

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1975

УДК 541.64 : 539.2

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИТРИФТОРСТИРОЛА И ПОЛИТРИФТОРСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

*Т. И. Соголова, И. Н. Сапожникова, Ю. А. Александрова,
А. Н. Приведников*

Изучена структура и механические свойства аморфных полимеров — политрифтостирола и продуктов его сульфирования. Исследованы возможности физико-химического модифицирования этих полимеров. Показано, что формирование механических и других физических свойств стеклообразного полиэлектролита — политрифтостиролсульфокислоты существенно зависит как от его химического строения (в исследованном случае — от содержания сульфогрупп), так и от характера процесса физического структурообразования. Обнаружено, что процесс физического структурообразования, сопровождающийся формированием видимых в оптическом микроскопе элементов структуры, приводит к значительному улучшению прочностных характеристик полимера, но развивается исключительно медленно. Показана возможность ускорения процесса структурообразования введением в полимер некоторых низкомолекулярных веществ.

В последнее время особое значение приобрели полиэлектролиты на основе термо- и окислительностойких полимеров в связи с использованием их в некоторых областях техники. К таким полимерам относятся продукты неполного сульфирования политрифтостирола (ПТФС) [1]. Однако высокая хрупкость мембран на основе этих полимеров и неустойчивость механических свойств во времени требуют систематических исследований структуры и механических свойств ПТФС и продуктов его сульфирования для нахождения оптимальных условий модификации. Кроме того, в работах, посвященных изучению надмолекулярной структуры полиэлектролитов [2—6], полностью отсутствуют данные о влиянии структурообразования на комплекс физико-механических свойств таких полимеров. Поэтому изучение надмолекулярной структуры и физических свойств политрифтостиролсульфокислоты (ПТФСК) и возможностей ее модификации представляет также большой научный интерес.

Для исследования использовали промышленный эмульсионный ПТФС с молекулярным весом 330 000, определенным вискозиметрически.

На рис. 1 (кривые 1, 2, 4) представлена дериватограмма образца ПТФС. Из соотношения кривой дифференциального термического анализа (ДТА) и интегральной кривой потери веса (ТГА) следует, что большой эндотермический пик в области 350—450° соответствует разложению вещества, а наличие размытого пика в области 190—270° (не сопровождающегося изменением веса вещества) относится к структурным превращениям и совпадает с переходной областью полимера от стеклообразного к вязкотекучему состоянию в соответствии с данными термомеханических исследований (рис. 1, кривая 3) (при 190° полимер переходит в высокоэластическое, а при 250° — в вязкотекущее состояние). Таким образом, между температурами текучения и химического разложения существует определенный интервал, позволяющий перерабатывать полимер из расплава.

Механические испытания ПТФС проводили в условиях деформации одноосного растяжения в широком интервале температур на образцах пленок, приготовленных прессованием из расплава, а также испарением растворителя из раствора в хлороформе. Плотность образцов ПТФС, полученных из расплава, измеренная пикномет-

рически, оказалась на две единицы во втором знаке меньше плотности образцов, приготовленных из раствора ($1,4373$ и $1,4554 \text{ г}/\text{см}^3$ при 20° соответственно). Рентгено-структурный анализ обоих образцов свидетельствовал об определенной упорядоченности макромолекул при сохранении аморфного состояния.

Результаты механических испытаний приведены в таблице, из которой видно, что при всех исследованных температурах разрывная прочность σ_y образцов, приготовленных из расплава полимера, существенно выше, а де-

