

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ
В НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛАТАХ МЕТОДОМ
ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К.

Метод обращенной газовой хроматографии в последние годы получил широкое распространение для решения различных задач физико-химии полимеров. Впервые на его применимость для исследования структурных переходов указали авторы работы [1]. В последующем этот аспект применения обращенной газовой хроматографии развит как отечественными [2], так и зарубежными [3] авторами. Результаты исследований показали, что данный метод дает значения температур структурных переходов, в частности температуры стекловидности T_c , достаточно хорошо согласующиеся с величинами, полученными другими методами.

В настоящей работе методом обращенной газовой хроматографии исследованы полиарилаты. Образцы синтезировали на основе смеси (1 : 1) хлорангидридов изо- и терефталевой кислот и диана (полиарилат I), фенолфталеина (полиарилат II) и смеси последних в весовом соотношении 1 : 1 (полиарилат III) (таблица). Полиарилаты синтезировали методом низкотемпературной поликонденсации в растворе [4] с использованием триэтиламина в качестве катализатора и дихлорэтана в качестве растворителя. Приведенная вязкость полимеров составляла 1,0–1,2 дL/g.

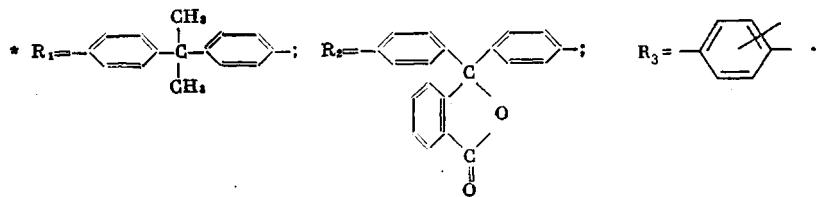
Эксперимент проводили на газовом хроматографе «Хром-42» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот, входное давление которого на колонках измеряли ртутным манометром с точностью до 1 Па, а расход — мыльно-пузырьковым расходометром. Газообразные пробы в количестве до 1 мкл вводили в колонку шприцем. Времена удерживания проб измеряли с точностью до 0,1 с.

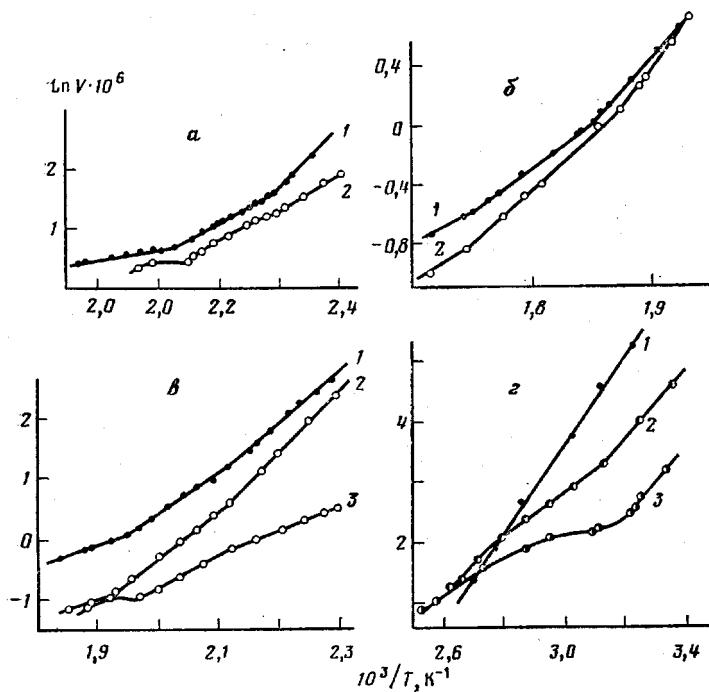
Исследуемые полиарилаты наносили на твердый носитель, в качестве которого использовали Хроматон N-AW (фракция 30–40 меш) из раствора в хлороформе с последующим упариванием растворителя при слабом подогревании и откачке паров водоструйным насосом. Затем насадку досушивали в вакуумном шкафу при 380–400 К до постоянного веса и набивали в колонку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 4·10⁻³ и длиной 1,2 м. Масса полимера в колонке составляла 0,8–1,0 г. Колонку кондиционировали при непрерывном продувании через нее газа-носителя в течение 10–12 ч при температуре на 10–20 К ниже T_c (по данным термомеханических испытаний). После этого колонка считалась готовой к работе.

