

УДК 678.674.01:53

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПУТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ
НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ
ФЕНОЛФТАЛЕИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

***Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова,
А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин,
Е. М. Белавцева***

За последние годы появился ряд работ, в которых рассматриваются синтез и свойства новых теплостойких аморфных полиарилатов на основе фенолфталеина и его производных [1—4]. Эти полимеры обладают высокими температурами размягчения (часто выше 300°), хорошими диэлектрическими и механическими свойствами, причем эти ценные свойства сохраняются в широком интервале температур. Характерной особенностью полиарилатов на основе фенолфталеина является их прекрасная растворимость в ряде широко доступных органических растворителей, что позволяет получать изделия (пленки, волокна) из растворов, избегая высоких температур, а, следовательно, и их термодеструкции, которая имеет место при переработке полимеров методами горячего прессования, литья под давлением и проч. Однако, наряду с этими ценными свойствами, полиарилаты на основе фенолфталеина и его производных обладают высокой хрупкостью, что затрудняет переработку их в изделия и использование этих изделий на практике (о высокой хрупкости полиарилатов этого типа известно из работ [1, 4], в которых они были описаны впервые).

Нами было замечено, что если в пленках полиарилатов на основе фенолфталеина, полученных из растворов, имеется около 3% остаточного растворителя, то при резком термоударе (от 20 до 200—220°) в них образуются довольно правильные полигональные структуры (рис. 1а), имеющие сравнительно крупные размеры (сотни микрон). Как видно из рис. 1а, пространство внутри полигонов не однородно, а состоит из множества более мелких образований, размерами $\sim 3 \mu$. При электронномикроскопическом исследовании поверхности этих полигонов оказалось, что каждая точка внутри полигона представляет собой овал неправильной формы, состоящий из глобуллярных образований, стянутых валиком (рис. 1б). Это обстоятельство побудило к более детальному исследованию структуры пленок и блоков полиарилатов, которое было проведено на полиарилате изофталевой кислоты и фенолфталеина (полиарилат Ф-1). Исследование показало (рис. 2а), что этот стеклообразный прозрачный полимер образован из не совсем правильных шарообразных частиц (размером $\sim 1000 \text{ \AA}$), состоящих из еще более мелких также почти шарообразных частиц (размером 30—40 \AA).

Приближенный расчет показывает, что такие размеры должны иметь диаметры полностью скрученных макромолекул данного молекулярного веса ($M = 28000$, определенный методом светорассеяния). Из этого следует,

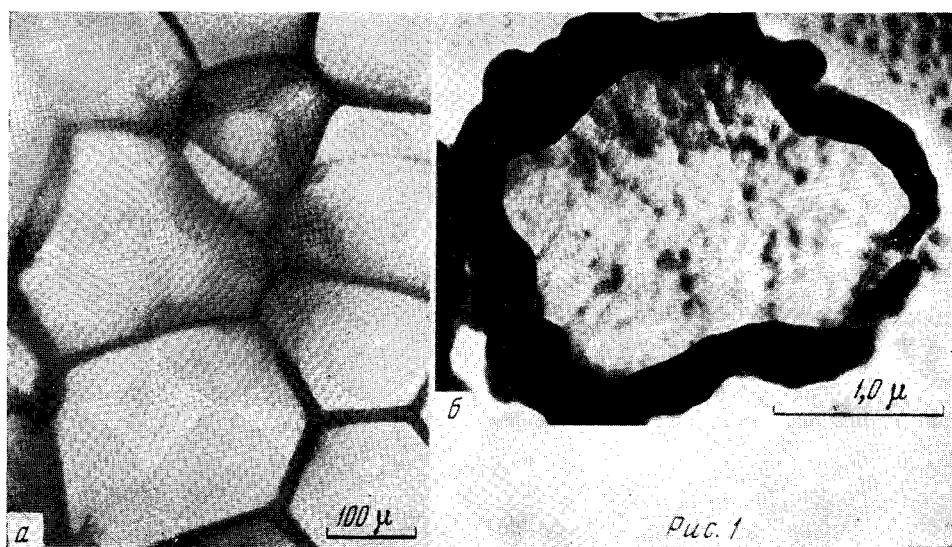


Рис. 1. Полигональные структуры в полиарилате; светооптическая (а) и электронно-микроскопическая (б) картины

