

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, С. А. ПАВЛОВА,  
А. И. ГАМЗАДЕ, В. В. РОДЭ

## ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Принцип о равной вероятности распада макромолекул различной длины является одним из основополагающих в теории деструкции полимеров <sup>(1)</sup>. Однако, как видно из экспериментальных работ, данный принцип выполняется не во всех случаях <sup>(2-4)</sup>. Поэтому особо важное значение при изучении деструкции высокомолекулярных соединений приобретает исследование природы разложения полимеров, связанное с выяснением вопроса о равноценности разрушающихся связей.

В настоящей работе на примере алифатических сложных полиэфиров именно с этих позиций рассматривается их деструкция в вакууме. Исследованные полимеры представляли собой полиэферы на основе гександиола-1,6 и янтарной (ПГС) или адипиновой (ПГА) кислот. Исследование подобного рода связано с необходимостью оценки полидисперсности, определения вида функции молекулярновесового распределения (м.в.р.) полимеров. Полученные на основании данных седиментационного анализа кривые м.в.р. исходных полиэфиров сопоставляли с кривыми, рассчитанными по уравнению Флори <sup>(5)</sup> для заданной степени завершенности реакции. Наблюдаемое удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими кривыми свидетельствовало о «наиболее вероятном» распределении использованных партий полиэфиров ПГА и ПГС.

Термолиз алифатических полиэфиров проводили в условиях, при которых наблюдали заметное изменение молекулярновесовых характеристик полимеров, хотя при этом потери веса образцов практически отсутствовали. В этих условиях снижение характеристической вязкости прогретых образцов ПГА сопровождалось одновременным практически линейным ростом концентрации концевых карбоксильных групп \* (рис. 1).

Для правильного суждения о происходящих процессах и возможных при этом видоизменениях функции м.в.р. полимера, важно было установить, что изменение вязкости термолизованного полимера обусловлено только лишь разрывами цепей и не осложнено реакциями разветвления или сшивания.

Как известно <sup>(1)</sup>, закон уменьшения характеристической вязкости образца в ходе деструкции находится в определенной зависимости от значения начальной ширины м.в.р. полимера. Задаваясь последним, можно отыскать теоретически предполагаемое изменение характеристической вязкости при соответствующем числе разрывов макроцепи.

При известном начальном значении коэффициента полидисперсности полимера такое изменение вязкости, вызванное исключительно разрывами цепей, легко определить из выражения <sup>(6)</sup>

$$\frac{[\eta]_s}{[\eta]_0} = \left( \frac{1}{1+S} \right)^a \frac{\Gamma(k_s+1+a) k^a \Gamma(k+1)}{\Gamma(k+1+a) k_s^a \Gamma(k_s+1)} \quad (1)$$

\* Декарбоксилирование образующихся концевых COOH-групп, судя по анализу на двуокись углерода, практически не происходит, о чем также свидетельствует линейный характер накопления COOH-групп.

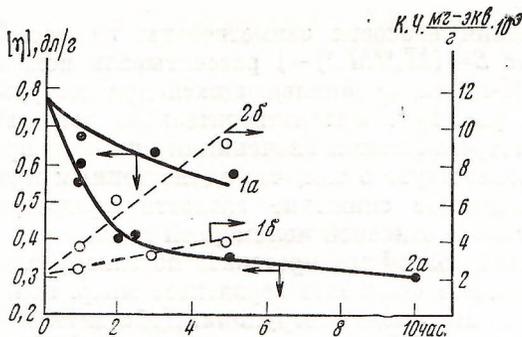


Рис. 1

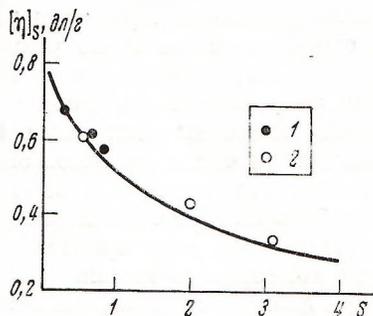


Рис. 2

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости (*a*) и концентрации концевых СООН-групп (*б*) полиэфира ПГА после нагревания при температурах 250 (1) и 275° (2)

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости деструктированного полимера от числа разрывов. Теоретическая кривая показана сплошной линией, экспериментальные данные — точками: для образцов ПГА, прогретых в течение 5 час. при 250° (1) и при 275° (2)

где  $k$  и  $k_s$  — коэффициенты полидисперсности исходного и деструктированного образцов, соответственно ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n = (k+2)/(k+1)$ ),  $a$  — показатель степени в уравнении Марка — Куна — Хаувинка,  $S$  — число разрывов,  $\Gamma$  — гамма-функция.

