ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXX 1988 № 5

УДК 541.64:536.4

О ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОФИЗИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПОЛИАРИЛАТОВ

Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Яухиайнен Т.-П., Грибкова П. Н., Вахрушева Н. А., Зарубина И. В., Дубровина Л. В., Кобак Н. Ю.

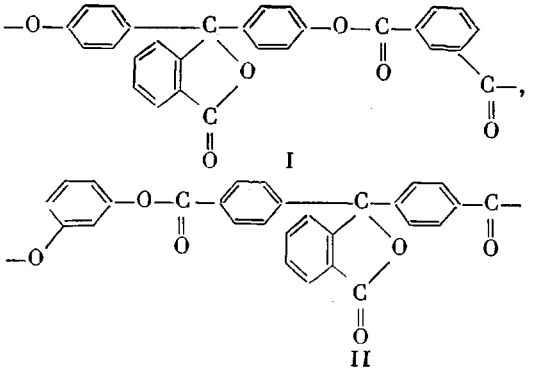
Исследовано развитие процессов ветвления и сшивания в зависимости от температуры пяти образцов полиарилатов. Проведено сравнение температур начала гелеобразования и появления экзотермического эффекта. Экзотермический эффект наблюдается в области температур стеклования полимеров. При охлаждении и повторном нагревании полимеров экзотерма исчезает. В области экзотермического эффекта наблюдается резкое возрастание ММ, уменьшение характеристической вязкости и появление геля.

Известно, что термическое старение большинства ароматических поликонденсационных полимеров протекает через стадии ветвления и гелеобразования, предшествующие началу термической деструкции химической структуры полимера, с образованием и выделением низкомолекулярных продуктов деструкции [1—5]. Низкотемпературная область как тех, так и других превращений зависит от химической природы полимера.

Обычно при исследовании термических и термоокислительных превращений полимера основное внимание уделяют высокотемпературной области, справедливо полагая, что начало разрушения химической структуры определяет температурный диапазон жизни полимера. Однако для термостойких ароматических полимеров изменение топологической структуры — ветвление макромолекул, приводящее к образованию фракции геля,— может значительно изменить эксплуатационные свойства до начала изменения химической структуры. В частности, в процессах формования изделий из расплава физико-механические свойства могут сильно измениться при практически полном сохранении химической структуры повторяющегося звена полимера только из-за изменения топологии полимерной цепи. Констатация таких изменений описана во многих работах, например в [1—5].

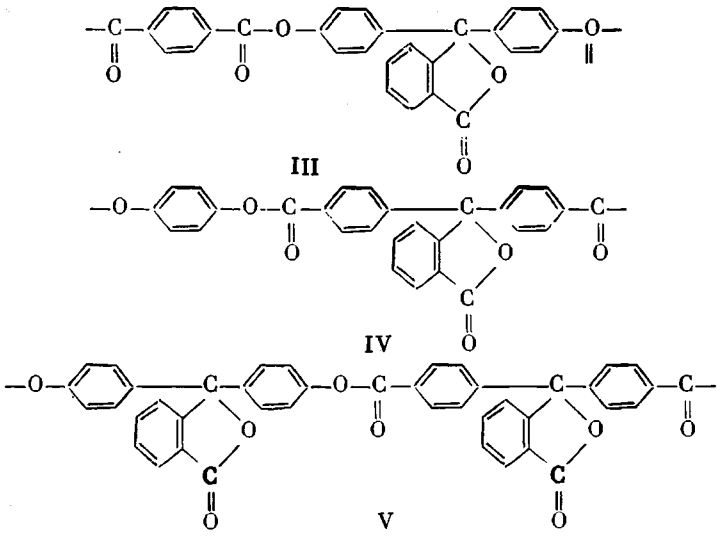
В данной работе мы попытались проследить за характером развития процессов ветвления в зависимости от температуры на примере ароматических полимеров (полиарилатов) и сопоставить с изменением их теплофизических свойств.

Образцы пяти полиарилатов, структурные формулы которых приведены ниже, были прогреты в течение 1 ч при различных температурах.



