

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1970

Том (A) XII

№ 12

УДК 678.632:54-116

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИАРИЛАТОВ
В ПРОЦЕССЕ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

М. С. Акугин, Ю. М. Будницкий, В. И. Аксенов,
Л. А. Родивилова, М. Л. Кербер, В. Г. Калашникова,
З. Я. Берестнева, | В. А. Каргин |

Надмолекулярные структуры оказывают, как известно, существенное влияние на свойства полимеров. Поэтому одним из путей изменения свойств полимеров является регулирование их надмолекулярной структуры [1]. Большинство работ в этом направлении связано с модификацией кристаллизующихся полимеров. В работах [2, 3] регулирование структуры и свойств кристаллизующихся полимеров непосредственно в процессе переработки достигается за счет введения в них небольших количеств соединений переходных металлов (например двуокиси титана и др.). Такие вещества, играя роль структурообразователей, приводили к изменению характера надмолекулярной структуры и свойств полимера.

До сих пор оставалась невыясненной возможность такой структурной модификации в случае переработки аморфных жестокоцепных полимеров. В качестве примера выбраны полиарилаты на основе ароматических ди-карбоновых кислот (изофталевой и терефталевой) и двухатомных фенолов (4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и фенолфталеина), обладающие рядом ценных свойств [4, 5].

В работе [6], посвященной исследованию влияния надмолекулярной структуры на свойства полиарилатов на основе фенолфталеина, показана возможность регулирования структуры полиарилатов в процессе их синтеза. Нами проведено исследование надмолекулярной структуры полиарилата — сополимера на основе диана и обнаружена возможность регулирования надмолекулярной организации и свойств полиарилатов в процессе переработки.

В работе использовали полиарилат Д-4 (продукт межфазной поликонденсации хлорангидридов изофтальевой и терефталевой кислот и диана, взятых в соотношении 0,5 : 0,5 : 1,0 (моля) с приведенной вязкостью 1,56 д.л./г, и полиарилат Ф-1 (получен поликонденсацией в среде высококипящего растворителя (солов) хлорангидрида изофтальевой кислоты и фенолфталеина) с приведенной вязкостью 1,1 д.л./г.

В полиарилаты вводили двуокись титана, карбид титана, двуокись циркония в виде мелкодисперсных порошков с содержанием частиц менее 1 мк 80—95 %. Смешение с полимером осуществляли на шаровой мельнице, а затем смесь пропускали через лабораторный экструдер. Образцы для определения прочностных свойств готовили литьем под давлением на лабораторной литьевой установке и литьевой машине ТП-16М.

Изучение надмолекулярной структуры проводили на металлографическом микроскопе МИМ-8М и электронном микроскопе ЕМ-7. Для исследования в оптическом микроскопе в качестве объектов использовали пленки полиарилата толщиной 100—150 мк, сформованные из расплава, поверхность которых подвергали травлению, а также сколы, полученные путем хрупкого разрушения замороженных литьевых образцов. Для электронно-микроскопического исследования структуры полиарилата с поверхности сколов готовили одноступенчатые угольные реплики, оттененные палладием. Кроме того, использовали пленки без подложки, изготовленные следующим образом. На подготовленную поверхность слюды наносили каплю 0,1 %-ного раствора

