

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

УДК 541.64:539.199

## О РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗУЧЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИАРИЛАТАХ

Волкова А. В.

Методами ультразвуковым импульсно-фазовым, рентгенодифрактометрии и радиоспектроскопии изучен ряд полиарилатов в виде прессованных из порошка образцов. Обнаружено, что при использованном эмульсионном способе получения полиарилатов межмолекулярное взаимодействие в них осуществляется в условиях гетерофазности. Содержание кристаллической фазы весьма невелико, но существенно отражается на свойствах полимера. Наряду с отмеченными ранее в литературе процессами при отжиге и термоциклировании полиарилатов возможна перестройка кристаллической структуры. Экспериментальные результаты не противоречат допущению возможности усиления в результате отжига вклада в межмолекулярное взаимодействие водородной связи между сложноэфирной группой и ароматическим ядром.

Физико-химические свойства полиарилатов (ПА) и близких к ним полимеров рассмотрены в литературе во многих работах, например в работах [1–4]. Однако к числу нерешенных проблем относится выяснение природы процессов, протекающих при отжиге ПА.

В литературе обращали внимание на изменение свойств объектов, подобных ПА, при отжиге. Авторы работы [5] наблюдали уменьшение модуля упругости в области стеклообразного состояния полисульфона в результате отжига ниже температуры стеклования. Характер изменения был таким же, как при уменьшении степени поперечного сшивания в сетчатых полимерах. На основании этого был сделан вывод относительно перестройки сетки физических зацеплений во время отжига. Авторы работы [5] объяснили уменьшение густоты сетки физических зацеплений термическим разрывом напряженных участков молекул.

В задачу настоящей работы входило экспериментальное изучение особенностей межмолекулярного взаимодействия, проявляющихся, в частности, при термообработке ПА ниже температуры стеклования.

Исходные ПА получали эмульсионным способом и исследовали в виде прессованных образцов.

Наряду с разрывом молекул при отжиге ПА, возможно, происходит изменение межмолекулярного взаимодействия, обусловленного перестройкой микрогетерогенной структуры. О микрогетерогенности структуры, в частности о наличии небольшой доли кристаллической фазы в подобных веществах, сообщали в работе [6].

Изменение в процессе отжига ниже температуры стеклования межплоскостных расстояний кристаллитов, играющих роль наполнителя, способно привести к изменению эффективности межмолекулярного взаимодействия и отразиться на величине модуля упругости.

Для исследования были выбраны ПА, полученные на основе дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот и дифенилолпропана (Д-4), фенолфталеина и дихлорангидрида изофталевой кислоты (Ф-1), фенолфталеина и дихлорангидрида терефталевой кислоты (Ф-2), диана и тетрахлордиана в мольном отношении 1:1 и дихлорангидрида терефталевой кислоты (П-1), диана и тетрахлордиана (4:1) и дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот в пропорции 1:1 (П-4/1), спрессованные при температуре 300° под давлением 3·10<sup>5</sup> Па.

Для решения поставленной задачи использовали ультразвуковой импульсно-фазовый метод, рентгеновскую дифрактометрию, а также методы ЯМР широких линий и ЭПР.

При наличии даже небольшого содержания кристаллической фазы температурные зависимости скорости распространения ультразвуковых волн должны выявить температурные переходы, связанные с ее плавлением, а дифрактограммы и лауреграммы обнаружить кристаллические рефлексы. На спектрах ЯМР широких линий присутствие кристаллической фазы будет проявляться наличием двух групп сигналов, одна из которых ответственна за кристаллическую фазу.

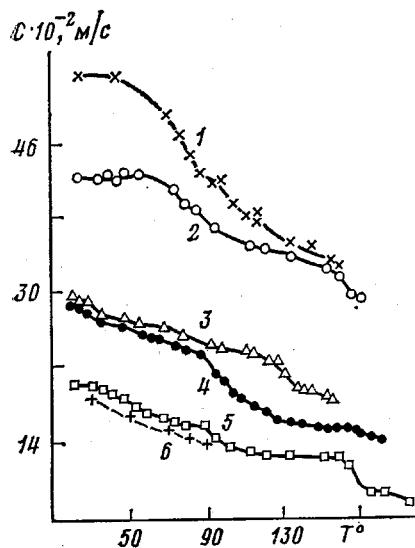


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости скорости ультразвука в ПА: 1 – Ф-2, 2 – П-1, 3 – Ф-1, 4 – П-4/1, 5 – Д-4, 6 – Д-4, выдержаный в воде 3 сут (образцы 1–5 перед измерениями нагревали до 170°)