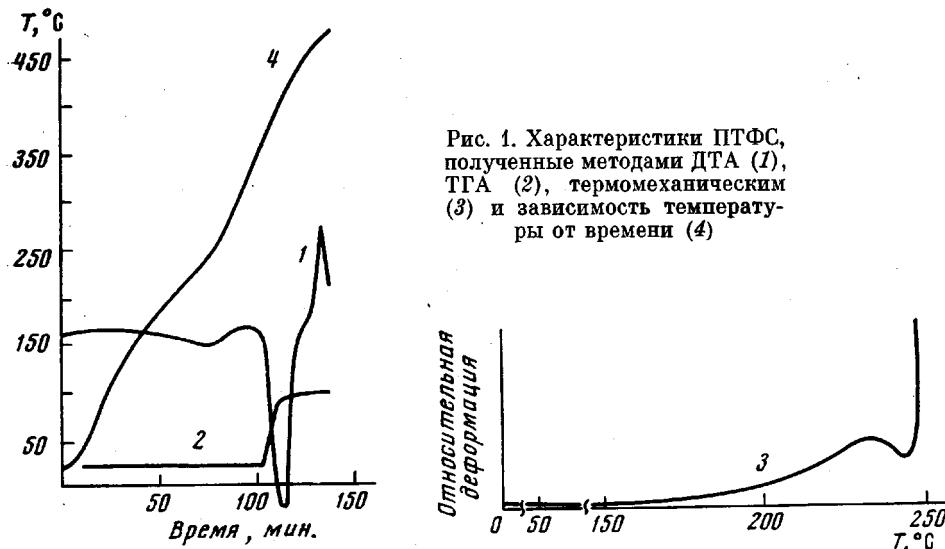


Рис. 1. Характеристики ПТФС, полученные методами ДТА (1), ТГА (2), термомеханическим (3) и зависимость температуры от времени (4)

формируемость ε значительно ниже, чем в образцах, приготовленных из раствора. Было также замечено, что в случае образцов, полученных из раствора, их деформация при 200 и 220° сопровождается образованием микротрещин (серебрение), не наблюдавшихся при деформации образцов, полученных из расплава.

Влияние условий приготовления образцов ПТФС на их условную разрывную прочность σ_y и деформацию ε при различных температурах

T, °C	ПТФС, приготовленный			
	из расплава		из раствора в хлороформе	
	σ_y , $\text{kG}/\text{см}^2$	ε , %	σ_y , $\text{kG}/\text{см}^2$	ε , %
20	520	15	340	20
100	390	10	310	60
200	142	16	36	145
220	106	40	26	390
240	36	151	20	462

Таким образом, стеклообразный полимер ПТФС в зависимости от условий формования образцов обладает различными механическими свойствами аналогично тому, как это наблюдалось ранее для кристаллических полимеров [7, 8].

Электронно-микроскопические исследования ПТФС, проведенные на образцах, приготовленных испарением растворителей из разбавленных растворов в хлороформе, метилэтилкетоне и бензоле, показали (рис. 2) наличие глобуллярных образований с размерами 100 – 1500 \AA , превышающими размеры молекул ПТФС. Поскольку сульфирование ПТФС проводится в разбавленном растворе хлороформа, в котором он, как показано, имеет

глобулярную структуру, можно было ожидать наличия такой же структуры и в ПТФСК. Действительно, при электронно-микроскопических исследованиях образцов ПТФСК с разным содержанием сульфогрупп, полученных испарением растворителя из спиртовых растворов, были также обнаружены глобулы различных размеров (100–1000 Å).

Известно, что низкие механические характеристики полимеров часто связаны с их глобулярным строением [9]. Поскольку образцы ПТФСК обладают чрезвычайно высокой хрупкостью и глобулярным строением,

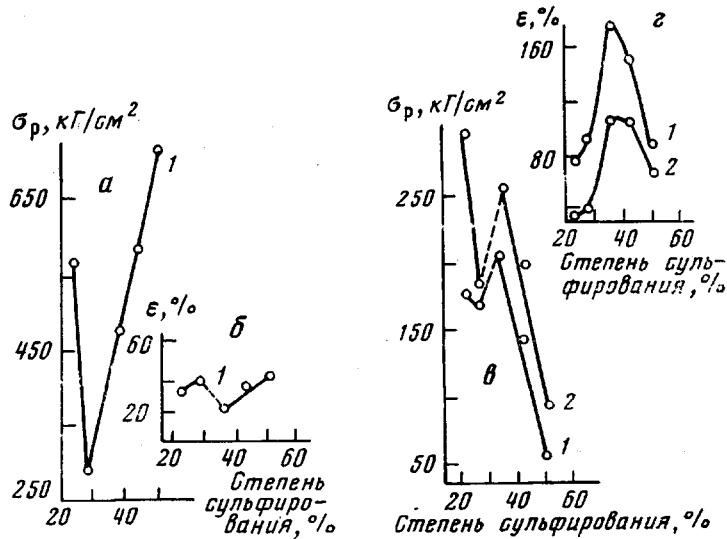


Рис. 4. Зависимость истинной разрывной прочности σ_p (а, в) и ϵ (б, г) образцов ПТФСК, приготовленных из спиртовых растворов, от степени сульфирования. Растижение на воздухе (а, б) и в воде (в, г) при 100 (1) и 20° (2)

