

2. Экспериментально обнаружен вторичный уровень НМП ПВС, представляющий собой анизодиаметрические агрегаты первичных пара-криSTALLических фибрилл. Вторичный НМП образуется при охлаждении растворов, термообработанных при температуре выше 100° или при турбулентном течении при более низких температурах. Вторичный НМП разрушается при нагревании растворов до 50°.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
2. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 1277, 1970; О. В. Кленина, В. И. Кленин, Л. И. Полубаринова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А14, 2192, 1972.
3. Н. К. Колни болотчук, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 2257, 1970.
4. A. J. Panning, J. M. Mark, H. C. Booij, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 236, 99, 1970.

УДК 541.64:539

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*М. С. Акутин, [З. Я. Берестнева], И. М. Петровых,
М. Л. Кербер, Фам Нгок Анъ*

Известно, что изменение морфологических особенностей при модификации жесткоцепных полимеров приводит к изменению их физико-механических свойств. В связи с этим необходимо изучать характер структурных особенностей модифицированных полимеров с целью возможного регулирования и управления процессами структурообразования [1—3]. Вопрос о влиянии модификаторов (регуляторов, пластификаторов) на структуру и свойства аморфных жесткоцепных полимеров освещен недостаточно. Нами сделана попытка изучить структурную организацию модифицированных жесткоцепных полимеров на примере полиарилатов, методы получения которых были освещены в работе [4].

Данное исследование проводили в двух направлениях: 1) дальнейшее изучение влияния искусственных зародышей на структурообразование полиарилатов [5—7], 2) влияние пластификации на структуру и свойства полиарилатов. Последний вопрос почти совсем не затронут в литературе.

Объектом исследования являлись образцы полиарилатов, полученные на основе фенолфталеина и дихлорангидрида изофталевой кислоты (Ф-1). Образцы синтезировали высокотемпературной поликонденсацией в среде высококипящего растворителя, в качестве которого использовался солов [4]. Изучали надмолекулярную структуру образцов, изготовленных методом литья под давлением, поскольку этот метод является одним из наиболее эффективных методов формования изделий из термопластав. Образцы в виде листов и брусков формировали на лабораторной литьевой установке и шнековой литьевой машине марки BSKM-10НК.

Надмолекулярную структуру образцов изучали на электронном микроскопе JeM-5 и JeM-7 при прямом электронно-оптическом увеличении от 10 000 до 50 000. Образцы готовили со сколов методом одноступенчатых палладиево-угольных реплик. Скол получали при замораживании образца в жидким азоте.

