

УДК 541.64:532.78:547.584

**ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ДИОКСАНА ПОЛИАРИЛАТА
НА ОСНОВЕ ФЕНОЛАНТРОНА И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

*Климанова Н. В., Дубровина Л. В., Павлова С.-С. А.,
Бабчиницер Т. М., Генин Я. В., Коршак В. В.*

Исследован процесс структурирования в диоксане полиарилата на основе фенолантрона и терефталевой кислоты в диапазоне температур 13–90° и объемных долей полимера от 0,0031 до 0,059, что соответствует весовым концентрациям 0,25–5 г/дл. В качестве методов исследования использованы метод спектра мутности, поляризационная и электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ. Рассчитаны степени кристалличности осадков, выделившихся из растворов полиарилата в диоксане при их изотермическом термостатировании до состояния равновесия. Найдено, что степень кристалличности увеличивается с повышением температуры от 5% при 13° до 34% при 85°. С помощью метода спектра мутности отмечены в качестве закономерностей процесса, подтверждающих кристаллизацию, S-образная форма кинетических кривых роста мутности и минимум на кинетических кривых размеров частиц в системе, который связывается с зародышеобразованием новой фазы.

Ранее авторами работ [1, 2] было найдено, что полиарилат на основе фенолантрона и терефталевой кислоты (обозначенный А-2) может быть получен с большей или меньшей степенью кристалличности в зависимости от метода поликонденсации, условий проведения синтеза и способа обработки полимера. Наиболее кристаллический образец, обладающий лучшими физическими характеристиками, растворяется лишь в смеси фенол–тетрахлорэтан, а температура его размягчения лежит выше температуры разложения. В то же время аморфный образец растворяется в целом ряде обычных растворителей.

Мы наблюдали, что исследуемый нами аморфный полимер в ряде растворителей (диоксан, ТГФ, циклогексанон) дает прозрачные растворы, которые со временем мутнеют — «структурируют» по принятой нами терминологии. С помощью метода спектра мутности [3] нам удалось обнаружить, что этому процессу в диоксане свойственны определенные закономерности [4]. Наряду с изучением и анализом кинетики процесса структурирования в своих дальнейших исследованиях мы применили метод электронной и поляризационной микроскопии (для исследования морфологии образующихся в растворе структур) и метод рентгеноструктурного анализа (для установления степени упорядоченности отдельного от маточного раствора осадка). Мы убедились, что наблюдаемый процесс есть кристаллизация аморфного полимера в диоксане.

Эти исследования представляют интерес с точки зрения изучения закономерностей процесса кристаллизации полимеров из растворов, а также для выяснения возможностей переработки термостойких полимеров через растворы и путей повышения степени кристалличности полимеров в процессе такой переработки.

В настоящей работе изложены экспериментальные факты, приведшие нас к заключению о кристаллизации полиарилата А-2 в растворе.

Изучали образец, полученный по методике [1] низкотемпературной поликонденсацией в дихлорэтане при 50° (время реакции 1,5 часа) дихлорангидрида терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-оксифенил)-антрона-10, с молекулярной массой 12 000 (по данным ультрацентрифугирования).

Растворы исследуемого полимера в диоксане готовили в течение 10 мин. при температуре дальнейшего термостатирования. Температуры термостатирования 13–90°; объемные доли φ исследованных растворов 0,0050–0,0124, что соответствует весовым концентрациям 0,4–1,0 г/дл.

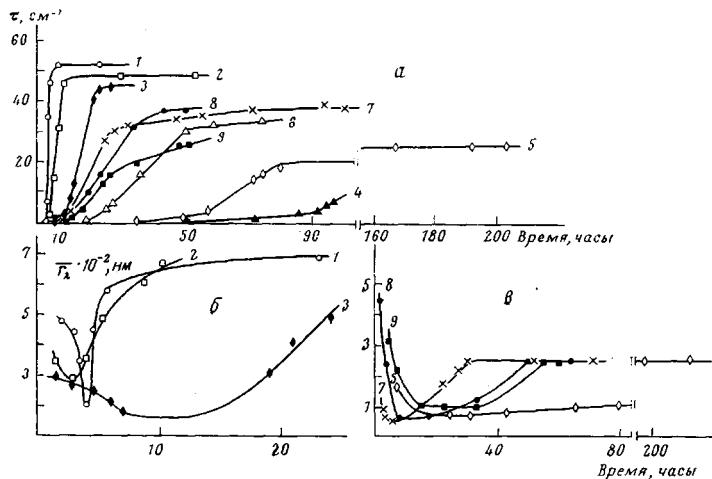


Рис. 1. Изостерические кинетические кривые изменения τ (a) и \bar{r}_λ (б, в) раствора полиарилата А-2 в диоксане ($\phi=0,0069$) для температур: 1 – 13;
2 – 25; 3 – 31; 4 – 45; 5 – 55; 6 – 65; 7 – 70; 8 – 85; 9 – 90°