I

II



III

IV

V

Условия нагревания следующие: пленку полимера толщиной 30–50 мкм, полученную из раствора в хлороформе и высушенную при 90° в вакууме, помещали на дно ампулы объемом 6–7 см³; ампулу откачивали до остаточного давления 10^{-2} мм рт. ст.,

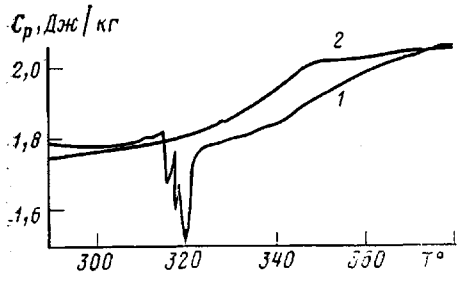


Рис. 1

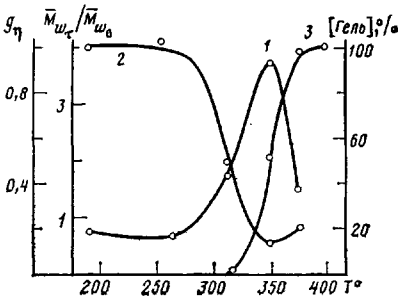


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрические кривые полиарилата IV: *1* – первоначальная, *2* – после повторного охлаждения. Скорость подъема температуры 10 град/мин

Рис. 2. Изменение ММ (*1*), характеристической вязкости (*2*) и гель-фракции (*3*) для полиарилата IV в зависимости от температуры нагревания

запаивали и помещали в нагретый до нужной температуры блок. Температуру поддерживали с точностью ±2°. После прогревания в течение 1 ч ампулу охлаждали, вскрывали, отбирали пробу на хроматографический анализ газообразных продуктов деструкции. Полимер взвешивали, растворяли, отделяли и промывали нерастворимую часть – гель, если он образовывался. Гель высушивали в вакууме до постоянного веса. Растворимую часть полимера использовали для измерения ММ полимера $\bar{M}_w$ методом рассеяния света на фотогониодиффузометре «Fica» и измерения характеристической вязкости $[\eta]$ в хлороформе при 25°. Теплоемкость при постоянном давлении C_p измеряли для 9–12 мг исходного образца полимера на калориметре «Perkin – Elmer» в токе азота при скорости 40 см³/мин и скорости нагревания 10 град/мин.

При определении температуры стеклования все полимеры имели одинаковую термическую предысторию, что достигалось предварительным прогреванием и охлаждением образцов.

На зависимости C_p от T для всех образцов полиарилатов наблюдается появление экзотермического эффекта в области температур, непосредственно предшествующих началу размягчения полимера (рис. 1). После охлаждения при повторном прогревании образца экзотерма полностью исчезает. Мы полагаем, что появление экзотермического эффекта связано с началом сегментальной подвижности, которая создает условия для более выгодного расположения элементов цепи за счет их взаимной перегруппировки и реализации различного типа связей между звеньями, в частности химических связей.

Таблица 1

Характеристики исходных и прогретых в вакууме в течение 1 ч образцов полиарилатов I–V

T	I		II			III		IV			V		
	[η], дл/г	[Гель], %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[η], дл/г	[Гель], %	[η], дл/г	[Гель], %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[η], дл/г	[Гель], %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[η], дл/г	[Гель], %
25	0,40	0	68	0,48	0	0,26	0	32	0,71	0	29	0,42	0
150	–	–	68	0,46	0	–	–	33	0,65	0	–	–	–
190	0,39	0	68	0,45	0	–	–	23	0,65	0	31	0,42	0
260	–		72	0,44	0	0,24	0	–	–	–	–	–	–
265	–	–	–	–	–	–	–	21	0,53	0	32	0,38	0
300	0,31	2	–	–	–	0,20	0	–	0,49	0	–	–	–
315	0,18	69	229	0,43	21	–	–	53	0,50	1	41	0,34	0
335	–	–	–	–	–	–	27	–	–	–	110	–	0
350	0,04	90	–	–	–	0,17	100	126	0,30	51	143	–	6
375	–	–	–	–	100	–	–	49	0,19	98	71	0,29	60
400	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,10	94
425	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	98

Примечание. Для полиарилатов I и III $\bar{M}_w$ не определяли.