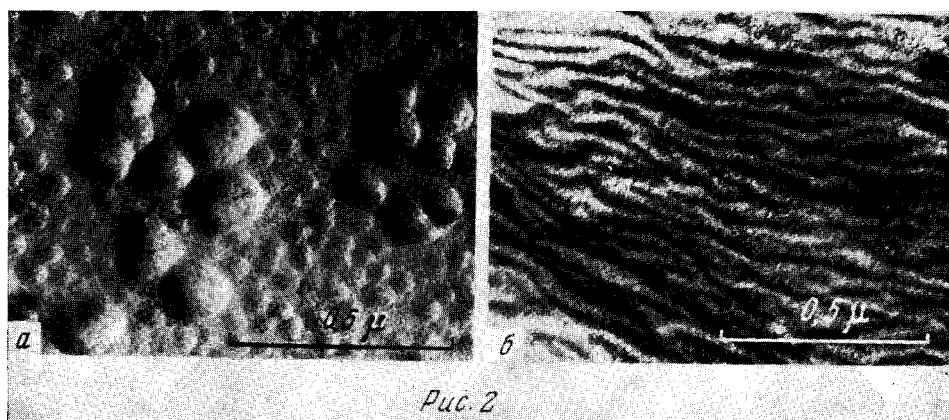


Рис. 2. Электронномикроскопические картины поверхности пленки полиарилата Ф-1, синтезированного в дитолилметане (а) и в α -хлорнафталине (б)

