

Т. И. СОГОЛОВА, Н. С. ТОПУРИДЗЕ, Н. П. БЕССОНОВА

О ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ АМОРФНЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ

(Представлено академиком И. В. Петриновым-Соколовым 18 I 1972)

В последние годы синтезированы многие жесткоцепные термостойкие аморфные твердые полимеры⁽¹⁾, отличающиеся малой подвижностью макромолекул, высокой температурой стеклования и стабильностью тела, созданного в результате синтеза и процесса формирования. Возможности физической модификации таких полимеров, столь эффективные для кристаллических полимеров, обладающих многоступенчатой и подвижной надмолекулярной структурой⁽²⁻⁴⁾, пока недостаточно изучены. Между тем существование надмолекулярной структуры в таких полимерах доказано^(5, 6), хотя еще нет достаточно полных данных о ее конкретных формах. Наши исследования показали возможность изменения свойств при сохранении химического строения и аморфного состояния твердого полимера, что свидетельствует об изменении упаковки макромолекул, т. е. надмолекулярной структуры. Так, например, при отверждении поликарбоната (ПК), полученного на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (дипана), переход от режима охлаждения 5° в 1 мин. с 250 до 20° С к режиму закалки (охлаждение с 250 до 0° погружением в ледяную воду) приводит к понижению температуры стеклования (на 40—50°), прочности (с 660 до 555 кг/см²) сопротивления многократным изгибам (~30%) и плотности (с 1,2028 до 1,1990). Рентгеноструктурное исследование показало, что в обоих случаях тела аморфны. Поэтому как различия свойств, так и, несомненно, связанные с ними легко возникающие при охлаждении тела внутренние напряжения, обусловлены физическими структурными изменениями аморфного тела.

Рассмотрение поверхности сколов также четко обнаруживает зависимость процесса разрушения тела от термического режима охлаждения расплава. Как видно из рис. 1 а, б (см. вкл. к стр. 395), меняется даже тип поверхности скола, что может быть обусловлено только изменением физической структуры аморфного полимерного тела, поскольку химических изменений полимера при этом не происходило. Заметим, что введение в поликарбонат пластификатора (дибутилсебацат), влияющего только на его физическую структуру, также вызывает заметное изменение процесса разрушения твердого аморфного поликарбоната (рис. 1 в, г). Большое количество пластификатора приводит к кристаллизации поликарбоната и, как видно из рис. 1 д, к дальнейшему изменению картины разрушения (любопытно, что пластификация приводит к снижению прочности поликарбоната во всех случаях, даже при его кристаллизации). Таким образом, в пределах аморфного состояния твердого полимера возможно изменение его структуры и свойств физическими приемами.

Как известно, введение фрагментов макромолекул эластомеров в жесткие макромолекулы путем блоксополимеризации или прививки^(7, 8) изменяет свойства твердых полимеров, в частности, снижает хрупкость, что важно для их использования. Поэтому было интересно оценить возможность влияния на физическую структуру и свойства твердых аморфных термостойких полимеров введением в них малых количеств эластомеров

через совместные растворы, без какой-либо возможности химического взаимодействия. В качестве объекта были взяты упомянутые выше поликарбонат, а также два полиарилата типа Ф-1 (на основе фенолфталеина и изофталевой кислоты) и Д-1 (на основе диана и изофталевой кислоты), а в качестве модифицирующих веществ использовали различные кристаллизующиеся каучуки (силоксановый — СКТЭ и бутадиеновый — СКД). В качестве общего растворителя применялись для поликарбоната метилхлорид, а для полиарилата — хлороформ.

Из табл. 1 видно, что введение каучука в полиарилаты в большинстве случаев заметно повышает прочность на растяжение и сопротивление многократному изгибу, в то время как введение их в поликарбонат снижает прочность, но в некоторых случаях повышает сопротивление изгибу. Таким образом, показано, что введение даже 1 вес. % эластомера в твердый аморфный термостойкий полимер может привести к изменению его физической структуры и свойств, что нам представляется принципиально важным.

