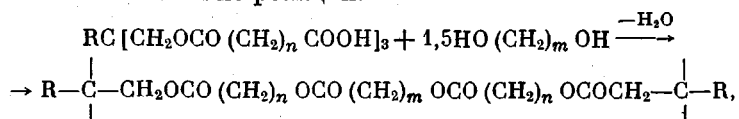


УДК 678.01:53:678.674

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭФИРОКИСЛОТ И  
ПОЛИЭФИРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

К. А. Андрианов, В. И. Елинек, М. Б. Фромберг,  
Л. Ф. Литвинова, Т. М. Белкина

Ранее нами [1] было показано, что путем поликонденсации олигомеров эфирокислот с гликолями по реакции:



где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n = 2-8$ , могут быть получены полиэфиры, которые должны иметь упорядоченное строение, поскольку состав и количество звеньев между атомами, образующими узлы сетки (при отсутствии условий для обратимых реакций), определены схемой реакции и составом введенных в реакцию эфирокислот и гликолей. Такие полиэфиры должны отличаться по строению от полученных из кислот и спиртов полиэфиров, чередование звеньев в которых может быть произвольным.

Цель данной работы — экспериментальное подтверждение различий в структуре и свойствах полиэфиров, полученных из эфирокислот по приведенной выше схеме реакции, и аналогичных по составу полиэфиров, полученных из полифункциональных мономеров (кислот и спиртов). Для этого были изучены термомеханические свойства и проведены рентгеноструктурные исследования эфирокислот общей формулы  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH})_3$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n = 2, 4, 7, 8$ , и полиэфиров на основе указанных эфирокислот и 1,4-бутиленгликоля, а также полиэфиров, аналогичных им по составу, но полученных из мономеров (например, 1,1,1-триметилпропана, 1,4-бутиленгликоля и себаценовой кислоты).

Рентгенограммы свежеприготовленных эфирокислот общей формулы  $\text{RC}[\text{CH}_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]_3$  с числом  $n$ -метиленовых звеньев в ответвлениях, равным 8, и метильными и этильными радикалами  $\text{R}$  у центрального  $\text{C}$ -атома указывают на наличие в веществе как кристаллической, так и аморфной фаз (рис. 1, а, см. вклейку к стр. 1217). Это подтверждается и деформационно-термографическими кривыми (рис. 2), из которых видно, что при нагревании от 0 до 21° образца в виде таблетки, последняя под действием постоянно сжимающего напряжения практически не деформируется (горизонтальный участок на кривой 1, рис. 2). При интервале 21—23° таблетка полностью продавливается — материал переходит в текучее состояние. В том же интервале температуры на дифференциальной кривой 3 наблюдается пик, указывающий на эндотермический эффект, соответствующий плавлению кристаллической фазы.

Рентгенограммы свеже синтезированных эфирокислот аналогичного состава с числом метиленовых звеньев 2, 3, 4 и 7 и метильными и этильными радикалами соответствуют аморфному состоянию вещества (рис. 1, б). При длительном хранении в комнатных условиях ( $\sim 1$  месяц), как показывают рентгенограммы, все эти соединения частично кристаллизуются (рис. 1, в). Межплоскостные расстояния на рентгенограммах аморфных