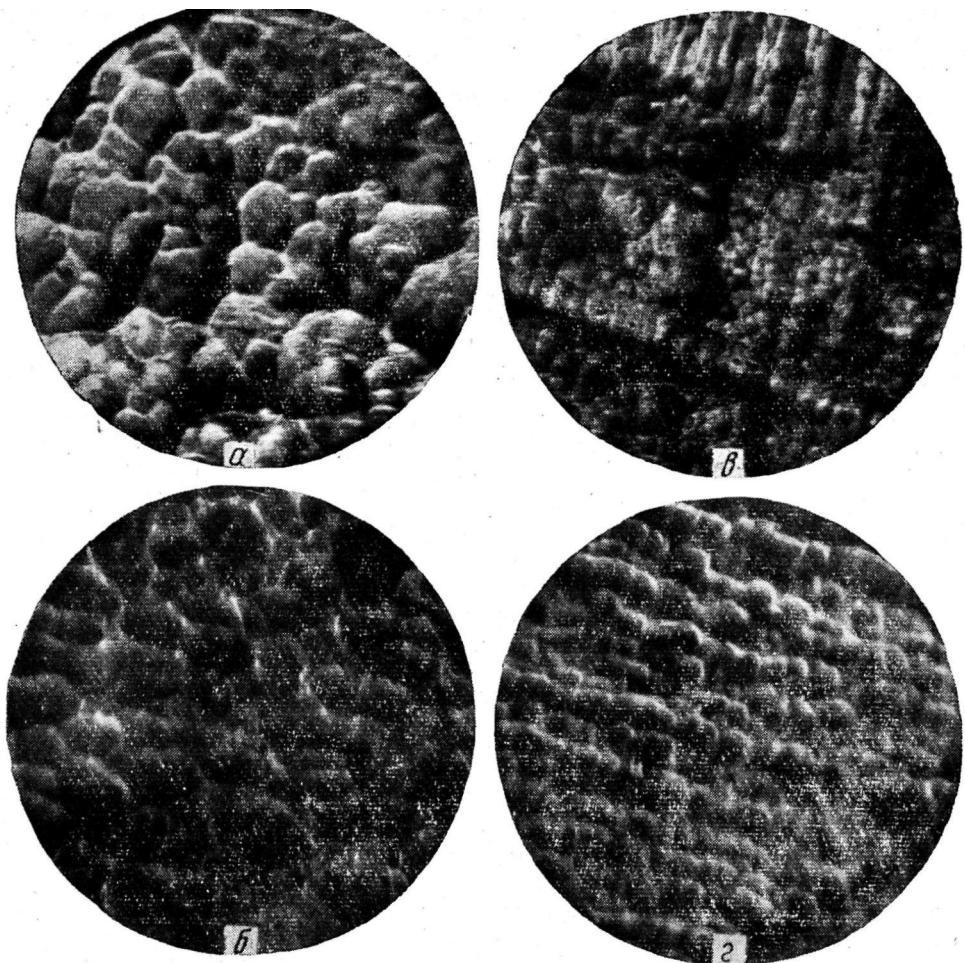


Рис. 1. Надмолекулярная структура полиарилатов (светооптическая картина ($\times 500$)):

α — Д-4; *β* — Ф-4; *γ* — Д-4 с 4,5% TiO_2 ; *δ* — Ф-4 с 1% TiO_2

полиарилата в тетрахлорэтане. После испарения растворителя образовавшуюся пленку отделяли от слюды погружением в воду. Затем пленку помещали на сетку-держатель и после удаления влаги просматривали в электронном микроскопе. Полученная пленка была достаточно прочной и хорошо удерживалась на сетке без применения подложки, что позволяло избежать возможного искажения наблюданной структуры объекта за счет структуры самой подложки.

Известно [7, 8], что полиарилаты на основе диана склонны к кристаллизации. При этом большое значение имеет строение полиарилатов и условия получения образцов. Так, отмечалась кристалличность полиарилата Д-4 и Д-2 в пленках, полученных из раствора. Большую тенденцию к кристаллизации проявляет полиарилат Д-2 (на основе диана и терефталевой кислоты). Пленка полиарилата Д-1 (на основе диана и изофталевой кислоты) в зависимости от условий получения может быть аморфной или частично кристаллической [7].

Тенденция к кристаллизации почти полностью исчезает при получении полиарилатов — сополимеров на основе диана, что можно объяснить нарушением регулярности строения полимерной цепи (функциональные группы ароматических кислот находятся как в *мета*-, так и в *пара*-положении).

