

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛАТА

*Лукашов А. В., Феофанов В. В., Сафонов Г. П.,
Перепечко И. И.*

В последнее время все большее применение находят пленочные материалы на основе полиарилатов [1–3], которые используют как в чистом виде, так и с пластифицирующими добавками. Эти материалы обладают рядом ценных физико-химических свойств: высокой теплостойкостью, хорошими прочностными и диэлектрическими показателями. Однако остается открытым вопрос о вязкоупругом поведении указанных полимеров и пластифицированных систем на их основе. В настоящей работе приведены результаты акустических исследований материалов, полученных из полиарилата на основе диана и эквимольной смеси изофтальевой и терефталевой кислот.

Вязкоупругие параметры измеряли резонансным методом на акустической установке язычкового типа [4] в интервале температур 95–480 К при частотах 100–2000 Гц. Погрешность в определении динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ не превышала 5%, а скорости звука $c = 1\%$. Исследование температурных и частотных зависимостей E' и $\tan \delta$ позволило рассчитать значения энергии активации процессов молекулярной релаксации с погрешностью 10–15%. Использовали образцы прямоугольного сечения ($1 \times 5 \times 37$ мм), а также пленочный материал толщиной 100 нм. Удельный вес образцов определяли гидростатическим взвешиванием с погрешностью 0,1%. Исследовали чистую аморфную полиарилатную пленку и материалы, пластифицированные β -нафтолом (серия 1) и эпоксидным олигомером ЭД-22 (серия 2). Образцы серии 1 готовили следующим образом: неориентированную полиарилатную пленку толщиной 100 нм лакировали с двух сторон 10%-ным раствором β -нафтола в ацетоне и затем 10 слоев этой пленки сваривали при температуре 420 К под давлением 0,5 МПа в течение 10 мин. Полученный таким образом материал содержал 10 вес.% пластификатора (исходные образцы). Прогревание материала при 410 К на воздухе в течение 10–12 ч приводило к частичному улетучиванию β -нафтола, при этом его содержание в полимере понижалось до 3,5 вес.% (прогретые образцы). Контроль содержания пластификатора осуществляли весовым методом. Второй тип материала представлял собой 10 слоев той же пленки, сваренных эпоксидным олигомером ЭД-22 без дополнительного отверждения при 420 К под давлением 0,5 МПа в течение 10 мин. Содержание эпоксидного пластификатора достигало 10 вес.%.

На рис. 1 и 2 представлены результаты акустических исследований в чистом и пластифицированном β -нафтолом полиарилате. В рассматриваемом интервале температур происходит ряд релаксационных процессов, фиксируемых по изменению температурного коэффициента скорости звука $\Delta c/\Delta T$. В низкотемпературной области у чистого полиарилата наблюдается по крайней мере два перехода: при 126 К (с энергией активации $U' = -44$ кДж/моль) и при 160 К ($U' = 75$ кДж/моль). Этим переходам соответствует широкий максимум на зависимости $\tan \delta = f(T)$. Наибольшее значение механических потерь в этой области температур $\tan \delta_{\max} = 0,053$ наблюдается при 210 и 217 К. Низкотемпературные исследования динамических механических свойств смешанных полиарилатов изофтальевой и терефталевой кислот с дианом [5] показали, что молекулярная подвижность в этой области обусловлена вращением участков цепей макромолекул

вокруг ординарной связи $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$. Положение обнаруженных нами переходов и сравнительно высокие значения энергии активации соответствующих релаксационных процессов позволяют связать их с «размораживанием» локальной подвижности фенильных колец бисфенола-А (160 К) и фталидных групп (126 К) цепи полиарилата. При акустических исследованиях в поликарбонате на основе бисфенола-А [4] в низкотемпературной

реходов и сравнительно высокие значения энергии активации соответствующих релаксационных процессов позволяют связать их с «размораживанием» локальной подвижности фенильных колец бисфенола-А (160 К) и фталидных групп (126 К) цепи полиарилата. При акустических исследованиях в поликарбонате на основе бисфенола-А [4] в низкотемпературной

области также были обнаружены два перехода на зависимости $c=f(T)$, один из которых (175 К, $U'=50$ кДж/моль) был связан авторами работы [4] с подвижностью фенильных групп диана.