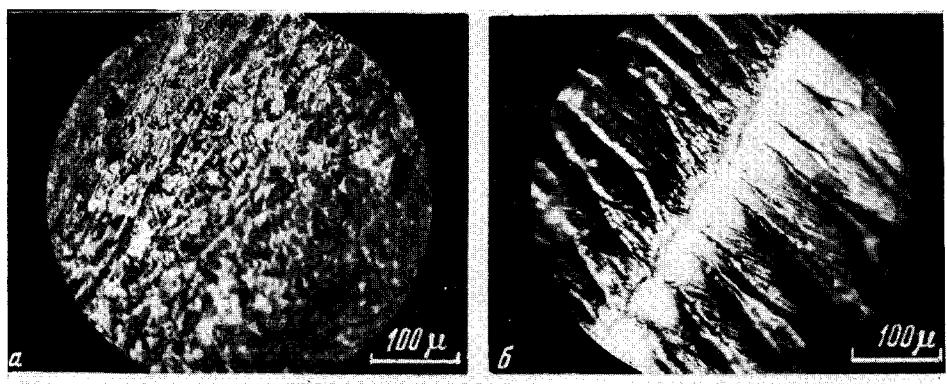


Рис. 3

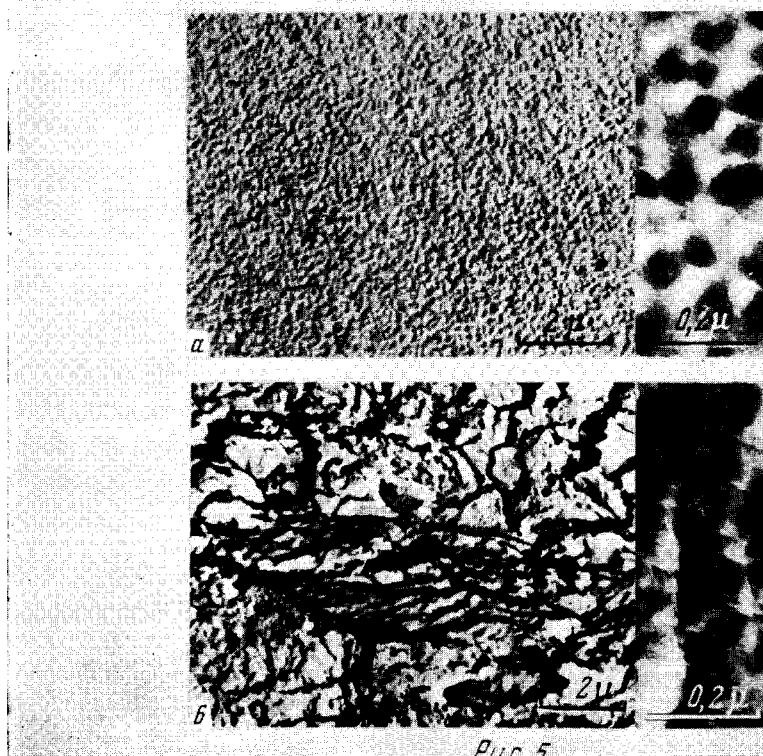


Рис. 5

Рис. 3. Светооптическая картина поверхности сколов полиарилата Ф-1, синтезированного в дитолилметане (а) и в α -хлорнафталине (б)

Рис. 5. Структура блочных образцов полиарилата Ф-7, спрессованного межфазной поликонденсацией (а) и высокотемпературной поликонденсацией в среде α -хлорнафталина (б)

что пленка полиарилата состоит из своеобразных глобулярных пачек, в которые агрегируются скрученные макромолекулы.

Аналогичная картина была получена при электронномикроскопическом исследовании надмолекулярной структуры в блоке этого полиарилата. Интересно, что на светооптической картине поверхности скола образца Ф-1 (рис. 3а) видно множество мелких трещин, что указывает на слабую связанность составляющих его шарообразных частиц.

Все изложенное убедило нас в том, что одной из причин высокой хрупкости стеклообразного полиарилата Ф-1 является глобулярный тип его надмолекулярной структуры.

На основании новейших представлений о роли надмолекулярных структур в формировании механических свойств полимеров [5—12] можно расчитывать на то, что изменение типа надмолекулярной структуры повлияет на комплекс механических свойств полиарилатов и позволит их улучшить. Поскольку химическое строение макромолекул вышеупомянутых полиарилатов указывает на их высокую жесткость (что подтверждается термо-механическими испытаниями — «сегмент» таких макромолекул равен всей длине макромолекулы), а также поскольку все попытки изменения типа надмолекулярной структуры путем образования пленок этих полиарилатов из различных растворителей не дали положительных результатов, естественно, напрашивался вывод, что эти макромолекулы имеют стабильные жесткие свернутые конформации, следствием чего и является развитие глобулярных надмолекулярных структур.

Таким образом, для получения надмолекулярной структуры иного типа оказалось необходимым вмешаться в процесс синтеза полиарилата, направив его в сторону образования развернутых жестких макромолекул полиарилата.

В описанной ранее [1] реакции синтеза полиарилатов Ф-1 и Ф-2 (полиэфир терефталевой кислоты и фенолфталеина) образование полимера проходило в дитолилметане. Однако дитолилметан не растворяет полиарилаты Ф-1 и Ф-2, и поэтому свободная энергия образования свернутых макромолекул должна быть меньше свободной энергии образования развернутых макромолекул, так как свернутая макромолекула имеет меньшее число контактов с нерастворителем. В связи с тем, что все изобарно-изотермические процессы протекают с уменьшением свободной энергии, различие в свободных энергиях образования свернутых и развернутых макромолекул привело к отбору (в процессе синтеза) глобулярных форм макромолекул, что обусловило соответственно и глобулярный тип надмолекулярных структур. Кроме этого, нужно отметить, что нерастворитель полимера (в частности, дитолилметан) является средой, в которой образование полимера затруднено также по технологическим соображениям.

