

гетерогенном полиэлектролите имеются области с большим числом попечных связей и области, в которых их настолько мало, что свойства данного полиэлектролита в некоторых участках подобны свойствам линейного полимера. В предельной ситуации полиэлектролитная сетка (вне зависимости от степени дисперсности) может содержать участки, сравнимые с единичными полимерными цепями, свойства которых, например содержание и структура воды, энергетические характеристики обменных групп и т. п., могут существенно отличаться от свойств всего ионита. В этом случае собственно структуру гетерогенного сшитого полиэлектролита можно трактовать как двухфазную систему, в которой существуют подвижные и неподвижные участки, причем их соотношение можно варьировать, изменяя количество сшивающего агента и термодинамическое качество растворителя. Уменьшение энергетических затрат на ионизацию может служить одной из причин высокоспецифической сорбции органических ионов на мелкодисперсных формах сшитых полиэлектролитов, по сравнению с процессами, протекающими на крупных гранульных ионитах [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. Полиэлектролитные комплексы. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 3.
2. Дмитренко Л. В., Островский Д. И., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. Б., 1972, т. 14, № 11, с. 859.
3. Писарев О. А., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 9, с. 2391.
4. Писарев О. А., Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. Б., 1985, т. 27, № 2, с. 261.
5. Jordan I., Alleman T. G. Analyt. Chem., 1957, v. 29, № 1, p. 9.
6. Динабург В. А., Самсонов Г. В., Генендер К. М., Пасечник В. А., Юрченко В. С., Елькин Г. Е., Белая С. Ф. Журн. прикл. химии, 1968, т. 41, № 11, с. 891.
7. Юрченко В. С., Пасечник В. А., Кузнецова Н. Н., Рожецкая К. М., Соловьев Л. Я., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 21, № 2, с. 176.
8. Писарев О. А., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 1, с. 37.
9. Немцова Н. Н., Пирогов В. С., Самсонов Г. В. В кн.: Ионный обмен и хроматография. М.: Наука, 1984, с. 76.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

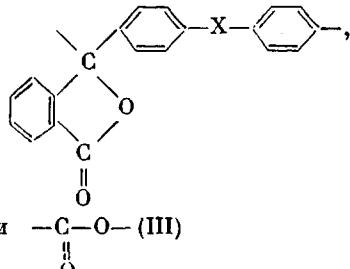
Поступила в редакцию
8.IV.1985

УДК 541.64:536.4

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

Крайкин В. А., Салазкин С. Н., Комиссаров В. Д.,
Золотухин М. Г., Рафиков С. Р.

В последние годы были получены полимеры нового типа¹ — полиариленфталиды, имеющие следующее строение:



¹ Полимер III, синтезированный ранее [3], рассмотрен для оценки влияния гетеросвязи между ароматическими ядрами на термостойкость полиариленфталидов.

Рис. 1. Установка для проведения термодеструкции в вакууме. 1 — вакуумный кран для отбора проб (A — положение — вакуумирование, B — отбор пробы, В — выдувание пробы в газовую линию хроматографа), 2 — отборник объемом 1–1,5 мл, 3 — кварцевый реактор, 4 — образец полимера, 5 — воздушный термостат, 6 — контрольная термопары, 7 — термометр сопротивления, 8 — температурный блок, 9 — показывающий милливольтметр, 10, 11 — вакуумные краны, 12 — ртутный манометр

Рис. 2. Температурные зависимости выделения CO_2 (a) и CO (б), при термодеструкции полиариленфталидов I–III в вакууме. Время нагревания 1 ч