При введении в полиарилат низкомолекулярного пластификатора β -нафтола происходит смещение температурных переходов, связанных с локальной подвижностью, в сторону повышенных температур. Так, у исходных пластифицированных образцов низкотемпературные переходы наблюдаются при 149 К и 188 К. При этом механические потери в низкотемпературной области уменьшаются по величине, а максимум $\tan \delta$ смещается в сторону повышенных температур (223 К для полиарилата с добавкой

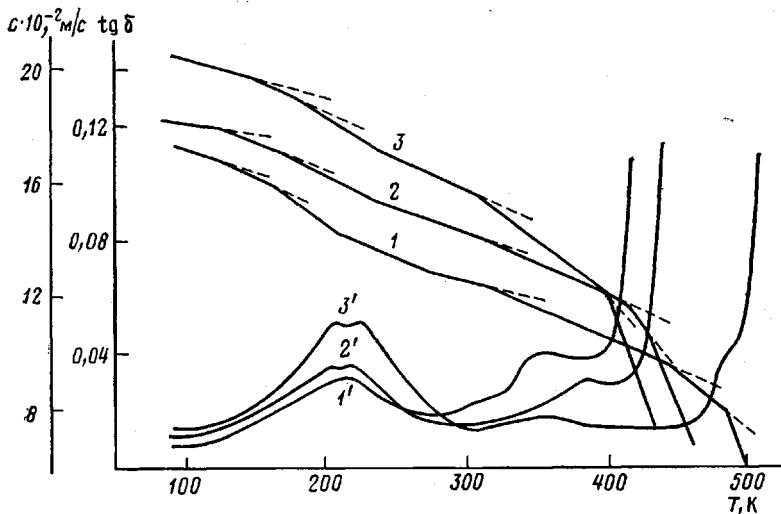


Рис. 1. Температурные зависимости скорости звука (1–3) и механических потерь (1'–3') системы полиарилат – β -нафтола. Здесь и на рис. 2 содержание β -нафтола 0 (1, 1'); 3,5 (2, 2'); и 10 вес.% (3, 3')

10% β -нафтола). Таким образом, при низких температурах наблюдается ограничение локальной подвижности малых кинетических элементов цепей полиарилата при пластификации его β -нафтолом.

Наибольшее изменение температурного коэффициента скорости звука происходит в главной релаксационной области, соответствующей переходу полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. На температурной зависимости скорости звука в области стеклования наблюдается два перехода, обусловленных размораживанием сегментальной подвижности на двух уровнях надмолекулярной организации. Высокотемпературный переход связан с развитием сегментальной подвижности в наиболее упорядоченных областях полимера – антикристаллических кластерах [4] и отождествляется с процессом стеклования ($T_c=483$ К для чистого полиарилата и 400 К – для пластифицированного). Другой переход ($T'=443$ К для чистого полиарилата и 389 К – для пластифицированного) связан с развитием некооперативного сегментального движения в неупорядоченной матрице полимера. Этот процесс предшествует «расстекловыванию» полиарилата. Следует отметить, что разность температур двух переходов в области стеклования $\Delta T=T_c-T'$ уменьшается с увеличением концентрации β -нафтола. Пики механических потерь в области стеклования полностью измерить не удалось из-за высоких значений $\tan \delta$.

Из рис. 1 и 2 следует, что содержание пластификатора заметно сказывается на молекулярной подвижности и обусловленных ею релаксационных процессах в полиарилате. Наличие пластификатора приводит к снижению температуры стеклования полиарилата. Отметим, что ниже T_c значения низкочастотной скорости звука и динамического модуля упру-

гости (рис. 2) у пластифицированного материала оказываются выше, чем у чистого полиарилата. Возрастание динамического модуля и скорости звука, а также подавление локальной подвижности малых кинетических элементов свидетельствуют о том, что в полиарилате, находящемся в стеклообразном состоянии усиливается межмолекулярное взаимодействие с увеличением содержания пластификатора. Таким образом, β -нафтол оказывает антипластифицирующее действие на полиарилат, находящийся в стеклообразном состоянии. Это может быть вызвано тем, что при $T < T_c$

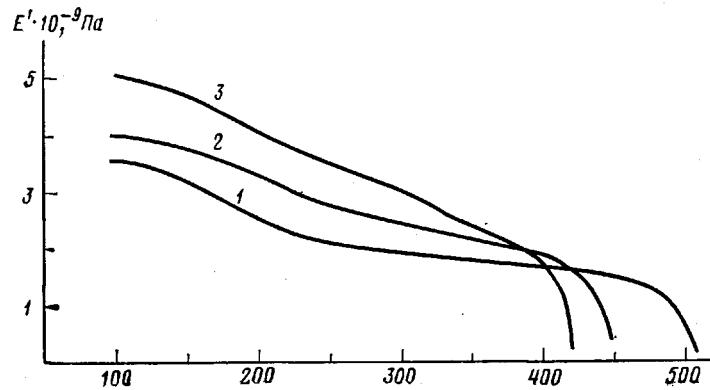


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля упругости системы полиарилат – β -нафтол