Таблица 2

Температуры структурных и теплофизических переходов

Полимер	Температуры переходов, °С			
	гелеобразование	$T_{макс}$	экзотерма	стеклование
I	274	–	267–287	271
II	272	315	257–277	261
III	308	–	297–317	309
IV	315	347	312–327	333
V	325	350	337–357	340

В температурном интервале, соответствующем экзотермическому пику, наблюдали наиболее глубокое изменение топологической структуры, что проявляется в резком возрастании ММ полимера, уменьшении [η] и появлении геля (рис. 2, табл. 1, 2), который в узком температурном интервале достигает 100%. Следует отметить, что исчезновение экзотермического эффекта при повторном прогревании охлажденного образца (рис. 1, кривая *2*) свидетельствует о необратимом характере экзотермических процессов.

Совпадение температурных интервалов начала подвижности элементов цепи и глубоких изменений топологической структуры послужило поводом для анализа химических процессов, протекающих в этой температурной области. В данной работе не ставилась задача выяснить механизм реакций, участвующих в термических превращениях макромолекул, приводящих к появлению центров ветвления и, возможно, разрыву полимерных цепей. Скорее всего это процессы радикального характера. Вместе с тем характер изменений ММ и [η] образцов с изменением температуры прогревания дает основание для некоторых оценок относительных скоростей реакций, приводящих к образованию центров ветвления и разрыву полимерных цепей. Эта информация полезна потому, что собственно появление геля и возрастание ММ зависит не только от скорости реакции сшивания, но и от исходной ММ.

Оценка доли элементов цепи, принявших участие в реакции образования центров ветвления q_0 и подвергнувшихся реакциям разрыва p_0, была выполнена в рамках теории, развитой Чарлзби [6] для процессов, идущих под действием радиационного облучения, дополненной независимым определением числа центров ветвления на макромолекулу по уменьшению [η] полимера по сравнению с [η] линейного полимера той

же ММ [7]

$$g_\eta = ([\eta]_\tau/[\eta]_0)_{M=\text{const}}$$

Рассматривая образование центров ветвления как реакцию между активными центрами, расположенными в любом месте макромолекулы (например, как рекомбинацию радикалов, образовавшихся в результате отрыва атома водорода от ароматического кольца [8]), следует допустить, что центры ветвления должны быть преимущественно четырехфункциональными. Зная $\overline{M}_{w\tau}$ и $[\eta]_\tau$ образца, а также зависимость $[\eta]$ от ММ линейного полимера в том же растворителе, можно найти среднее значение числа центров ветвления на макромолекулу $\overline{m}_w$ по табулированным данным $g \sim m$ [9]. При этом предполагается, что

$$g_\eta = ([\eta]_\tau/[\eta]_0)_{M=\text{const}} = g_{ru}^{3/2}, \quad (1)$$

где $[\eta]_0$ и $\overline{M}_{w0}$ – характеристическая вязкость и средневесовая ММ исходного полимера.

Количественная обоснованность уравнения (1) доказана [10] на модельных разветвленных полиарилатах. При расчете q_0 сделали допущение, что участие в реакции образования центров ветвления не зависит от того, находятся ли реагирующие элементы цепи в геле или зóле, и продолжили оценку этого параметра при температурах гелеобразования.

В табл. 3 приведены результаты расчета числа центров ветвления на макромолекулу и доли элементарных звеньев цепи, участвующих в образовании центров ветвления за 1 ч, $q_0 = 2\overline{m}_w/\overline{X}_{w\tau}$, где $\overline{X}_{w\tau}$ – удвоенное число повторяющихся единиц цепи после прогревания; $\overline{X}_{w\tau} = 2\overline{M}_{w\tau}/448$ для полимера V и $\overline{X}_{w\tau} = 2\overline{M}_{w\tau}/656$ для полимера IV.