Учитывая эти соображения, мы синтезировали полиарилаты Ф-1 и Ф-2 в специально подобранных средах — в соловле, который был описан в [2, 4, 13], в α -хлорнафталине и нитробензоле, которые описаны в настоящей работе и в [13, 14]. Все эти высококипящие органические вещества хорошо растворяют полиарилаты Ф-1, Ф-2 и некоторые другие. Можно было ожидать, что в этом случае будут преимущественно синтезироваться развернутые (вытянутые) макромолекулы, вследствие чего возникнут соответствующие пачки макромолекул и другие фибриллярные надмолекулярные структуры. Полиарилаты с такой структурой должны быть, конечно, менее хрупкими.

Экспериментальная часть

Синтез полиарилатов Ф-1, Ф-2 и Ф-7 в α -хлорнафталине, соловле и нитробензоле был осуществлен в конденсационных пробирках в токе аргона при следующем температурном режиме: подъем температуры от 100° до 180° — 30 мин., выдержка при 180° — 1 час, при 200° — 30 мин., при 220° — 12 час. В ходе реакции реакционная масса представляла собой гомогенный густой раствор. После завершения реакции поли-

мер растворяли в хлороформе (концентрация раствора 5—8 г/100 мл) и осаждали в метанол, а затем промывали метанолом, ацетоном, серным эфиром с последующей сушкой в вакууме при 120° и остаточном давлении 3 мм рт. ст.

Полиарилат Ф-7-М был синтезирован методом межфазной поликонденсации по методике, описанной в [3], при использовании в качестве органического растворителя бензола, а в качестве эмульгатора — иекала.

При электронномикроскопическом исследовании структуры поверхностей пленок и сколов использовали метод реплик, причем применяли одноступенчатые платино-угольные реплики. В настоящее время среди реплик, получаемых термическим распылением материала в вакууме, платино-угольные признаны наилучшими. Эти реплики обладают малой зернистостью, не агрегируют под действием электронного пучка и обеспечивают высокий контраст. С поверхностей пленок и сколов реплики отделяли при помощи желатины, которую затем отмывали водой. Объекты исследовали в электронном микроскопе УЭМВ-100.

Результаты проведенных синтезов и исследования структуры и механических свойств полиарилата Ф-1 и некоторых других полиарилатов показали, что в пленке полиарилата Ф-1, синтезированного в α -хлорнафталине, отчетливо видна надмолекулярная структура фибриллярного типа (рис. 2б), что также характерно и для монолитных образцов. На поверхности скола полиарилата Ф-1 при помощи оптического микроскопа (рис. 3б) отчетливо видно резкое различие между картинами разрушения полиарилатов с глобуллярной и фибриллярной структурами. Соответственно структуре изменился и комплекс механических свойств (табл. 1). При одинаковых молекулярных весах удельная ударная вязкость полиарилата Ф-1, синтезированного в хороших растворителях, возросла в 4—10 раз по сравнению с тем же полиарилатом, синтезированным в дитолилметане. Также в несколько раз возросло удлинение при разрыве. Из рис. 4 видно, что при одинаковом молекулярном весе ($M = 28\ 000$, определенного методом светорассеяния) удлинение при разрыве глобуллярного полиарилата Ф-1 составляет $\sim 16\%$, а фибриллярного $\sim 80\%$. Интересно, что диаграмма растяжения фибриллярного полиарилата Ф-1 напоминает по своему виду диаграмму растяжения кристаллических полимеров.

Таким образом, синтез полиарилатов на основе фенолфталеина в среде, растворяющей полимер, приводит преимущественно к фибриллярным

Таблица 1

Свойства полиарилата Ф-1

Свойства полиарилата Ф-1	Среда, в которой синтезирован полиарилат Ф-1			
	дитолил-метан	совол	α -хлорнафталин	нитробензоль
Молекулярный вес	28000	33000	28000	48000
Температура размягчения *, °С	270	280	290	300
Прочность на разрыв, $\kappa\text{Г/см}^2$	640	640	740	780
Удлинение при разрыве, %	10—20	85	80	100
Удельная ударная вязкость, $\kappa\text{Гсм}/\text{см}^2$	21—3	11	10	20
				14

* За температуру размягчения принята температура, при которой напряжение в монолитном образце релаксирует до нуля [15].

