

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 9

УДК 678.674 : 678.01 : 53

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ бис-(4-ОКСИФЕНИЛ)-2,2-ПРОПАНА И ЗАМЕЩЕННЫХ В ЯДРЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАНА

*В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. В. Виноградова,
А. Н. Баскаков, П. М. Валецкий*

В последние годы было показано, что свойства гетероцепочных сложных ароматических полиэфиров — полиарилатов — можно изменять в широких пределах, используя при их синтезе двухатомные фенолы и хлорангидриды дикарбоновых кислот самого различного строения. Исследованию влияния структуры исходных соединений на физико-химические свойства полиарилатов (в частности, поликарбонатов) посвящен ряд работ. Так, Рединг [1], изучая поликарбонаты диана и его алкил- и галоидзамещенных в ядре аналогов, показал, что природа боковых заместителей, симметричность их расположения оказывают значительное воздействие на подвижность полимерных цепей. В работах [2, 3] было подробно исследовано влияние строения исходных бисфенолов на структурообразование и способность к кристаллизации ряда поликарбонатов. Влияние метильных групп в орто-положении к сложноэфирной связи на внутримолекулярную подвижность полимерных цепей и механические свойства некоторых полиарилатов изучали в [4]. Поскольку синтез полиарилатов на основе алкил и галоидзамещенных в ядре производных диана (т. е. химическая модификация полиарилатов диана) позволяет получать полимеры, обладающие хорошей перерабатываемостью и высокими физико-механическими показателями, мы поставили своей задачей рассмотреть эффекты, оказываемые введением боковых заместителей в ядро исходного бисфенола на характер структурообразования полиарилатов, и связать их с некоторыми физическими свойствами таких полимеров (табл. 1).

Экспериментальная часть

Указанные в табл. 1 полиарилаты были синтезированы методом высокотемпературной поликонденсации в дитолилметане; продолжительность нагревания при температуре 220° составляла для полиарилата Д-2 ~ 10 час. и для полиарилатов замещенных в ядре бисфенолов ~ 20 час. Пленки из полиарилатов ДМ-1 и ДХ-1 ($\eta_{\text{пп}} \sim 1,0 \text{ дL/g}$) были получены поливом 5%-ного раствора полимера в хлороформе при комнатной температуре, из полиарилата Д-2 — поливом 5%-ного раствора полимера в смеси тетрахлорэтан — фенол (3 : 1 по весу).

Плотности полимеров определяли при 25° с точностью $\pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$ в колонне градиента плотности [5].

Надмолекулярную структуру исследовали с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100 при ускоряющем напряжении 75 кв и прямом электронно-микроскопическом увеличении 20 000—25 000.

Образцы для электронно-микроскопических исследований были приготовлены путем:

1) нанесения на кварцевую подложку растворов полиарилата Д-2 в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу) и полиарилатов ДМ-1 и ДХ-1 в хлороформе: концентрации варьировали от 0,1 до 0,005%;