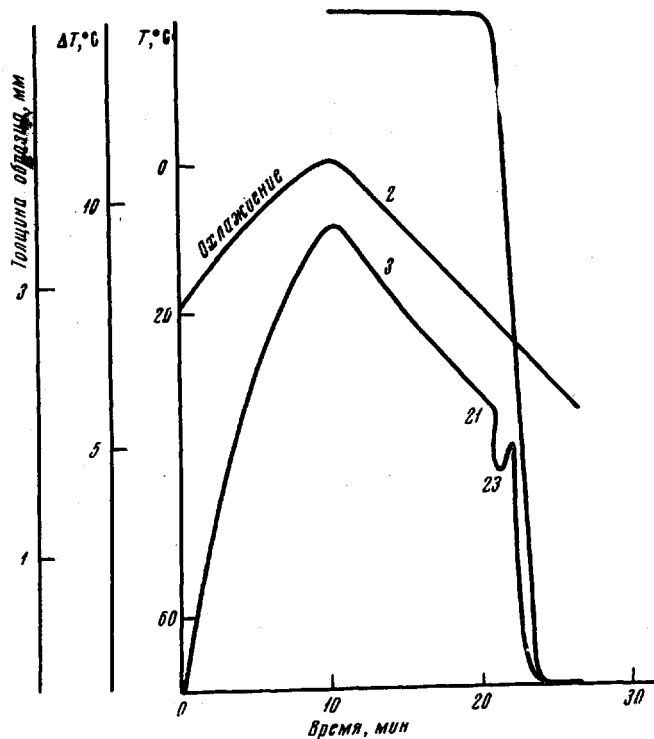


Рис. 2. Деформационно-термографические кривые эфирокислоты трисебацината триметилпропана:

1 — изменение толщины образца под действием постоянного напряжения сжатия; 2 — изменение температуры образца; 3 — изменение разности температур между нижней и верхней поверхностями образца

эфирокислот в основном совпадают. В то же время практически совпадают и большинство межплоскостных расстояний, относящихся к кристаллической части исследованных соединений. Поэтому можно предполагать, что аморфные эфирокислоты, являющиеся при комнатной температуре вязкими жидкостями, состоят из примерно одинаково построенных молекулярных систем, которые с увеличением числа  $n$ -метиленовых звеньев в молекулах проявляют тенденцию к частичной кристаллизации. Для эфирокислот с  $n = 8$  частичная кристаллизация протекает относительно быстро и в столь значительной мере, что определяет твердое агрегатное состояние непосредственно после синтеза. Для остальных эфирокислот эффект кристаллизации становится заметен лишь после длительного хранения, однако количество образующихся при этом кристаллов невелико.

Из термомеханических кривых определены температуры стеклования эфирокислот (таблица). Сравнивая данные таблицы можно отметить, что чем больше число метиленовых звеньев  $n$  в аморфной эфирокислоте, тем ниже температура перехода материала из стеклообразного в вязко-текучее состояние. Исключением является олигомер с  $n = 8$ , который переходит в текучее состояние при  $25^\circ$ ; последняя является температурой плавления

*К статье К. А. Андрианова и др., к стр. 1242*

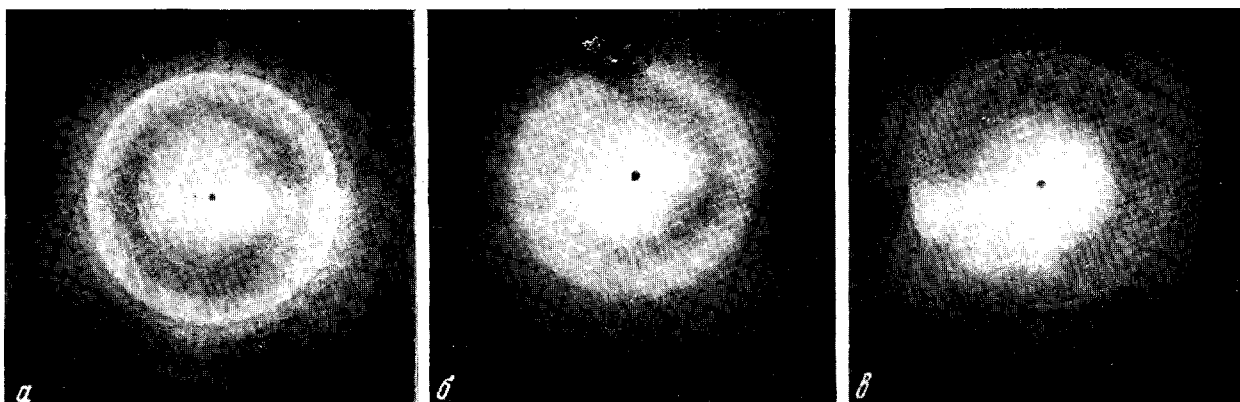


Рис. 1. Рентгенограммы эфирокислот:

*a* — свежеприготовленный трисебацат триметиллолпропана (продукт); *б* — свежеприготовленный триадипинат триметиллолпропана (продукт); *в* — триадипинат триметиллолпропана после одного месяца хранения

кристаллической части олигомера (пик на кривой 3, рис. 2). Понижение температуры стеклования с ростом  $n$  для исследованных аморфных эфирокислот согласуется и с уменьшением плотности (при 20°) эфирокислот по мере увеличения  $n$ .