структурам полимерного тела и улучшенным механическим свойствам по сравнению с полимером одинакового молекулярного веса, полученным поликонденсацией в нерастворяющей полимер среде и обладающим глобуллярной структурой. В связи с этим можно было предположить, что в случае межфазной поликонденсации, когда образование полимера происходит на границе двух жидких фаз, а он сам не растворим ни в одной из них, надмолекулярная структура должна быть глобуллярной. Это предположение хорошо согласуется с известными данными по механическим свойствам

межфазных полиарилатов, свидетельствующих об их высокой хрупкости.

Для подтверждения вышеизложенного нами были проведены соответствующие электронномикроскопические и механические исследования на специально синтезированных типах полиарилатов Ф-7 (продукт поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты и анилида фенолфталеина).

Полученные результаты подтвердили высказанное выше предположение. Как видно из рис. 5а надмолекулярная структура полиарилата Ф-7-М, полученного межфазной поликонденсацией, имеет ярко выраженный глобулярный характер. При еще большем увеличении ($\times 85\,000$) видно, что эти глобулы (размеры $\sim 1000 \text{ \AA}$) имеют сложное строение, они построены, в основном, из малых глобул ($\sim 50 \text{ \AA}$) и возможно также частиц других форм.

В отличие от полиарилата Ф-7-М, полученного межфазной поликонденсацией, полиарилат Ф-7, синтезированный в гомогенной растворяющей полимер среде, имеет совершенно иную надмолекулярную структуру. На рис. 5б отчетливо видны фибриллярные структуры, среди которых (при большом увеличении) заметны также следы глобулярной структуры. Структурным данным соответствуют и механические свойства полученных полиарилатов.

Из табл. 2 и термомеханических кривых (рис. 6) видно, что полиарилат Ф-7 существенно превосходит полиарилат Ф-7-М по сопротивлению ударной нагрузке, разрывному удлинению и температуре размягчения. Последнее обстоятельство особенно примечательно, так как оно ясно показывает, что аморфный полимер одного и того же химического строения

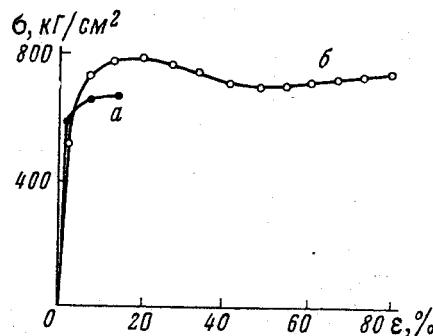


Рис. 4. Диаграммы растяжения полиарилата Ф-1, синтезированного в дитолилметане (а) и в α -хлорнафталине (б)

Таблица 2
Свойства полиарилатов Ф-7 и Ф-7-М

Свойства полиарилатов Ф-7 и Ф-7-М	Полиарилат Ф-7-М	Полиарилат Ф-7
Температура размягчения, °С	280—285	315—320
Разрывное напряжение, кг/см²	960	1000
Удлинение при разрыве, %	13	40÷50
Удельная ударная вязкость, кГсм/ /см²	~1	7—9

может иметь различные температуры размягчения в зависимости от надмолекулярной структуры. Сдвиг температур размягчения на $\sim 35^\circ$ в случае полимера, обладающего уже достаточно высокой температурой размягчения, объясняется, по-видимому, тем, что у жесткоцепных полимеров, каковыми являются полиарилаты, температура размягчения очень близка к температуре текучести. Поэтому при температуре размягчения начинается распад вторичных образований полимера на элементы своей структуры. При этом, у полимера, имеющего глобулярную структуру, образованную скрученными макромолекулами, такой распад наступает при более низких температурах, так как шарообразные частицы и гроздья из них связаны между собой довольно слабо. В случае фибриллярной структуры, образованной продолговатыми пачками, в которые агрегируются развернутые макромолекулы, такой распад наступает при более высокой температуре, так как энергия взаимодействия между элементами структуры здесь гораздо

до большее и для возникновения подвижности требуется соответственно и большая тепловая энергия.