В качестве молекулярных зондов использовали октан, бензол, циклогексан, тет-

Химическое строение полиарилатов и значения температур переходов

Полиарилат	Повторяющееся звено полимера *	Интервал значений T_c , К	T_c' , К
I	$-\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$	455–470	436
II	$\text{O}-\text{R}_2-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}_4-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$	567–573	543
III	$-(\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}_5-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-)_n-(\text{O}-\text{R}_2-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}_4-\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-)_m-$	510–518	473





Зависимость логарифма исправленного удерживаемого объема от обратной температуры для полиарилата I (a), II (b) и III (c, d); ε – низкотемпературная область. В качестве пробы использовали бензол (1) и додекан (2) (a), бензол (1) и метилэтилкетон (2) (b), бензол (1), октан (2) и додекан (3) (c), пентан (1), циклогексан (2) и тетрахлорметан (3) (d)

рахлорметан, пентан, додекан, метилэтилкетон. Основной экспериментальной величиной являлся исправленный удерживаемый объем, который рассчитывали по формуле [5]

$$V = ft \frac{273}{T} \frac{p_0 - p_w}{p_0} \cdot \frac{3(p_i/p_0)^2 - 1}{2(p_i/p_0)^3 - 1},$$

где f – скорость газа-носителя, m^3/c ; t – относительное время удерживания, с; p_w – давление паров воды при комнатной температуре, Па; p_i – давление газа-носителя на входе в колонку, Па; p_0 – давление газа-носителя на выходе из колонки, Па; T – температура эксперимента, К.

Термомеханические исследования проводили на пленочных образцах полиарилатов при приложении постоянного растягивающего напряжения в линейном программировании температуры со скоростью 0,05 град/с.

Экспериментальные результаты представлены в таблице и на рисунке в виде зависимостей логарифма исправленного удерживаемого объема V от обратной температуры.

Для всех исследованных полиарилатов на зависимости $\ln V$ от $1/T$ в области высоких температур имеются две близко расположенные точки перегиба (рисунок, a – c). Высокотемпературный переход находится в области температуры стекловования (определенной термомеханическим методом) 472 (полиарилат I), 565 (II) и 516 К (III). Эти данные совпадают с T_c , полученной методом обращенной газовой хроматографии при использовании в качестве пробы бензола. Применение других указанных выше проб дает значение T_c в интервале, указанном в таблице.

Второй перегиб связан с переходом при T'_c , расположенным ниже T_c . Температура этого перехода не зависит от характера проб. Интервал между T_c и T'_c в зависимости от используемого в качестве молекулярного зонда вещества составляет 19–34 (полиарилат I), 24–30 (II) и 37–45 К (III).

Температурные переходы в полиарилатах аналогичного химического строения, в частности на основе фенолфталеина, были исследованы методом динамической механической спектроскопии в работе [6]. Однако никаких переходов в интервале температур от T_c до комнатной при этом не наблюдалось.

Очевидно, что переход при T_c' не может быть связан с групповой подвижностью, поскольку последняя реализуется при температурах значительно ниже температуры стеклования. Для объяснения природы данного перехода были использованы представления кластерной модели полимеров [7], согласно которой аморфный полимер рассматривается как совокупность некристаллизующихся кластеров, находящихся в среде менее упорядоченных и более «рыхлых» областей. Можно предположить, что сегменты макромолекул в межкластерных областях обладают большей подвижностью, вследствие чего температура расстекловывания для полимера в этих областях ниже, чем для кластеров.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают двойственный характер стеклования исследованных полиарилатов: при более низкой температуре размораживается сегментальная подвижность для участков макромолекул, находящихся в межкластерных областях, а затем при более высоких температурах в этот процесс вовлекается весь объем полимера.

Разность температуры $T_c - T_c'$ между первым и вторым переходами примерно одинакова для полиарилатов I и II, в то время как для полиарилата III она несколько больше. Величина этой разности определяется, вероятно, различием в плотности упаковки макромолекул в кластерах и межкластерных областях и пропорциональна этой разности. Можно предположить, что это различие в плотности упаковки наибольшее в смешанном полиарилате III и меньшее — в полиарилатах I и II. В этом плане следует также отметить, что для статистических сополимеров отмечалось расширение области стеклования по сравнению с гомополимерами [8].

