

УДК 678.01:54:678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ПОЛИЭФИРОВ

*Ю. И. Корзенева, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский,
В. В. Коршак, А. А. Аскадский*

Структура отверженных полиэфирных композиций является важнейшим фактором, определяющим их свойства. Причем, существенное влияние оказывает количество используемого при сополимеризации ненасыщенного мономера [1—3]. Так, увеличение содержания его до некоторого предела повышает показатели твердости, механической прочности, теплостойкости и химической стойкости сopolимеров, что непосредственно связано с увеличением концентрации в них поперечных связей.

В то же время известно, что в случае сетчатых эластомеров частоту сшивки можно приблизительно определить измерением релаксации напряжения в образцах этих полимеров. В связи с этим представляло интерес провести такое исследование для твердых сетчатых полимеров. Это исследование имеет, по-видимому, как теоретическое, так и практическое значение.

Представляло интерес выяснить для сopolимеров этого типа, описываются ли известным уравнением Кольрауша [4] экспериментальные релаксационные кривые, полученные в изотермических условиях при одноосной постоянной деформации сжатия, а также рассчитать параметры этого уравнения, характеризующие релаксационные свойства полимера. С практической точки зрения проведение такого исследования позволило бы найти оптимальные количества вводимого в композицию ненасыщенного мономера.

В работе [5] применение такого подхода дало возможность исследовать кинетику сополимеризации ненасыщенного полиэфира 4,4'-(β,β' -диокситоксифенил)-2,2-пропана и фумаровой кислоты со стиролом.

Изучение релаксации напряжения в изотермических условиях при комнатной температуре при постоянной деформации сжатия проведены на релаксометре системы Регеля [6], причем эта деформация всегда составляла 4,8% и задавалась со скоростью 3 мм/мин. Для испытания готовили образцы диаметром 3 мм и высотой 4,2 мм. После окончания развития деформации измеряли напряжение через определенные промежутки времени в течение одного часа, в результате чего получили типичную релаксационную кривую, которая схематически представлена на рис. 1, где также даны все условные обозначения, соответствующие уравнению Кольрауша:

$$\sigma(t) = \sigma_{\infty} + \sigma_0 \cdot e^{-at^k} = \sigma_{\infty} + \sigma_0 e^{(-t/\tau)^k}, \quad (1)$$

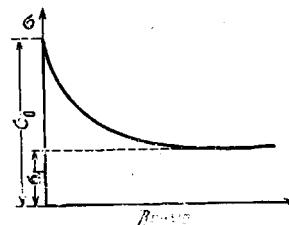


Рис. 1. Схематическое изображение типичной релаксационной кривой

где $\sigma_{(t)}$ — напряжение в момент времени t ; σ_∞ — равновесное напряжение; σ_0 — релаксирующая часть напряжения; a и k — параметры уравнения; τ — время релаксации.

Расчет параметров уравнения производили по методике, описанной в [7].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве объекта исследования были выбраны сополимеры однородных и смешанных ненасыщенных полиэфиров со стиролом. Ненасыщенные полиэфиры были получены поликонденсацией 4,4'-(β,β' -диоксиэтоксифенил)-2,2-пропана и 4,4'-(β,β' -диоксиэтоксифенил)-2,2-пропана с фумаровой кислотой или со смесью фумаровой кислоты с адипиновой, себациновой или фталевыми кислотами. Растворы указанных полиэфиров различной концентрации в стироле отверждали в пробирках в атмосфере воздуха в присутствии 1% перекиси бензоила в течение 2 час. при 60, 80, 100, 120 и 140°, после чего из полученных отливок вырезали образцы для испытаний.

