

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1966

УДК 678.01:53+678.674

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИКАРБОНАТОВ

A. Н. Перепелкин, П. В. Козлов

Одним из важнейших свойств полимера является проявление высокоэластического состояния, возникновение которого фиксируется определенным значением температуры стеклования. Введение в химическое звено макромолекулы заместителей различной химической природы должно приводить, очевидно, к изменению температуры стеклования полимера.

В настоящей работе исследовано влияние различного химического состава мономерного звена одного и того же ряда полимеров на их температуру стеклования. С этой целью в качестве объектов были выбраны поликарбонаты, для которых вследствие громоздкости их макромолекул характерны кинетически замедленные релаксационные процессы структурных превращений, что приближает их по свойствам к жесткоцепным полимерам [1]. В этом отношении поликарбонаты представляют собой весьма удобные объекты для изучения влияния последовательного химического замещения на температуру стеклования полимеров.

Объекты и методика исследования

В качестве объектов исследования были взяты поликарбонаты *, полученные методом фосгенирования 4,4-диоксидифенилалканов различного химического строения, как это описано в работе [2]. Для удобства изложения и систематизации результатов работы поликарбонаты были подразделены на три ряда по исходным реагентам, образующим мономер (таблица): 1) поликарбонаты, полученные на основе 4,4'-диоксидифенилалкана — продукта конденсации фенола с различными кетонами или альдегидами; 2) поликарбонаты на основе мономера, полученного конденсацией *o*-крезола или *m*-крезола с соответствующими альдегидами и кетонами; 3) поликарбонаты, полученные на основе мономера — продукта конденсации галоидопроизводных фенола с различными кетонами и альдегидами.

Исходные образцы поликарбоната были подвергнуты фракционированию с последующей тщательной сушки в вакууме при комнатной температуре. Для эксперимента были отобраны фракции с наибольшими, по возможности близкими молекулярными весами. Молекулярные веса были определены методом светорассеяния (таблица). Для идентификации всех образцов поликарбонатов были сняты ИК-спектры. Сравнительная характеристика ИК-спектров мономера и полимера позволила выявить по-лосы поглощения соответствующих химических заместителей и карбонильной группы.

Для определения температуры стеклования (T_g) были проведены термомеханические испытания на динамометрических весах [3] с постоянной нагрузкой 100 Г/мм^2 при периодическом воздействии ее на образец в течение 20 сек. Измерения проводили при скорости повышения температуры 1 град/мин . Образцы для термомеханических испытаний в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм готовили прессованием при температурах, равных температурам течения испытываемых образцов по-

* Пользуясь случаем, выражаем искреннюю благодарность сотрудникам Кафедры технологий органических и элементоорганических полимеров МХТИ им. Менделеева О. В. Смирновой, Е. В. Коровиной и Эль Сайд Али Хасану за предоставленные образцы поликарбонатов.

Температуры стеклования поликарбонатов

Поликарбонат, №	Поликарбонаты на основе 4,4'-диоксидифенилаканов	Мол. вес химического звена	Мол. вес полимера	Температура стеклования, °C
	Ряд 1			
I	4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	254	54000	148
II	4,4'-Диоксидифенил-2,2-бутан	268	49000	132
III	4,4'-Диокситрифенилметан	302	41000	170
IV	4,4'-Диоксидифенил-1,1-циклоцентан	280	39000	163
V	4,4'-Диоксидифенил-1,1-циклогексан	294	51000	166
	Ряд 2			
VI	4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенилметан	254	43000	51
VII	4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропан	282	37000	100
VIII	4,4'-Диокси-2,2'-диметилтрифенилметан	330	44000	182
IX	4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенил-1,1-циклогексан	322	47000	133
	Ряд 3			
X	4,4'-Диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан	323	34000	142
XI	4,4'-Диокси-3,3'-дихлор-5,5'-диметилдифенил-2,2-пропан	351	36000	154
XII	4,4'-Диокси-3,3',5,5'-тетрахлордифенил-2,2-пропан	392	32000	217
XIII	4,4'-Диокси-3,3',5,5'-тетрабромдифенил-2,2-пропан	570	29000	—
XIV	4,4'-Диокси-3,3'-дихлордифенил-1,1-циклогексан	363	38000	179

Примечание. В дальнейшем в статье вместо химического названия будет указываться порядковый номер соответствующего поликарбоната из таблицы.