Полиэфиры на основе олигомеров при обычных условиях являются эластичными материалами. Термомеханические кривые полиэфира, полу-

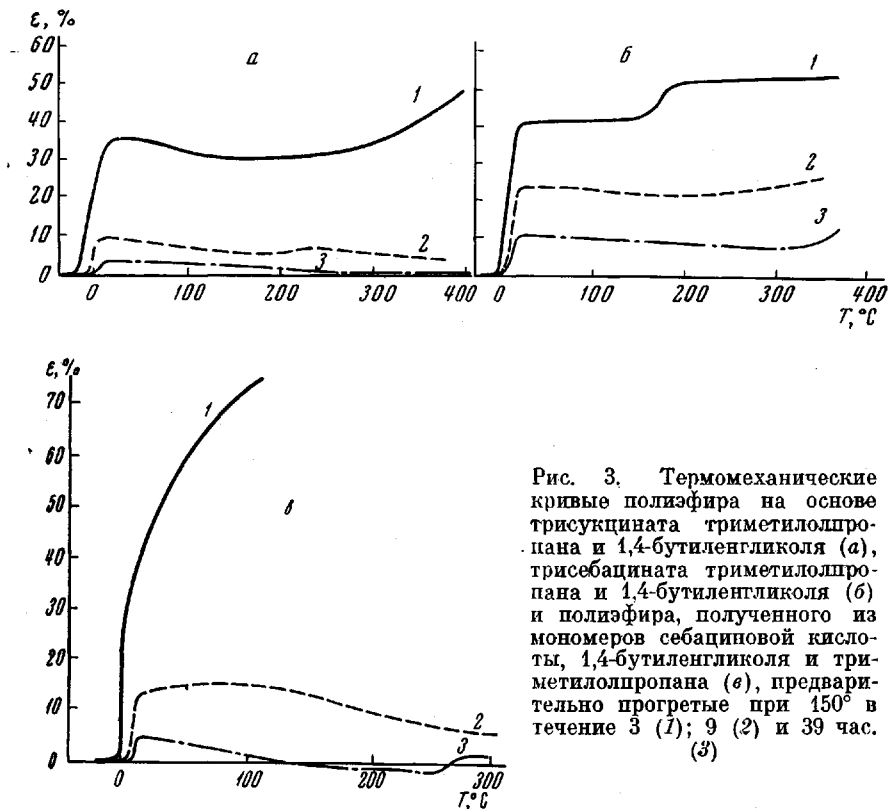
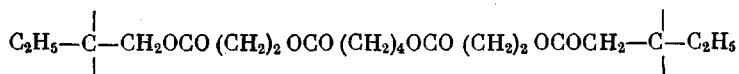
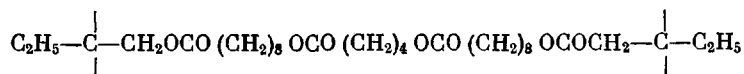


Рис. 3. Термомеханические кривые полиэфира на основе трисуццината триметилпропана и 1,4-бутиленгликоля (а), трисебаццината триметилпропана и 1,4-бутиленгликоля (б) и полиэфира, полученного из мономеров себаценовой кислоты, 1,4-бутиленгликоля и триметилпропана (в), предварительно прогретые при 150° в течение 3 (1); 9 (2) и 39 час. (3)

ченного на основе трисуццината триметилпропана и 1,4-бутиленгликоля:



показаны на рис. 3, а; полиэфира, на основе трисебаццината триметилпропана и 1,4-бутиленгликоля:



Температура стеклования и плотность эфирокислот общей формулы  $\text{RC}[\text{CH}_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]_3$

