

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
С ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТАМИ**

П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова

Введение

Известно, что свойства смешанных полиэфиров существенно отличаются от таковых в случае гомополимеров и что эти изменения не отвечают аддитивной зависимости в ряду сополимеров от одного гомополимера к другому. Так, например, для температуры плавления кривая в ряду сополимеров этиленгликоля с разнообразными дикарбоновыми кислотами имеет явно выраженный минимум [1—3]. С понижением температуры плавления увеличивается растворимость смешанных полиэфиров [4]. Процессы сополимеризации приводят к образованию продуктов, в которых существенно затрудняется, а для определенных соотношений и вообще исключается возможность кристаллизации сополимера [5]. Наконец, температура стеклования для ряда сополимеров этиленгликоля с различными дикарбоновыми кислотами и терефталевой кислотой резко падает по сравнению с индивидуальным полиэтилентерефталатом [6].

В цитированной литературе не рассматривались некоторые другие свойства смешанных полиэфиров этиленгликоля с дикарбоновыми кислотами, например растворимость, механические характеристики продуктов и их зависимость от температуры, а также склонность к возникновению сферолитной структуры. Поэтому было интересно подробно исследовать указанные свойства на примере сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами. Сополимеры на основе этиленгликоля и двух указанных дикарбоновых кислот наиболее подробно изучены по основным характеристикам своих физических свойств. Крайние представители такого ряда — полиэтилентерефталат и полиэтиленсебацинат резко отличаются по этим свойствам, в силу чего использование вместо полиэтилентерефталата указанного сополимера представляет и практический интерес как для изготовления полиэфирного волокна [7], так и для производства пленок.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Сополимеры этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами получали реакцией переэтерификации диметиловых эфиров указанных кислот с этиленгликолем и последующей поликонденсацией образовавшихся продуктов по методике, подробно описанной в литературе [3]¹. Получ-

¹ Вначале мы использовали сополимеры, любезно предоставленные нам Коршаком, Голубевым и Карповой, которым мы выражаем нашу глубокую благодарность. Однако эти продукты синтезировались в присутствии катализаторов, нерастворимых в расплавах сополимеров. Поэтому нам пришлось впоследствии изготовить самим весь ряд сополимеров с использованием катализатора, растворимого в расплавах сополимеров, по той же методике и при консультации Голубева. Необходимость этого диктовалась требованиями к оптической прозрачности пленок, получаемых из сополимеров.

Таблица 1

Физические свойства сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами

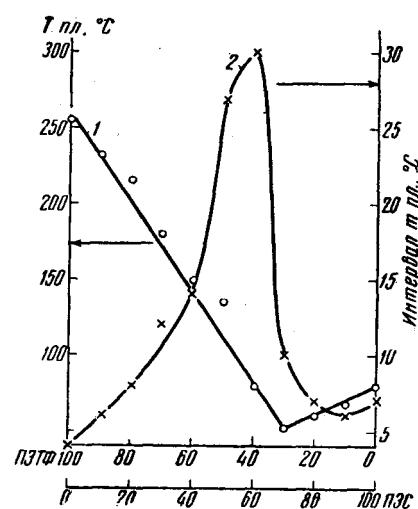
Соотношение кислот в мол.%		Внешний вид	Т-ра в °C		Температурный интервал плавления в °C	Удельная вязкость	Удельный вес
тере-фталевой	себациновой		размягчения (начало плавления)	плавления			
100	0	Светло-желтый, жесткий, непрозрачный	250	254	4	0,36	1,3890
90	10	То же	226	232	6	0,30	1,3540
80	20	»	208	216	8	0,38	1,3255
70	30	Светло-желтый, упругий, непрозрачный	168	180	12	0,40	1,2870
60	40	Светло-серый, упругий, непрозрачный	135	149	14	0,29	1,2850
50	50	То же	108	135	27	0,37	1,2290
40	60	Светло-желтый, упруго-вязкий, полупрозрачный	48	79	31	0,24	1,2160
30	70	То же	42	52	10	0,24	1,1995
20	80	Белый, твердый, эластичный	53	60	7	0,30	1,1465
10	90	То же	62	68	6	0,27	—
0	100	»	73	80	7	0,39	1,1429

ченные образцы характеризовались следующими физическими свойствами (табл. 1, рис. 1).

В табл. 1 и на рис. 1 зависимость температуры плавления от химического состава в приведенном ряду сополимеров характеризуется резко выраженным минимумом, отвечающим содержанию 30% молярных терефталевой и 70% молярных себациновой кислот.