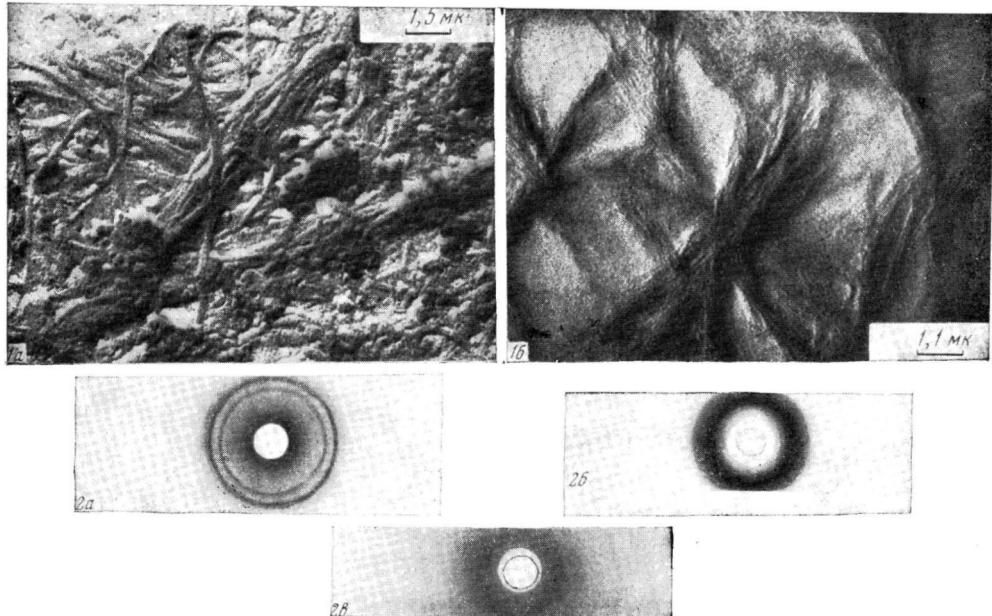


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии:
 а — реплики с поверхности скола блока полиацилата Д-2; б — структуры полиацилата Д-2,
 возникающей из 0,005%-ного раствора в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу)
 Рис. 2. Дебаеграммы изотропных отожжененных образцов по-
 лиацилатов Д-2 (а), DX-1 (б) и DM-1 (в)