Проведенное нами рентгенографическое исследование также показывает, что полиарилат Д-4 имеет преимущественно аморфную структуру

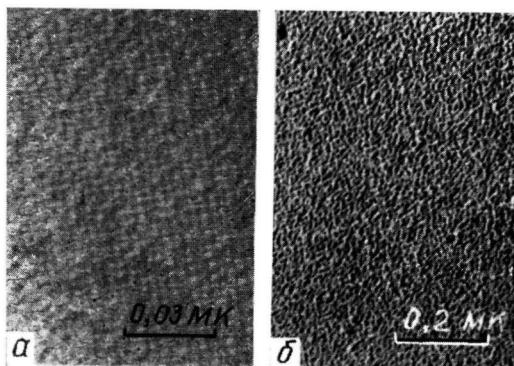


Рис. 2. Микрофотографии структуры пленки полиарилата Д-4 (электронно-микроскопическая картина):

а — пленка из раствора ($\times 380\,000$); б — пленка из расплава ($\times 58\,000$)

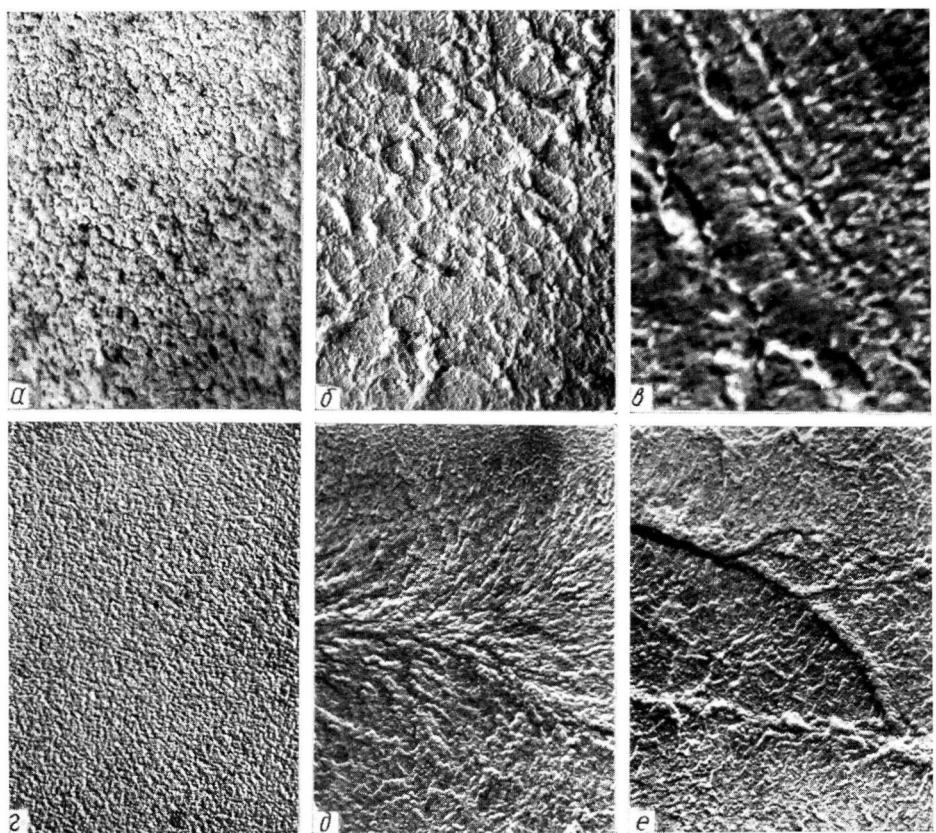


Рис. 3. Микрофотографии поверхности сколов полиарилатов (электронно-микроскопическая картина):

а — Д-4, $\times 13\,600$; б — Д-4 с 1% TiO_2 ; в — Д-4 с 1,5% TiO_2 ; г — Ф-1; д — Ф-1 с 0,5% TiO_2 ;
е — Ф-1 с 1% TiO_2

независимо от способа и режима приготовления из него образцов. Однако и в аморфных полимерах может происходить процесс упорядочения макромолекул, приводящий к возникновению различной надмолекулярной структуры [1]. Поэтому проведено микроскопическое исследование надмолекулярной структуры полиарилатов. На рис. 1, а, б представлена картина надмолекулярных образований полиарилатов, наблюдаемых в оптическом микроскопе. Обнаружено наличие довольно крупных и неоднород-