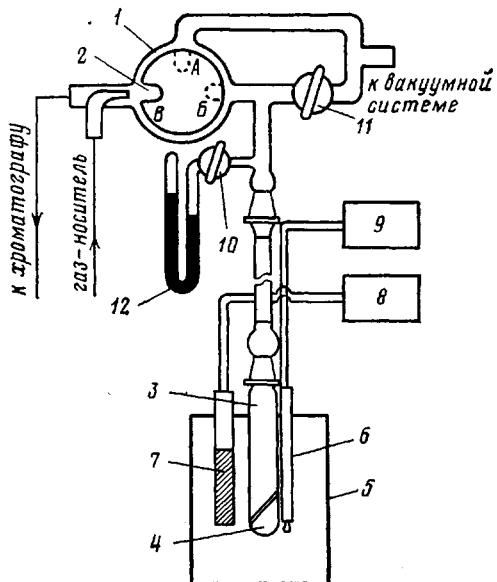


Рис. 1

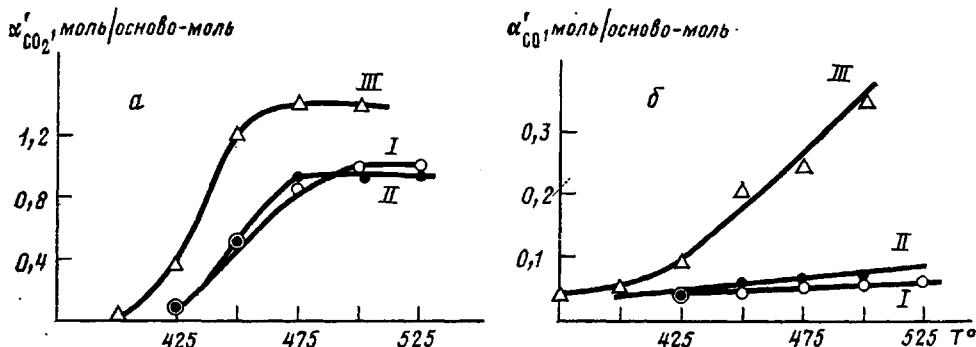


Рис. 2

Полиариленфталиды хорошо растворимы во многих органических растворителях и характеризуются высокой тепло-, термо- и хемостойкостью [1, 2]. Обладая всеми качествами, предъявляемыми к тепло- и термостойким материалам, полиариленфталиды могут найти широкое применение в ряде областей техники.

Перспектива использования полиариленфталидов в жестких условиях (высокая температура, агрессивные химические среды) делает необходимым исследование процессов деструкции этих полимеров с целью выявления возможных подходов к их стабилизации.

За процессом деструкции полиариленфталидов следили по накоплению образующихся окислов углерода (CO и CO_2). Опыты по термодеструкции полимеров I–III были выполнены на установке, схема которой приведена на рис. 1. Количественный анализ CO и CO_2 проводили на газовом хроматографе ЛХМ-8МД. Подробно методика хроматографического определения описана в работе [4].

Исследуемые образцы представляли собой пленки толщиной 20 мкм, полученные поливом 5%-ных растворов полимеров на целлофановую пленку. M_w полимера I составил 44 000, II – 125 000 и полимера III – 20 000.

В вакууме в диапазонах температур 400–550° для полимера I, 375–525° для полимера II и 350–525° для полимера III в газообразных продуктах деструкции обнаружены только окись и двуокись углерода.

Таблица I

Кинетика накопления двуокиси углерода * в процессе термодеструкции полиариленфталидов в вакууме при 475°

$\tau, \text{мин}$	α^*	$\tau, \text{мин}$	α	$\tau, \text{мин}$	α
полимер I		полимер II		полимер III	
5	0,14	5	0,20	2	0,10
10	0,25	10	0,40	4	0,18
15	0,36	15	0,58	7	0,31
20	0,46	20	0,69	10	0,42
25	0,54	25	0,78		
30	0,61	30	0,81		
		35	0,89		
		40	0,91		

* Количество выделившегося CO_2 (в молях) в пересчете на одну сложноэфирную группу в одном элементарном звене полимера (лактонный цикл рассматривали как сложноэфирную группу).

Из рис. 2 видно, что легче других разлагается полимер III, далее следует полимер II и затем I.