можно предположить, что одним из возможных путей модифицирования ПТФСК может быть подбор условий, оптимально благоприятствующих фибриллярному структурообразованию в процессе синтеза.

Для выяснения влияния химического строения цепи при введении сульфогрупп и характера образующейся при этом структуры на комплекс физико-химических свойств ПТФСК были проведены структурно-механические исследования образцов полимера, содержащих от 23 до 52% сульфогрупп, полученных сульфированием ПТФС в одинаковых условиях при постепенном увеличении количества сульфирующего агента. Сульфирование осуществляли олеумом при комнатной температуре в 1%-ном растворе ПТФС в хлороформе. С целью устранения фракции высокосульфированного полимера (~100%) и отделения от малосульфированной (до 20%) фракции реакционный продукт последовательно обрабатывали водой и экстрагировали спиртом.

Было замечено, что при степенях сульфирования 23 и 28% из спиртовых растворов формируются мутные гетерогенные пленки. При степени сульфирования 37% оптические свойства пленок скачкообразно меняются от мутных к прозрачным по виду. (Отметим, что по данным рентгеноструктурного анализа все исследованные нами сульфированные образцы аморфны.) При рассмотрении образцов различной степени сульфирования в оптическом поляризационном микроскопе как на воздухе, так и набухшем в воде состоянии в случае 23 и 28% сульфирования, видны большие двупреломляющие области. В образцах со степенью сульфирования 37% обнаруживается очень мелкая структура (рис. 3). При степени сульфири-

К статье Т. И. Соголовой и др.