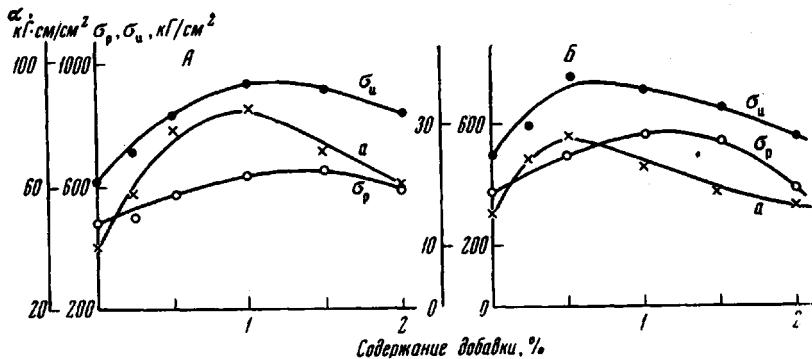


Рис. 4. Зависимость прочностных показателей полиарилатов от содержания двуокиси титана: А — полиарилат Д-4; Б — полиарилат Ф-1. а — ударная вязкость, σ_p , σ_u — предел прочности при растяжении и изгибе соответственно

ных по размеру (в среднем от 10 до 25 мк) структурных образований с четкой границей между ними, напоминающих сферолитный тип надмолекулярной структуры.

Необходимо отметить, что возможность реализации таких образований в случае жесткоцепных аморфных полимеров — полиарилатов оказалась достаточно неожиданной. В связи с этим проведено электронно-микроскопическое исследование строения наблюдаемых образований. На рис. 2 показаны микрофотографии структуры пленки полиарилата Д-4, наблюдавшейся в электронном микроскопе. Видны мелкие образования типа глобул размером 30—60 Å и вытянутые цепочечные образования длиной до 300 Å. Сходные образования видны и на микрофотографиях, полученных с поверхности сколов литьих образцов (рис. 3, а). В данном случае наблюдаются агрегаты значительных размеров до 600 Å и цепочечные образования, достигающие длины 5000—6000 Å. Характер наблюдаемой структуры существенно не изменяется при варьировании условий формования образцов. Можно заключить, что в условиях синтеза полиарилата Д-4 образуются стабильные жесткие конформации макромолекул. Аналогичная картина отмечается и в случае полиарилата Ф-1 [6]. На рис. 3, г показана микрофотография структуры полиарилата Ф-1. Как видно, картина существенно не отличается от наблюданной для полиарилата Д-4 (см. вклейку к стр. 2641).

Представленные результаты показывают, что начальные структурные элементы полиарилатов агрегируются с образованием крупных структур. Таким образом, несмотря на то, что полиарилаты имеют аморфную структуру, они способны в определенных условиях образовывать упорядоченные сложные вторичные образования. Самопроизвольная агрегация начальных структурных элементов приводит к образованию неоднородной структуры и появлению большого числа дефектных зон. Это, в свою очередь, может существенно сказываться на свойствах исследуемых полиарилатов.

На основании результатов проведенных экспериментов установлена возможность регулирования структуры полиарилатов и определены оптимальные концентрации вводимых регуляторов, приводящие к наибольшему эффекту повышения прочностных свойств.

На рис. 4 показана зависимость прочностных свойств полиарилатов от содержания двуокиси титана. Как видно, изменение прочностных показателей от содержания регулятора носит экстремальный характер. Такая же картина наблюдается и в случае введения других регуляторов. Оптимальное содержание добавок для полиарилата Д-4 составляет 1—1,5 вес. %, а для полиарилата Ф-1—0,5—1 вес. %. В этом случае прочность образцов полиарилатов значительно возрастает: предел прочности при растяжении увеличивается на 30—40 %, предел прочности при изгибе — на 40—50 %, а ударная вязкость — в 1,5—2 раза.