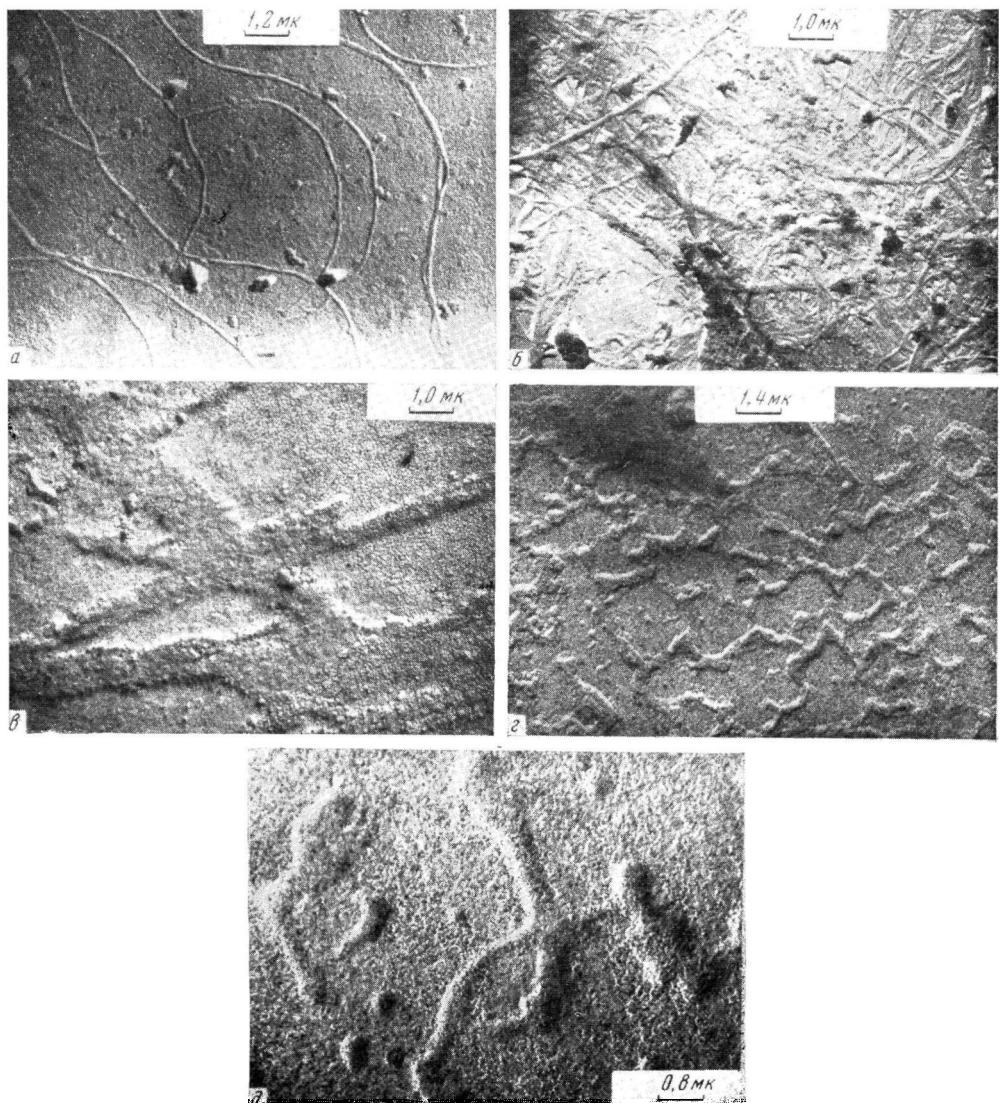


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии:

а — структуры полиарилата ДХ-1, возникающей из 0,005%-ного раствора в хлороформе; **б** — поверхности пленки полиарилата ДХ-1 (толщина 200—300 Å), полученной из 1%-ного раствора в хлороформе; **в** — реплики с поверхности скола блока полиарилата ДХ-1; **г** — структуры полиарилата ДМ-1, возникающей из 0,005%-ного раствора в хлороформе; **д** — реплики с поверхности скола блока полиарилата ДМ-1

- 2) полива на поверхность зеркального стекла 1%-ных растворов полиарилатов ДМ-1 и ДХ-1 в хлороформе, образующих по мере высыхания тонкие пленки полимера толщиной 100—300 Å, моделирующие структуру пленок технического назначения;
 3) приготовления двухступенчатых реплик с поверхности холодных сколов блоков полимеров.

Таблица 1

Структурные формулы полиарилатов

№ п/п	Элементарное звено полиарилата	Обозначение полиарилата
1		Д-2:
2		ДХ-1
3		ДМ-1
4		—
5		—

Независимо от метода препарирования оттенение всегда производили сплавом Au + Pd (60 : 40).

Рентгенографическое исследование осуществляли на приборе УРС-55 на медном излучении с использованием никелевого фильтра. Отжиг образцов проводили при температурах 280—340° в вакууме в течение 6—10 час.

Результаты исследования и их обсуждение

Некоторые сравнительные характеристики полиарилатов представлены в табл. 2. Поскольку физико-химические свойства полимеров обусловлены особенностями их структуры, представляло интерес связать свойства полиарилатов на основе диана и его замещенных аналогов с характером структурообразования этих полимеров.

Исследование надмолекулярной структуры полиарилатов Д-2, ДМ-1 и ДХ-1. Полиарилат Д-2 в аморфном состоянии образовывал жесткие фибрillярные структуры, особенно отчетливо наблюдаемые на поверхности холодных сколов с блоков полимера (рис. 1, а). После многочасового отжига блока при ~340° и последующем медленном охлаждении мы наблюдали фазовые превращения полиарилата Д-2, фиксируемые с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 2, а) и по резкому возрастанию плотности: Д-2 аморф. = 1,2350 г/см³, Д-2 кр. = 1,2565 г/см³.

Интенсивная кристаллизация полимера приводила к возникновению больших, плохо оформленных сферолитов или их отдельных сростков фибрillярного типа. Аналогичные структуры наблюдали на поверхности пленок, получаемых из раствора полиарилата Д-2 в смеси фенола с тетрахлорэтаном, что, по-видимому, обусловливает хрупкость этих пленок (рис. 1, б).

