н., Сергеева Л. М. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 146.
- Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 738.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
30.VI.1982

УДК 541(24+64)

### ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАРИЛАТА В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ И В ХОДЕ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

*Благодатских И. В., Брагина Т. П., Дубровина Л. В.,  
Павлова С.-С. А.*

Первая часть настоящего сообщения посвящена рассмотрению изменений ММР, происходящих в результате межцепочечного обмена в условиях, моделирующих условия высокотемпературной поликонденсации в растворе. Вторая часть представляет собой анализ обнаруженных нами изменений молекулярно-массовых характеристик полиарилатов при длительном хранении в обычных условиях при комнатной температуре.

Объектом исследования служил полиарилат на основе 3,3'-бис-4-(оксифенил)-фталида и дихлорангидрида терефталевой кислоты, полученный методом низкотемпературной поликонденсации в растворе [1]. Фракционирование образцов полиарилата осуществляли методом распределения между двумя жидкими фазами по методике [2]. Средневесовые ММ измеряли методом рассеяния света на фотогениодиффузометре «Fica». Кривые ММР и средние ММ определяли методом гель-хроматографии на приборе ХЖ-1302 по методике [3]. Прогревание фракций полиарилата проводили в следующих условиях: раствор фракции в  $\alpha$ -хлорнафталине концентрации 0,2 моля звена на 1 л прогревали при температуре 493 К в течение 20 ч при перемешивании в токе аргона.

Ранее [2] было установлено, что при поликонденсации в растворе (как в случае акцепторно-катализитической (низкотемпературной), так и в случае высокотемпературной) образуются полиарилаты, имеющие бимодальное распределение по ММ

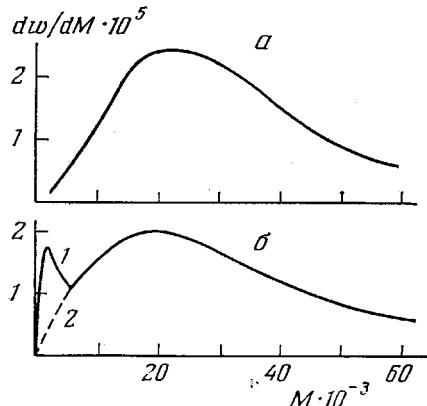


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ММР фракции полиарилата до (a) и после прогревания (б): 1 – полное ММР, 2 – ММР линейного полимера

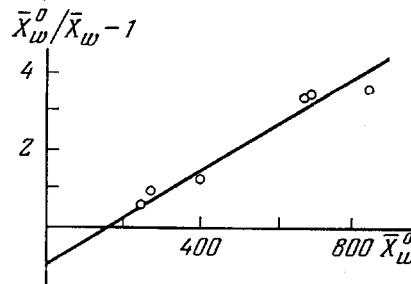


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость числа разрывов на одну макромолекулу от степени полимеризации для фракций, хранившихся 2,5 года

с характерным низкомолекулярным максимумом на кривой ММР. Было сделано предположение о том, что указанный максимум обусловлен наличием фракции макроциклов в полимерных образцах. Для проверки этого предположения провели прогревание фракции полиарилата и сравнили молекулярно-массовые характеристики до и после прогревания.

На рис. 1 и в табл. 1 показаны изменения ММ и ММР фракций. После прогревания образовался полимер с бимодальным распределением, аналогичным тому, что

Таблица 1

Изменение ММР фракции полиарилата в результате прогревания

Продукт	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Исходный	35,3	24,5	1,44
Конечный	39	15,9	2,45
Линейный полимер в конечном продукте*	40,5	21,4	1,89

\* Его доля составляет 0,96.

был получен при синтезе этих полимеров [3]. Отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  возросло до 2,45. По теории Флори [4], реакции межцепочного обмена должны привести к наиболее вероятному распределению при неизменном  $\bar{M}_n$ . Если в равновесии с линейным полимером находится циклическая фракция, то степень завершенности реакции для линейного полимера  $p_L$  связана с весовой долей циклов  $w_C$  и с общей степенью завершенности реакции  $p$  соотношением

$$1 - p_L = (1 - p) / (1 - w_C) \quad \text{или} \quad \bar{X}_n^n = (1 - w_C) / (1 - p) = \bar{X}_n^0 (1 - w_C).$$

В нашем случае весовая доля линейного полимера, оцененная по площади под кривой 2 на рис. 1, б, составляет 0,96, тогда рассчитанное по теории значение  $\bar{M}_n$  для линейного полимера  $\bar{M}_n^n = \bar{M}_n^0 \cdot w_L = 24\,500 \cdot 0,96 = 23\,520$ . Полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими. Это значит, что в результате реакций межцепочного обмена неравновесное ММР фракции перешло в равновесное, состоящее из наиболее вероятного распределения линейных цепей и распределения макроциклов. Такое же ММР получается и при синтезе полиарилатов. Существенного уменьшения ММ за счет деструкции при прогревании не обнаружено.