Зависимость $[\eta]$ от ММ в хлороформе при 25° для линейного полиарилата V $[\eta] = 5{,}13 \cdot 10^{-4} M^{0{,}67}$, для полиарилата IV $[\eta] = 1{,}4 \cdot 10^{-4} M^{0{,}8}$.

Доля звеньев, участвующих в разрыве цепи $p_0 = p/\overline{X}_{n0}$, где p – число разрывов на исходную макромолекулу. Для наиболее вероятного исходного распределения $\overline{X}_{w0}/\overline{X}_{n0} = 2$ и, следовательно, $p_0 = 2p/\overline{X}_{w0}$. Чарлзби [6] решил задачу об изменении ММ полимера до начала гелеобразования при одновременном протекании реакций ветвления и разрыва, полагая их независимыми. Тогда, зная из описанной выше процедуры определения q_0, можно найти значение

$$p_0 = 2\left(q_0 - \frac{\overline{X}_{w\tau} - \overline{X}_{w0}}{\overline{X}_{w\tau} - \overline{X}_{w0}}\right) \quad (2)$$

Метод расчета Чарлзби был предложен для оценки превращений полимера под действием ядерных излучений, что подразумевает полное отсутствие влияния диффузионного фактора на протекание реакции. В случае прогревания полимера в вакууме кинетические условия реакции, обосновывающие применимость уравнения (2), требуют равномерного распределения температуры в образце. Это условие было достигнуто выбором толщины прогреваемой пленки [11]. Подтверждением того, что сделанные допущения (четырехфункциональность центров ветвления, протекание реакций в кинетической области, правомерность в целом про-

Таблица 3

Характеристики структуры и процессов температурных превращений полиарилатов

T°	$\overline{X}_{w\tau}$	g_τ	$\overline{m}_w$	$q_0 \cdot 10^3$	$p_0 \cdot 10^3$	$\overline{X}_\beta^*$	$\overline{X}_{w\tau}$	g_η	$\overline{m}_w$	$q_0 \cdot 10^3$	$\overline{X}_\beta^*$
	полиарилат IV						полиарилат V				
190	94,5	0,92	0,05	1,06	0,67	82,0	102,7	1,20	0	0	–
265	97,6	0,87	0,10	2,05	2,00	75,0	93.8	1,05	0	0	–
315	125,0	0,66	0,35	5,60	4,60	51,0	236,6	0,47	1,1	9,3	55
335	335,0	0,33	3,50	20,9	25,0	29,0	–	–	–	–	–
350	434,0	0,27	6,00	27,5	37,0	23,0	562,5	0,14	20	71	9,0
375	216,0	0,33	3,50	32,0	50,6	19,0	219,0	0,19	11,4	104	6,0

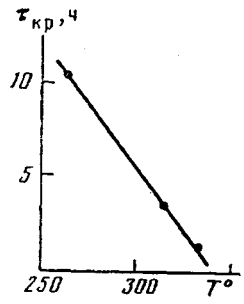


Рис. 3

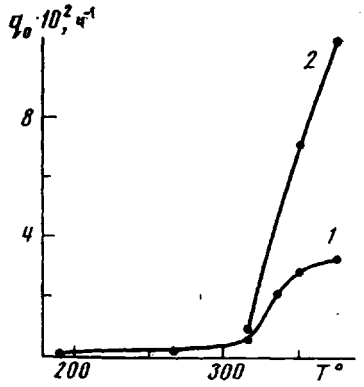


Рис. 4

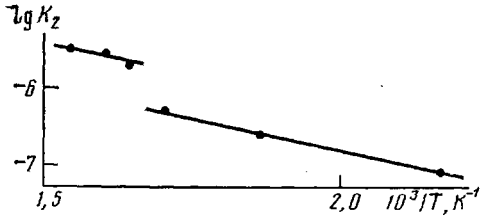


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость $\tau_{кр}$ от температуры для полиарилата V

Рис. 4. Зависимость q_0 от температуры для полиарилатов V (*1*) и IV (*2*)

Рис. 5. Зависимость $\lg K_2$ от обратной температуры для полиарилата V

веденного расчета) справедливы, может служить то, что критическое время гелеобразования $\tau_{кр} = \dfrac{1}{\bar{X}_{w0}\left(q_0 - \dfrac{p_0}{2}\right)} = 1$ [6] при 335° для полиарилата V (рис. 3).