Введение заместителей в фенильное ядро диана значительно затрудняет течение кристаллизационных процессов. Так, полиарилат ДХ-1 кри-

сталлизовался незначительно при длительном отжиге при $\sim 280^\circ$ (рис. 2, б). Осуществить в тех же условиях кристаллизацию полиарилата ДМ-1 нам не удалось (рис. 2, в).

За структурообразованием полиарилата ДХ-1 наблюдали последовательно от стадии разбавленных растворов до структуры блоков.

Длинные тонкие изогнутые фибрillлярные элементы наблюдали из разбавленных растворов, концентрация 0,005% (рис. 3, а); величина

Таблица 2

Сравнительные характеристики полиарилатов Д-2, ДМ-1 и ДХ-1

Характеристика	Полиарилаты		
	ДМ-1	ДХ-1	Д-2
растворимость	растворимы в хлороформе, тетрахлорэтане, хлорбензоле, трикрезоле и др.		растворим в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3:1 по весу)
η_{sp} в трикрезоле, 25° , дL/g	1,0	1,0	0,6 *
Плотность, 25° , g/cm^3	1,1790	1,3470	1,2350— 1,2565
$T_{разм}$, определенная из термомеханических кривых, $^\circ\text{C}$	~ 160	~ 180	>300
$T_{газ}$ в капилляре, $^\circ\text{C}$	280—290	280—290	>350
Разрывная прочность изотропных пленок, 20° , kG/cm^2	800	900	—
Разрывная прочность ориентированных ** пленок, 20° , kG/cm^2	1000	1500	—
Удельная ударная вязкость ***, $kG \cdot cm/m^2$	>50	10	—
Фазорос состояния (по данным рентгеноструктурного анализа)	Аморфный	Низкоクリсталический	Кристаллический

* Определено для раствора в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3:1 по весу).

** Вытяжка $\sim 100\%$.

*** Определена для прессованных монолитных образцов размером $15 \times 10 \times \frac{1}{4} \text{ мм}$.

диаметра 70—100 Å позволяет считать эти структурные элементы первичными — «пачками», состоящими из 10—15 молекулярных цепей.

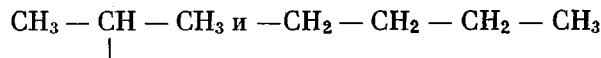
Агрегирование этих фибрillлярных элементов, наблюдаемое по мере концентрирования растворов до 1%, сопровождается их распрямлением (рис. 3, б) вплоть до возникновения образований ламеллярного типа, наблюдавшихся на сколах с блока этого полимера (рис. 3, в). Это может быть обусловлено интенсивным межмолекулярным взаимодействием боковых полярных групп, принадлежащих различным первичным структурным элементам; последнее, по-видимому, позволяет реализовывать высокую разрывную прочность пленок полиарилата ДХ-1.

Структурообразование полиарилата ДМ-1, наблюдаемое при конденсации из разбавленных растворов (рис. 3, г), на поверхности тонких пленок и сколов с блоков (рис. 3, д), всегда включало образование набора структурных элементов от сильно изогнутых до сферических глобулообразных фибрилл.

Учитывая значительную рыхłość в упаковке этого полимера (табл. 3) и то, что молекулярные веса полимеров ДМ-1 и ДХ-1 примерно одинаковы, можно считать, что изогнутые сравнительно короткие и широкие образования возникали в результате изгибов, сворачивания пачек цепей в местах локальных перенапряжений в результате стерических трудностей при размещении объемных неполярных групп. В таком случае высокая ударная вязкость этого полимера может быть связана с высокой «рыхлостью» структуры, наличием значительного количества микропустот,

позволяющих реализовать упругость формы надмолекулярных структурных элементов.

