

б. К раствору 0,5004 г ДАП в 11 г сухого ДМСО добавляли 0,8558 г ДАБТК небольшими порциями при энергичном перемешивании в течение 1 часа при 20°. Вязкий раствор перемешивали дополнительно в течение 1 часа для завершения реакции. Добавляли 100 мл метанола, осадок фильтровали, промывали метанолом и ацетоном, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Выход полимера 0,95 г (70%).

Найдено, %: С 43,50; Н 6,07; N 17,07. ($C_{12}H_{18}N_4O_6$)_n. Вычислено, %: С 45,86; Н 5,73; N 17,83.

Термическую имидизацию проводили в вакууме (2–3 мм) или в атмосфере азота нагреванием порошка или пленки полиамидокислот при ступенчатом повышении температуры от 50 до 300° в течение 3 час.

Циклодегидратация с уксусным ангидридом и пиридином. К 1 мл раствора полиамидокислоты в ДМФА (ДМСО) добавляли смесь 1 мл уксусного ангидрида и 1 мл пиридина при комнатной температуре. Раствор перемешивали в течение 5 мин. и затем оставляли стоять 1,5 часа при комнатной температуре. В течение этого периода раствор окрашивался в желто-оранжевый цвет. Полиимид осаждали метанолом, фильтровали и промывали метанолом. Желто-оранжевые хлопья полимера сушили в вакууме при комнатной температуре в течение 20 час.

Выводы

Поликонденсацией диангидридов пиромеллитовой и мезо-1,2,3,4-бутанетракарбоновой кислот с N,N'-диаминопиразином получены полиимиды с пиразиновыми циклами в основной цепи; описаны некоторые свойства полученных полиимидов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Иванов, М. М. Котон, Г. А. Захарчук, А. П. Волков, Авт. свид. 238153, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 9, 86.
2. J. Joshi, U. Keikichi, J. Joshi, Makromolek. Chem., 94, 114, 1966.
3. W. M. Edwards, Пат. США 3179614; РЖХим, 1967, ЗС245П.
4. A. Schmidt, G. Witchman, Ber., 24, 3245, 1891.
5. W. Hoffmann, Пат. США 2937189; Chem. Abstrs, 54, 19602, 1960.
6. K. Auwers, A. Jacob, Ber., 27, 1124, 1894.

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ

B. T. Тищенко, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов

Введение наполнителей вызывает заметные изменения морфологии надмолекулярных структур полимеров. Эта морфология, так же как и свойства полимеров, определяется типом полимерного связующего, концентрацией наполнителя, степенью его дисперсности, природой поверхности и формой частиц наполнителя [1]. Изучение этих изменений на модельных системах (в тонких и ультратонких пленках) [2] не дает полного представления о влиянии наполнителя на строение полимера в блоке, так как радиус дальнодействия частиц наполнителя оказывается сравнимым с толщиной пленки [3], и в этом случае дисперсионные силы на поверхности частиц его будут оказывать незначительное влияние на морфологию связующего в блоке на фоне более сильного влияния поверхностного натяжения расплава смолы [4].

С целью уточнения механизма усиливающего действия наполнителей было проведено электронно-микроскопическое исследование пресс-материалов на основе фенолформальдегидного полимера (ФФП) новолачного типа марки 124, отверженного в присутствии 7–8% гексаметилентетрамина и различных групп наполнителей, которые имели приблизительно одинаковые удельные поверхности, одинаковый химический состав, но без применения поверхностно-активных веществ. Были выбраны три группы наполнителей: графит и алмаз, гексагональный (α -BN) и кубический (β -BN) нитрид бора, окись алюминия (γ - Al_2O_3) и электрокорунд с содержанием 98% α - Al_2O_3 (табл. 1).

Таблица 1
Характеристика наполнителей

Соединения	Вид на- полнителя	Размеры частиц, мк	Удельная поверхность, см ² /г	Физические свойства поверхности	
				микротвер- дость, кГ/см ²	поверхностная энергия, эрг/см ²
Углерод	Графит Алмаз	1–7 1–5	2,17 · 10 ⁴	— 10000	1800 5380
Нитрид бора	α -BN	7–14	—	1–2 *	—
	β -BN	7–10	5,47 · 10 ³	7300–9900	4820
Оксис алюми- ния	γ - Al_2O_3	3–14	—	—	1110
	α - Al_2O_3	3–10	1,37 · 10 ⁴	2600	—

* Твердость по Моосу.