Нужно заметить, что до сих пор мы сравнивали предельные (по прочности) свойства полиарилатов, отличающихся типом надмолекулярной структуры. Не менее важными, однако, являются их релаксационные свойства, исследование которых в широком интервале температур позволяет сделать выводы о влиянии надмолекулярной структуры на равновесную упругость, а следовательно, и на работоспособность полимера. В связи с этим нами были определены области работоспособности исследованных

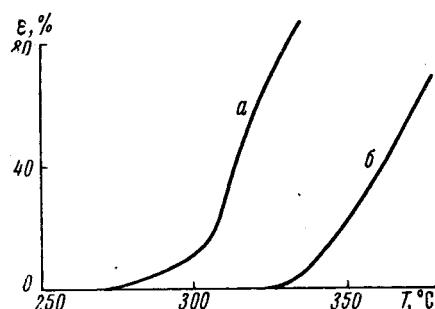


Рис. 6. Термомеханические кривые полиарилата Ф-7, синтезированного межфазной поликонденсацией (а) и высокотемпературной поликонденсацией в среде α -хлорнафталина (б)

на рис. 8, а, б видно, что кривые, ограничивающие области работоспособности для этих пар полимеров, пересекаются. Это значит, что при одной и той же температуре релаксация напряжений идет быстрее и глубже у полимера с фибриллярной надмолекулярной структурой при низких температурах и у полимера с глобулярной надмолекулярной структурой при высоких температурах. Такое соотношение скоростей релаксационных процессов, по-видимому, обусловлено тем, что при низких температурах фибриллярная структура обладает большей внутренней подвижностью (полимер менее тверд), в то время как при высоких температурах глобулярная структура, как уже указывалось ранее, подвержена более быстрому частичному распаду под напряжением. Таким образом, при переходе от низких температур к высоким изменяется соотношение механизмов релаксационных процессов, обусловленных различием надмолекулярных структур. Соответственно этому происходит пересечение кривых на рис. 8.

Исследованные нами полиарилаты, синтезированные в среде, являющейся растворителем, хорошо перерабатываются в изделия методом прессования, в то время, как полиарилаты Ф-2 и Ф-7, синтезированные соответственно в дитолилметане и межфазной поликонденсацией, считалось чрезвычайно трудным переработать в монолитные изделия. Таким образом,

полиарилатов по методике, описанной в [15]. Эта методика дает возможность определить область напряжений и температур, в которой полимер сохраняет отчетливо выраженную твердость и может работать в жестких конструкциях. В качестве примера на рис. 7 показана область работоспособности полиарилата Ф-2, синтезированного в дитолилметане. Для более наглядного выявления влияния надмолекулярной структуры на области работоспособности на рис. 8, а, б совмещены кривые, ограничивающие эти области, для двух пар полимеров (Ф-2 и Ф-7), имеющих одинаковое химическое строение, но разный тип надмолекулярной структуры. На

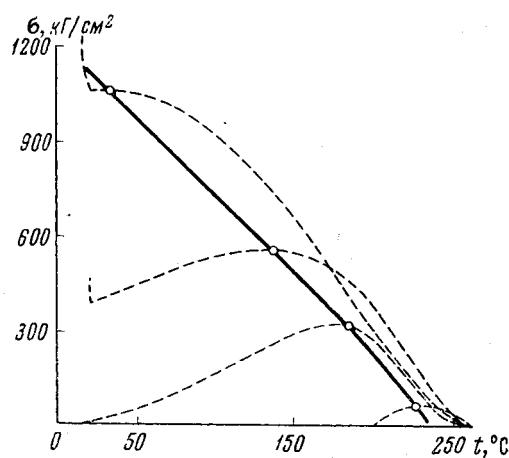


Рис. 7. Область работоспособности полиарилата Ф-2, синтезированного в дитолилметане

важнейший недостаток полиарилата — хрупкость уменьшилась в несколько раз. Необходимо также отметить и то, что полиарилаты синтезированные в хороших растворителях, получаются, как правило с большим молекулярным весом по сравнению с синтезированными в дитолилметане при одних и тех же концентрациях исходных мономеров.