R	n	Температура стеклования, °C	Плотность при 20°	R	n	Температура стеклования, °C	Плотность при 20°
CH <sub>3</sub>	2	-5	1,3620	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	+4	1,3355
CH <sub>3</sub>	3	-16	1,2566	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	-24	1,2175
CH <sub>3</sub>	4	-28	1,2261	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7	-37	1,1039
CH <sub>3</sub>	7	-39	1,1109	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8	+25	1,0602
CH <sub>3</sub>	8	+23	1,0972				

на рис. 3, б; термомеханические кривые полиэфира, аналогичного по составу последнему, но имеющего неупорядоченную структуру (так как в процессе синтеза кислота и спирты могут чередоваться произвольно) показаны на рис. 3, в. В каждом случае температурную зависимость деформируемости определяли на материалах, одинаково прогретых при  $150^\circ$  в течение 3; 9 и 39 час.

Как видно из рис. 3, для исследованных полиэфиров общим свойством является уменьшение деформируемости и повышение температуры, начиная с которой появляется необратимая деформация при увеличении продолжительности предварительной тепловой обработки, особенно заметное при увеличении времени от 3 до 9 час. Сравнивая соответствующие кривые на рис. 3, а, б для полиэфиров упорядоченной структуры, полученных из эфирокислот, отличающихся числом  $n$  (в одном случае  $n = 2$ , а в другом  $n = 8$ ), можно отметить следующее: полиэферы упорядоченной структуры, у которых узловые углеродные атомы разделены более длинными метиленовыми цепочками, отличаются более высокой деформируемостью.

Существенная разница в свойствах обнаруживается при сравнении термомеханических кривых полимеров одинакового состава, но полученных различными методами (рис. 3, а, в). После 3 час. выдержки при  $150^\circ$  первый полимер (рис. 3, а) при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии, а второй (рис. 3, в) — в вязко-текучем, что, по-видимому, свидетельствует о том, что второй полимер имеет отличную от первого молекулярную структуру. При увеличении времени выдержки при  $150^\circ$  до 9 и 39 час. первый полимер при комнатных условиях более эластичен, чем второй.

На рис. 4 показаны полученные на дифрактометре рентгенограммы полиэфиров, предварительно прогретых при  $150^\circ$  в течение 9 час. Для удобства сравнения рентгенограммы 1 и 2 несколько смещены по вертикали. Как видно из рис. 4, рентгенограммы 1 и 2 полиэфиров упорядоченного строения в основном совпадают. Размытые максимумы отображают несовершенный порядок в упаковке превалирующей в полиэфере аморфной части; резко очерченные относительно небольшие пики относятся, вероятно, к имеющимся в этих продуктах в небольшом количестве кристаллам. Следует отметить при этом большую интенсивность первой размытой интерференции с максимумом  $10,6 \text{ \AA}$  для полиэфира, полученного из трисебацината триметиллолпропана ( $n = 8$ ). По-видимому, более длинные цепочки между узловыми углеродными атомами создают возможность для большого порядка, что и отображается повышенной интенсивностью размытого максимума  $10,6 \text{ \AA}$  для полиэфира, полученного из трисебацината триметиллолпропана (кривая 2). Рентгенограмма 3 отличается от рентгенограмм 1 и 2 главным образом отсутствием резко очерченных пиков, а также отсутствием размытой интерференции с максимумом  $10,6 \text{ \AA}$ . Следовательно, при таком же составе в полиэфере отсутствуют кристаллы, равно как и некоторая упорядоченность в упаковке, отмеченная для соответствующего полиэфира, полученного из олигомеров.

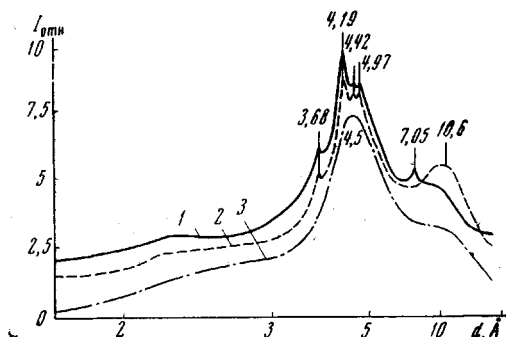


Рис. 4. Рентгенограммы полиэфиров на основе трисуццината триметиллолпропана и 1,4-бутиленгликоля (1); трисебацината триметиллолпропана и 1,4-бутиленгликоля (2) и мономеров себациновой кислоты, 1,4-бутиленгликоля и триметиллолпропана (3)