Как было сказано выше, при длительной работе с образцами полиарилатов и их фракциями наблюдалось изменение их ММР, а именно значительное уменьшение ММ и увеличение полидисперсности фракций, которая приближалась к двум как для фракций, так и для нефракционированных образцов. Эти данные приведены в табл. 2 и 3. При калибровке хроматографа объемы удерживания фракций «свежего» (только что синтезированного) полиарилата и фракций, хранившихся 2–2,5 года удовлетворительно описываются одной кривой  $\lg M_w - V_e$ . Это свидетельствует о не-

Таблица 2

Изменение средневесовых ММ образцов полиарилата при хранении

Образец, №	Значение $\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$		Время хранения (годы)
	начальное	конечное	
1	19	4,11	2,5
2	15,1	3,4	2,5
3	15,5	3,43	2,5
4	8,95	4,05	2,5
5	5,98	3,21	2,5
6	5,59	3,47	2,5
7	4,8	3,78	2,0
8	5,29	4,15	2,0
9	6,75	4,95	2,0
10	9,32	6,27	2,0
ПА-1	9,5	4,25	2,5

Примечание. Для образца ПА-1 значения  $\bar{M}_w$  измерены методом ГПХ, для всех остальных образцов — методом рассеяния света.

Таблица 3

## Изменение ММР образцов полиарилата при хранении в течение 2,5 лет

Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^*$
	начальные значения			конечные значения			
2	16,46	12,1	1,36	37,2	20,2	1,83	1,89
4	10,58	8,38	1,31	38	21	1,82	1,75
ПА-1	11,48	4,32	2,66	42,5	19,7	2,33	2,36

\* Теоретическое значение.

изменности структуры полиарилатов, т. е. об отсутствии заметного разветвления макромолекул при старении.

Если деструкция происходит по закону случая, то полидисперсность образцов должна изменяться в соответствии с уравнением, полученным Килксоном [5] для симметричного деструкции процесса поликонденсации

$$\bar{X}_w/\bar{X}_n = (\bar{X}_w^0/\bar{X}_n^0) \cdot (1 - q) + 2q,$$

где  $q = 1 - (\bar{X}_n^0/\bar{X}_n)$ .

Экспериментальные значения полидисперсности образцов после старения удовлетворительно согласуются с теоретическими (табл. 3). По-видимому, это обусловлено гидролизом, происходящим под действием воды, сорбированной полиарилатом. По данным работы [6], образцы полиарилатов даже после высушивания в вакууме содержат не менее 0,2% воды (по Фишеру).

Зависимость числа разрывов  $(\bar{X}_n^0/\bar{X}_n) - 1$ , приходящихся на одну макромолекулу от степени полимеризации  $\bar{X}_n^0$  в первом приближении можно проиллюстрировать данными рис. 2, где вместо среднечисленных использованы средневесовые степени полимеризации фракций. Наблюдаемый характер зависимости позволяет предположить, что при деструкции происходит приближение к равновесной степени полимеризации в соответствии с уравнением, выведенным Шульцем [7] для равновесной поликонденсации

$$\bar{X}_n = \sqrt{\bar{K}/n_w},$$

где  $K$  – константа равновесия реакции,  $n_w$  – количество низкомолекулярного продукта реакции в молях на 1 моль мономерной единицы. Очевидно, в нашем случае устанавливается равновесие между сложноэфирными связями, OH- и COOH-группами и молекулами воды. Взяв в качестве равновесного значения среднечисленной степени полимеризации  $\bar{X}_n$  конечную величину из табл. 3, мы оценили значение константы равновесия и получили величину  $2 \cdot 10^2$ . Для более глубокого анализа механизма низкотемпературной деструкции полиарилатов необходимо детальное изучение этого процесса.

Поскольку изменение молекулярных масс влечет за собой изменение ряда свойств полимеров, зависящих от ММ, при длительной работе с образцами полиарилатов, а также при эксплуатации изделий из них необходимо учитывать возможность уменьшения их ММ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова С. В., Васнеев В. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 7, с. 522.
2. Тимофеева Г. И., Дубровина Л. В., Коршак В. В., Павлова С. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, с. 2008.
3. Благодатских И. В., Дубровина Л. В., Павлова С. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 367.
4. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1953, p. 326.
5. Kilkson H. Industr. and Engng Chem., 1964, v. 3, № 4, p. 284.
6. Журавлева И. В., Родз В. В., Рафиков С. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 2, с. 269.
7. Schulz G. V. Z. phys. Chem. A. 1938, B. 182, № 2, S. 127.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмейanova АН СССР

Поступила в редакцию  
2.VII.1982