

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1976

УДК 541.64:532.78

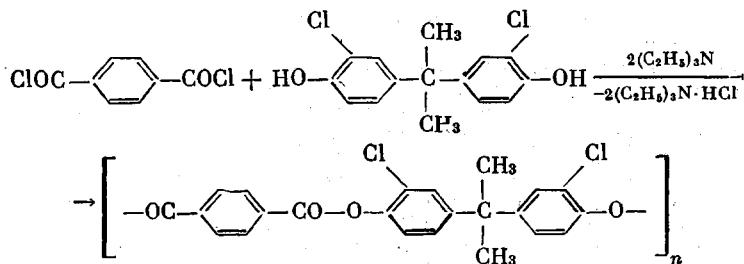
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИТЕРЕФТАЛАТОВ бис-(4-ОКСИ-3-ХЛОРФЕНИЛ)-2,2-ПРОПАНА

*B. В. Коршак, Д. Я. Цванкин, Т. М. Бабчиницер,
А. П. Горшков, В. А. Васнев, А. Б. Васильев,
С. В. Виноградова*

Количественно исследована кристаллизация политефталатов бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана, синтезированных методом акцепторно-катализитической полиэтерификации. Установлено, что в гомогенной системе (в среде растворителей полимера) образуются полимеры аморфной структуры, тогда как поликонденсация в гетерогенной системе (в среде осадителя полимера) способствует формированию кристаллических полиарилатов, степень кристалличности которых в зависимости от условий проведения синтеза меняется от 20 до 40%. В результате вторичной обработки полученных полимеров возможна их кристаллизация и аморфизация. Физико-механические свойства полиарилатов значительно зависят от упорядоченности структуры.

Установление закономерностей кристаллизации жесткоцепных полимеров является одной из актуальных проблем химии высокомолекулярных соединений. В частности, исследование влияния строения звена, условий синтеза и вторичной обработки на структуру полимеров необходимо для целенаправленного воздействия на их свойства.

В данной работе эти вопросы рассмотрены на примере политефталатов бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана (дихлордиана), которые были синтезированы акцепторно-катализитической полиэтерификацией в присутствии триэтиламина



Исходные соединения и растворители очищены по описанным методикам [1, 2]. При проведении поликонденсации использованы две последовательности загрузки исходных соединений в зону реакции: хлорангидрид терефталевой кислоты добавляли к раствору дихлордиана и триэтиламина (метод А), и триэтиламин вводили в раствор хлорангидрида и дихлордиана (метод Б). При синтезе полиарилатов в дихлорэтане, диоксане, циклогексаноне, α -хлорнафталине и бензole полимер осаждали метанолом, отфильтровывали, отмывали от примесей водой и метанолом и высушивали в вакууме при $40-60^\circ$ в течение 10–15 час. При синтезе полиарилата в ацетоне выпавший полимер отфильтровывали и обрабатывали аналогично описанному выше. Характеристические вязкости растворов полиарилатов в 1,1,2,2-тетрахлорэтане определяли при 25° . Механические испытания проведены на образцах размеров $4 \times 10 \times 15$ мм, полученных компрессионным прессованием. Для структурных исследований снимали рентгенограммы, а также дифрактограммы на приборе ДРОН-1 с CuK_{α} -излучением. Электронная микрография структуры полиарилата получена на микроскопе Tesla-513^a.

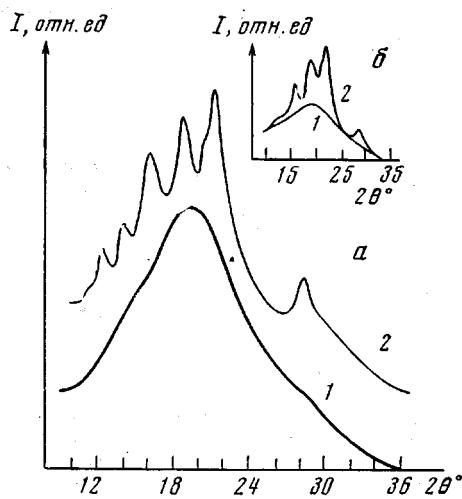


Рис. 1

Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рентгеновского рассеяния (а) и схема определения степени кристалличности методом 1 (б) политефталата дихлордиана: 1 – аморфный; 2 – кристаллический полимер