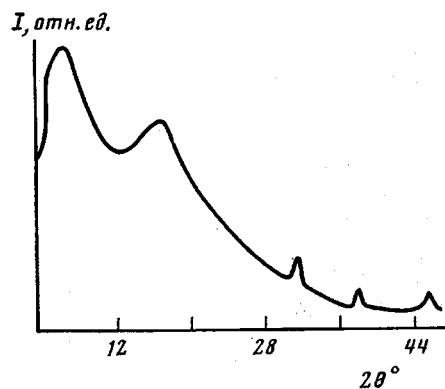


Рис. 2

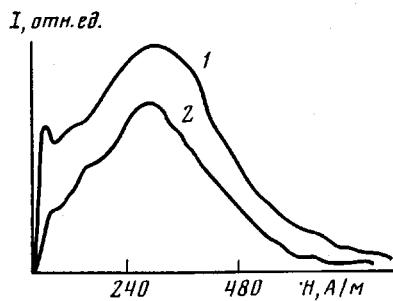


Рис. 3

Рис. 2. Дирактограмма рентгеновского рассеяния для Д-4  
Рис. 3. Зависимость первой производной поглощенной энергии от напряженности магнитного поля в области протонного резонанса для неотожженного П-4/1 (1) и П-4/1, отожженного при 130° в течение 4 ч (2)

Таким образом, выбор методов исследования позволял регистрировать небольшое содержание кристаллической фазы тремя независимыми методами. Если в методе ЯМР интерпретация результатов могла оказаться неоднозначной из-за однакового влияния на форму сигнала гетерофазного расслоения структуры самого ПА и, например, примесей воды, то в двух других методах регистрации проявление микрофазного разделения никак не может быть связано с присутствием воды.

Температурные зависимости скорости распространения ультразвуковых волн действительно обнаружили переходы в области стеклообразного состояния (рис. 1). Переходы отмечены при 30–50° и выше 100°. Они несколько смешались при повторных нагреваниях образцов, т. е. при термоциклизации, а величина перепада скорости в области низкотемпературного перехода уменьшалась, но полностью переходы не вырождались. Например, для полиарилата Д-4 уменьшение скорости в области низкотемпературного перехода понижалось в результате прогревания образца до 150° от 900 до 300 м/с. Перепад скорости в области высокотемпературного перехода ~300 м/с. После трехкратного термоциклизирования эта величина сохранялась, но температура перехода смешалась от 130 до 165°. В полимерах Д-4, П-4/1, Д-1 заметны перепады скорости распространения волн вблизи 100°, т. е. в той области, в которой при наличии водородных связей происходит их разрыв.

Наблюдали общую для всех испытуемых образцов тенденцию – уменьшение тангенса угла наклона температурных зависимостей при повторных нагреваниях, что свидетельствовало, согласно известным в литературе суждениям [7], об уменьшении числа дефектов в образце. Изменение скорости распространения волн при 25° после нагревания образца до 170° приведено в таблице. Выдержка образцов в воде в течение нескольких суток не приводила к увеличению скорости распространения волн (рис. 1).

На дифрактограммах рассматриваемых образцов ПА наблюдали небольшие пики (рис. 2), а на лауэграммах — кольца, соответствующие межплоскостным расстояниям, приведенным в таблице. На лауэграммах порошков ПА также зарегистрированы следы кристаллической фазы.

В спектрах ЯМР расщеплялась широкая полоса (рис. 3).

Высушивание образцов под вакуумом не приводило к исчезновению узкой компоненты, как это случается, когда она связана с водой, присутствующей в образцах.

Отмеченные особенности температурных зависимостей скорости распространения ультразвуковых волн, спектров ЯМР и результатов рентгенодифрактометрии свидетельствуют о том, что в прессованных ПА, полученных эмульсионным способом, содержится в небольшом количестве кристаллическая фаза.

Отжиг образцов кроме отмеченного выше влияния на температурные переходы, регистрируемые в стеклообразном состоянии ПА, приводит к изменениям набора межплоскостных расстояний в кристаллитах (таблица). В П-4/1 после отжига при  $130^\circ$  в течение 4 ч межплоскостные расстояния уменьшаются, а межплоскостное расстояние 0,209 нм расщепляется на два — 0,223 и 0,202 нм. Скорость ультразвука после такого отжига и величина ее падения в области низкотемпературных переходов уменьшаются.