лимера. Для каждого образца поликарбоната соответствующего химического строения были подобраны условия истинной пропрессованности. Готовые таблетки представляли собой прозрачный монолит. T_c определяли по перегибу термомеханической кривой.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Для иллюстрации термомеханических исследований поликарбонатов на основе фенола и соответствующих альдегидов и кетонов на рис. 1 приведены термомеханические кривые, которые обнаруживают резкое повышение при T_c , затем область обратимых деформаций переходит через свое максимальное значение с последующим снижением деформируемости. Подобные наблюдения были сделаны для поликарбонатов II и III рядов (рис. 2, 3). Форма термомеханической кривой для поликарбоната на основе 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабром-дифенил-2,2-пропана XIII составляет единственное исключение, так как представляет собой термомеханическую кривую, типичную для кристаллических полимеров, т. е. без реализации области высокоэластического состояния.

Симметрично расположенные метильные группы у центрального атома углерода в первом полимере затрудняют вращение фенильных ядер по углерод-углеродным связям и, таким образом, придают повышенную жесткость полимерным цепям, что характеризуется высокими значениями T_c . Данные по температурам стеклования приводятся в таблице.

В случае поликарбоната на основе 4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенилметана вращение фенильных ядер вокруг центрального атома углерода является более свободным, так как нет тормозящего алкильного влияния, характерного для первого случая. Поэтому для поликарбоната VI наблюдается очень низкая температура стеклования. Метильная группа в бензольном кольце в *m*-положении по отношению к центральному атому углерода, как видно из термомеханических испытаний, является фактором, уменьшающим жесткость цепи, и макромолекула обладает большей гибкостью.

Сравнительная характеристика термомеханических кривых поликарбонатов на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и 4,4'-диоксидифенил-2,2-бутана показывает, что удлинение алифатической части, расположенной по месту центрального атома углерода, снижает T_c . Во втором случае

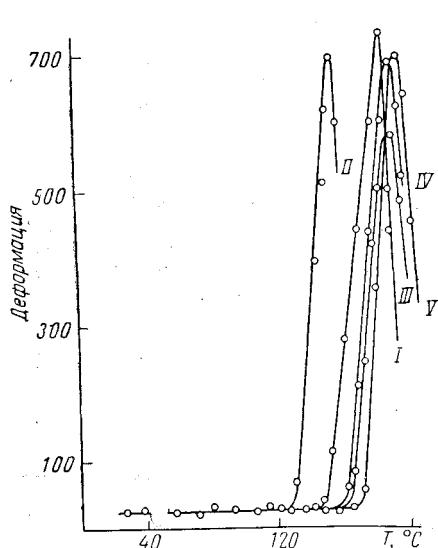


Рис. 1. Термомеханические кривые поликарбонатов I—V

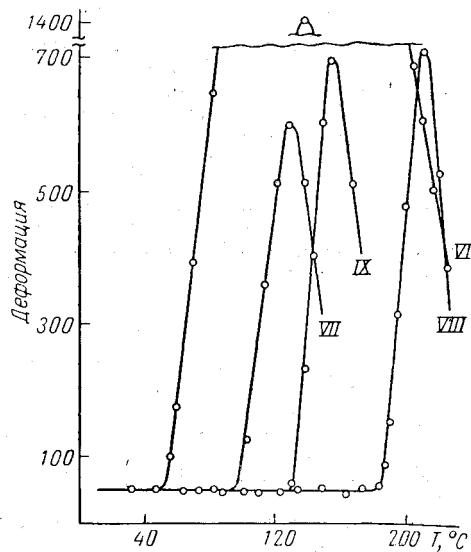


Рис. 2. Термомеханические кривые поликарбонатов VI—IX

нарушение симметрии и повышение алкильного характера увеличивает гибкость полимерной цепи, по-видимому, в основном за счет уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия, так как маловероятно, что рост

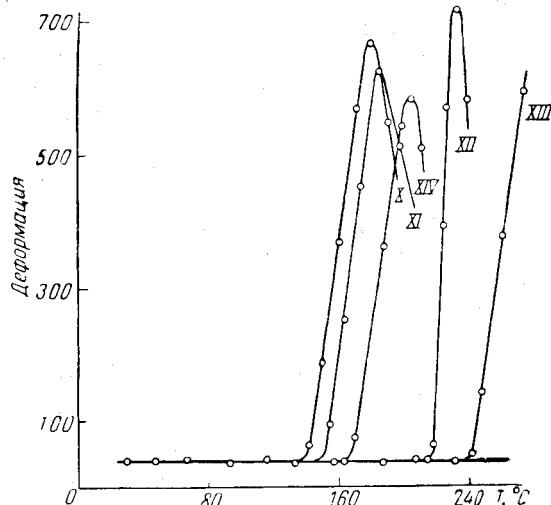


Рис. 3. Термомеханические кривые галоидзамещенных поликарбонатов X—XIV

лиярное взаимодействие, что и ведет к сильному возрастанию жесткости полимерной цепи. Радикальным методом ограничения вращения при центральном атоме углерода является введение в алифатический цикл, что достигается конденсацией фенола с циклогексаноном или с циклопента-