Изучение кинетики процесса структурирования проводили на фотоэлектроколориметре ФЭК-56. Оптические плотности D измеряли на пяти светофильтрах прибора в диапазоне длин волн 400–600 нм. По методу [3] рассчитывали размеры образующихся структур \bar{r}_λ и строили зависимости их изменения в ходе термостатирования. На измерительные кюветы прибора надевали термостатирующие рубашки. Точность измерения температуры $\pm 0,5^\circ$.

После достижения системой в ходе термостатирования равновесного состояния (о чем судили по постоянству мутности системы и размеров частиц) осадок с помощью плотного стеклянного фильтра (N-4) отделяли от прозрачного маточного раствора. Осадок высушивали на воздухе и в таком виде подвергали рентгеноструктурному анализу. Для нескольких образцов нами была проведена температурная вакуумная сушка, но дебаеграммы подвергнутых и не подвергнутых сушке образцов были одинаковы.

Рентгеновские исследования проводили на порошкообразных образцах методом дебаеграмм, а также на дифрактометре ДРОН-1 с CuK_α -излучением.

Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе Тесла-513. Каплю термостатированного раствора наносили на медные сетки, покрытые полимерной подложкой, высушивали на воздухе и исследовали на просвет. Осадки, отфильтрованные из термостатированных растворов, измельчали с помощью высокочастотного диспергатора (частота 22 кгц), и их водную суспензию после высушивания ее на воздухе также исследовали на просвет. Для увеличения контраста образцы оттеняли Au или Pt.

Применив в наших исследованиях совокупность оптических и рентгеноструктурного методов, мы с помощью первых проанализировали динамику возникновения и роста структур, а с помощью второго – определили результат достигшего равновесия процесса структурирования.

Наиболее полное представление о системе полимер – растворитель можно получить, изучая ее в широком интервале температур и концентраций. Картина изменения мутности τ системы с $\phi=0,00687$ (рис. 1, a) и средних размеров частиц \bar{r}_λ в области температур 13–90° (рис. 1, б, в) является подобной для всех исследованных концентраций, т. е. во всех случаях наблюдается S-образная форма кинетических кривых

τ и минимум на кривых \bar{r}_λ . Как отмечается в монографиях о кристаллизации полимеров, S-образная форма кривых является характерной для кинетики кристаллизации, и «запределивание» ее связано с прекращением процесса вследствие понижения содержания полимера в растворе [5].

Минимум на кинетических кривых размеров частиц возникает из-за появления в системе большого числа малых частиц, в результате чего средний размер частиц уменьшается. Это явление, несомненно, связано с образованием в растворе зародышей новой фазы, т. е. концом индукционного периода процесса. Действительно, для изотермических кривых τ и \bar{r}_λ существует хорошая корреляция: увеличение размеров частиц системы совпадает со стадией быстрого роста мутности, т. е. активным развитием процесса.

С целью установления зависимости процесса структурирования от концентрации при 25° была исследована кинетика процесса для растворов с концентрациями $0,25$ – $5,0$ г/дл или с объемными долями полимера $\phi = 0,0031$ – $0,0592$.

Кинетические закономерности для всех концентраций являются такими же, как и упомянутые выше –S-образная форма кривых мутности, минимум на кривых размеров, совпадение стадий роста размеров и быстрого изменения τ .