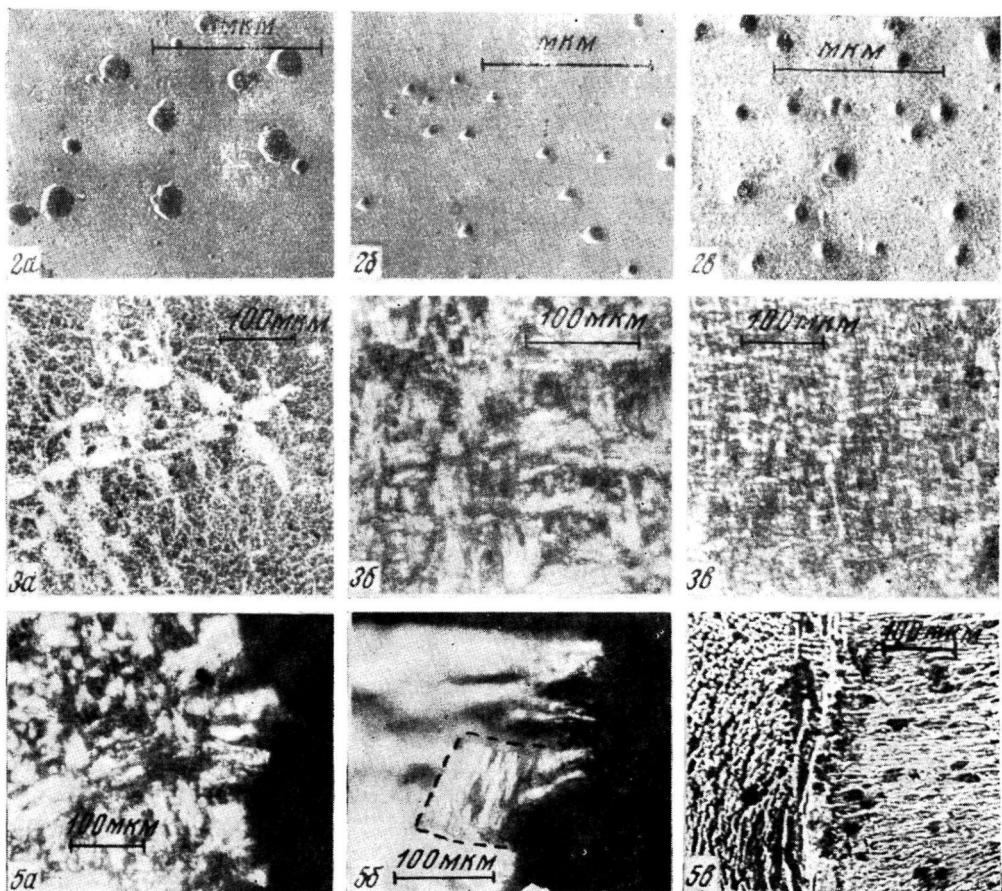


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов ПТФС, полученные из растворов в хлороформе (а), метилэтилкетоне (б) и бензole (в)

Рис. 3. Световые микрофотографии ПТФСК со степенями сульфирования 23 (а, б) и 37% (в) на воздухе (а, в) и в воде (б)

Рис. 5. Световые микрофотографии разрушенных при растяжении в воде образцов ПТФСК, содержащих 23% сульфогрупп (а, б), и одноосно растянутого образца со-полимера маленинового ангидрида и акриловой кислоты (в). Пунктиром выделен один из хорошо видимых элементов структуры

рования накладывается влияние сложного процесса физического структурообразования, протекающего во времени, и что свойства ПТФСК, таким образом, зависят как от химического состава, определяемого степенью сульфирования, так и от глубины физического структурообразования.

В связи с этим представлялось целесообразным попытаться ускорить процесс физического структурообразования и этим повлиять на свойства ПТФСК. Из работы [5] известно, что введение в пленки полиэлектролитов некоторых низкомолекулярных веществ может приводить к сильному их упрочнению. Такой подход оказался весьма эффективным и в случае ПТФСК. Введение в ПТФСК малых количеств (до 4 вес. %) дигидрофталата (ДБФ) приводит к значительному упрочнению полимера — от хрупкого разрушения исходного образца в зажимах до 410 кГ/см^2 для модифицированного образца. Весьма существенным является наблюдаемое при этом ускорение процесса структурообразования. Так, в образцах, содержащих ДБФ, видимая в оптическом микроскопе структура возникает сразу после испарения растворителя из пленки, т. е. во много раз быстрее, чем в исходных пленках.

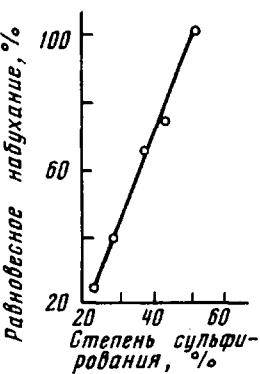


Рис. 6. Зависимость равновесного набухания ПТФСК в воде от степени сульфирования

Проведенное нами исследование структуры и свойств ПТФСК и возможностей ее модификации позволило обнаружить и для этого класса стеклообразных аморфных полимеров наличие глубокой связи между физическим структурообразованием и возникающим комплексом механических и некоторых физических свойств. Полученные результаты существенно расширяют структурно-физические представления, развитые ранее при изучении кристаллических и стеклообразных полимеров.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность М. Б. Константинопольской за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Russel, J. R. Hordon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 171, 1968.
2. B. A. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 157, 125, 1964.
3. А. А. Эль-Сайд, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 177, 380, 1967.
4. S. Fakirov, D. Simon, Makromolek. Chem., 188, 27, 1970.
5. Т. И. Соголова, И. Н. Сапожникова, Высокомолек. соед., A13, 461, 1971.
6. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, А. М. Харламова, Г. С. Маркова, Ю. К. Овчинников, Высокомолек. соед., A13, 1811, 1971.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшвили, Высокомолек. соед., 6, 1272, 1964.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшвили, Высокомолек. соед., 6, 165, 1964.
9. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, С. Н. Белавцева, Высокомолек. соед., A9, 402, 1967.
10. Р. Райс, Д. Воган, Химия и технол. полимеров, 1966, № 6, 3.
11. L. E. Nielsen, Polymer Engng Sci., 9, 9, 1969.