В результате проведения экспериментов была получена серия релаксационных кривых для всех исследуемых образцов сополимеров, указанных в табл. 1 и на рис. 2. Отверженные композиции на основе приведен-

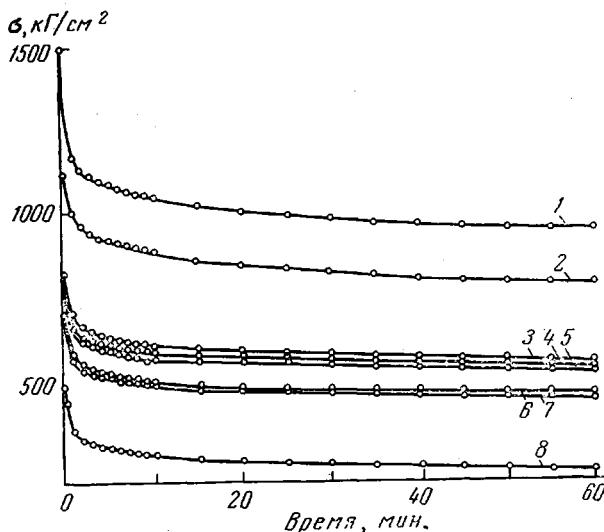


Рис. 2. Релаксация напряжения в отверженных композициях на основе стирола и ненасыщенного полиэфира из 4,4'-(β,β' -диоксиэтоксифенил)-2,2-пропана, фумаровой, адипиновой кислот

Соотношение полиэфир : стирол: 1 — 65 : 35; 2 — 55 : 45; 3 — 45 : 55; 4 — 40 : 60; 5 — 35 : 65; 6 — 30 : 70; 7 — 70 : 30; 8 — 75 : 25

ных в табл. 1 однородных и смешанных полиэфиров отличались как химическим строением использованных полиэфиров, так и содержанием стирола, концентрация которого изменялась в пределах от 25 до 75 вес.%. Оказалось, что все экспериментальные релаксационные кривые хорошо описываются уравнением Кольрауша, что позволило рассчитать входящие в это уравнение параметры, важнейшие из которых представлены в табл. 1.

Как известно [8], параметры уравнения Кольрауша делятся на равновесные и кинетические. К первым относится равновесное напряжение σ_∞ , которое в данных условиях испытания (определенная деформация и температура) является важной характеристикой работоспособности полученных материалов и указывает на интервал напряжения (от нуля до σ_∞), в котором твердый пластик может быть уверенно использован в качестве жесткого конструкционного материала, например, в стеклопластиках. Естественно, что чем выше величина σ_∞ при прочих равных условиях, тем более твердой является полимерная система.

В нашем случае наибольшая величина равновесного напряжения σ_∞ при равном мольном содержании стирола наблюдается для смешанного полиэфира 4,4'-(β,β' -диоксиэтоксифенил)-2,2-пропана, фумаровой и адипиновой кислот, а наименьшая — для однородного полиэфира пропана и фумаровой кислоты. Это обстоятельство можно, по-видимому, объяснить

Таблица 1

Изменение параметров уравнения Кольрауша в зависимости от строения и состава отверженных композиций

