

четности температур фазовых переходов полиамидов VI, а также в том, что полимер V с *мета*-включением фениленового цикла в полимерную цепь не обладает ЖК-свойствами. Насколько важно именно наличие *пара*-расположения заместителей в таких полиамидах для получения ЖК-фазы в настоящее время, судить трудно, поскольку известны низкомолекулярные ЖК-амиды с *мета*-расположением заместителей [4].

Полиамиды IV–VI растворимы только в амидных растворителях, типа ДМФА, что затрудняет определение ММ. В то же время их ММ вполне приемлема (несмотря на низкие значения характеристической вязкости), о чем свидетельствует то, что из них получены пленки. Это в определенной степени снимает вопрос о влиянии концевых групп полимера на образование мезофазы; заметим, что алкандикарбоксилат-*n*-оксибензойные кислоты или не обладают ЖК-свойствами, или монотропны [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aharoni S. M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 1941.
2. Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 469.
3. Bilibin A. Yu., Tencovtsev A. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 2. S. 209.
4. Eidschink R. // Angew. Chemie Advanced Mater. 1989. B. 101. № 10. S. 1454.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16.10.90

УДК 541.64:532.73

© 1991 г. Ю. А. Сангалов, Г. М. Половинкина, И. А. Ионова,
В. М. Ишкильдина

АНТИПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ФТАЛИДАМИ

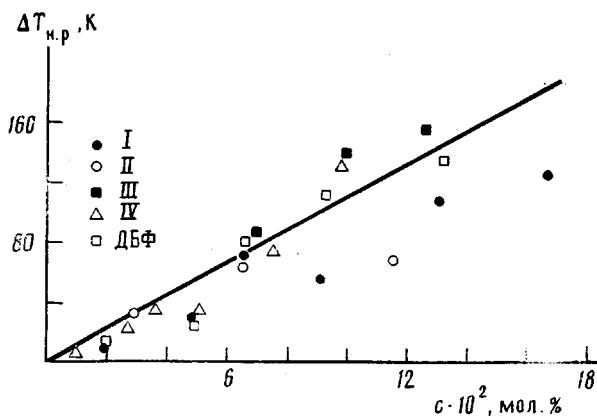
При введении в полидифенилэнфталид низкомолекулярных твердых фталидов обнаружено снижение температуры размягчения и одновременно повышение прочности и модуля упругости, т. е. проявление эффекта антипластификации.

Введение добавок низкомолекулярных соединений в полимеры преследует различные цели и является эффективным приемом регулирования переработки и свойств полимеров. Интересный случай таких систем представляет антипластификация полярных, как правило, аморфных полимеров, проявляющаяся в специфическом изменении ряда свойств — увеличении прочности и модуля упругости при снижении T_c . В литературе описаны примеры антипластификации для таких полимеров как ПК, ПВХ, полифениленоксид и некоторых других [1–9]. В настоящей работе описан эффект антипластификации для одного из представителей карбовых термостойких полимеров — полидифенилэнфталида (ПДФ).

ПДФ получали поликонденсацией *n*-(3-хлор-3-фталидил)дифенила по реакции электрофильного замещения на катализаторах Фриделя — Крафтса [10]. Использовали образец ПДФ с $\bar{M}_w=39,5 \cdot 10^3$, $\bar{M}_n=7,3 \cdot 10^3$, $\bar{M}_z=20,4 \cdot 10^3$ (ГПХ растворитель CHCl_3 , 25°).

Твердыми низкомолекулярными добавками¹ служили 3,3-дифенилфталид (I), $T_{пл}=115,5\text{--}116^\circ$; 3,3-бис-(дифенилил)фталид (II), $T_{пл}=160\text{--}161^\circ$; 3-фенил-3(4-феноксифенил)фталид (III), $T_{размлч}=37\text{--}42^\circ$ и дибен-

¹ Соединения II и III предоставлены А. Е. Егоровым.



Зависимость $\Delta T_{g,p}$ от концентрации добавок

зоат фенолфталеина (IV), $T_{pl}=171-173^\circ$. Константы фталидов соответствовали литературным данным. Для сравнения применяли жидкий дигидрофталат (ДБФ) квалификации ч., свежеперегнанный.

