

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ  
ПОЛИЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ТЕРЕФТАЛЕВОЙ  
И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТАМИ ОТ СООТНОШЕНИЯ КИСЛОТ**

**Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, В. В. Голубев,  
Н. А. Великовская**

Ранее было опубликовано [1] сообщение, в котором приведены основные данные о синтезе и важнейших свойствах смешанных полиэфиров этиленгликоля и дикарбоновых кислот. Представляло интерес более подробно исследовать такие системы. В качестве первого примера была выбрана система смешанных полиэфиров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами, различающихся соотношением кислот (терефталевая: себациновая — 0 : 100, 30 : 70, 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30 и 100 : 0 мол.%). Эта система интересна потому, что ее крайние представители — полиэтилентерефталат и полиэтилесебацинат — кристалличны, но различаются по типу симметрии кристаллов. Поэтому можно было ожидать проявления необычных свойств в области перехода от одного типа симметрии к другому при изменении состава.

Поскольку свойства полимеров зависят от молекулярного веса, целесообразно исключить это влияние при изучении зависимости свойств от состава. Однако мы не располагали точными данными о молекулярных весах имевшихся в нашем распоряжении полиэфиров, так как проверенных значений вискозиметрических констант для смешанных полиэфиров нет, а детальное изучение распределений по молекулярным весам всех образцов явилось бы предметом отдельного исследования. Поэтому мы ограничились тем, что подобрали все образцы с одинаковой удельной вязкостью, равной 0,5 для 0,5% растворов полиэфиров в крезоле при 20°<sup>1</sup>.

Все образцы были охарактеризованы двумя способами: испытаниями на динамометре Поляни (зависимость напряжения от деформации растяжения при 20°; скорость растяжения 0,073 м.м/сек; зажимная длина образцов 10 м.м) и на термомеханическом приборе [6] (зависимость деформации от температуры при постоянном напряжении одноосного сжатия 4 кГ/см<sup>2</sup>; скорость равномерного подъема температуры 70 град/час). При повышенных температурах образцы при испытаниях находились в непрерывно сменяющем чистом азоте.

#### Результаты измерений

На рис. 1 приведены данные динамометрических испытаний. Из них видно, что деформируемость смешанных полиэфиров резко возрастает в области составов, в которой соотношение кислот близко к единице. Следует подчеркнуть, что полиэфиры с соотношением кислот от 30 : 70 до 70 : 30 обладают хорошо выраженным эластическими свойствами, но в то

<sup>1</sup> К сожалению, в интересных работах [2—5] на это обстоятельство не было обращено должного внимания, вследствие чего приведенные данные не могут быть однозначно истолкованы, хотя они и близки к полученным в нашей работе.

же время проявляют свойства кристаллических полимеров, давая при растяжении «шейку» (кроме полиэфира с соотношением кислот 50 : 50). Эта «шейка» выражена тем слабее, чем состав ближе к соотношению 50 : 50, при котором она становится совсем незаметной. Интересно, что развитие больших обратимых деформаций происходит после образования «шейки», т. е. на третьем участке кривой растяжения, характерной для кристаллических полимеров.

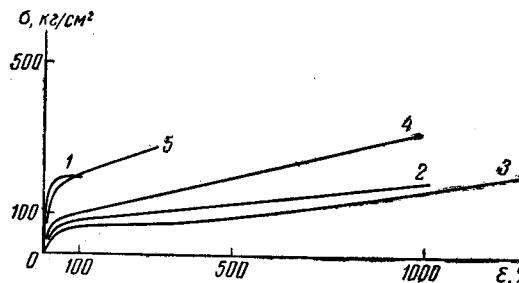


Рис. 1

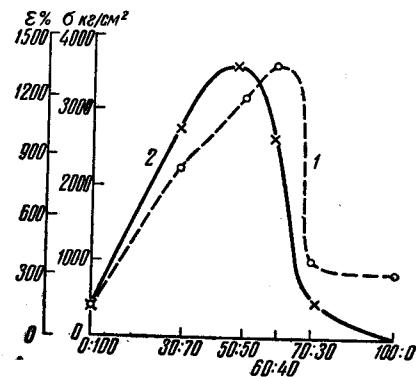


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации при различных составах смешанных полиэфиров. Соотношение терефталевой и себациновой кислот:

1 — 0 : 100; 2 — 30 : 70; 3 — 50 : 50; 4 — 60 : 40; 5 — 70 : 30

Рис. 2. Зависимость истинной прочности  $\sigma$  — (1) и относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon$  — (2) от соотношения остатков терефталевой и себациновой кислот в смешанных полиэфирах (содержание терефталевой кислоты возрастает слева направо)