Поэтому представлялось интересным оценить коэффициент плотности упаковки этих полимеров и дефектность их структуры, обусловленную введением объемного неполярного заместителя. С целью выявления общих закономерностей дополнительно были рассмотрены полиарилаты аналогичного строения со следующими заместителями в фенильных ядрах диана:



Изучение влияния величины бокового заместителя на структуру полиарилатов. Известно, что появление в цепи объемных боковых групп существенно сказывается на плотности упаковки полимеров [6].

Таблица 3

Расчет коэффициентов плотностей упаковки, контракций и объемов микропустот для некоторых полиарилатов терефталевой кислоты и замещенных в ядре бисфенолов *

№ п/п	Мол. вес элемен-тарного звена	$d, g/cm^3$	V, A^3	V_{DR}, A^3	V_R, A^3	$K \cdot 10^2$	$\Delta V, \text{A}^3$	V_X, A^3
1	358	1,2565	319,1	473	—	66,1	—	—
2	429	1,3470	349,3	529	19,7	64,7	56	17
3	386	1,1790	352,1	545	22,1	63,5	72	28
4	442	1,1300	418,3	650	55,2	63,3	177	67
5	470	1,0950	451,8	712	71,9	62,6	239	95

* Элементарные звенья полиарилатов см. табл. 1.

Поскольку плотность упаковки связана со свойствами полимерной цепи, была предпринята попытка связать изменения в характере упаковки (увеличение рыхлости в структуре полимера) с величиной и природой бокового заместителя при условии неизменности строения основной полимерной цепи. Критерием изменения характера упаковки служили сравнительные данные изменения мольных объемов — контракций — для полиарилатов с боковыми заместителями и полиарилата Д-2, величины объемов микропустот, приходящихся на объем, занимаемый одним полимерным звеном, и величины коэффициентов плотностей упаковки. Расчеты контракций, коэффициентов упаковки и др. были сделаны на основании экспериментальных значений плотности.

При расчетах мы исходили из следующих соотношений.

1. Коэффициент плотности упаковки

$$K = \frac{V - x}{V_{DR}},$$

где V — собственный объем, приходящийся на одно полимерное звено и определяемый как сумма инкрементов объемов атомов, составляющих звено; x — потеря инкрементов объема вследствие срезов объемов крайних атомов элементарных звеньев основной полимерной цепи; для цепи всех рассматриваемых полиарилатов он составляет $\sim 6,2 \text{ A}^3$; V_{DR} — объем, приходящийся на одно полимерное звено, получаемый на основании опытных данных плотностей; определяется из соотношения

$$V_{DR} = \frac{M \cdot 10^{24}}{dN} \text{ A}^3,$$

где M — молекулярный вес звена; d — плотность; N — число Авогадро — $6,0237 \cdot 10^{23}$.

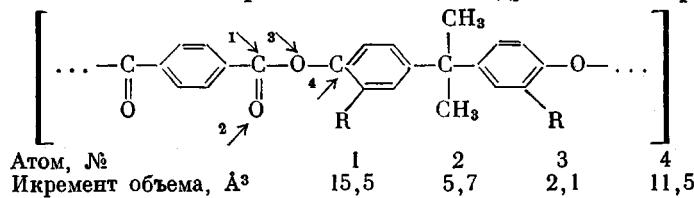
Собственный объем звена полимера вычисляли на основе некоторых табличных данных инкрементов объема [7] и рассчитанных нами инкрементов для нестандартных групп атомов, исходя из табличных рентгеноструктурных данных о межатомных расстояниях и атомных радиусах, по формулам [7]:

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i),$$

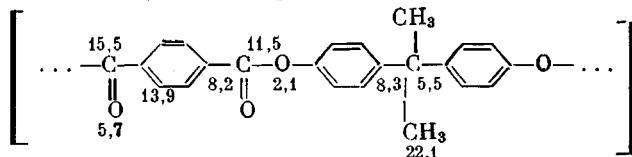
где ΔV — величина инкремента объема; R — межмолекулярный радиус рассматриваемого атома; R_i — межмолекулярные радиусы валентно связанных с ним атомов, находящихся на расстоянии d_i от рассматриваемого; h_i — высота сегмента, отсекаемого валентно связанным атомом