| Полиэфир из | Соотношение полизифир : стирол | | σ_{∞} кГ/см ² | $\tau_{\text{мин.}}$ | k | η , 厘泊 | ϵ' |
|---|--------------------------------|---------|---|----------------------|-------|-------------------------|-------------|
| | весовое | мольное | | | | | |
| 4,4'-(β,β'-Диоксиэтокси-фенил)-2,2-пропана и фумаровой кислоты | 40:60 | 1:5,7 | 209 | 30,5 | 0,599 | $1,5 \cdot 10^{13}$ | 1,8 |
| | 50:50 | 1:3,7 | 428 | 13,0 | 0,300 | $7,0 \cdot 10^{13}$ | 2,3 |
| | 55:45 | 1:3,1 | 401 | 37,0 | 0,217 | $9,9 \cdot 10^{13}$ | 3,5 |
| | 60:40 | 1:2,5 | 195 | 6,0 | 0,280 | $6,1 \cdot 10^{13}$ | 1,6 |
| | 70:30 | 1:1,6 | 114 | 16,0 | 0,611 | $1,7 \cdot 10^{13}$ | 1,3 |
| 4,4'-(β,β'-Диоксиэтокси-фенил)-2,2-пропана, фумаровой и терефталевой кислот | 30:70 | 1:8,9 | 112 | 90,0 | 0,281 | $8,7 \cdot 10^{14}$ | 1,8 |
| | 40:60 | 1:5,8 | 230 | 6,5 | 0,198 | $8,6 \cdot 10^{24}$ | 1,8 |
| | 45:55 | 1:4,7 | 231 | 4,5 | 0,188 | $1,1 \cdot 10^{15}$ | 1,9 |
| | 50:50 | 1:3,8 | 329 | 2,0 | 0,150 | $7,1 \cdot 10^{15}$ | 2,0 |
| | 55:45 | 1:3,2 | 304 | 1,2 | 0,133 | $2,6 \cdot 10^{15}$ | 2,0 |
| | 60:40 | 1:2,6 | 253 | 7,2 | 0,236 | $1,0 \cdot 10^{15}$ | 1,8 |
| 4,4'-(β,β'-Диоксиэтокси-фенил)-2,2-пропана, фумаровой и фталевой кислот | 65:35 | 1:2,3 | 252 | 4,0 | 0,253 | $8,4 \cdot 10^{14}$ | 1,7 |
| | 30:70 | 1:8,9 | 364 | 15,0 | 0,869 | $2,1 \cdot 10^{12}$ | 2,8 |
| | 40:60 | 1:5,8 | 425 | 1,8 | 0,274 | $9,1 \cdot 10^{12}$ | 3,3 |
| | 50:50 | 1:3,8 | 439 | 22,0 | 0,284 | $1,2 \cdot 10^{14}$ | 3,0 |
| | 60:40 | 1:2,6 | 292 | 14,0 | 0,442 | $9,8 \cdot 10^{12}$ | 2,0 |
| 4,4'-(β,β'-Диоксиэтокси-фенил)-2,2-пропана, фумаровой и адипинновой кислот | 70:30 | 1:1,7 | 232 | 9,0 | 0,408 | $6,1 \cdot 10^{12}$ | 1,6 |
| | 30:70 | 1:9,0 | 473 | 13,0 | 0,741 | $2,0 \cdot 10^{12}$ | 2,9 |
| | 35:65 | 1:7,2 | 517 | 6,5 | 0,338 | $9,4 \cdot 10^{12}$ | 3,0 |
| | 40:60 | 1:5,9 | 465 | 75,0 | 0,382 | $6,9 \cdot 10^{13}$ | 3,0 |
| | 45:55 | 1:4,8 | 464 | 70,0 | 0,261 | $4,1 \cdot 10^{14}$ | 3,3 |
| | 55:45 | 1:3,2 | 580 | 9,0 | 0,159 | $1,2 \cdot 10^{16}$ | 3,5 |
| | 65:35 | 1:2,3 | 800 | 42,0 | 0,395 | $7,7 \cdot 10^{13}$ | 2,9 |
| 4,4'-(β,β'-Диоксиэтокси-фенил)-2,2-пропана и себациновой кислоты | 70:30 | 1:1,7 | 450 | 5,5 | 0,470 | $3,7 \cdot 10^{12}$ | 2,8 |
| | 30:70 | 1:9,4 | 83 | 1,7 | 0,277 | $1,3 \cdot 10^{13}$ | 1,3 |
| | 40:60 | 1:6,1 | 134 | 4,2 | 0,357 | $1,5 \cdot 10^{13}$ | 1,4 |
| | 50:50 | 1:4,0 | 170 | 70,0 | 0,305 | $2,7 \cdot 10^{14}$ | 2,1 |
| | 60:40 | 1:2,7 | 170 | 4,5 | 0,198 | $4,7 \cdot 10^{14}$ | 1,7 |
| 4,4'-(β,β'-Диоксипропопкисфенил)-2,2-пропана и фумаровой кислоты | 70:30 | 1:1,7 | 110 | 33,0 | 0,318 | $2,3 \cdot 10^{14}$ | 1,6 |
| | 45:55 | 1:5,0 | 129 | 6,0 | 0,255 | $3,6 \cdot 10^{13}$ | 1,9 |
| | 50:50 | 1:4,0 | 231 | 18,0 | 0,230 | $2,0 \cdot 10^{14}$ | 2,7 |
| | 55:45 | 1:3,3 | 128 | 6,0 | 0,166 | $2,9 \cdot 10^{15}$ | 2,0 |
| | 60:40 | 1:2,7 | 110 | 90,0 | 0,215 | $2,4 \cdot 10^{13}$ | 2,0 |
| | 65:35 | 1:2,2 | 72 | 2,0 | 0,256 | $1,2 \cdot 10^{13}$ | 1,5 |
| | 70:30 | 1:1,7 | 70 | 13,0 | 0,370 | $6,6 \cdot 10^{12}$ | 1,5 |

