

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
С. В. ВИНОГРАДОВА, В. Г. ДАНИЛОВ, С. Н. САЛАЗКИН

О ВЛИЯНИИ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИАРИЛАТОВ

На ряде примеров Б. А. Долгоплюс с сотрудниками (^{1, 2}) показали, что термостойкость полимеров зависит от температуры стеклования или плавления. Обычно термический распад полимеров начинается после их размягчения, когда макромолекулы приобретают подвижность и значение эффекта клетки уменьшается. В связи с этим нами было предпринято исследование влияния агрегатного состояния полиарилатов на их термостойкость. Ранее при изучении термической деструкции ряда полиарилатов методом т.г.а. показано, что в ряду исследованных полиарилатов строение бисфенола практически не влияет на температуры начала разложения и интенсивного разложения, которые у большинства полиарилатов лежат в интервале 350—360° и 460—470° соответственно. Незначительное снижение термостойкости* наблюдается лишь в случае полиарилатов на основе изофталевой кислоты (по сравнению с терефталевой), незначительное повышение термостойкости — в случае полиарилата фенолфлуорена (³). Однако следует отметить, что температуры стеклования и плавления исследованных полиарилатов не превышали наблюдаемую температуру начала разложения (350—360°).

Было проведено исследование полиарилатов, температура плавления которых лежит выше указанного интервала. Наибольший интерес для такого исследования представляет полиарилат гидрохинона и терефталевой кислоты (полиарилат Г-2) (⁴). Этот полиарилат имеет высокую степень кристалличности и, согласно данным термомеханического анализа, не размягчается до 480° (аморфизацию его осуществить не удалось). Для сравнения нами были взяты изомерные полиарилаты на основе резорцина и терефталевой и изофталевой кислот (полиарилаты Р-2 и Р-1 соответственно) с температурами размягчения значительно ниже 350°, а также полиарилат гидрохинона и изофталевой кислоты (полиарилат Г-1) с температурой плавления 380° (несколько выше температуры начала разложения большинства полиарилатов).

В табл. 1 указаны условия синтеза и последующей обработки исследованных полиарилатов, а также некоторые их свойства.

Исследование проводили на электронных термовесах фирмы «ДАМ» (Франция) в атмосфере гелия при нагревании образца со скоростью 5 град/мин, навеска 20 мг.

Из полученных результатов (см. рис. 1) и сопоставления их с ранее полученными данными (³), ясно видно, что наибольшей термостойкостью среди рассматриваемых полиарилатов обладает полиарилат Г-2. Различие в термостойкости в случае изученных нами полиарилатов, по-видимому, обусловлено в первую очередь влиянием агрегатного состояния полиарилата, т. е. различием в температурах плавления (или размягчения) и различием в степени кристалличности. Действительно, в тех случаях, когда температуры плавления (при высокой степени кристалличности) превышают 350—360° (т. е. температуры начала разложения большинства полиарила-

* Термостойкость полиарилатов оценивалась только по изменению в весе.

Таблица 1

Условия синтеза (продолжительность 0,5 час., растворитель совол) и последующей обработки полиарилатов

№ п.п.	Полиарилат	Формула	Т-ра, °С	Конц. исходных веществ в мол. на 1 л р-ра.	Метод выделения и очистки полимера	Т-ра, разм.*, °С	Результаты рентгеноструктурного анализа
1а	Г-2		360	0,6	Суспензия полимера, выпавшего из совола при охлаждении массы, разбавлена, ацетоном, отфильтрована, многократно промыта ацетоном и высушена при 120°/1 мм рт. ст.	Не размягчается до 480	Высококristаллический
1б	Г-2	То же	—	—	Полимер 1а дополнительно многократно промыт тетрахлорэтаном, а затем ацетоном, и высушен при 120°/1 мм рт. ст.	То же	То же
2	Г-4		330	0,75	Обработан после синтеза аналогично полимеру 1б	380	Кристаллический, средней степени упорядоченности
3	Р-2		330	0,75	Полимер высажен из реакционной смеси ацетоном, многократно промыт ацетоном, тетрахлорэтаном и высушен при 120°/1 мм рт.ст.	<200	Кристаллический малоупорядоченный, значительная часть аморфная
4	Р-4		330	0,75	Обработан после синтеза аналогично полимеру 3	<200	В основном аморфный, небольшая часть кристаллическая

* За температуру размягчения полимера из термомеханической кривой принята температура, соответствующая пересечению касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения при нагрузке 100 г на 1 пуансон диаметром 4 мм. Скорость нагревания 80 град/час.

тов) и достигают 380 и 480° для полиарилатов Г-1 и Г-2, разложение полимеров начинается при более высоких температурах (375 и 440°), а температуры начала интенсивного разложения составляют 490 и 540° вместо 460—470° для большинства полиарилатов. Однако на термостойкость наряду с агрегатным состоянием полиарилатов может оказывать некоторое влияние и изомерия. Например, у полиарилатов Р-1 и Р-2, температуры плавления которых значительно ниже температур начала разложения, наблюдается различие в температуре интенсивного разложения в 10—15°.

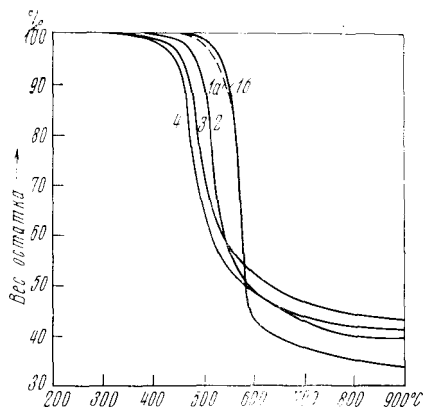


Рис. 1. Термогравиметрические кривые полиарилатов. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

Аналогичная зависимость была обнаружена нами ранее для полиарилатов на основе фенолфталеина⁽³⁾.

Соемное влияние этих двух факторов на термостойкость в известной степени затрудняет определение роли каждого из них при оценке термостойкости полиарилата Г-2, значительно превосходящей термостойкость других исследованных полиарилатов. Однако малое влияние на термостойкость изомерии полиарилатов в строении бисфенолов⁽³⁾ позволяет полагать, что такое повышение термостойкости в основном обусловлено высокой температурой плавления этого высококристаллического полиарилата, т. е. повышение термостойкости обусловлено «эффектом клетки». Таким образом, можно сделать вывод, что полученные нами результаты находятся в хорошем соответствии с пред-

ставлениями Долгопоса и сотрудников^(1, 2) о зависимости термостойкости полимеров от их температуры плавления (стеклования).

В заключение авторы выражают благодарность Д. Я. Цванкину за помощь в интерпретации дебаграмм.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Долгопоса, Б. Л. Ерусалимский и др., ДАН, **120**, 783 (1958).
² И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин и др., ДАН, **191**, 362 (1970). ³ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., **Б12**, 129 (1970). ⁴ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 637.