Возможность получения путем синтеза в хороших растворителях полиарилатов на основе фенолфталеина с более высоким молекулярным весом представляет особый интерес для дальнейшего улучшения их механических свойств.

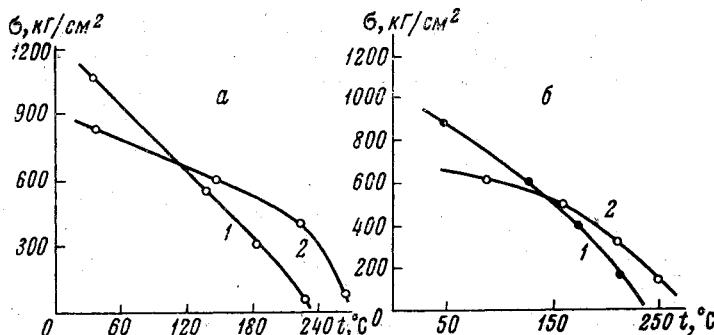


Рис. 8. Кривые, ограничивающие области работоспособности полиарилата Ф-2 (а) и Ф-7 (б); глобулярная (1) и фибриллярная (2) структуры

ских свойств. Так, уже сейчас получены образцы на основе полиарилата Ф-2, удельная ударная вязкость которых составляет $30-40 \text{ кГ см}/\text{см}^2$. Кроме этого, синтез в хороших растворителях делает процесс получения полиарилатов более технологичным [13].

Выводы

1. Показано влияние условий синтеза полиарилатов на основе фенолфталеина и его производных на формирование надмолекулярной структуры и комплекса механических свойств аморфных стеклообразных полимеров этого типа.

2. Растворяющая способность среды, в которой проводится синтез, направляет образование жестких макромолекул в сторону либо свернутых, либо развернутых конформаций, что имеет своим следствием образование соответственно глобулярных или фибриллярных форм надмолекулярных структур.

3. Изменяя условия синтеза и влияя этим на тип надмолекулярной структуры можно существенно регулировать свойства полимера, в частности, значительно уменьшать его хрупкость.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
2. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 308.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Высокомолек. соед., 6, 1555, 1964.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Высокомолек. соед., 6, 1403, 1964.
5. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
6. Т. И. Соголова, Диссертация, 1963.

7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 5, 1809, 1963.
 8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 165, 169, 1964.
 9. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
 10. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, № 5, 643.
 11. Г. Л. Слонимский, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Доклад на 22-й годичной конференции SPE. Canada, Montreal, March 1966, Technical papers, Vol. XII, paper X-2.
 12. И. И. Курбанова, Диссертация, 1966.
 13. С. Н. Салазкин, Диссертация, 1965.
 14. Г. Л. Слонимский, В. Б. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964; 164, 1323, 1965.
 15. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
-

PHYSICO-CHEMICAL WAYS OF REGULATION OF SUPERMOLECULAR
STRUCTURES AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF AMORPHOUS
POLYARYLATES BASED ON PHENOLPHTALEIN AND ITS DERIVATIVES

*G. L. Slonomskii, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, A. I. Kitaigorodski
A. A. Askadskii, S. N. Salazkin, E. M. Belavtseva*

Summary

Synthesis of polyarylates based on phenolphthalein and its derivatives in medium not dissolving polymer or by means of interphase polycondensation brings to formation of globular supermolecular structure giving their high brittleness. The synthesis in good solvent results in mainly fibrillar structure due to which the mechanical properties are considerably increased and softening temperature grows higher.