Поскольку, как было установлено, начальное распределение полиэфира ПГА является «наиболее вероятным», что предполагает неизменность полидисперсности в ходе деструкции, теоретическую кривую изменения вязкости от числа разрывов находили исходя из формулы (1), которая в этом случае приобретает вид

$$[\eta]_s/[\eta]_0 = (1/(1+S))^a.$$

При этом численные значения  $[\eta]_0$  и  $a$  для полиэфира ПГА составляли соответственно 0,78 и 0,61 дл/г.

На рис. 2 приведены искомая теоретическая зависимость, а также экспериментальные данные, отражающие связь величины вязкости от

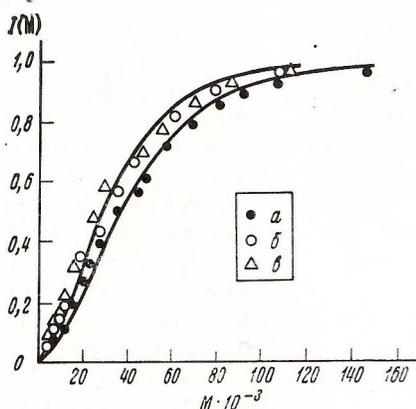


Рис. 3

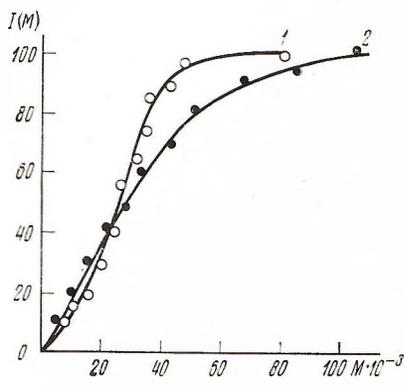


Рис. 4

Рис. 3. Кривые м.в.р. термолизованных образцов полиэфира ПГА. Теоретические кривые показаны сплошными линиями, экспериментальные данные обозначены точками: полимер, прогретый 1 час (*a*) и 3 часа (*б*) при 250° и прогретый 1 час при 275° (*в*)

Рис. 4. Кривые м.в.р. исходного (1) и термолизованного (2) образцов полиэфира ПГА

числа разрывов. При этом значения вязкости заимствованы из рис. 1, а отвечающее им число разрывов  $S = (\bar{M}_n^0 / \bar{M}_n^*) - 1$  рассчитывали исходя из концентрации концевых COOH-групп, накапливающихся при деструкции полиэфира ПГА (также из рис. 1)\*. Удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими значениями вязкости при найденном числе разрывов свидетельствует о том, что единственным процессом, ответственным за наблюдаемое снижение вязкости прогретых образцов ПГА, является распад связей основной полимерной цепи.

При этом, если процесс распада полиэфира протекает по закону случая, то, согласно теории (7), исходное «наиболее вероятное» м.в.р. полимера должно сохраняться неизменным в ходе деструкции. Действительно, как показывает анализ м.в.р. образцов ПГА, прогретых при 250–275° в течение 1–3 час., кривые распределения, как и в случае исходного полимера, удовлетворительно соответствуют теоретическим кривым для «наиболее вероятного» м.в.р. (рис. 3).

Другим подтверждением статистической природы распада алифатических сложных полиэфиров является установление «наиболее вероятного» распределения после деструкции образца, первоначальная полидисперсность которого характеризовалась  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,6$  (фракция полиэфира ПГС). Как видно из рис. 4, кривая распределения деструктированного образца отличается от исходной и описывается более широкой функцией м.в.р. ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2,1$ ).

Таким образом, деструкция алифатических сложных полиэфиров до начала их потерь веса протекает без нарушения линейной структуры макромолекул полимеров и происходит по статистическому закону.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
30 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Уолл, В кн. Аналитическая химия полимеров, т. 2, М., 1965, стр. 152.  
<sup>2</sup> L. A. Wall, S. Straus, L. J. Fetters, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., v. 10, 1472 (1969).  
<sup>3</sup> В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский и др., ДАН, т. 198, № 4, 872 (1971). <sup>4</sup> Е. Н. Кумпаненко, Исследование термической деструкции и молекулярно-вещного распределения поли-1,3-диоксолана. Автореф. кандидатской диссертации, М., 1973. <sup>5</sup> P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953. <sup>6</sup> А. М. Котляр, J. Polym. Sci., v. 51, 563 (1961). <sup>7</sup> Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., т. А 10, № 7, 1475 (1968).

---

\* Среднечисловые молекулярные веса некоторых термализованных образцов ПГА, определенные методом газовой осмометрии, удовлетворительно совпадали с расчетами  $\bar{M}_n$  по количеству концевых групп.