Рис. 2. Схема определения степени кристалличности по методу 2 (а) и шкала кристалличности (б) политефталата дихлордиана; $K = S_{16}/S_{10-36} \cdot 100\%$;

$$A = \frac{S_{25.5} - S_{26.5}}{S_{10-36}} \cdot 100\%$$

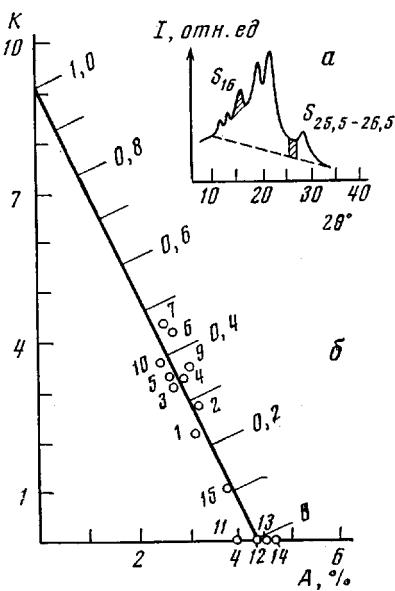


Рис. 2

Изучаемый полиарилат получен как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях. На рис. 1 приведены кривые распределения интенсивности рентгеновского рассеяния двух образцов полимеров. Кривая 1, характерная для аморфной структуры, представляет гало с центром $2\theta = 20^\circ$. Кристаллизация полимера (кривая 2) приводит к появлению шести максимумов с центрами $2\theta = 12.5, 14.6, 16.3, 19.0, 21.6$ и 28.4° . Повышение степени кристалличности сопровождается возрастанием интенсивности и уменьшением полуширины указанных рефлексов.

Степени кристалличности найдены двумя методами. По методу 1 на дифрактограмме каждого полимера выделяли аморфное гало, которое строили подобно дифрактограмме полностью аморфного образца, принимая, что при $2\theta = 26.0^\circ$ рассеяние создается только аморфной фазой (рис. 1, б). Степень кристалличности вычисляли как отношение площади дифрактограммы, расположенной выше аморфного гало ко всей площади дифрактограммы в интервале $2\theta = 10-36^\circ$.

По методу 2 [3] в качестве параметра пропорционального интенсивности рассеяния кристаллической фазы выбрали площадь пика S с центром $2\theta = 16^\circ$, а в качестве параметра, пропорционального интенсивности рассеяния аморфной фазы, – площадь прямоугольника в интервале $2\theta = 25.5-26.5^\circ$ (рис. 2, а). По экспериментальным величинам соответствующих площадей, отнесенных к суммарной площади рентгенограммы в интервале $2\theta = 10-36^\circ$, построена шкала кристалличности (рис. 2, б), которая пересекает ось абсцисс в точке 0% кристалличности и ось ординат – в точке, соответствующей 100% кристалличности.

В табл. 1 приведены данные по степеням кристалличности некоторых полимеров, рассчитанными методами 1 и 2. Оба метода дают удовлетворительно совпадающие результаты.

Установлено, что проведение поликонденсации в гомогенной системе (в дихлорэтане, диоксане, циклогексаноне, α -хлорнафталине и бензоле), с последующим осаждением полимера из раствора метанолом или ацетоном, приводит к образованию аморфных политефталатов дихлордиана. Температура реакции (-30 – 30°), концентрация исходных соединений (0,05–0,80 моль/л), и последовательность их введения в сферу реакции практически не влияет на структуру полимеров, получаемых в аморфном состоянии.

Таблица 1
Условия синтеза и степень кристалличности некоторых политефталатов
дихлордиана

Опыт №*	Условия синтеза **			$[\eta]$, dl/g	Вторичная обработка полимера	Степень кристалличности (%) по методу	
	T, °C	c, моль/л	последовательность введения мономеров			1	2
1	-30	0,20	A	0,51	Нет	22	24
2	0	0,20	A	0,82	»	26	28
3	30	0,05	A	2,58	»	27	34
4	30	0,10	A	1,27	»	33	34
5					»	35	36
6	30	0,20	A	1,20	Отжиг при 280° в течение 5 час.	38	43
7					Обработка дихлорэтаном:	38	46
8					нерастворимая фракция с $[\eta]=0,86 \text{ dl/g}$ растворимая фракция с $[\eta]=1,61 \text{ dl/g}$	Аморфный	
9	30	0,20	B	0,53	Нет	35	36
10	30	0,80	A	0,87	»	37	39
11	-30	0,20	A	0,47	»	Аморфный	
12	0	0,20	A	1,02	»	»	
13	30	0,10	A	0,84	»	»	
14	30	0,20	A	1,90	»	»	
15	30	0,20	A	1,90	Обработка ацетоном в аппарате Сокслета в течение 20 час.	10	11
16	30	0,20	B	0,97	Нет	Аморфный	

* Здесь и в табл. 2 — опыты 1—10 — синтез в ацетоне, 11—16 — в дихлорэтане.