Такая зависимость была, как известно, установлена многими авторами [1—3] для сополимеров этиленгликоля с терефталевой и рядом других дикарбоновых кислот. Интересной представляется нам зависимость температурного интервала плавления от химического состава сополимеров. Этот интервал от начала плавления продукта, называемого некоторыми авторами температурой размягчения, до полного плавления, или температуры образования нити [3], характерен своим максимумом, отвечающим содержанию 40 мол. % терефталевой и 60 мол. % себациновой кислот (рис. 1).

Рис. 1. Изменение температуры плавления (кривая 1) и температурного интервала плавления (кривая 2) в ряду сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами



Следует отметить, что уже при содержании терефталевой кислоты с 70 и до 30 мол. % такой температурный интервал плавления достигает 10 и выше градусов, и в этом промежутке соотношений терефталевой и себациновой кислот сополимеры являются не жесткими, а уже упругими продуктами. Изложенная характеристика не может быть объяснена лишь

физической полидисперсностью таких сополимеров. По-видимому, на повышение температурного интервала сополимеров влияет повышение гибкости их молекулярных цепей.

Определение плотности продуктов, измеренное методом градиентных труб [8], показало монотонное изменение этой физической характеристики их — от наиболее плотного полиэтилентерефталата, до наименее плотного полиэтиленсебацината.

Учитывая важное практическое значение процессов образования сферолитной структуры в полимерах, приводящих к помутнению полимерных изделий и возникновению их хрупких свойств, представляло интерес определить в исследуемых сополимерах их способность к образованию сферолитов. Для этой цели образцы гомополимеров и их сополимеров приготавляли в виде тонких пленок из расплава, формовавшихся в условиях сравнительно медленного (1—2°/мин.) падения температуры.

Сферолитную структуру обнаруживали в поляризационном микроскопе по характерному для сферолитов появлению темного мальтийского креста при прохождении луча между скрещенными поляризаторами [9]. Результаты исследования приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Возникновение сферолитов в сополимерах этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами

Соотношение кислот в мол.%		Возникновение (+) сферолитов	Соотношение кислот в мол.%		Возникновение (+) сферолитов
терефталевой	себациновой		терефталевой	себациновой	
100	0	+	40	60	—
90	10	—	30	70	—
80	20	—	20	80	+
70	30	—	10	90	+
60	40	—	0	100	+
50	50	—			

Полученные данные представляют несомненный интерес. Если справедливо, как это считается, что сферолиты — своеобразные кристаллические структуры, то трудно понять их возникновение в сополимерах. Случайное распределение звеньев в цепях сополимера, различных по своему химическому составу и строению, приводит, естественно, к нарушению регулярности цепей и тем самым к возникновению условий, при которых невозможно образование сферолитов, т. е. осуществление фазового перехода. Это и получается при разбавлении звеньев из остатков терефталевой кислоты остатками себациновой кислоты до содержания последней в цепях сополимера в 70% молярных. Однако дальнейшее увеличение звеньев с остатками себациновой кислоты в сополимере, независимо от их разбавления остатками терефталевой кислоты, не мешает возникновению сферолитной структуры, зафиксированной на рис. 2 (б, в). Любопытно, что все эти сферолитные структуры типичны для картины сферолитов индивидуального полиэтиленсебацината, совершенно отличной от картины сферолита индивидуального полиэтилентерефталата (рис. 2, а и г). Из изложенного выше не ясна причина возникновения сферолитов в сополимерах. Возможно, их образование связано с присутствием в сополимере молекул гомополимера; это вполне допустимо, если учесть, что как в наших работах, так и у большинства других авторов использовались нефракционированные продукты. Мы предполагаем, что именно этим следует объяснить данные по рентгенографическому исследованию таких же сополимеров, полученных Блэком и Изардом [5]. Так, рентгенограммы сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами пока-

зывают (по данным указанных авторов), что при наличии себациновой кислоты до 30% исходная структура полиэтилентерефталата сохраняется, но величина кристаллической части сильно уменьшается. Аналогичное явление наблюдается, если прибавить к полиэтиленсебацинату небольшие количества терефталевой кислоты: при этом кристалличность уменьшается, но кристаллы относятся к тому же типу, что и исходный полиэтиленсебацинат. Повторное исследование всех этих явлений на фракционированных по химическому составу продуктах оказалось бы полезным для однозначного выяснения причин возникновения сферолитов в сополимерах и их природы.

Растворимость ряда сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами отмечается в литературе лишь общими указаниями на то, что она возрастает в соответствии с понижением температуры плавления продуктов [5]. В одной из работ [3] содержится качественная характеристика растворимости указанного ряда сополимеров в этиловом спирте, циклогексаноне и бензole. Мы расширили эту характеристику в отношении некоторых других растворителей, что показано в табл. 3.