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i - R_i^2}{2d_i}$$

Ниже приводятся рассчитанные нами инкременты объемов атомов, входящих в состав элементарных звеньев исследуемых полиарилатов:



Тогда собственный объем элементарного звена полиарилата Д-2 может быть представлен следующим образом:



для полиарилатов на основе замещенных бисфенолов собственный объем элементарного звена может быть получен прибавлением инкрементов объема соответствующего заместителя:

R	$-Cl$	$-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Икремент объема, \AA^3	19,7	22,1	55,2	71,9

2. Величины контракций

$$\Delta V = V_{DR} - V_D,$$

где V_{DR} — экспериментальный мольный объем, приходящийся на элементарное звено полиарилата с боковым заместителем в фенильном ядре диана; V_D — экспериментальный мольный объем, приходящийся на элементарное звено полиарилата Д-2; ΔV — условная величина контракции.

На основании полученных величин контракций при введении бокового заместителя были рассчитаны объемы микропустот, приходящихся на одно элементарное звено V_x :

$$V_x = V_{DR} - V_D - 2V_R,$$

где V_R — собственный объем бокового заместителя в фенильном ядре диана.

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Рассмотрение полученных данных показывает, что введение заместителя в фенильное ядро диана в случае неполярного заместителя приводит к существенному снижению плотности упаковки (особенно по мере увеличения объема такого неполярного заместителя). Это обусловлено стericескими затруднениями в размещении объемных боковых групп, приводящими к значительной

рыхлости, возможному изгибу в местах стерических перенапряжений, что наблюдалось нами при исследовании надмолекулярных структур (рис. 3, г, д). При введении полярного заместителя — Cl — эффект разрыхления незначителен вследствие повышения межмолекулярного взаимодействия вдоль полимерной цепи, приводящего к ее ожесточению и компактности упаковки.

Выводы

1. Показано, что физико-механические свойства полиарилатов на основе замещенных в ядре бисфенолов непосредственно зависят от характера их структурообразования.

2. Путем электронно-микроскопического исследования изучено влияние природы заместителя в *ортого*-положении к фенольному гидроксилу бисфенола на характер надмолекулярного структурообразования полиарилатов.

3. Введение неполярных заместителей в фенильные ядра диана приводит к существенному понижению плотности упаковки полимерных цепей. При введении в *ортого*-положение полярного заместителя (атом хлора) эффект «разрыхления» структуры незначителен вследствие повышения межмолекулярного взаимодействия.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. F. P. Reding, J. A. Faucher, R. D. Whitman, J. Polymer Sci., 54, S56, 1961.
2. А. Н. Перепелкин, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 56, 1966.
3. П. В. Козлов, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 9, 370, 1967.
4. J. Bussink, J. Heijboer, Phys. Non-Crystalline Solids, Proc. Intern. Conf., Delft, Neth., 1964.
5. J. M. Mills, J. Polymer Sci., 19, 585, 1956.
6. В. С. Клименков, А. И. Китайгородский, В. А. Каргин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, доклады к VII конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 231.
7. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.

STUDY OF STRUCTURE RISING IN POLYARYLATES OF *bis*-(4-HYDROXYPHENYL)-2,2-PROPANE AND DIANE DERIVATIVES SUBSTITUTED IN CYCLE

**V. V. Korshak, G. L. Berestneva, S. V. Vinogradova,
A. N. Baskakov, P. M. Valetskii**

Summary

Effect of nature of *ortho*-substituent to phenol hydroxyl in *bis*-phenoles on character of supermolecular structures in polyarylates has been studied by means of electron microscopy. Introduction of substituents changes intermolecular interaction and packing density that enables to process polymers with different methods and realize their high physico-mechanical properties.