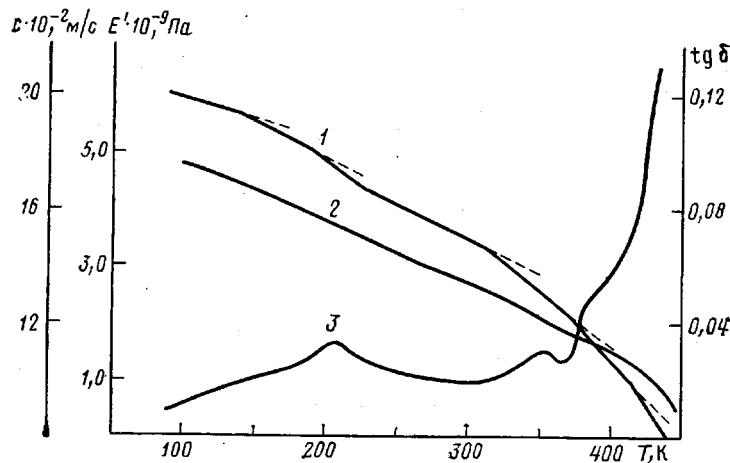


Рис. 3. Температурные зависимости скорости звука (1), динамического модуля упругости (2) и механических потерь (3) в полиарилате, пластифицированном ЭД-22

молекулы полярного пластификатора (β -нафтола), проникая в пространство между макромолекулами или надмолекулярными структурами полимера, действуют на соседние цепи полимера, что приводит к более упорядоченному их расположению, усилинию эффективности межмолекулярного взаимодействия и в конечном счете к возрастанию скорости звука и динамического модуля. Подобное увеличение модуля упругости и прочности наблюдали Джексон и Колдуэл при введении некоторых веществ в поликарбонат на основе бисфенола-А [6]. При температурах выше T_c у полиарилата значения модуля упругости и скорости звука уменьшаются с ростом концентрации пластификатора и наблюдается обычная зависимость E' и c от количества пластификатора.

Результаты акустических исследований полиарилата пластифицированного эпоксидным олигомером ЭД-22 представлены на рис. 3. Для температурных зависимостей модуля упругости, скорости звука и механических потерь характерны те же переходы, что и для образцов серии 1. В низкотемпературной области на зависимости $c=f(T)$ наблюдается два перехода при 129 К ($U'=46$ кДж/моль) и 163 К ($U'=70$ кДж/моль). По положению и значениям энергии активации соответствующих релаксационных процессов они мало отличаются от аналогичных переходов, наблюдавшихся в полиарилате пластифицированном β -нафтоловом. Низкотемпературный максимум механических потерь расположен при 213 К. Низкие значения механических потерь ($\text{tg } \delta_{\max}=0,032$) в этой области указывают на подавление локальной подвижности в полиарилате, пластифицированном ЭД-22. При введении ЭД-22 температура стеклования и температура, соответствующая размораживанию сегментальной подвижности в разупорядоченных областях полиарилата, уменьшились и оказались равными $T_c=416$ К и $T_c'=367$ К соответственно. При этом разность температур указанных переходов $\Delta T=T_c-T'=49$ К не изменилась по сравнению с чистым полиарилатом. При введении в полиарилат эпоксидного олигомера также наблюдается явление антипластификации в области стеклообразного состояния полимера. Вблизи температуры стеклования и при $T>T_c$ зависимость динамического модуля и скорости звука от степени пластификации имеет обычный характер (значения E' и c уменьшаются при введении ЭД-22).

Таким образом, использованные пластификаторы, которые вводятся в полиарилат, содержащий полярные фталидные группы, усиливают межмолекулярное взаимодействие, если система полимер — пластификатор находится в стеклообразном состоянии, и ослабляют его, если система находится в высокоэластическом состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Полиарилаты. М.: Наука, 1964.
2. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
3. Сафонов Г. П., Гринь Е. Л., Каплунов И. Я. В кн.: Тр. ВНИИЭМ, М., 1978, т. 54, с. 15.
4. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
5. Bussink J., Heijboer J. In: Physics of Non-Crystalline Solids, Proc. Internat. Conf. Delft, Publ. by Delft University, 1964.
6. Jackson W., Caldwell J. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
28.VIII.1984

УДК 541.64:547.244

О ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИКАРБАУНДЕКАБОРАТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

**Коршак В. В., Комарова Л. Г., Кац Г. А.,
Петровский П. В., Бекасова Н. И.**

Ранее мы сообщали о синтезе разнозвенных полiamидов, содержащих *m*-карборановые и дикарбаундекаборатные фрагменты в основной цепи [1], а также полiamидов, основная цепь которых состоит только из дикарбаундекаборатных единиц [2]. Отмечалось, что одним из характерных свойств полiamидов, содержащих дикарбаундекаборатные фрагменты, является их низкая химическая стойкость, причина которой не