Как указано нами ранее [4], в качестве закономерностей процесса можно отметить линейную зависимость его индукционного периода и его скорости от объемной доли полимера ϕ в области $\phi \leq 0,0094$ (рис. 2, а) и отклонение от линейности при больших концентрациях (рис. 2, б). Таким образом, в концентрационной зависимости процесса существует некоторая «пороговая» концентрация, ограничивающая область разбавленных растворов, где начало и ход процесса определяются, по-видимому, только концентрацией. Другими словами, до пороговой концентрации число образовавшихся зародышей новой фазы и развитие процесса пропорциональны объемной доле полимера. В области более высоких концентраций макромолекулы полимера становятся настолько близки, что число контактов между ними увеличивается и индукционный период процесса практически отсутствует (при 25° индукционный период у 1–2%-ного раствора ~ 1 , у 5%-ного – 0,5 часа).

Нами установлено также, что зависимость, аналогичная представленной на рис. 2, а, сохраняется для всего исследованного интервала температур.

Если попытаться проанализировать зависимость индукционного периода процесса от температуры (для $\phi = 0,0069$), то получится кривая с двумя минимумами (рис. 3, а). Соответственно этой зависимости скорость процесса на стадии линейного роста τ максимальная при минимальном индукционном периоде процесса. Весь исследованный нами температурный интервал можно разделить на две области, в которых наблюдаемое нами явление подчиняется различным внутренним закономерностям. В области температур 15 – 45° скорость процесса $\Delta\tau/\Delta t$ уменьшается с ростом температуры в десятки раз (рис. 3, б). Время, требуемое для достижения системой равновесия, также меняется (для $\phi = 0,0094$) от 6 час. при 15° до 110 час. при 45° . В области температур 45 – 110° (рис. 3, в) скорость

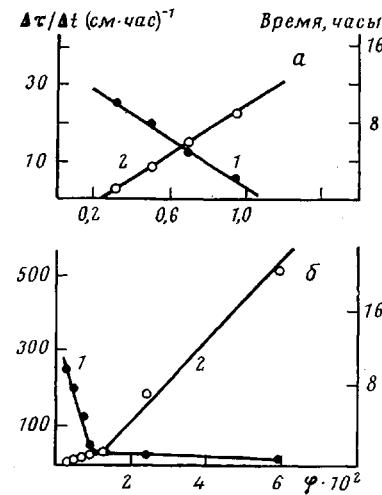


Рис. 2. Зависимость индукционного периода процесса структурирования (1) и скорости роста мутности $\Delta\tau/\Delta t$ (2) при 25° от объемной доли полимера ϕ : а – в области $\phi \leq 0,0094$; б – в области $0,0031 < \phi < 0,059$

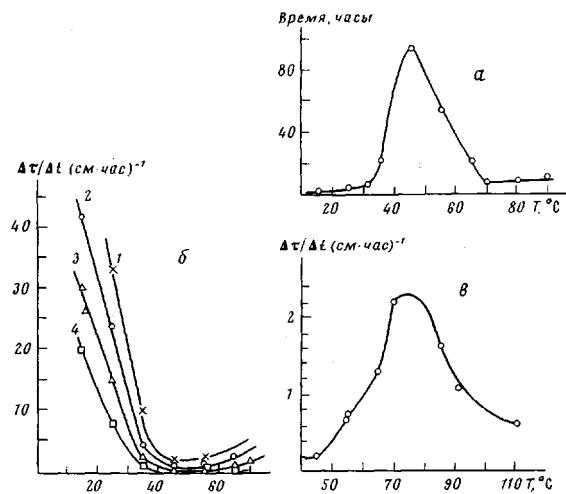


Рис. 3. Зависимость индукционного периода процесса структурирования (а) и скорости роста мутности $\Delta t/\Delta t$ (см·час) $^{-1}$ от температуры термостатирования для $\varphi=0,0069$ (а, в); б: $\varphi=0,0124$ (1), 0,0094 (2), 0,0069 (3), 0,005 (4)