Представления о структуре полимера в блоке часто пытаются получить, исследуя поверхности сколов, в предположении, что при разрушении полимера ниже температуры стеклования происходит хрупкий излом, не влияющий на структуру полимера, однако для аморфных полимеров [5] в этом случае возможны ошибки из-за сдвигового разрушения поверхности полимера за счет высоких скоростей распространения магистральной трещины скола, достигающих скорости распространения звука в материале, и дифракции этих звуковых колебаний на структурных неоднородностях материала. Поэтому пришлось применить методику низкотемпературного шлифования, причем имеется в виду температура, намного ниже температуры стеклования.

Содержание наполнителей в образцах составляло 10 об. %. Полимер предварительно высушивали в вакууме при 25–30°. Смешивание наполнителей с ФФП производили в смесителе НИА-С14 в течение 6 час. Равномерность распределения порошка наполнителя контролировали на оптическом микроскопе. Образцы размером 50 × 10 × 10 мм прессовали под давлением 650 ± 50 кГ/см² при $180 \pm 2^\circ$ и выдержке под давлением в течение 25 мин. Физико-механические свойства пресс-материала оценивали по изменению прочности при изгибе, ударной вязкости и твердости H_{Kv} . Удельную ударную вязкость определяли на маятниковом копре, предел прочности — на разрывной машине, а твердость — на твердомере ТК-2 с диаметром шарика идентора 5 мм при нагрузке 60 кГ.

Образцы шлифовали и полировали до чистоты поверхности $\nabla 12$ при температуре на 80° ниже температуры стеклования, затем в газовом разряде [6] удаляли деформированный поверхностный слой и наносили платино-углеродную реплику [7]. Механически отделенные реплики исследовали в электронном микроскопе УЭМВ-100В.

На рис. 1, а показана морфология ненаполненного полимера, для которой характерна агрегация мелких глобул диаметром около 50 Å в крупные зерна с явными границами раздела (размер зерна — 5 мк), которые отсутствуют в наполненных образцах. При наполнении графитом ФФП содержит все те же мелкие глобулы, агрегированные до 0,3 мк, «вулканоподобные» микродефекты (показаны стрелками на рис. 1, б), вызванные образованием воды и спирта при поликонденсации ФФП, и частицы наполнителя размером 1–5 мк, не вызывающие заметного изменения структуры связующего вблизи границ раздела полимер — наполнитель и как будто не взаимодействующие с полимером (интактные). В противоположность этому, алмаз заметно взаимодействует с полимером (рис. 2);