Композиционные пленки на основе ПДФ получали через общий растворитель CHCl_3 , методом полива с последующим испарением растворителя сначала при комнатной температуре, а затем в вакууме при 110° .

При получении порошкообразных композиций добавки вводили в твердый полимер в виде раствора в CCl_4 с последующим удалением растворителя под вакуумом. Термомеханические исследования проводили на образцах, спрессованных в виде таблеток, при постоянной нагрузке 0,29 МПа и равномерном подъеме температуры со скоростью 2,7 град/мин.

Статические механические характеристики (предел прочности σ , модуль упругости E и относительное удлинение при разрыве ϵ) измеряли на машине FP-10 (ГДР) при скорости растяжения 5 мм/мин. Использовали неориентированные пленки толщиной 55–75 мкм.

ПДФ отличается комплексом ценных свойств – повышенными тепло-, термо- и хемостойкостью и хорошей растворимостью [10]. Однако близость температур размягчения и начала деструкции не позволяет реализовать его свойства как термопластического материала. В связи с этим изучено влияние добавок низкомолекулярных фталидов на свойства ПДФ с целью снижения температуры начала размягчения T_g или его пластификации.

Как правило, эффективная пластификация возможна при соблюдении приблизительного равенства плотности энергии когезии или параметров растворимости δ полимера и добавки. Исходя из значений δ , подобраны низкомолекулярные добавки – твердые фталиды различного строения (I–IV) и жидкий сложный эфир ДБФ. Рассчитанные согласно работе [11] значения параметров растворимости добавок находятся в интервале 18,4–22,4 ($\text{МДж}/\text{м}^3$)^{0,5}, который включает и найденное значение δ ПДФ, равное 21,8 ($\text{МДж}/\text{м}^3$)^{0,5} [12].

Совместимость ПДФ с различными низкомолекулярными веществами оценивали первоначально по прозрачности композиционных растворов и пленок. Визуальное исследование показало, что все добавляемые вещества ограниченно совместимы с ПДФ: до 25% от массы полимера (11,9– $19,9 \cdot 10^{-2}$ мол. %) для твердых добавок и 17% ($14,8 \cdot 10^{-2}$ мол. %) в случае ДБФ. В дальнейшем концентрация добавок не превышала предела совместимости с полимером, за исключением ДБФ.

Термомеханические испытания композиций показали, что введение добавок заметно повышает способность к размягчению и деформируемости ПДФ (появление площадки высокогоэластичности и в ряде случаев течения),

Деформационно-прочностные свойства композиционных пленок из ПДФ

Добавка	$c \cdot 10^{-2}$, мол. %	σ , МПа	E , МПа	ϵ , %
I	0	79	1570	25
	4,8	91	—	15
	9,0	93	—	15
	12,9	102	—	13
	16,6	96	—	13
	19,9	112	2760	13
II	2,9	90	1790	10
	6,5	96	2080	9
	8,8	107	1950	10
	11,5	107	2110	8
	13,9	90	1940	7
III	3,0	97	2410	10
	7,0	99	—	12
	10,1	112	—	12
	12,6	107	2070	11
	15,8	119	3000	7
IV	2,6	93	—	—
	5,1	96	—	10
	7,5	98	—	10
	9,8	103	1860	10
	11,9	119	2560	8
ДБФ	4,9	83	—	14
	9,3	82	—	10
	13,2	76	—	15
	17,0	72	—	20

тогда как индивидуальный ПДФ не обнаруживает признаков вязкотекучего состояния. Пластифицирующее действие добавок проявляется в значительном снижении $T_{\text{н.р}}$ по мере увеличения содержания низкомолекулярного вещества. На рисунке приведена зависимость понижения температуры начала размягчения $\Delta T_{\text{н.р}}$ от мольной концентрации добавки. Для системы ПДФ – ДБФ удовлетворительно выполняется правило Журкова. В случае систем ПДФ – фталиды наблюдаются аналогичные зависимости. Отсюда следует вывод о пластифицирующем действии твердых фталидов.