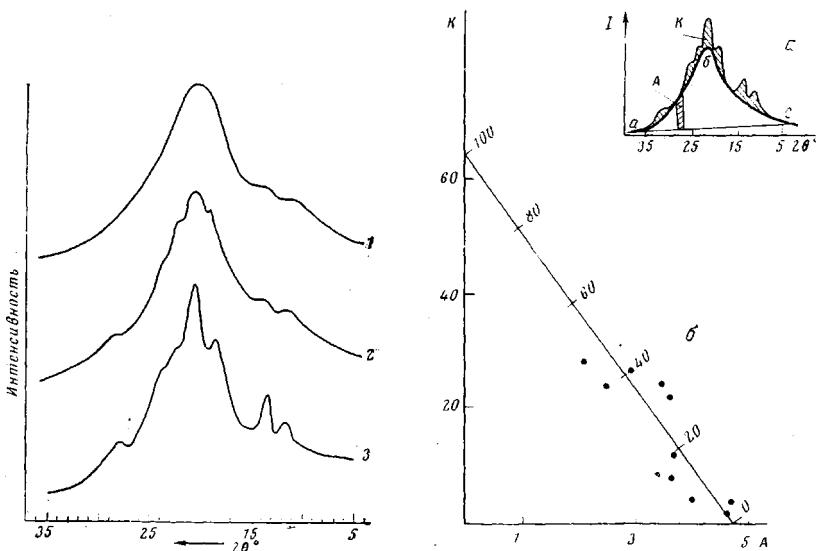


Рис. 4. Дифрактограммы образцов А-2:
1 — исходный полимер; 2, 3 — полимеры, отфильтрованные из растворов, термостатированных при 32 (2) и 85° (3).

Рис. 5. а — Схема определения степени кристалличности; б — шкала кристалличности

роста значительно меньше, чем в первой области, и выражается кривой с максимумом, что является типичным для температурной зависимости скорости процесса кристаллизации полимеров [5, 6]. Интересно отметить, что в достигшей равновесия системе размеры частиц значительно выше

в первой температурной области (рис. 1, б и в).

Чтобы объяснить столь сложную температурную зависимость процесса, мы проанализировали результаты конечных его состояний с помощью рентгеноструктурного метода.

Дифрактограмма исходного полимера (рис. 4, а) содержит один широкий максимум с центром в области $2\theta = 20,5-21,5^\circ$ и два малоинтенсивных максимума в области $2\theta = 10-15^\circ$. На дифрактограммах образцов, отфильтрованных из растворов с $\phi = 0,0069$, термостатированных при 32 (рис. 4, б) и 85° (рис. 4, в), наблюдаются семь кристаллических рефлексов с центрами $2\theta = 11,6; 13,5; 18,5; 21,0; 23,0; 24,6; 27,7^\circ$. Дифрактограммы рис. 4 показывают, что исходный полимер можно считать практически аморфным, а полимеры, отфильтрованные из растворов, термостатированных при 32 и 85°, обладают определенной упорядоченностью. Для ее количественного определения был использован метод Германса – Вейдингера [7, 8].

В качестве участка дифрактограммы, площадь которого можно считать пропорциональной интенсивности рассеяния кристаллической частью полимера, выбрана площадь кристаллических пиков K , отделенных на дифрактограмме линией abc , как показано на схеме рис. 5, а, а в качестве участка дифрактограммы, площадь которого можно считать пропорциональной интенсивности рассеяния аморфной частью полимера, выбрана площадь A в интервале углов $2\theta = 26-27^\circ$, так как эта область максимально удалена от главных кристаллических рефлексов. Значения площадей выбранных участков, отнесенные к суммарной площади дифрактограммы в интервале $2\theta = 5-35^\circ$, для каждого образца нанесены на график рис. 5, б. Через экспериментальные точки проведена шкала кристалличности, и степень кристалличности каждого образца определена по положению соответствующей ему точки на шкале.

Рассчитанные таким образом степени кристалличности исследованных образцов в зависимости от температуры термостатирования растворов представлены на рис. 6. Хотя степени кристалличности исходного полимера и осадков, выделенных из растворов, термостатированных при 13–25°, отличаются лишь на несколько процентов, эта разница отчетливо заметна при сравнении самих дифрактограмм образцов.

Все исследованные образцы можно условно разделить на две группы: образцы с малой кристалличностью (10–15%), полученные из растворов, термостатированных при температурах $\leq 55^\circ$, и образцы, обладающие достаточно высокой степенью кристалличности (30–35%), полученные в результате термостатирования при температурах $> 55^\circ$.

Итак, как свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа, наблюдаемый нами процесс выделения из раствора новой фазы при всех температурах является следствием упорядочения полимера в присутствии растворителя.