** Продолжительность реакции 1 час, выход полиарилата — 92—98%.

Проведение полиэтерификации в гетерогенной системе (в ацетоне), т. е. в условиях, когда образующийся полимер в самом начале реакции выпадает из раствора, способствует образованию кристаллических полииарилатов. Повышение температуры реакции (-30 — 30 °) и увеличение концентрации исходных соединений (от 0,05 до 0,80 моль/л) повышают степень кристалличности полимеров с 23 до 38%. Было найдено, что для данного полиарилата ацетон не является кристаллизующим агентом. Так, выдерживание полимера с $[\eta]=1,90 \text{ dl/g}$ в парах ацетона при комнатной температуре в течение 6 час. (набухаемость полимера 38%) не приводит к кристаллизации полиарилата. Незначительная кристаллизация (до 10%) этого полимера наблюдается при обработке его ацетоном в аппарате Сокслета в течение 20 час. Эти данные свидетельствуют о том, что упорядочение полиарилата, получаемого в ацетоне, происходит в ходе поликонденсации, а не является вторичным процессом, протекающим уже после завершения реакции роста макромолекул. Действительно, изучение начального периода акцепторно-кatalитической полиэтерификации показало, что формирование кристаллической структуры полиарилата происходит непосредственно в момент образования олигомерных продуктов. Так, уже через 15 сек. после начала реакции из ацетонового раствора выпадает оли-

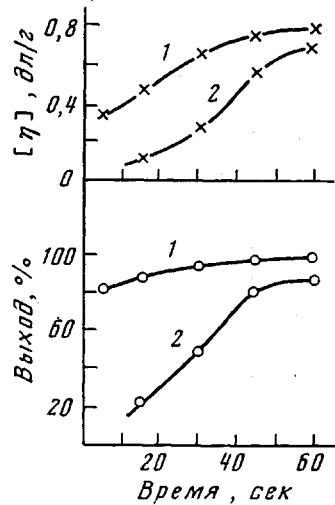


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости и выхода политефталата дихлордиана от продолжительности реакции: в дихлорэтане (1) и ацетоне (2)

гомер с вязкостью $(\eta)=0,12 \text{ дл/г}$ (рис. 3), дебаеграмма которого по числу и расположению рефлексов идентична дебаеграмме конечного продукта с $[\eta]=1,20 \text{ дл/г}$, причем степень кристалличности олигомера и конечного полимера приблизительно одинаковы и составляют 40 и 36% соответственно. Полученный в ацетоне кристаллический политетрафталат может быть подвергнут как дальнейшей кристаллизации до 40–45% (отжигом), так

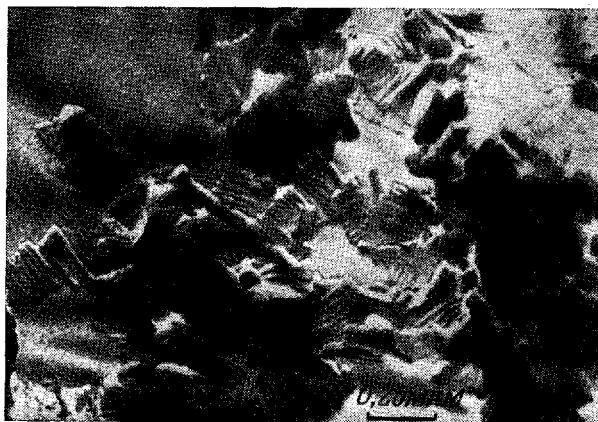


Рис. 4. Микрофотография структуры полиарилата, кристаллизованного из раствора полимера в смеси дитолиметан – дибутиловый эфир

и полной аморфизации (растворением при нагревании в дихлорэтане с последующим осаждением метанолом).

При синтезе полиарилата в гомогенной системе (в дихлорэтане) уже через 5 сек. после начала поликонденсации из реакционного раствора метанолом осаждается аморфный полимер с $[\eta]=0,34 \text{ дл/г}$. Полимер, полученный в гомогенной системе, может быть закристаллизован. Были разработаны две методики такой кристаллизации. По первому способу к