тем, что в случае однородного полиэфира на основе 4,4'-(β,β' -диоксипропоксифенил)-2,2-пропана вследствие экранирующего влияния на двойные фумаратные связи объемных бензольных ядер и боковых метильных заместителей в реакции сополимеризации участвует меньшее количество двойных связей.

В то же время известно, что в случае широко исследованных эластомеров величина равновесного напряжения зависит, в основном, от густоты поперечных связей и именно за счет последних имеет конечное, отличное от нуля, значение. В случае твердых пластиков, как показали проведенные исследования, равновесное напряжение определяется не только густотой поперечных связей, но и в сильной степени зависит от структуры полимера. Не имея возможности более детально разобрать здесь эти интересные вопросы, заметим, что равновесное напряжение σ_{∞} закономерно изменяется с изменением концентрации ненасыщенного мономера для всех исследованных нами отверженных систем. При малом содержании стирола равновесное напряжение сравнительно мало, что можно объяснить недостаточным количеством «сшивящего агента». С увеличением количества стирола равновесное напряжение растет и достигает максималь-

ного значения при содержании стирола, как правило, 3—4 моля на 1 моль элементарного звена полиэфира. При дальнейшем росте концентрации стирола равновесное напряжение вновь уменьшается вследствие пластифицирующего действия удлиняющихся стирольных мостиков между полимерными цепями полиэфира. При избытке стирола увеличивается возможность образования гомополистирола, который может быть самостоятельным компонентом в отверждаемой системе и оказывать значительное влияние на ее структуру и механические свойства.

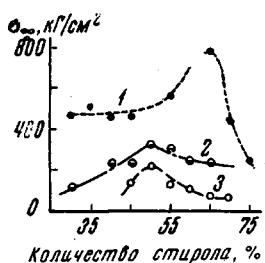


Рис. 3. Зависимость равновесного напряжения σ_{∞} от содержания стирола в отверждаемой композиции на основе: 1 — 4,4'-(β,β' -диоксиэтоксифенил)-2,2-пропана, фумаровой и адипиновой кислот; 2 — 4,4'-(β,β' -диоксиэтоксифенил)-2,2-пропана, фумаровой и терефталевой кислот; 3 — 4,4'-(β,β' -диоксипропоксифенил)-2,2-пропана и фумаровой кислоты

Оптиимальное соотношение полизэфир : стирол определяли также путем экстракции растворимой части отверждаемой композиции. Этот метод позволяет отделить образовавшийся сополимер от не вошедших в реакцию сополимеризации мономерного стирола, полистирола и гомополизэфира. Очевидно, что чем меньше количество экстрагируемых продуктов, тем полнее прошла сополимеризация. Для этого тонко измельченную навеску отверждаемой композиции помещали в аппарат Сокслета, в котором в качестве растворителя использовали хлороформ. Процесс экстракции продолжался в течение 30 час., после чего нерастворимую часть высушивали до постоянного веса. Контрольными опытами на искусственно составленных смесях было установлено, что экстракция хлороформом в течение 30 час. позволяет полностью отделить образовавшийся сополимер от стирола, полистирола и гомополизэфира (табл. 2).