Подобного рода явления не могут наблюдаться в хорошо закристаллизованных полимерах. Действительно, краине представители рассматриваемой системы полиэфиров — полиэтилентерефталат и полиэтиленсебацинат, являясь обычными кристаллическими полимерами, не отличаются столь необычной деформируемостью. Возникает естественное

предположение, подтверждающееся рентгеноструктурными данными, что полиэфиры промежуточного состава тем более аморфны, чем ближе их

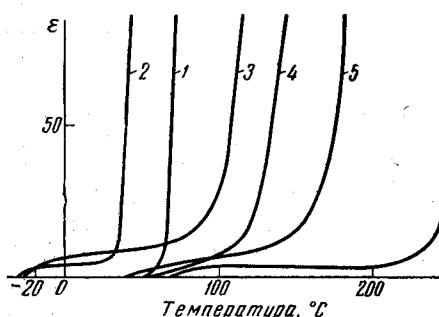


Рис. 3. Термомеханические кривые смешанных полиэфиров различного состава. Соотношение терефталевой и себациновой кислот:

1 — 0 : 100; 2 — 30 : 70; 3 — 50 : 50; 4 — 60 : 40;  
5 — 70 : 30; 6 — 100 : 0. Деформация  $\varepsilon$  — в усилительных единицах

состав к соотношению кислот 50 : 50, а при этом соотношении смешанный полиэфир вообще не кристаллизуется. Причина такой аморфизации, очевидно — различие строения кристаллических областей полиэтилентерефталата и полиэтиленсебацината. Невозможность какого бы то не было совместного построения кристаллов из таких различных, со структурной точки зрения, звеньев молекул приводит к постепенной аморфизации системы по мере увеличения содержания другого компонента (другого кислотного остатка). При соотношении 50 : 50 кристаллизация настолько взаимно затруднена, что вообще не происходит в сколько-нибудь заметной степени. В соответствии с этим деформируемость и прочность проходят через максимум в промежуточной области составов, как это видно из рис. 2.

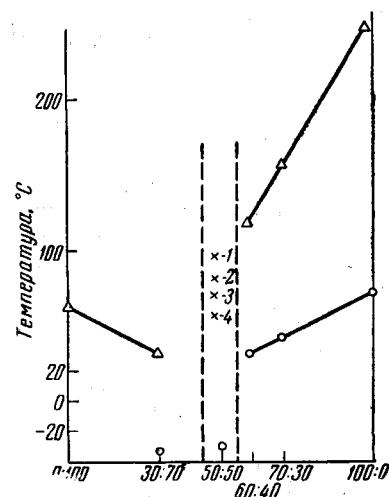
Максимальная истинная прочность (прочность, отнесенная к истинной площади поперечного сечения в момент разрыва) в аморфном состоянии связана, несомненно, с тем, что именно в эластичном состоянии перед разрывом успевает наиболее успешно развиться процесс ориентации, следствием чего является высокое разрывное усилие при большой разрывной деформации.

Результаты термомеханических исследований хорошо дополняют изложенные выше представления.

Рис. 3 ясно показывает, что смешанный полиэфир с соотношением кислот

Рис. 4. Зависимость температур плавления ( $\Delta$ ) и стеклования (о) смешанных полиэфиров от состава (содержание терефталевой кислоты возрастает слева направо). Для соотношения 50 : 50 приведены температуры текучести ( $\times$ ) полиэфиров различного молекулярного веса

Уд. вязкости: 1 — 0,76; 2 — 0,5; 3 — 0,33; 4 — 0,16.



50 : 50 резко отличается от остальных, так как его термомеханическая кривая типична для аморфных полимеров. Другие смешанные полиэфиры обнаруживают заметное отклонение формы термомеханических кривых от формы, характерной для кристаллических полимеров (рис. 3). Почти для всех исследованных полиэфиров можно заметить две температурные области переходов. Это позволило, наряду с температурами плавления, определить и температуры стеклования смешанных полиэфиров, находящихся в кристаллическом состоянии.

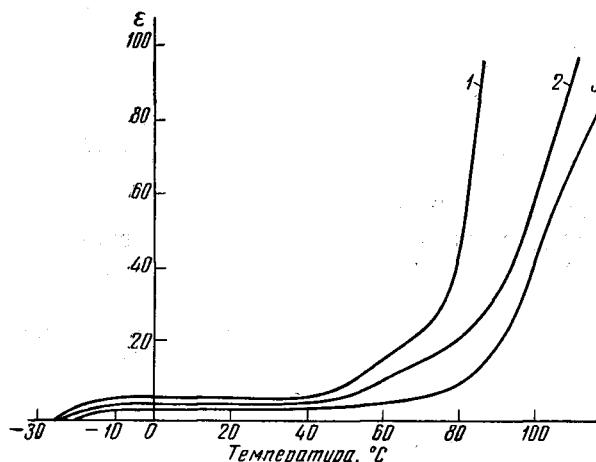


Рис. 5

Рис. 5. Термомеханические кривые смешанных полиэфиров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами. Соотношение кислот 50 : 50 для различных молекулярных весов полиэфиров:

Уд. вязкости: 1 — 0,16; 2 — 0,33; 3 — 0,76. Деформация  $\varepsilon$  — в условных единицах

Рис. 6. Термомеханические кривые полистиленсебацинатов различного молекулярного веса

Уд. вязкости: 1 — 0,57; 2 — 0,84. Деформация  $\varepsilon$  — в условных единицах

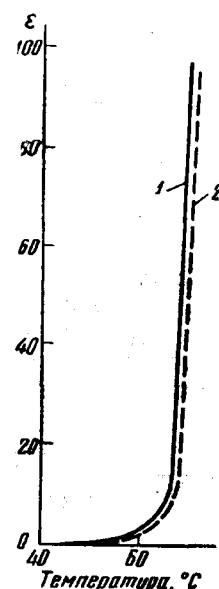


Рис. 6

Зависимости температур плавления и стеклования от состава представлены на рис. 4. Для полиэфира с соотношением кислотных остатков 50 : 50, неспособного к кристаллизации, на этом же рисунке приведены температуры текучести, которые, как полагается, зависят от молекулярного веса; на рис. 4 даны температуры текучести для смешанных полиэфиров с соотношением кислот 50 : 50, для четырех различных значений удельной вязкости, измеренной в указанных выше условиях. Следует также заметить, что изменение молекулярного веса не влияет существенно ни на температуру стеклования этих аморфных смешанных полиэфиров (рис. 5), ни на температуру плавления кристаллических полимеров (рис. 6), как это и должно быть.

Таким образом, из анализа данных рис. 4 вытекает, что введение в состав цепной молекулы звеньев иного строения приводит к аморфизации ранее хорошо кристаллизовавшегося полимера, возрастающей с концентрацией добавленных звеньев. Это влечет за собой изменение всего комплекса механических свойств, приближающихся к свойствам аморфных полимеров (в нашем случае — эластичных полимеров), а также прогрессивное снижение температуры плавления. Область составов при этом разбивается на три интервала, средний из которых соответствует аморфному состоянию, а крайние — кристаллическим, тяготеющим к состоянию полиэфиров однородного строения (гомополимеров).

Все эти данные ясно показывают своеобразие перехода от одного типа кристаллического полимера к другому при изменении состава цепных молекул, т. е. через ряд смешанных полимеров. Характерным оказывается разрыв непрерывности, реализующийся при переходе от одного кристаллического состояния к другому путем перехода через аморфное состояние.

### Выводы

Исследование ряда смешанных полиэфиров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами показало, что изменение состава при сохранении постоянства удельной вязкости 0,5% растворов в крезоле при 20° приводит в промежуточной области составов к образованию полимеров, неспособных к кристаллизации и обладающих исключительно высокими эластическими свойствами.

В областях составов, в которых кристаллическое состояние сохраняется, постепенно развиваются свойства аморфных полимеров в пределах кристаллического состояния; это связано с аморфизацией кристаллических полимеров по мере повышения содержания в цепных молекулах звеньев иного строения.

Переход от одной кристаллической формы к другой при изменении состава макромолекул происходит путем своеобразной формы скачкообразного изменения фазового состояния, через аморфное состояние.

Институт  
элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 IV 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карапова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 88.
2. О. В. Edggar, E. Elleray, J. Chem. Soc., 2633, 1952.
3. О. В. Edggar, J. Chem. Soc., 2638, 1952.
4. E. F. Izard, J. Polymer Sci., 8, 509, 1952.
5. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., М., 1953, стр. 253.
6. Б. Л. Цетлин, Б. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Kochkin, Заводск. лаборатория, 22, 352, 1956.

A STUDY OF THE PROPERTIES OF MIXED GLYCOL ESTERS OF TEREPHTHALIC  
AND SEBACIC ACIDS AS A FUNCTION OF THE ACID RATIO

G. L. *Slonimskii*, V. V. *Korshak*, V. V. *Golubev*, N. A. *Velikovskaya*

S u m m a r y

A number of mixed polyesters of ethylene glycol with terephthalic and sebacic acids has been investigated. Change in the acid ratio in the intermediate composition region has been shown to lead to polymers incapable of crystallization and possessing exceptionally high elastic properties.

Transition of the crystalline form characteristic of polyethylene terephthalate to that characteristic of polyethylene sebacate takes place through a peculiar staggered change in phase state, via the amorphous state.

In the region of compositions where the one or the other crystalline state is preserved gradual development of the amorphous state takes place with increasing content in molecular chains of the units of the other structure. At the same time properties of amorphous polymers are strikingly manifested within the framework of the crystalline state.