Таблица 2
Физико-механические свойства политетрафталатов дихлордиана

Опыт, №	$[\eta], \text{дл/г}$	Степень кристалличности, %	Растворимость, % **	Т. размягч., $^{\circ}\text{C} ***$	$A, \text{kG}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	$\sigma_{\text{и}}, \text{kG}/\text{см}^2$
1	0,51	24	90	265	$4,5 \pm 0,5$	700 ± 50
2	0,82	28	41	280	9 ± 1	1050 ± 50
3	2,58	31	—	290	13 ± 1	1100 ± 50
4	1,27	34	32	290	$6,5 \pm 0,5$	850 ± 50
5	1,20	35	27	290	$4,5 \pm 0,5$	850 ± 50
9	0,53	35	40	275	$2,5 \pm 0,5$	500 ± 50
10	0,87	38	31	290	$5,5 \pm 0,5$	850 ± 50
11	0,47	Аморфный	100	205	13 ± 1	1050 ± 50
12	1,02	»	100	240	31 ± 2	1350 ± 50
13	0,84	»	100	230	21 ± 1	1200 ± 50
14	1,90	»	100	230	40 ± 2	> 1500
16	0,97	»	100	220	21 ± 1	1100 ± 50

* Соответствует нумерации в табл. 1.

** 0,05 г порошкообразного полимера обработаны 10 мл дихлорэтана при 20° в течение 2 час.

*** За температуру размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области, где полимер выходит на течениепри нагрузке на образец $0,8 \text{ кГ}/\text{см}^2$ и скорости подъема температуры 80 град/час .

порошкообразному полиарилату добавляли 10% дитолилметана, смесь расплавляли при 220° и медленно в течение 2 час. охлаждали до комнатной температуры, после чего полимер высушивали в вакууме. По второму способу, при 200° готовили 0,02%-ный раствор полимера в смеси дитолилметана с дибутиловым эфиром (70 : 30 об. %), из которого при очень медленном охлаждении в течение 4 час. выпадал полимер в виде тонкой суспензии. Электронная микрофотография этих частиц (рис. 4) показывает, что аморфный полимер в этих условиях кристаллизуется в виде четко ограненных ламелей, дающих кристаллическую микродифракционную картину. Рентгеновское исследование этих закристаллизованных полиарилатов показало, что их дебаеграммы по количеству и положению рефлексов полностью идентичны дебаеграмме политефталата, синтезированного в ацетоне, т. е. кристаллические структуры таких полимеров одинаковы.

Политефталаты дихлордиана, синтезированные в различных условиях, сопоставляли по свойствам. Было установлено, что удельная ударная вязкость A , предел прочности на изгиб σ_u и в меньшей степени теплостойкость зависят от молекулярной массы (рис. 5). Большое влияние на свойства полиарилата оказывает степень его кристалличности. Так, из табл. 2 видно, что теплостойкость аморфных полиарилатов на 50–70° ниже, чем у полимеров со степенью кристалличности 30–40%. Вместе с тем, имея повышенную теплостойкость, политефталаты дихлордиана со степенью кристалличности 30–40% уступают аморфным полимерам по таким свойствам, как удельная ударная вязкость и прочность на изгиб. Так, аморфные полиарилаты обладают высокой удельной ударной вязкостью (до 40 кГ·см/см²) и пределом прочности на изгиб (до 1500 кГ/см²), тогда как у полимеров со степенью кристалличности 30–40% эти характеристики не превышают 13 кГ·см/см² и 1100 кГ/см² соответственно.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VI 1975

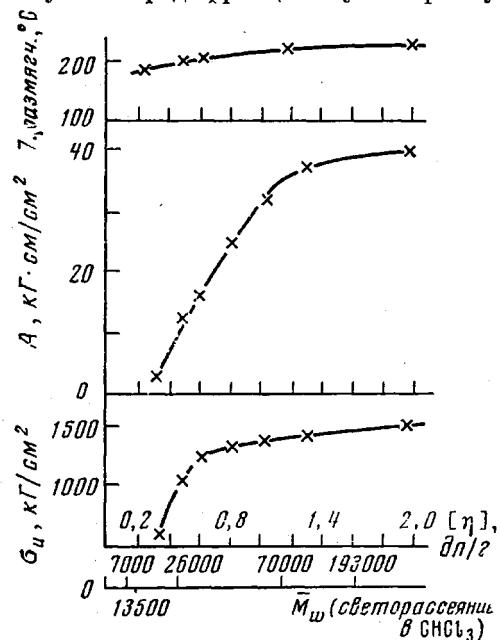


Рис. 5. Зависимость температуры размягчения, удельной ударной вязкости A и предела прочности на изгиб σ_u от характеристической вязкости аморфного политефталата дихлордиана, синтезированного в дихлорэтане при 30° и концентрации мономеров 0,2 моль/л (метод А)

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. В. Васильев, В. А. Васнецов, Высокомолек. соед., A15, 2015, 1973.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Высокомолек. соед., A10, 1329, 1968.
3. В. П. Лебедев, Т. М. Бабчинецер, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Д. Я. Цванкин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 987, 1974.