Это время соответствует температуре начала гелеобразования, полученной из данных по зависимости количества геля от температуры прогревания в течение 1 ч (рис. 2). Для полиарилата IV аналогичный расчет не мог быть выполнен, так как экспериментальные значения $M_{wт}$ и $[\eta]_т$ получены уже после точки гелеобразования.

Из приведенных на рис. 4 и в табл. 3 данных можно сделать вывод о том, что скорость сшивания полиарилата IV при одних и тех же температурах выше, чем полиарилата V. Разница между ними по температурной шкале укладывается в разницу между температурами возникновения сегментальной подвижности. Для этих двух полиарилатов резкое возрастание q_0 совпадает с температурой начала сегментальной подвижности.

Приблизительная оценка энергий активации и предэкспоненты по уравнению

$$K_2 \cong q_0 \frac{M_0}{3600d\,1000\,(1-q_0)^2} = A\exp^{-(E/RT)}$$

показала, что зависимость $\lg K_2$ от $1/T$ делится на два участка в области температур 190–315 и 335–375° (рис. 5).

В этих температурных интервалах эффективные энергии активации приблизительно равны и составляют величину 33–42 кДж/моль, а предэкспонента при переходе к температурам, соответствующим возникновению сегментальной подвижности, возрастает на порядок. Другими словами, характер механизмов, участвующих в образовании центров ветвления, с ростом температуры не меняется, а доля эффективных контактов между элементами цепи резко возрастает.

Таким образом, несмотря на оценочный характер расчетных данных, полученных при анализе экспериментально измеренных M_w и $[\eta]$, общий вид зависимости процессов, протекающих в полиарилатах до начала деструкции химической структуры, свидетельствует о том, что наиболее глу-

бокие топологические изменения связаны с началом сегментальной подвижности, которая приводит к ветвлению макроцепей и образованию гель-фракции. С этих позиций взаимосвязь между химическим строением и процессами ветвления и образования геля в ряду однотипных полимеров, в данном случае полиарилатов, определяется влиянием химического строения на температуру стеклования полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Родэ В. В., Грибкова П. Н., Коршак В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 1. С. 57.
2. *Грибкова П. Н., Родэ В. В., Коршак В. В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 3. С. 568.
3. *Журавлева И. В., Родэ В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1968. № 3. С. 569.
4. *Гамза-Заде А. И., Павлова С.-С. А., Родэ В. В., Коршак В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1753.
5. *Павлова С.-С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И.* Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М., 1983.
6. *Чарлзби А.* Ядерные излучения и полимеры. М., 1962.
7. *Stockmayer W. H.* // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. № 4. P. 125.
8. *Kinney C. R.* // Chem. Petrol. Hydrocarbon. 1954. V. 11. P. 305.
9. *Yamakawa H.* Modern Theory of Polymer Structure. N. Y., 1971. P. 419.
10. *Фармазян З. М., Дубровина Л. В., Павлова С.-С. А.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1458.
11. *Болдырев В. В.* Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск, 1958. С. 320.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР
Институт химии при Университете
и. Йоэнсуу, Финляндия

Поступила в редакцию
3.XII 1986

ON THERMOCHEMICAL AND THERMOPHYSICAL TRANSFORMATIONS OF POLYARYLATES

Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Yaukhiainen T. P., Gribkova P. N., Vakhrusheva N. A., Zarubina I. V., Dubrovina L. V., Kobak N. Yu.

Summary

Development of branching and crosslinking processes for various temperatures in five polyarylate samples has been studied. Temperatures of gelation beginning and exothermal effect manifestation are compared. Exothermal effect is observed in the glass transition region of polymer. After cooling and reheating of polymers the isotherm dissapears. In the region of the exothermal effect the sharp increase of MM, decrease of intrinsic viscosity and gel appearence are observed.