Таблица 3

Растворимость сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами

Соотношение кислот в мол. %		Растворимость в			
терефталевой	себациновой	крезоле	бензиловом спирте	метиленхлориде—метаноле (9 : 1)	ацетоне
100	0	Растворяется при нагревании	Растворяется при нагревании. При охлаждении застуждневает	Не растворяется	Не растворяется
90	10	То же	То же	То же	То же
80	20	» »	» »	Растворяется при нагревании. При охлаждении дает осадок	» »
70	30	» »	» »	Растворяется при комнатной температуре	» »
60	40	Растворяется при комнатной температуре	Растворяется при нагревании; при охлаждении не застуждневает	То же	Растворяется при нагревании; при охлаждении дает осадок
50	50	То же	То же	» »	То же
40	60	» »	Растворяется при комнатной температуре	» »	Растворяется при нагревании; при охлаждении дает осадок
30	70	» »	То же	» »	Растворяется при комнатной температуре
20	80	» »	» »	» »	Растворяется при нагревании; при охлаждении застуждневает
0	100	» »	» »	» »	То же

Качественное определение растворимости исследованного ряда сополимеров показывает, что с увеличением доли себациновой кислоты растворимость продуктов растет во всех четырех растворителях. Во всех растворителях растворимость для различных сополимеров, в зависимости от

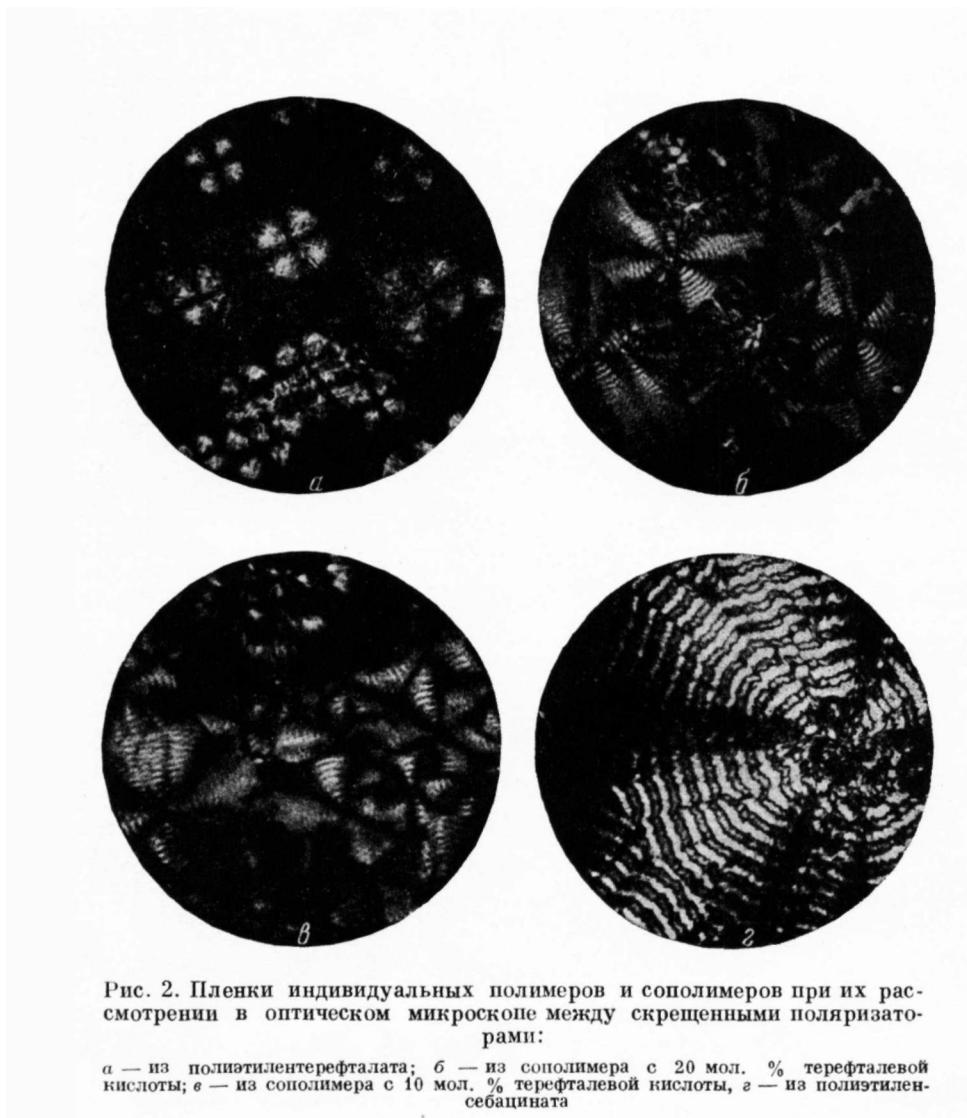


Рис. 2. Пленки индивидуальных полимеров и сополимеров при их рассмотрении в оптическом микроскопе между скрещенными поляризаторами:

a — из полиэтилентерефталата; *b* — из сополимера с 20 мол. % терефталевой кислоты; *c* — из сополимера с 10 мол. % терефталевой кислоты, *d* — из полиэтилен-себацината

увеличения содержания остатков себациновой кислоты, определяется понижением верхней критической температурной точки смешения сополимера с растворителем. Более детальное качественное исследование показало, что чем больше себациновой кислоты в сополимере, тем меньшее значение имеет критическая температура смешения, пока она, наконец, не достигает комнатной температуры. Начало растворимости сополимеров при комнатной температуре соответствует определенному составу сополимера (табл. 4), после чего с увеличением доли себациновой кислоты растворимость не нарушается (кроме случая с ацетоном, что будет изложено ниже).

Интересно, что во всех растворителях, кроме *m*-крезола, почти все растворы сополимеров, полученные при повышенных температурах, после охлаждения образуют студни или осадки (расслоение системы), а для ацетона наблюдается температурный минимум растворимости, отвечающий сополимеру, содержащему 30 мол. % терефталевой и 70 мол. % себациновой кислот.

Дальнейшее повышение содержания себациновой кислоты в сополимере дает продукты, растворимость которых наступает лишь при повышении температуры, а сами растворы по охлаждении вновь застудневают.

Из качественных определений растворимости исследованного ряда сополимеров ясно, что не для всех растворителей справедлива прямая зависимость степени растворимости от значения температур плавления сополимера [5]. Для испытанных растворителей эта закономерность соблюдается лишь в отношении ацетона, во всех же остальных случаях растворимость повышается пропорционально увеличению содержания себациновой кислоты в сополимере.

Наконец, мы исследовали механические свойства сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами. Пленки формовали на твердой подложке (нержавеющая сталь, стекло) из расплава при определенной температуре. После охлаждения их снимали с поверхности подложки, разрезали на полоски и подвергали одностороннему растяжению при соответствующей температуре до 200% их удлинения от первоначальных размеров. В растянутом состоянии их нагревали, охлаждали и проводили динамометрические испытания. Температурные условия растяжки пленок и их тепловой обработки устанавливали экспериментально для каждого образца сополимера и индивидуальных полимеров. Использованные температурные условия при растяжке, величина и скорость такой растяжки во всех случаях отвечали переходу пленок в состояние «шейки». Поэтому динамометрические испытания растянутых пленок относились к определению механических характеристик пленок именно в таком их первонач-

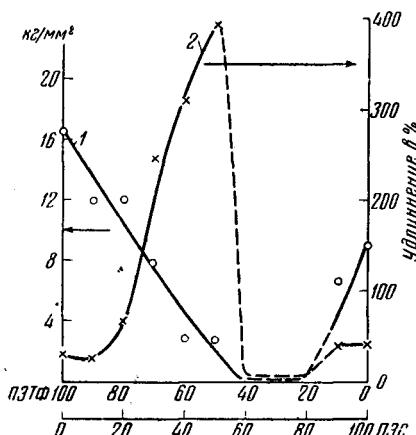


Рис. 3. Разрывная прочность (кривая 1) и разрывное удлинение (кривая 2) пленок из сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами

ца сополимера и индивидуальных полимеров. Использованные температурные условия при растяжке, величина и скорость такой растяжки во всех случаях отвечали переходу пленок в состояние «шейки». Поэтому динамометрические испытания растянутых пленок относились к определению механических характеристик пленок именно в таком их первонач-

Таблица 4
Растворимость сополимеров
при комнатной температуре

Растворитель	Соотношение кислот в мол. %	
	терефта- левой	себацино- вой
Метиленхлорид — метанол (90 : 10)	70	30
<i>m</i> -Крезол	60	40
Бензиловый спирт	40	60
Ацетон	30	70

чальном состоянии. Условия формования пленок, их растяжки и характеристика механических свойств приведены в табл. 5 и на рис. 3.