Как видно из табл. 2, лучшие результаты были получены, когда взятое в реакцию соотношение полизэфир : мономер составляло в большинстве случаев 1 : 1, что полностью согласуется с полученными результатами по исследованию релаксационных свойств таких систем.

О твердости композиций помимо равновесного напряжения можно судить также и по ее вязкости, которая для твердого тела может быть вычислена [9] с помощью соотношения

$$\eta = E_{\text{от}} \Gamma \left(1 + \frac{1}{k} \right), \quad (2)$$

где η — вязкость отверждаемого образца; τ — время релаксации; Γ — гамма-функция; k — параметр в уравнении (1).

Проведенные расчеты показали, что вязкость для всех исследованных композиций закономерно возрастает с увеличением концентрации стирола до определенного предела, соответствующего оптимальному его содержанию, а затем вновь убывает (табл. 1).

Таким образом, на зависимости вязкость — концентрация сшивющего агента имеется максимум, аналогичный рассмотренному на рис. 3. Поскольку обе пары максимумов (для σ_{∞} и η) расположены примерно одинаково, то для характеристики оптимального состава отверждаемых композиций можно в равной степени пользоваться обоими способами.

Перейдем теперь к рассмотрению важнейшего кинетического параметра τ , характеризующего время перехода тела в новое равновесное состояние после вывода его из первоначального равновесия. Расчеты показывают (см. табл. 1), что время релаксации не имеет какой-либо определенной зависимости от концентрации ненасыщенного мономера. Из лите-

турных данных [10] известно, что если полимерное тело является однородным по своей структуре, то время релаксации имеет четко выраженные зависимости (например, температурные). Если же тело неоднородно, то величина τ может принимать самые разнообразные значения, не подчиняющиеся каким-либо закономерностям, т. е. эта характеристика чрезвычайно чувствительна к неоднородности структуры. Исходя из этих положений, можно сделать предварительный вывод о неравномерности структуры рассматриваемых отверженных композиций.

В заключение рассмотрим возможность приближенной оценки оптимальных свойств отверженной композиции и ее состава по данным измерений релаксации напряжения в изотермических условиях при постоянной деформации. С этой целью введем следующую условную характеристику релаксационных процессов *:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma_1}, \quad (3)$$

где $1/\beta$ — обратная величина относительного падения напряжения за 1 час релаксационного процесса; σ_∞ — начальное напряжение, которое развивается в образце после окончания «мгновенно» задаваемой постоянной деформации; σ_1 — напряжение через 1 час процесса релаксации.

Естественно, что чем тверже полимер, тем меньше величина относительного падения напряжения и тем больше $1/\beta$. Расчеты показывают, что зависимость $1/\beta$ продуктов сополимеризации ненасыщенных полизифиров со стиролом от концентрации стирола проходит через максимум



Рис. 4. Зависимость обратной величины относительного падения напряжения $1/\beta$ от содержания стирола в отверженной композиции. Ненасыщенный полизифир из 4,4'-(β,β' -диоксизотоксифенил)-2,2-пропана и фумаровой и адипиновой кислот (1); фумаровой и терефталевой кислот (2) и фумаровой кислоты (3)

Таблица 2
Выход нерастворимой части отверженных композиций (вес. %)

| Полизифир из | Соотношение полизифир : стирол | | |
|---|--------------------------------|-------|-------|
| | 50:50 | 60:40 | 70:30 |
| 4,4'-(β,β' -Диоксизотоксифенил)-2,2-пропана и фумаровой кислоты | 98,4 | 98,3 | 96,1 |
| 4,4'-(β,β' -Диоксизотоксифенил)-2,2-пропана, фумаровой и фталевой кислот | 97,5 | 90,4 | 89,5 |
| 4,4'-(β,β' -Диоксизотоксифенил)-2,2-пропана, фумаровой и терефталевой кислот | 100 | 99,6 | 99,6 |
| 4,4'-(β,β' -Диоксизотоксифенил)-2,2-пропана, фумаровой и адипиновой кислот | 95,4 | 89,5 | 87,2 |
| 4,4'-(β,β' -Диоксизотоксифенил)-2,2-пропана, фумаровой и себациновой кислот | 85,8 | 86,7 | 76,7 |
| 4,4'-(β,β' -Диоксизотоксифенил)-2,2-пропана и фумаровой кислоты | 88,8 | 89,2 | 87,2 |