Нами уже было отмечено выше, что при анализе кинетики процесса исследуемый интервал температур мы также разделили на 2 области: ниже и выше 50°. В первой области температур при 15–20° мы наблюдали небольшой индукционный период и очень высокую скорость развития процесса (рис. 3, а и б), что свидетельствует об интенсивном зародышебразовании новой фазы в этой области температур. Весь полимер очень быстро выделяется в виде кристаллических зародышей, стадии роста и

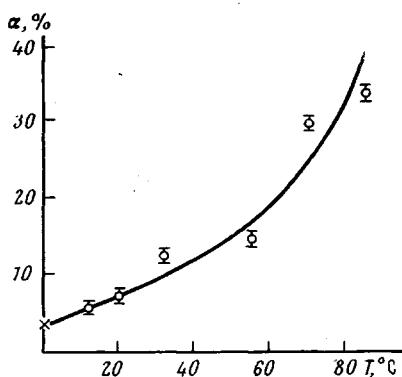


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности от температуры термостатирования раствора

совершенствования которых практически отсутствуют, чем и обусловлено столь небольшое увеличение упорядоченности полимера по сравнению с его исходным состоянием.

В области высоких температур индукционный период процесса при $70-80^\circ$ мал (8–10 час., рис. 3, а), т. е. процесс зародышеобразования интенсивен. При этих же температурах мы наблюдаем максимум валовой скорости процесса (рис. 3, в), который, по-видимому, связан в основном с максимумом скорости роста зародышей в данной области температур.



Рис. 7. Электронные микрофотографии структур полиакрилата А-2, образовавшихся:

а — в системе, термостатированной при 85° , с $\varphi=0,0069$ ($c=0,55$ г/дл); б — при комнатной температуре в системе с концентрацией 0,036 г/дл; в — при комнатной температуре в системе с $\varphi=0,0069$ (структуры наблюдали в водной суспензии отделенного от системы осадка)

Это ведет к достаточно высокой степени кристалличности полимера, выделяющегося из раствора при температурах термостатирования $70-85^\circ$ (рис. 6).

Таким образом, мы полагаем, что столь сложный характер зависимости процесса от температуры связан с тем известным фактом, что максимумы скорости зародышеобразования и роста зародышей лежат в разных температурных областях [9].

Чтобы рассмотреть морфологию образующихся в растворе структур, мы провели исследования с помощью поляризационного и электронного микроскопов.

На всех фотографиях, полученных с помощью поляризационного микроскопа, видны в скрещенных николях двулучепреломляющие структуры с разным уровнем организации.

Электронно-микроскопические исследования показали, что структурирование раствора вызывается выделением частиц полимера в форме слоистых, слабо ограниченных пластинок, аналогичных представленным на микрофотографии рис. 7, а.

Чтобы рассмотреть отдельную частицу, готовили очень разбавленные растворы с концентрацией 0,036 %, которые начинали мутнеть при комнатной температуре лишь через 5 суток. Частицы в таком растворе имеют линейный размер ~ 2 мкм, толщину 100–150 Å и по форме похожи на полимерный кристалл (рис. 7, б). Аналогичные частицы наблюдали также при рассмотрении осадков полимера, отфильтрованных из термостабилизованных растворов (рис. 7, в).

Следует отметить, что кристаллической микродифракционной картины с отдельных частиц нам наблюдать не удалось, что, по-видимому, связано с аморфизацией полимера под воздействием электронного пучка. Однако электронограммы объекта содержат ряд рефлексов, аналогичных рефлексам на дебаеграммах, что еще раз подтверждает кристаллизацию исследуемого полиарилата в среде диоксана.

Авторы выражают благодарность Г. Л. Слонимскому и С. П. Папко-ву за участие в обсуждении результатов исследования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Беридзе*, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1970.
2. *С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., *A11*, 27, 1969.
3. *W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki*, J. Chem. Phys., *36*, 1163, 1962; *В. И. Кленин*, Труды молодых ученых, Саратов, 1965, стр. 160; *В. И. Кленин, О. В. Кленинина*, J. Polymer Sci., C *16*, 1011, 1967; *С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин*, Высокомолек. соед., *A13*, 2809, 1971.
4. *Л. В. Дубровина, Н. В. Климанова, С-С. А. Павлова*, Высокомолек. соед., *B19*, 149, 1977.
5. *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
6. *А. Шарплез*, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968.
7. *P. H. Hermans, A. Weidinger*, Makromolek. Chem., *44-46*, 24, 1961.
8. *В. П. Лебедев, Т. М. Бабчинцев, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Д. Я. Цванкин, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., *A16*, 987, 1974.
9. Энциклопедия полимеров, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 1182.