## Экспериментальная часть

В работе использовали следующие соединения: эфирокислоты, полученные по методике, описанной в [2] — трисулцинат триметиллоэтана, кислотное число,  $m\text{г КОН/g}$  — 400,0 (вычислено 399,7); триглутарат триметиллоэтана, кислотное число 360,2 (вычислено 363,2); триадицинат триметиллоэтана, кислотное число 327,3 (вычислено 333,3); триазелаинат триметиллоэтана, кислотное число 279,2 (вычислено 266,6); трисебадинат триметиллоэтана, кислотное число 249,7 (вычислено 250,0); трисулцинат триметиллопропана, кислотное число 387 (вычислено 386,7); триадицинат триметиллопропана, кислотное число 322,0 (вычислено 324); триазелаинат триметиллопропана, кислотное число 259,2 (вычислено 260,8); трисебадинат триметиллопропана, кислотное число 242,0 (вычислено 244,9); 1,4-бутиленгликоль, т. кип. 234—235°,  $n_d^{20}$  1,4451. Полиэфиры упорядоченной структуры получали по методике, описанной в [1]. Полиэфиры неупорядоченной структуры получали поликонденсацией себадиновой кислоты (0,3 моля), 1,4-бутиленгликоля (0,075 моля и триметиллопропана (0,1 моля) по методике, описанной в [1].

Рентгенограммы получали как на плоскокассетной камере аппарата УРС-55А, так и на дифрактометре УРС-50. В обоих случаях использовали характеристическое рентгеновское  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  фильтрованное Ni-фильтром.

Термомеханические кривые снимали по методике, описанной ранее [3] на аппарате собственной конструкции, позволяющем осуществлять регистрируемое потенциометром плавное охлаждение и нагревание образца в виде таблетки диаметром 8 и высотой около 5 мм со скоростью 1—2° мин. в интервале температур от 160 до 350° и одновременно записывать на том же потенциометре изменение высоты таблетки под действием постоянной или плавно изменяющейся сжимающей нагрузки от 0 до заданной величины (1,2  $\text{кг/см}^2$ ). Продолжительность одного цикла 5—20 мин.

В некоторых случаях в тех же координатах времени на потенциометре записывали изменение разности температур между нижней нагреваемой (или охлаждаемой) и верхней теплоизолированной поверхностями таблетки (дифференциальная кривая), что давало возможность фиксировать наряду с изменениями деформируемости происходящие в материале фазовые превращения, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (деформационно-термографические кривые).

## Выводы

1. Исследованы свойства полиэфиров, полученных из олигомеров трифункциональных эфирокислот общей формулы  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH})_3$  и аналогичных по составу полиэфиров, полученных из мономеров.

2. Рентгеноструктурными исследованиями показано наличие кристалличности и некоторой упорядоченности в строении макромолекул у полиэфиров, полученных из олигомеров, и отсутствие такой кристалличности и упорядоченности у аналогичных по составу полиэфиров, полученных из мономеров.

Всесоюзный электротехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
28 II 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомолек. соед., **А9**, 2256, 1967.
2. К. А. Андрианов, М. Б. Фромберг, Т. М. Белкина, Высокомолек. соед., **7**, 1456, 1965.
3. В. И. Елинек, Г. Е. Голубков и др., Труды ВЭИ, вып. 77, 1968, изд-во «Энергия», стр. 82.

## X-RAY AND THERMOMECHANICAL STUDIES OF OLIGOMERIC ESTEROACIDS AND POLYESTERS ON THEIR BASIS

*K. A. Andrianov, V. I. Elinek, M. B. Fromberg, L. F. Litvinova, T. M. Belkina*

## Summary

Results of thermomechanical studies of polyesters prepared from oligomeric esteroacids and analogous polyesters prepared from monomers are given. Polyesters prepared from the oligomers show higher order and crystallinity.