Следует отметить, что по газовыделению различия между полимерами I и II незначительны. Количество CO_2 на 1 моль элементарного звена полимера α' в случае полимеров I и II с повышением температуры и времени прогревания увеличивается² и достигает максимального значения, рав-

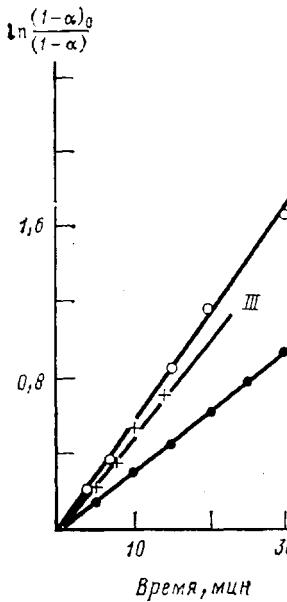


Рис. 3

Рис. 3. Логарифмические анаморфозы кинетики накопления CO_2 при термодеструкции полиариленфталидов I-III в вакууме при 475°

Рис. 4. Зависимость $k_{\text{CO}_2}^I$ (1), $k_{\text{CO}_2}^{II}$ (2), $k_{\text{CO}_2}^{III}$ (3) и α^{III} (4) от температуры

ногого ≈ 1 молю газа. Для полимера III это значение выше и составляет $\approx 1,4$ моля. Окиси углерода при разложении полимеров I - III выделяются значительно меньше, чем двуокиси, причем в случае полимеров I и II ко-

² Для полимеров I и II $\alpha' = \alpha$, для полимера III $\alpha' = 2\alpha$ (см. также примечание к табл. 1).

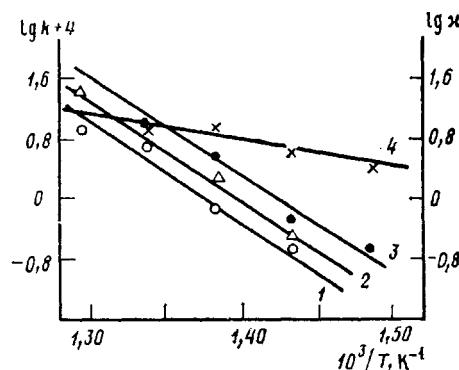


Рис. 4

Таблица 2

Изменение $\kappa = \alpha_{CO_2}/\alpha_{CO}$ в ходе термического разложения полимеров I–III

Время, мин	κ	Время, мин	κ	Время, мин	κ	Время, мин	κ	Время, мин	κ	Время, мин	κ
полимер I, 475°		полимер II, 475°		полимер III, 400°		полимер III, 425°		полимер III, 450°		полимер III, 475°	
5	17,5	5	20,0	5	2,6	4	3,1	1	7,6	2	8,0
10	16,7	10	21,0	10	2,8	9	5,5	3	12,0	4	8,0
15	17,1	15	23,0	15	2,7	14	7,3	5	10,4	7	6,9
20	17,7	20	21,6	20	2,6	20	3,9	8	8,9	10	6,7
25	17,4	25	20,5	26	2,6	27	4,0	11	8,7	14	5,9
30	16,5	30	19,3	34	2,4	34	4,4	14	8,5		
		35	18,9	43	2,3	39	4,3	19	7,8		
		40	18,0		43		4,6				

личество образующейся CO не превышает 5–6% от общего количества газов.

Результаты изучения кинетики образования двуокиси углерода представлены в табл. 1. Выделение CO₂ протекает по реакции первого порядка (на рис. 3 в качестве примера представлены логарифмические анаморфозы кинетических кривых при 475°; аналогичные результаты получены и для других температур).

Для всех трех полимеров температурный ход реакции практически одинаков: $E=256\pm 5$ кДж/моль (рис. 4). По данным рис. 4, константы скорости образования CO₂ для полимеров I – III соответственно равны (с⁻¹): $k^I=2,4\cdot 10^{14} \exp(-256\pm 5/RT)$; $k^{II}=4,9\cdot 10^{14} \exp(-256\pm 5/RT)$; $k^{III}=9,6\cdot 10^{14} \exp(-256\pm 5/RT)$.