Различия модифицирующего действия каучуков в полиарилатах и поликарбонате частично выяснились при изучении прочности в широком интервале температур. Как видно из рис. 2 а, введение в полиарилат Ф-1 даже 1% каучука СКТЭ или СКД повышает прочность при всех изученных температурах. Аналогично ведет себя и полиарилат Ф-1 более высокомолекулярного веса. В случае же полиарилата Д-1 введение каучуков влияет меньше, иногда немного повышая, а иногда слегка понижая прочность (рис. 2б). Введение каучуков в поликарбонат практически при всех температурах снижает его прочность. Таким образом, по действию каучуков на прочность твердых полимеров последние располагаются в ряд (Ф-1, Д-1, поликарбонат), соответствующий их химическому строению. Действительно, замена объемистого остатка фенолфталеина в Ф-1 на более компактный остаток диана в Д-1, а затем замена объемистого остатка изофталевой кислоты в Д-1 на более компактный остаток угольной кислоты в поликарбонате несомненно облегчает упорядочение макромолекул и этим снижает внутренние напряжения. Поэтому введение каучуков, т. е. мягких амортизирующих включений, наиболее эффективным должно

Таблица 1

Механические свойства полиарилатов и поликарбоната, модифицированных каучуками

Полимер (мол. вес)	Прочность при растяжении при 20° * кг/см ²					Сопротивление изгибу при 20° ** (число циклов)				
	без каучука	СКТЭ		СКД		без каучука	СКТЭ		СКД	
		1%	5%	1%	5%		1%	5%	1%	5%
Ф-1 (34000)	430	550	480	530	510	65	180	110	65	55
Ф-1 (54000)	520	660	610	640	630	55	120	70	80	80
Д-1 (53000)	450	500	430	420	510	80	100	190	90	65
ПК (80000)	660	565	440	520	475	235	235	415	340	85

* Скорость растяжения 6 мм/мин.

** 60 циклов в 1 мин., амплитуда колебаний 150°.

быть в менее упорядоченных напряженных системах объемистых макромолекул, т. е. в полиарилате Ф-1, и наименее эффективным в поликарбонате.

Обнаруженное понижение прочности при введении каучуков в поликарбонат связано, вероятно, с тем, что вводимые частицы каучука, помимо своего амортизирующего действия оказываются также дефектными местами в общей массе твердого полимера. Если первый фактор способствует повышению прочности, то второй ее должен снижать. В случае полиари-

лата Ф-1 доминирует действие первого фактора, а в случае поликарбоната — второй. В пользу высказанных предположений говорит то, что наблюдаемое (рис. 1е) развитие трещин при разрушении начинается у поверхности введенных сферических частиц каучука.

Нами также было изучено влияние кристаллизации и стеклования частиц каучуков на прочность твердых аморфных полимеров. Оказалось, что кристаллизация частиц каучука приводила к заметному повышению

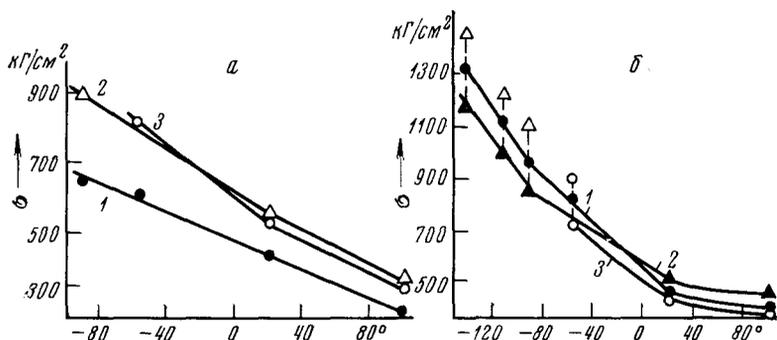


Рис. 2. Зависимость прочности полиакрилатов от температуры. *а* — Ф-1, мол. вес 34 000, *б* — Д-1, мол. вес 53 000; 1 — исходный полиакрилат; 2 — содержащий 1% СКТЭ, 3 — содержащий 1% СКД. Пунктиром отмечено изменение прочности вследствие кристаллизации каучука

прочности полиакрилатов (рис. 2б) и поликарбоната (на 30—50%). Однако стеклование частиц каучука такого эффекта не давало. Следовательно, одно лишь затвердевание частиц эластомера недостаточно для этого эффекта. Необходимо уменьшение объемов частиц, осуществлявшееся в наших опытах кристаллизацией. Этот результат, сам по себе очень неожиданный, не противоречит, однако, приведенным соображениям о возможном механизме модифицирующего действия малых количеств каучука в аморфных твердых жесткоцепных полимерах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карцова
Москва

Поступило
12 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, 1958. ² Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1, 5 (1965). ³ Т. И. Соголова, Механика полимеров, 5, 643 (1966). ⁴ Т. И. Соголова, Успехи химии и физики полимеров, М., 1970, стр. 232. ⁵ В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, 1967. ⁶ Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак и др., Высокомолек. соед., 9А, 402 (1967). ⁷ А. Г. Кронман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, № 10, 1703 (1966). ⁸ R. W. Haward, Brit. Polym. J., 2, № 5, 209 (1970).