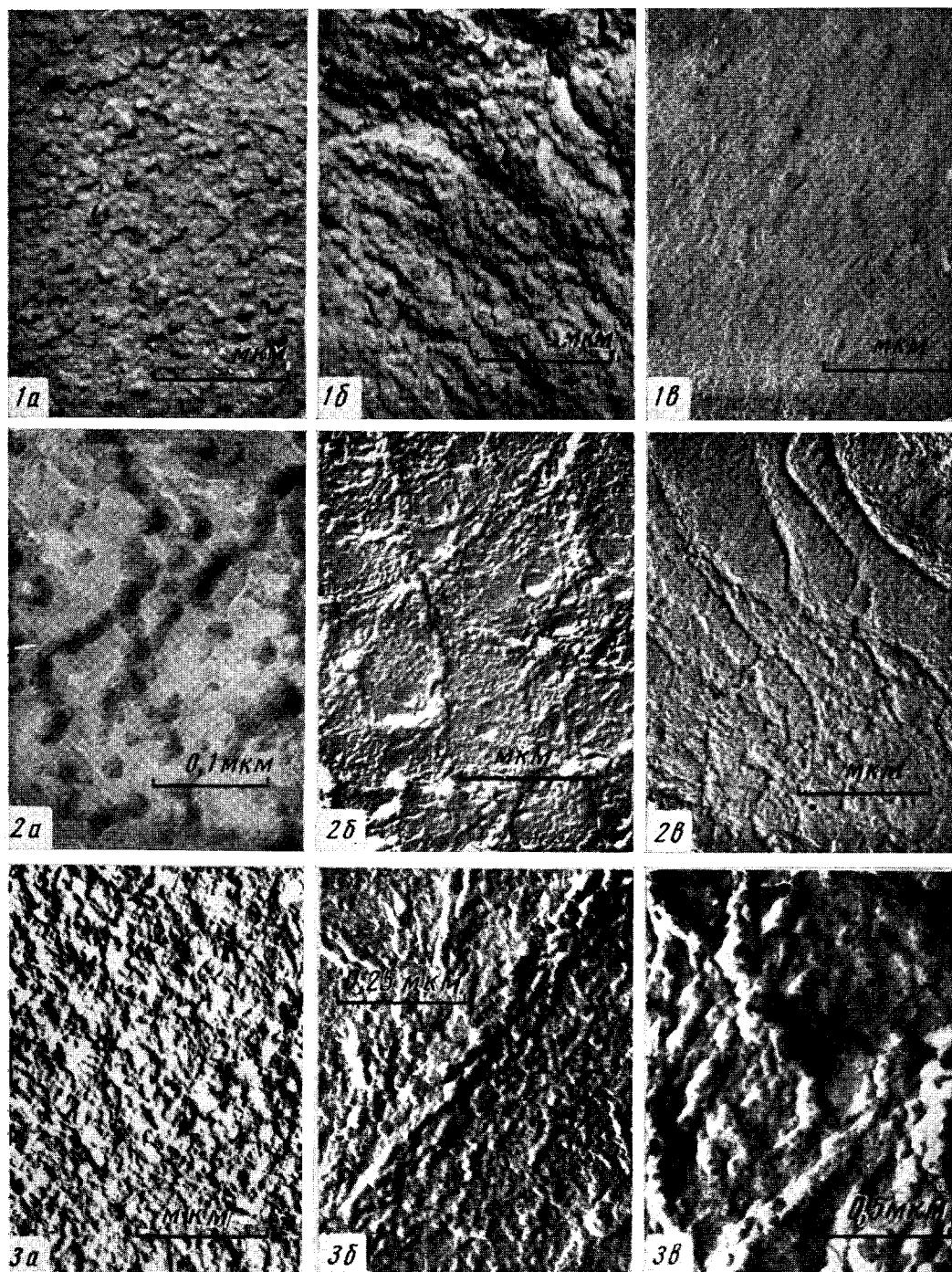


Рис. 1. Реплики с поверхности сколов полиакрилатов: *a* — исходный образец; *b* — с ZrO_2 ; *c* — с GeO_2

Рис. 2. Микрофотографии поверхности сколов полиакрилатов с 0,5 (*a*), 1 (*b*) и 2% пластификатора (*c*)

Рис. 3. Реплики со сколов вытянутых образцов: *a* — исходный образец; *b* — с 0,5 и *c* — с 1% пластификатора

В качестве регуляторов структурообразования наряду с окислами металлов переменной валентности TiO_2 и ZrO_2 была введена также окись германия GeO_2 , оказавшаяся эффективной при модифицировании других жесткоцепных полимеров близкого строения [8]. Структурообразователи вводили в виде мелкодисперсных частиц размером до $\sim 1 \text{ мкм}$ в оптимальных количествах по методике, описанной в [7].

Сравнительные электронно-микроскопические снимки по влиянию зародышеобразователей на структуру исходных полиарилатов представлены на рис. 1.

Из представленных данных следует, что если в исходном полиарилате (рис. 1, а) фиксируются довольно четкие отдельные глобулярные образования размером от нескольких сотых до $0,1 \text{ мкм}$, то введение оптимальных количеств добавок (0,5 вес.%) заметно изменяет наблюдаемую картину.

При введении ZrO_2 отдельные глобулярные образования выражены менее четко и укладываются в цепочки.

Введение GeO_2 приводит к образованию более мелких глобул ($\sim 0,03 \text{ мкм}$), при этом наблюдается более однородная и равномерная структура.

Изменение надмолекулярной структуры, агрегация и определенная упорядоченность в расположении первичных структурных элементов приводят в свою очередь к изменению физико-механических свойств. В присутствии структурообразователей, как правило, увеличиваются прочностные характеристики образцов: предел прочности при растяжении и изгибе возрастает до $\sim 40\%$, ударная вязкость увеличивается почти в два раза.