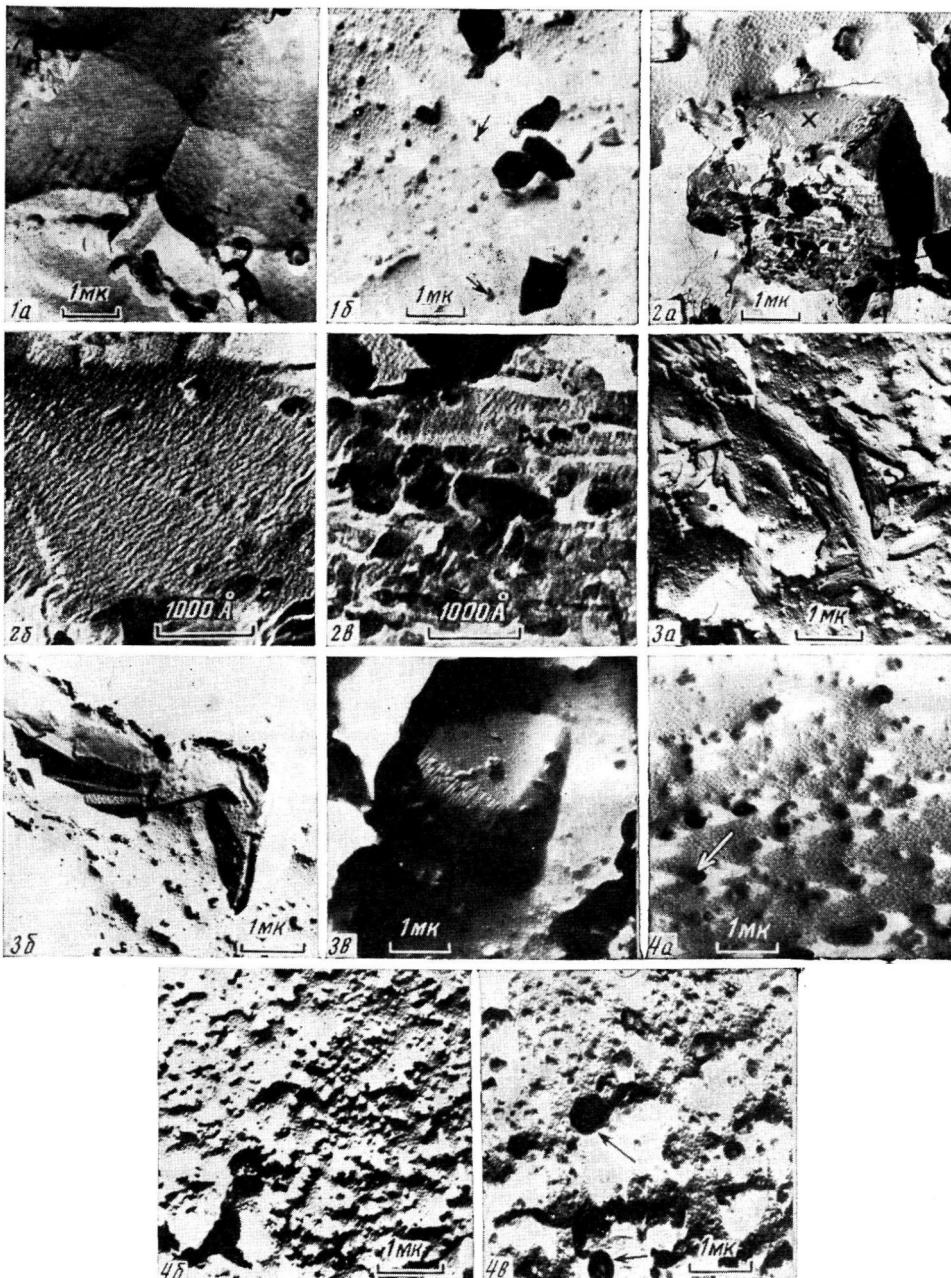


Рис. 1. Структурная морфология ФФП без наполнителя (а), наполненная графитом (темные образования с длинными тенями от них), и агрегаты ФФП с «кратерами» (показаны стрелками) (б)

Рис. 2. Морфология ФФП вблизи частицы синтетического алмаза:
а — обзорная картина, б — агрегация ФФП на грани X, в — агрегация ФФП на грани Y

Рис. 3. Морфология ФФП при введении частиц нитрида бора:

а — мелкие глобулы на гранях кристалла α -BN, б — то же на других гранях, в — двойственный характер агрегации ФФП на гранях β -BN

Рис. 4. Морфология ФФП при введении окислов алюминия (частицы наполнителя показаны стрелками):

а — с γ - Al_2O_3 , б — структура связующего в присутствии электрокорунда, в — частицы электрокорунда

в зависимости от величины поверхностной энергии различных граней кристалла (к сожалению, мы не смогли оценить количественно эти энергии, поэтому грани условно обозначены индексами X , Y , Z) наблюдается агрегация макромолекул ФФП в линейные образования типа фибрилл диаметром 50 (рис. 2, б) и 600 Å (рис. 2, в) с поперечным разделением агрегатов с периодом 200 Å. Следовательно, на разных гранях кристалла алмаза в соответствии с его сингонией возникают различные адсорбционные потенциалы вследствие проявления дисперсионных сил. Структура ФФП между частицами алмаза характеризуется более равномерным распределением дефектов, чем в предыдущем случае, более однотипными гло-

Таблица 2
Физико-механические свойства наполненного ФФП

Вид наполнителя	$\sigma_{изг}$, кГ/см ²	Ударная вязкость, кГ/см ²	Твердость
Графит	487	1,5	116
Алмаз	626	2,1	119
α -BN	690	2,3	113
β -BN	652	2,1	119
γ -Al ₂ O ₃	643	2,7	120
α -Al ₂ O ₃	423	2,3	117

булами, средний размер которых уже 50–100 Å по сравнению с 50–3000 Å для полимера, наполненного графитом. Таким образом, образующаяся в присутствии частиц с высокой поверхностной энергией структура ФФП более однородна, следовательно, внутренние напряжения в образце должны распределяться равномерно, и этим можно объяснить усиление механических свойств пресс-материала (табл. 2).