Константу скорости выделения CO k_{CO} определяли по отношению к величине k_{CO_2} , используя экспериментальный параметр $\kappa=\alpha_{CO_2}/\alpha_{CO}$. Сравнительное изучение кинетики выделения CO для полимеров I – III было проведено при 475°, а зависимость константы скорости k_{CO} от температуры изучена только на примере полимера III. Из данных, представленных в табл. 2, найдено

$$\lg \kappa = \lg \kappa_0 - \frac{\Delta E}{4,575 \cdot T}$$

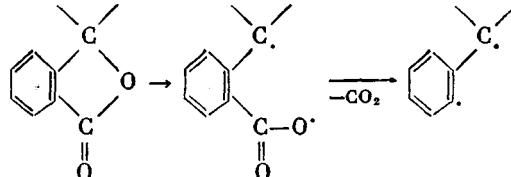
$$\lg \kappa_0 = 1,2, \quad \Delta E^{III} = E_{CO_2}^{III} - E_{CO}^{III} = (65 \pm 5) \text{ кДж/моль}$$

С использованием ранее найденного значения $k_{CO_2}^{III}$ из приведенной выше величины κ получено

$$k_{CO}^{III} = 5,9 \cdot 10^9 \exp(-191 \pm 5/RT)$$

Отмеченные выше закономерности выделения окислов углерода позволяют предположить, что распад фталидного цикла протекает одинаково для всех трех полимеров и основным его продуктом является углекислый газ.

По-видимому, распад фталидного цикла протекает по следующей схеме:



Образующиеся при этом радикалы, вероятно, рекомбинируют с радикалами соседних цепей, что приводит к образованию разветвленных, а в конечном итоге и спищих структур (после прогревания полимеров I – III остаются нерастворимые и неплавкие продукты).

Стабильность фталидного цикла в полимерах I – III неодинакова и определяется природой групп, соединяющих фенильные ядра в основной цепи. По степени ослабления устойчивости фталидного цикла эти группы можно расположить в следующий ряд: $-$, $<-O-$, $<-COO-$.

Относительно низкая термостабильность полимера III, вероятно, обусловлена низкой термической устойчивостью сложноэфирной группы в основной цепи, при распаде которой наряду с CO_2 образуется значительно большее по сравнению с распадом лактонного цикла фталидной группировки количество CO .

ЛИТЕРАТУРА

1. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 2, с. 355.
2. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М. Деп. № 4310-80.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Салазкин С. Н., Аскадский А. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 548.
4. Лактионов В. М., Журавлева И. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 2813.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
24.IV.1985

УДК 541.64:539.199

ОСОБЕННОСТИ СЕГМЕНТАЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТАХ

Берштейн В. А., Егоров В. М., Рыжов В. А.

Многие свойства полимеров контролируются молекулярными движениями, отвечающими основным релаксационным переходам – кооперативному α -переходу при T_c и ближайшему к нему аррениусовскому β -переходу. Обычно считают, что с α -перехода начинается сегментальное движение; по вопросу о механизме β -перехода существует ряд точек зрения [1–5]. В литературе говорилось о взаимосвязи α - и β -переходов [2, 6], единстве их природы [7, 8] и об отсутствии связи между ними [4]. Новые данные работ [5, 9, 10] позволили выдвинуть представление об общем механизме β -перехода в линейных (нежесткцепенных) полимерах и его связи с α -переходом, согласно которому сегментальное движение локально начинается уже с температуры β -перехода T_β , а его элементарный акт состоит в повороте участка цепи, близкого по величине к статистическому сегменту Куна. «Крупномасштабный» же акт α -перехода рассматривается как межмолекулярно коррелированное смещение нескольких соседних сегментов, таких же как в β -переходе.

Отдельного анализа в этой связи заслуживает вопрос о переходах в полимерах (ПМА) и других гребнеобразных полимерах с различными по длине боковыми радикалами, содержащими n углеродных атомов. Релаксационные аномалии (слабое изменение положения β -перехода с удлинением бокового радикала, несоблюдение соотношения Бойера [2] между T_β и T_c , слияние α - и β переходов уже при низких частотах в случае $n > 4$ [11, 12]), наблюдавшиеся у этих полимеров, дали основание пред-