диллы нормальной алифатической цепочки приведет к понижению энергетического барьера вращения соседних бензольных колец вокруг центрального атома углерода. При введении третьего бензольного кольца в мономерное звено поликарбоната по месту центрального атома углерода мы наблюдали резкое повышение температуры стеклования, как это видно на примере поликарбонатов III и VIII. Наличие в бензольных колцах системы сопряженных двойных связей приводит к возникновению значительной поляризуемости их; в связи с этим резко увеличивается межмолеку-

номоном. Насыщенное алифатическое кольцо является сильным тормозящим фактором для вращения фенильных ядер и приводит к увеличению жесткости полимерной цепи и соответствующему повышению T_c . Так, у поликарбонатов V и XIV температура стеклования равняется 166 и 170° соответственно.

Замещение водорода бензольного кольца метильной группой в *m*-положении по отношению к центральному атому углерода приводит к снижению T_c поликарбоатов, полученных на основе бисфенолов из *o*-крезола. Метильная группа, по-видимому, обладает экранирующим эффектом, ослабляющим влияние сил взаимодействия атомных групп соседних макромолекул, а также снижает поляризуемость бензольного кольца, что приводит к возрастанию гибкости цепной молекулы.

На примере поликарбонатов X и XIV показано, что замещение двух атомов водорода бензольного кольца на два атома хлора не приводит к заметному изменению температуры стеклования. Хотя введение хлора в фенильное ядро должно было бы привести к резкому увеличению сил межмолекулярного взаимодействия, этого не происходит, видимо, из-за компенсации полярного характера атома хлора его стерическим эффектом. Однако замещение четырех атомов водорода на четыре атома хлора приводит к резкому увеличению жесткости и соответствующему повышению температуры стеклования у поликарбоната XII, а аналогичное замещение на четыре атома брома вообще приводит к невозможности реализации T_c термомеханическим методом. Как уже было показано выше, термомеханическая кривая поликарбоната XII представляет собой типичную кривую для неразмягчающихся полимеров.

При введении четырех атомов хлора, а также и брома превалирует полярный характер данных заместителей, что повышает потенциальный барьер вращения фенильных ядер вокруг простых связей С—С, так как при этом увеличивается внутримолекулярное взаимодействие; одновременно введение галоидов способствует возрастанию межмолекулярных сил. Усиление внутри- и межмолекулярного взаимодействия ведет к повышенной жесткости полимерной цепи.

Для термомеханических кривых поликарбонатов характерен максимум кривой деформируемости. Аналогичную картину наблюдали в работе [4]. Это явление максимума деформации указывает на особенность термомеханических свойств кристаллизующихся полимеров. Одновременно с существованием температурной точки размягчения (стеклования) полимера, типичной для аморфных полимеров, мы наблюдаем последующее ожесточение продукта при повышении температуры, которое осуществляется, по-видимому, в результате процессов кристаллизации. Во всяком случае число интерференций на рентгенограммах после термомеханических испытаний увеличивалось по сравнению с рентгенограммами исходных образцов.

Выводы

1. Изучено влияние различного химического замещения в алифатической части макромолекул поликарбонатов на их температуры стеклования, определенные в данной работе термомеханическим методом. Показано, что:
а) увеличение длины нормальной алифатической цепи ведет к снижению температуры стеклования;
б) введение ароматического ядра по месту центрального атома углерода приводит к повышению температуры стеклования;
в) введение центрального атома углерода в насыщенный алифатический цикл также приводит к повышению температуры стеклования.

2. Изучено влияние алкильных и галоидных заместителей в бензольном ядре поликарбонатов на изменение температуры их стеклования. Установлено,

новлено, что: а) введение метильной группы в бензольное кольцо в *m*-положение ведет к понижению температуры стеклования; б) введение галоидов в бензольное кольцо приводит к повышению температуры стеклования.

Научно-исследовательский
киноФотоИнститут

Поступила в редакцию
11 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **2**, 931, 1960.
 2. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Высокомолек. соед., **5**, 1491, 1963.
 3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
 4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Ю. С. Марченко, Высокомолек. соед., **1**, 94, 1959.
-

INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE ON THE GLASS TEMPERATURES OF POLYCARBONATES

A. N. Perepelkin, P. V. Kozlov

Summary

The glass temperatures of polycarbonates of different chemical structure were determined by thermomechanical technique. The effect of various substituents in aliphatic part of molecule and in benzene rings on glass temperature was studied. It was shown that increase of length of normal aliphatic chain or introduction of methyl group into benzene ring result in the glass temperature decrease. Introduction of aromatic group to the central carbon atom, introduction of halogen atoms into the benzene ring or introduction of central carbon atom into aromatic cycle bring about the glass temperature rise.