Изменение механических свойств полиарилатов при введении в них добавок нельзя объяснить эффектом наполнения, так как существенное улучшение свойств происходит при незначительном содержании введенных веществ. В связи с этим изучено влияние вводимых регуляторов на характер надмолекулярной структуры полиарилатов.

Электронно-микроскопическое исследование показывает, что при введении добавок изменяется агрегация начальных структурных элементов (рис. 3, б, в, д, е). Если в отношении исходных полиарилатов отмечается склонность к агрегированию, то в присутствии введенных мелкодисперсных частиц агрегирование начальных структурных элементов проявляется в большей степени. На микрофотографиях можно наблюдать крупные образования и цепочечные структуры длиной до 2—3 мк, иногда проходящие по всей видимой в микроскопе части образца. Можно предположить, что механизм действия вводимых регуляторов аналогичен их действию при введении в кристаллизующиеся полимеры [9]. Поверхность мелкодисперсных частиц регулятора играет роль матрицы. За счет физической и химической адсорбции начальные структурные элементы полиарилата закрепляются на ее поверхности, образуя подвижные заготовки; к ним подстраиваются новые структурные элементы.

Изменение агрегации приводит к образованию более мелких (до 10 мк) и однородных по размеру плотно упакованных структурных агрегатов, которые можно наблюдать в оптическом микроскопе в случае введения регуляторов в оптимальном количестве (рис. 1, в, г). При этом образуется более совершенная структура полимера. Последнее подтверждается результатами определения плотности полиарилатов, содержащих структурообразователи (рис. 5). Происходит повышение плотности до определенного предела (при содержании структурообразователя 1,0—2,0 %).

Выводы

- Показано, что структурная организация полиарилатов в аморфном состоянии характеризуется способностью к значительному упорядочению и образованию сложных структур за счет агрегации начальных структурных элементов. Самопроизвольная агрегация приводит к образованию неоднородной структуры и появлению большого числа дефектных зон.

- Показана возможность регулирования надмолекулярной структуры полиарилатов в процессе переработки за счет введения соединений переходных металлов. При этом происходит изменение агрегации структурных элементов, упорядочение их расположения и повышение прочностных свойств полиарилатов.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

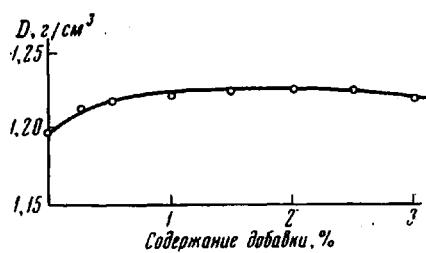


Рис. 5. Изменение плотности D полиарилата Д-4 в зависимости от содержания двуокиси титана

Поступила в редакцию
17 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химич полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. М. С. Акутин, Б. В. Андрианов, М. В. Котрелев, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 8, 2053, 1966.
3. В. А. Каargin, Б. П. Пашинин, В. Н. Котрелев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 8, 2097, 1966.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, изд-во «Наука», 1964.
5. А. А. Аскадский. Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
6. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964; 165, 1323, 1965.
7. A. Copi, Industr. and Engng Chem., 51, 147, 1959.
8. W. M. Eareckson, J. Polymer Sci., 40, 399, 1959.
9. М. С. Акутин, Г. М. Озеров, Сб. Новое в переработке полимеров, изд-во «Мир», 1969, стр. 9.

REGULATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYARYLATES IN COURSE OF THEIR PROCESSING

*M. S. Akutin, Yu. M. Budnitskii, V. I. Aksenov,
L. A. Rodivilova, M. L. Kerber, V. G. Kalashnikova,
Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin*

Summary

Structural modification of amorphous rigid-chain polyarylates is achieved in course of the processing. Introduction of finely dispersed TiO_2 and compounds of transition metals brings about aggregation of the structural elements resulting in monodisperse densely packed structures. This procedure enables to regulate the mechanical behavior of the polyarylates.