Таблица 5

Механические свойства пленок из сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами

Соотношение кислот в мол. %		Т-ра формования пленок в °C	Характеристика пленок	Условия растяжки (т-ра в °C)		Динамометрические свойства	
терефталевой	себациновой			вытяжки	тепловой обработки	разрывное усилие в кг/мм ²	разрывное удлинение в %
100	0	280	Прозрачная, хрупкая	80	150	16,5	30
90	10	260	Прозрачная, малоэластичная	50	100	12,0	25
80	20	230	Прозрачная, эластичная	40	100	12,0	65
70	30	205	Прозрачная, эластичность высокая	28	150	7,8	247
60	40	175	Мутная, каучукоподобная	35	125	2,9	310
50	50	190	То же	50	100	2,7	393
40	60	105	Мутная, воскообразная	Не растягивается, тотчас разрывается			
30	70	80	То же	To же			
20	80	90	Белая, малоэластичная	» »			
10	90	100	Белая, эластичная	20	50	6,7	45
0	100	110	То же	50	80	9,0	45

Из полученных экспериментальных данных следует, что индивидуальные полимеры (полиэтилентерефталат и полиэтиленсебацинат) и их сополимеры до содержания 20 мол. % себациновой кислоты и 80 мол. % терефталевой (верхний предел) и до 10 мол. % терефталевой кислоты и 90 мол. % себациновой (нижний предел) образуют достаточно жесткие пленки после их вытягивания до 200% удлинения с повышенными прочностными свойствами и умеренной вынужденной эластичностью. Все же остальные сополимеры, занимающие в этом ряду среднее положение, образуют пленки, одни из которых после вытягивания до состояния «шейки» обладают явно выраженным каучукоподобными свойствами, а другие вообще не растягиваются, разрываясь при приложении незначительных деформирующих усилий. Все испытания механических свойств пленок производили при комнатной температуре.

Выводы

Исследованы физические, физико-химические и механические свойства ряда сополимеров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами. Показано, что изменение этих свойств по большинству характеристик не подчиняется прямолинейной зависимости, связанной с химическим составом сополимеров. Особо рассмотрена способность сополимеров к возникновению сферолитов в пленках, полученных из расплава смешанных полиэфиров. Высказано предположение, что возникновение сферолитов в этих случаях связано с присутствием в продукте индивидуального полиэтиленсебацината, поскольку использовались нефракционированные продукты. Получены данные о растворимости сополимеров в крезоле, бензиловом спирте, метиленхлориде — метаноле и ацетоне. Исследование механических свойств пленок из сополимеров, предварительно растянутых на 200% от первоначальной длины образца и подвергнутых тепловой обработке, выявило существование в сополимерах, содержащих от 70 до 50 мол. % терефталевой кислоты, каучукоподобных свойств. Пленки же из сополимеров с меньшим содержанием терефталевой кислоты (до 20 мол. %),

вообще не могли быть растянуты, так как разрывались при приложении незначительных деформирующих усилий. Дальнейшее уменьшение содержания терефталевой кислоты в сополимере приводило к образованию пленок с достаточной прочностью и умеренно вынужденной эластичностью.

Всесоюзный научно-исследовательский
кино-фото институт

Поступила в редакцию
30 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. O. B. Edg a r, E. Ell e g u, J. Chem. Soc., 2633, 1952.
2. E. F. I z a r d, J. Polymer Sci., 8, 503, 1952.
3. B. B. K o r s h a k, B. B. G o l u b e v, G. B. K a r p o v a, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 88.
4. B. B. K o r s h a k, C. B. V i n o g r a d o v a, Гетероцепные полизфиры. Изд. АН СССР, 1958, стр. 123.
5. T. A l f r e y, D. J. B o r e r, G. M a r k, Сополимеризация. Изд. ин. лит., 1953, стр. 250.
6. O. B. Edg a r, J. Chem. Soc., 1952, 2638.
7. W. G r i c h l, R. H o f f m e i s t e r, Faserforsch., Textiltechn., 11, 504, 1955.
8. R. F. B a u e r, R. S. Sp en se r, R. M. W i l e y, J. Polymer Sci., 21, 249, 1946.
9. Волокна из синтетических полимеров. Под ред. Р. Хилла, Изд. ин. лит., 1957, стр. 231.

A STUDY OF THE PROPERTIES OF THE COPOLYMERS OF ETHYLENE GLYCOL WITH TEREPHTHALIC AND SEBACIC ACIDS

P. V. Kozlov, E. F. Russkova

S u m m a r y

Some physical, physico-chemical and mechanical properties of a number of copolymers of ethylene glycol with terephthalic and sebamic acids have been investigated. It has been shown that change in the properties in general does not obey a linear relation with respect to the chemical composition of the polymer.