подобно зависимостям σ_∞ и η , причем расположение этих максимумов также в основном совпадает (рис. 4). Это означает, что ориентированно оптимальное количество ненасыщенного мономера можно подобрать по быстро определяемой величине $1/\beta$, минуя довольно длительную процедуру

* Такая характеристика применялась ранее одним из нас [11].

ру расчета параметров в уравнении Кольрауша. В то же время по величине $1/\beta$ совершенно нельзя судить о работоспособности отверженной композиции, тогда как, зная величину равновесного напряжения σ_∞ , можно с уверенностью длительное время использовать полимер в интервале напряжений от 0 до σ_∞ *. Поэтому, для более полной характеристики полимерного материала необходимо все же проделать упомянутые выше расчеты для определения равновесной упругости, т. е. для отыскания величины σ_∞ .

Выводы

1. Исследование изотермической релаксации напряжения в отверженных композициях ненасыщенных полиэфиров 4,4'-(β , β' -диоксизетоксифенил)-2,2-пропана, 4,4'-(β , β' -диоксипропоксифенил)-2,2-пропана, фумаровой, адииновой, себациновой, фталевой, терефталевой кислот и стиrola в широком интервале концентрации ненасыщенного мономера показало, что релаксационные кривые хорошо описываются уравнением Кольрауша.

2. Расчет параметров, входящих в уравнение Кольрауша, позволяет оценить твердость отверженных композиций и указать на оптимальный состав этих композиций.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

4. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1940.
2. J. Brydson, L. Welch, Plastics, 29, 323, 1956.
3. M. M. Collerdeau, Tourniaire et Ruffier, Ind. Plast. Mod., 14, 17, 1962.
4. F. Kohlrausch, Pogg. Ann., 119, 337, 1863.
5. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ю. И. Корзенева, Высокомолек. соед., Б9, 16, 1967.
6. Г. А. Дубов, В. Р. Регель, Ж. техн. физики, 25, 2342, 1955.
7. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский. Механика полимеров, 1965, № 6, 15.
8. Л. З. Роговина, Диссертация, 1965.
9. Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 9, 1719, 1939.
10. В. И. Павлов, Диссертация, 1966.
11. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., 8, 1342, 1966.

STUDY OF SETTING OF UNSATURATED POLYESTERS

*Yu. I. Korzeneva, S. V. Vinogradova, G. L. Slonimskii,
V. V. Korshak, A. A. Askadskii*

Summary

Using stress relaxation measurements setting of homo- and mixed polyesters of hydroxylalkylated biatomic phenoles has been investigated. Calculation of parameters in Kohlrausch's equation enables to estimate hardness of set compositions and find optimum ratios of the components.

* Полученная таким образом величина σ_∞ характерна только лишь для одной заданной постоянной деформации ϵ_0 . В связи с этим для полной характеристики работоспособности полимерного материала необходимо провести серию экспериментов по релаксации напряжения в изотермических условиях, задавая различные постоянные деформации. При этом, чем больше деформация, тем выше будет величина σ_∞ , но это справедливо лишь до определенного предела увеличения деформации, так как при слишком больших деформациях релаксация напряжения зайдет достаточно далеко вследствие частичной потери целостности материала, и σ_∞ вновь начнет уменьшаться и может даже упасть до нуля при слишком больших деформациях. Поэтому нужно сначала найти наибольшую возможную величину σ_∞ в серии опытов при постоянной температуре, а затем проделать такие же эксперименты и расчеты во всем возможном интервале температур. Полученная таким путем зависимость максимального равновесного напряжения от температуры даст максимальные границы механической работоспособности полимерного материала.