В результате отжига форма расщепленной полосы ЯМР спектра в области значений напряженности поля менее 160 А/м изменяется (рис. 3). Небольшой максимум первой производной поглощенной энергии в этой части спектра заменяется «ступенькой» при переходе от неотожженного образца к отожженному. При этом второй максимум более существенного поглощения, приходящийся на значения напряженности поля  $\sim 311$  А/м не изменяет своего положения. По положению этого более интенсивного

**Изменение числа парамагнитных центров, ширины полосы поглощения ЯМР, межплоскостных расстояний и скорости распространения волн для неотожженных полиарилатов**

Образец	Число парамагнитных центров $N \cdot 10^{-17}$ , кг $^{-1}$	Ширина полосы ЯМР $H$ , А/м	Наиболее вероятные значения межплоскостных расстояний $d$ , нм	Уменьшение скорости распространения волн при $25^\circ$ после нагревания до $170^\circ$ , м/с
Ф-2	19,5	343	0,199 0,201 0,202 0,312 0,433	550
П-4/1 неотожженный	13,0	311	0,209 0,297 0,332 0,520	4500
П-4/1 отожженный при $130^\circ$ 4 ч	—	311	0,202 0,223 0,284 0,316 0,500	—
Д-4	2,4	302	0,200 0,240 0,500	920
П-1	0,9	263	0,427 0,209 0,300 0,350 0,352 0,369 0,671	270

максимума и определяли ширину полосы спектра ЯМР, приведенную в таблице.

Сокращение площади под слабым пиком спектра ЯМР в результате отжига, на наш взгляд, свидетельствует об уменьшении содержания одной из фаз.

Изменение угла наклона температурных зависимостей и наиболее вероятных межатомных и межплоскостных расстояний свидетельствует об уплотнении структуры ПА при отжиге.

В результате уплотнения структур при прессовании и термоциклировании увеличивается вероятность образования не совсем обычной водородной связи между сложноэфирной группой и протонами ароматических ядер. Если это так, то делокализация электрона атома водорода должна усиливаться. Поэтому от увеличения эффективности межмолекулярного взаимодействия за счет возможного образования таких связей следует ожидать роста сигнала, регистрируемого по методу ЭПР. Действительно, число электронов с нескомпенсированными спинами возрастает при уплотнении материала; в результате прессования Д-4 оно увеличивается в  $\sim 2,5$  раза, достигая значения  $2,4 \cdot 10^{17}$  кг $^{-1}$ .

Если необходимая для образования водородной связи делокализация электронов атома водорода в ПА существует, то это отразится не только в спектрах ЭПР, но и в спектрах ЯМР, поскольку энергетические состояния протона зависят от этой делокализации. При наличии водородной связи следует ожидать корреляции в изменениях сигналов ЭПР и ЯМР. Такая корреляция в экспериментах обнаруживается (таблица). Кроме того, в случае образования водородной связи в кристаллической фазе не исключено появление межплоскостных расстояний, соизмеримых с длинами водородных связей. Такие межплоскостные расстояния в экспериментах наблюдали (таблица).

Все это позволяет предположить, что образование водородных связей в ПА возможно. Поэтому не исключено, что наряду с отмеченными выше изменениями кристаллической фазы при отжиге повышается эффективность межмолекулярного взаимодействия за счет усиления этой не совсем обычной водородной связи, а при увеличении густоты сетки физических связей модуль упругости и скорость звука в стеклообразном состоянии также способны изменяться.

#### Литература

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Химия, 1969, с. 411.
2. Аскадский А. А. Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1969, с. 214.
3. Соколов Л. Б. В кн.: Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975, с. 253.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 7.
5. Перепечко И. И., Насонов А. Д., Рейбурд Л. Е., Семенкова А. Э. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 309.
6. Соколова Д. Ф., Кудим Т. В., Соколов Л. Б., Жигалова Н. И., Журавлев И. Д. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 596.
7. Новик А., Берри Б. В кн.: Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975, с. 336.

Владimirский государственный  
педагогический институт  
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию  
20.I.1981

#### ON RESULTS OF THE STUDY OF INTERMOLECULAR INTERACTION IN POLYARYLATES

Volkova A. V.

#### Summary

Some polyarylates powder molded samples have been studied by ultrasonic impulse-phase method, X-ray diffractometry and radiospectroscopy. For emulsion method of synthesis of polyarylates the intermolecular interaction was found to be realized in heterophase conditions. The content of crystalline phase is very small, but it affects essentially the properties of a polymer. Besides the processes described in literature earlier annealing and thermocyclization of polyarylates can be accompanied by the rearrangement of crystalline structure. The experimental results are in agreement with the assumption about the possibility of strengthening of the hydrogen bond between ester group and aromatic nucleus interaction as a result of annealing.