Не менее существенное влияние на процесс изменения структуры могут оказывать пластификаторы. Известно, что введение в жесткоцепные полимеры малых количеств межпачечных пластификаторов приводит к распределению его по границам раздела структурных элементов [9]. Выполняя роль смазки, пластификатор должен, таким образом, облегчить переработку полиарилатов в изделия, что является весьма важным, учитывая, что этот процесс связан с большими трудностями.

Для изучения влияния пластифицирующего действия на структуру и механические свойства полиарилатов был взят низкомолекулярный термостойкий полифторсилоксановый каучук — СКТФТ. Для достижения равномерного распределения пластификатора его вводили в полимер через раствор. Концентрацию пластификатора варьировали от 0,5 до 2%. Структура образцов с наименьшим количеством пластификатора представлена на рис. 2, а. Видно, что отдельные глобулярные образования объединяются в агрегаты и оформляются в цепочки, вследствие чего отдельные глобулы становятся менее четко оформленными и не имеют резко обозначенных границ. При больших увеличениях (порядка 200 000) в цепочных образованиях различимы отдельные глобулярные образования, состоящие, по-видимому, из первичных глобул размером 30—50 Å [10]. На рис. 2, б даны микрофотографии полиарилата с добавкой 1% каучука. В данном случае проявляется некоторая неоднородность структуры. Очертания отдельных глобул становятся еще менее четкими по сравнению с образцами с меньшим количеством введенного пластификатора. В то же время продолжается дальнейшее формирование глобулярных образований в цепочки, укладывающиеся рядами; при этом в структуре возникают дефекты. Введение 2% пластификатора (рис. 2, в) показывает, что неоднородность структуры в этом случае проявляется в большей степени. Наряду с мелкоглобулярной структурой наблюдаются также вытянутые образования, состоящие из нескольких рядов глобул. Хорошо различимы также и более крупные плотные ячеистые образования с дефектами, аналогичные приведенным на рис. 2, б.

Увеличение подвижности структурных образований при введении пластификатора проявляется в увеличении разрывного удлинения и наи-

Физико-механические показатели пластифицированных образцов

Содержание пластификатора, %	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Содержание пластификатора, %	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %
0	1080	20	1,0	820	28
0,25	1070	—	2,0	850	13
0,5	1200	12	5,0	780	10

более заметно сказывается при рассмотрении вытянутых образцов. Исследовали образцы со степенью вытяжки, соответствующей максимальному удлинению при разрыве. Микрофотографии вытянутых образцов полиарилатов представлены на рис. 3. Исходя из структурных данных, можно считать, что оптимальным количеством добавки пластификатора является концентрация от 0,5 до 1%, дальнейшее увеличение ее приводит к значительной неоднородности структуры, что должно привести к ухудшению механических свойств.

Это подтверждается результатами проведенного исследования физико-механических показателей пластифицированных образцов (таблица).

Введение добавки пластификатора в количестве 0,5% сопровождается некоторым повышением прочности при разрыве (~ 15%), что, видимо, следует связать с отмеченным ранее упорядочением структурной организации полимеров. Параллельно наблюдается рост подвижности структурных элементов, сопровождающийся увеличением разрывного удлинения до 28—30% (при содержании пластификатора — 1%).

Дальнейшее увеличение содержания пластификатора сопровождается снижением и прочностных и деформационных характеристик материала, что является, по-видимому, следствием структурной неоднородности полимеров.

Выходы

1. Показано, что введение добавок GeO_2 и ZrO_2 и пластификаторов приводит к изменению структурной организации жесткоцепных полимеров (полиарилатов).

2. Эффект упрочнения обнаруживается лишь при небольшой концентрации пластификатора (~ 0,5%).

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

Поступила в редакцию
16 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
3. М. Йоуне, J. Polym. Sci., A1, 2013, 1963.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, изд-во «Наука», 1964.
5. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643.
6. В. А. Каргин, Б. П. Пашинин, В. Н. Котрелев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 8, 2053, 1966.
7. М. А. Акутин, Ю. М. Будницин, В. И. Аксенов, Л. А. Родивилова, М. Л. Кербер, В. Г. Калашникова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 2680, 1970.
8. Л. Н. Магазинова, М. С. Акутин, Механика полимеров, 1969, 396.
9. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
10. 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.