Влияние поверхностной энергии различных граней кристаллов наполнителя на форму и размеры надмолекулярных структур полимера наблюдалось в случае α -BN, когда на одних гранях формировались глобулы менее 50 Å (рис. 3, а), на других – 400–500 Å (рис. 3, б), в то время как между частицами наполнителя ФФП содержал глобулы в 200–300 Å. При введении β -BN, как и в случае алмаза, уменьшился средний размер глобул в блоке отверженного полимера (рис. 3, в), но этот наполнитель не нарушал способность ФФП агрегировать в зерна размером 5 мк, поэтому механические свойства пресс-материала оказались несколько ниже, чем в предыдущем случае.

Микрорельеф поверхности шлифа ФФП с γ -Al₂O₃ менее развит (рис. 4, а) и содержит глобулы меньшего размера, чем с α -Al₂O₃ (рис. 4, б, в). В этом случае механические свойства пресс-материала γ -Al₂O₃ по всем показателям оказались выше, чем в случае наполнения электрокорундом.

Таким образом, обнаруживается заметная корреляция между морфологией наполненного полимера и механическими свойствами. Менее развитый структурный рельеф (уменьшение размеров надмолекулярных структур, сглаживание границ раздела между крупными агрегатами надмолекулярных структур, а также между наполнителем и связующим) отвечает более высоким механическим свойствам материала. Эти эффекты, по-видимому, зависят от величины поверхностной энергии наполнителя. Наиболее существенно сказывается влияние поверхностной энергии наполнителя на надмолекулярную структуру связующего непосредственно на гранях монокристаллов наполнителя, когда эта энергия будет определяться не только химической природой наполнителя, но и плотностью дислокаций и точечных дефектов грани. Регулируя концентрацию точеч-

ных и линейных дефектов наполнителя (например, используя химическое или ионное травление его), можно добиться улучшения адгезии связующего к наполнителю и, соответственно, повысить механические свойства наполненного материала.

Выводы

Морфология наполненного фенольформальдегидного полимера изменяется в зависимости от величины поверхностной энергии наполнителя. Увеличение поверхностной энергии наполнителя позволяет заметно усилить прочность при изгибе и ударную вязкость пресс-материала.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 188, 191, 220.
2. Карагин В. А., Маркова Г. С., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 362, 1961.
3. Дицлер Г. И., Сб. Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов, изд-во «Наука», 1969, стр. 70.
4. Куксин А. Н., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Безрук Л. И., Высокомолек. соед., А12, 2332, 1970.
5. Безрук Л. И., Липатов Ю. С., Иващенко В. К., Липатова Т. Э., Пасечник Ю. В., Высокомолек. соед., Б12, 35, 1970.
6. Безрук Л. И., Физ.-химич. механика материалов, 4, 105, 1968.
7. Техника электронной микроскопии, под ред. Д. Кея и В. М. Лукьяновича, изд-во «Мир», 1965.

УДК 541.64 : 532 : 547.39

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

С. В. Береза, Е. А. Бектуров, С. Р. Рафиков

При изучении растворов статистического сополимера винилпирролидона и метилметакрилата в селективных растворителях (бензole, метаноле и их смесях) было отмечено [1], что при переходе от селективных растворителей к их смесям происходит разрушение вторичных структур, возникающих в селективных растворителях из-за взаимодействия между собой «нерасторимых» в этом растворителе звеньев.

Цель данной работы — изучение влияния температуры на структурную жесткость макромолекул [2], проявляющуюся в селективных растворителях.

Для этого были измерены характеристические вязкости $[\eta]$ сополимера винилпирролидона (42 мол. %) и метилметакрилата (58 мол. %) в селективных растворителях — хлорбензоле и бутаноле, их смеси (40 : 60 об. %), а также в общем растворителе — нитробензоле в интервале температур 10—100°. Смесь селективных растворителей состава 40 : 60 об. % была выбрана, исходя из результатов измерения $[\eta]$ в селективных растворителях и их смесях при 25° [1]. Характеристическая вязкость имеет максимальное значение именно при этом составе растворителей, т. е. при этих условиях достигается наиболее полное разрушение вторичной структуры.

Для измерения характеристической вязкости растворов сополимеров использовали растворители, очищенные по общепринятым методикам и имеющие следующие константы: хлорбензол — т. кип. 132, η_D^{20} 1,5248; бутанол — т. кип. 117,7°, η_D^{20} 1,3993, нитробензол т. кип. 210,9°, η_D^{20} 1,5526.