В области более низких температур (от 293 К до T_c') в случае полиарилатов I и II переходы при использовании метода обращенной газовой хроматографии не выявлены. Для этой области полученные результаты согласуются с данными работы [6], однако полиарилат III обнаруживает четко выраженный переход при 320 К (рисунок, 2). Но в отличие от высокотемпературных переходов, которые удается зарегистрировать при применении нескольких зондов, этот переход проявляется только при использовании в качестве молекулярных зондов циклогексана и четыреххлористого углерода, в то время как, например, использование пентана не позволяет выявлять этот переход. Для объяснения факта «селективности» перехода по отношению к пробам, молекулы которых являются неполярными, но различаются по геометрическим размерам, необходимо допустить, что при температурах выше 320 К циклогексан и четыреххлористый углерод в отличие от пентана могут проникать в матрицу полимера. Следует отметить, что такое предположение находится в противоречии с положением обращенной газовой хроматографии, согласно которому ниже T_c молекулы веществ, не являющиеся растворителями для исследуемого полимера, адсорбируются на поверхности полимера, а сорбция происходит при температурах выше T_c . Что касается природы данного перехода, то, очевидно, он связан с размораживанием подвижности макромолекул полиарилата III на групповом уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алишев В. Р., Березкин В. Г., Мельникова Ю. В. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, № 2, с. 200.
2. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976, с. 127.
3. Guillet J. E., Galin M. Polymer Letters, 1973, v. 11, № 4, p. 233.

4. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 525.
5. Ito K., Sakakura H., Jamashita J. Polymer Letters, 1977, v. 15, № 12, p. 755.
6. Нурмухаметов Ф. Н., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 812.
7. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154.
8. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, с. 117.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
15.VII.1983

УДК 541.64:535.37

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аблев Р. И.,
Казаков В. П.*

Для исследования деструкции и стабилизации полимеров применяют метод хемилюминесценции, в частности для получения информации о процессах окисления полимеров и оценки эффективности антиоксидантов [1–3]. Однако работ, посвященных изучению хемилюминесценции в полимерных средах, известно мало. Отсутствуют публикации по хемилюминесценции ПВХ. Между тем данный метод (учитывая его специфичность и высокую чувствительность) позволяет исследовать деструктивные реакции в ПВХ на начальных стадиях, регистрировать процессы, анализ которых другими методами сопряжен со значительными трудностями или вообще не представляется возможным.

Настоящая работа посвящена изучению хемилюминесценции в процессе деструкции ПВХ в твердой фазе.

При термоокислительном воздействии на промышленные образцы ПВХ, начиная с температуры порядка 363 К, в синей части спектра ($\lambda_{\text{макс}}=460$ нм) наблюдается хемилюминесценция (рис. 1, кривые 2, 3). Зависимость интенсивности люминесценции $I_{\text{л}}$ от температуры характеризуется двумя четко выраженнымми компонентами. Интенсивность свечения достигает максимального значения при 388–393 К. Выше этой температуры хемилюминесценция уменьшается, однако при дальнейшем нагревании полимера (>403 К) снова резко возрастает (рис. 1).

Нагревание ПВХ в инертной атмосфере (аргоне) также сопровождается эффектом хемилюминесценции (рис. 2, кривые 2 и 3), но в этом случае обнаруживается лишь первая компонента люминесценции. Повышение температуры вплоть до 495 К не приводит к появлению второй компоненты.

Таким образом, при деструкции ПВХ наблюдается явление хемилюминесценции, причем характер зависимости $I_{\text{л}}$ от температуры (рис. 1) свидетельствует о том, что люминесценция обусловлена по крайней мере двумя различными факторами. Свечение при температурах выше 403 К, очевидно, связано с окислительной деструкцией ПВХ; на это указывает исчезновение второй компоненты хемилюминесценции при переходе от окислительной атмосферы к инертной.

Хемилюминесценция при термической (в атмосфере аргона) деструкции ПВХ и наличие первой компоненты хемилюминесценции при термоокислительной экспозиции полимера обусловлено реакциями с участием