В таблице представлены некоторые физико-механические характеристики пленок из ПДФ с добавками. Как правило, для изученных систем обнаруживается немонотонное изменение σ и ϵ по мере увеличения содержания добавки. Несмотря на сложную зависимость механических свойств ПДФ от концентрации добавок, очевидно, что в определенных областях составов для любого из взятых фталидов и ДБФ наблюдается увеличение прочности, жесткости и модуля упругости. Другими словами, проявляется типичный эффект антипластификации. При этом использование твердых фталидов I–IV ведет к более заметному увеличению значений σ и жесткости по сравнению с жидким ДБФ, который при повышении концентрации склонен к проявлению обычного пластифицирующего действия. Однако упрочняющее действие фталидов проявляется только при температурах испытания ниже $T_{\text{н.р}}$ добавки. С учетом указанных признаков изучаемые системы ПДФ – фталиды соответствуют поведению систем, для которых описано явление антипластификации. Используемые в композиции с ПДФ фталиды (особенно II, III, IV) не ухудшают базовых свойств полимера, его термо-, и хемостойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson W. J., Caldwell J. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 2. P. 211.
2. Jackson W. J., Caldwell J. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 2. P. 227.
3. Звонкова Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 538.
4. Maeda Y., Paul D. R. // J. Polymer Sci. B. 1987. V. 25. № 5. P. 957.
5. Maeda Y., Paul D. R. // J. Polymer Sci. B. 1987. V. 25. № 5. P. 981.
6. Козлов П. В., Папков С. И. // Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
7. Штаркман Б. П. // Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. 248 с.
8. Перепечко И. И. // Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 295 с.
9. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1757.
10. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
11. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
12. Половинкина Г. М., Шамаева З. Г., Козлов В. Г., Сангалов Ю. А. Л., 1990. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 6.02.90, № 656-В90.

Институт химии БНЦ УрО АН СССР

Поступила в редакцию
19.10.90

УДК 541(24+64):542.938

© 1991 г. Л. В. Шапиро, В. И. Луховицкий

О ВЛИЯНИИ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА АКРИЛАМИДА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ПОЛИМЕРА

Рассмотрен вопрос о возможном влиянии на полимеризацию акриламида моно- и дизамещенных аминов, являющихся промежуточными продуктами в реакции образования нитрилтрипропионамида за счет щелочного гидролиза акриламида. Лимитирующей стадией образования нитрилтрипропионамида является первая стадия, следовательно, соотношение между продуктами последовательных реакций определяется исходным соотношением акриламида и щелочного агента. Сделан вывод о том, что при получении полиакриламида полимеризацией в концентрированных водных растворах в присутствии малых количеств щелочных агентов воздействием моно- и дизамещенных аминов на ММ полимера можно пренебречь.

Известно, что одним из способов предотвращения сшивания полимера в процессе полимеризации акриламида является введение в полимеризующуюся систему гидроксида натрия или аммиака, которые препятствуют образованию межмолекулярных имидных мостиков. Однако щелочные добавки оказывают одновременное побочное воздействие, снижая ММ полимера. Механизм такого воздействия щелочных добавок широко обсуждается в литературе, но единая точка зрения не выработана.

Ряд исследователей [1, 2] считают, что образующийся в результате щелочного гидролиза акриламида аммиак, взаимодействуя с акриламидом, дает нитрилтрипропионамид (НПА), который, будучи передатчиком цепи, снижает ММ полимера. Однако это предположение не было подкреплено кинетическими данными.

Наша предыдущая работа [3] была посвящена изучению кинетики образования НПА в полимеризующихся щелочных растворах акриламида (концентрированные растворы акриламида – 4,2 моль/дм³, невысокое содержание щелочных добавок – 1,8 мол. % к акриламиду аммиака или NaOH). Опубликованные в настоящей работе константы¹ скорости гидро-

¹ К сожалению, в работе [3] были неправильно указаны размерности констант: следует читать дм³/моль·с.