

УДК 541.64:539.2

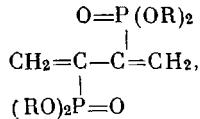
ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ

**Э. Ф. Губанов, С. В. Шулындина, В. Ш. Гурская,
Н. А. Палихов, Б. М. Зуев, Б. Е. Иванов**

Проведена оценка значения и влияния межмолекулярного взаимодействия на теплостойкость и адгезионные свойства сополимеров метилметакрилата с 2,3-бис-(диорганофосфон)бутадиенами-1,3. Рассчитаны значения мольной энергии когезии фосфорильной группы и параметры растворимости полимеров. Показано увеличение мольной энергии когезии, плотности энергии когезии и адгезионной прочности при введении в цепь ПММА звеньев фосфорорганических мономеров. Выявлены условия получения адгезионных контактов с оптимальными прочностными характеристиками.

Известно, что комплекс физико-химических свойств полимеров обусловливается прежде всего такими параметрами, как величина межмолекулярного взаимодействия и плотность упаковки макромолекул. Для увеличения межмолекулярного взаимодействия, или плотности энергии когезии, в макромолекулу обычно вводят сильно взаимодействующие, как правило, полярные группировки. Однако такая модификация, если она к тому же связана со значительным усложнением структуры полимера, нередко совершенно различно отражается на его отдельных свойствах. Так, введение в молекулу полимера фосфорсодержащих звеньев, имеющих потенциально способные к межмолекулярному взаимодействию полярные фосфорильные группы, помимо придания полимерам негорючести, увеличивает их адгезионную способность, однако, уменьшает теплостойкость. Выявлению особенностей поведения фосфорсодержащих сополимеров в связи с особенностями их структуры и состава посвящена настоящая работа.

Исследовали сополимеры метилметакрилата (ММА) с 2,3-бис-(диэтилфосфон)-бутадиеном-1,3 (ДЭФБ) и 2,3-бис-(дифенилфосфон)бутадиеном-1,3 (ДФФБ)



где R=Et или Ph.

Синтез ДЭФБ и ДФФБ описан ранее [1]. Плотность энергии когезии (ПЭК) и мольную энергию когезии E рассчитывали из параметра растворимости полимера δ_n , который находили по результатам измерений характеристической вязкости полимера в серии растворителей [2], а также по аддитивной схеме Смолла [3]. Плотность полимеров, необходимая для нахождения мольного объема V , определяли методом гидростатического взвешивания. Плотность упаковки K рассчитывали по методике, описанной в [4].

Для нахождения прочности kleевых соединений использовали метод нормального отрыва стабильных грибков. Подготовку их поверхностей производили в несколько стадий: обработка шлифованием до 8-го класса чистоты (ГОСТ 2789-51), химическое обезжиривание, промывка растворителями с последующей сушкой в вакууме. Адгезив в виде цепочек напосили из 5–10%-ных растворов сополимеров в различных растворителях, которые удаляли сушкой при комнатной температуре в течение 20 час. и длительном вакуумировании при 40°. Клеевое соединение формировалось

ли в шахтных термоблоках в течение часа под давлением 64 кГ/см² в интервале температур от 80 до 180°, при которых, как это следовало из данных ТГА, сополимеры не подвергались процессам активной деструкции. С помощью специальных приспособлений была предусмотрена центровка грибков ($\pm 0,1$ мм), регулировка толщины склейки при прессовании ($0,01 \pm 0,001$ мм), а также автоматическая центровка образцов в зажимах разрывной машины FM500. Во время испытаний скорость перемещения нагружающего зажима соответствовала 10 мм/мин. Для каждого варианта испытывали не менее десяти образцов при условии когезионного разрушения. При оценке прочности учитывали значения максимальной прочности, а также среднеарифметическую прочность, полученную в результате статистической обработки экспериментальных результатов.

Для расчета параметра растворимости фосфорсодержащих сополимеров по аддитивной схеме Смолла [3]

$$\delta_n = d \sum_i F_i / M \quad (1)$$

(d — плотность сополимера, M — молекулярная масса повторяющегося звена, $\sum_i F_i$ — сумма констант притяжения составляющих сополимер атом-

ных групп) необходимо знание величины константы притяжения фосфорильной группы $F_{P=O}$. $F_{P=O}$ рассчитывали из мольной энергии когезии E , а последнюю в свою очередь — из мольной теплоты испарения H_v , соединений, содержащих Р=О-группу в окружении, близком ее окружению в исследованных полимерах

$$E_v = H_v - RT \quad (2)$$

В табл. 1 приведены найденные по формуле Гильдебранда значения

$$H^{25} = 23,7T_{\text{кип}} + 0,02T_{\text{кип}}^2 - 2950 \quad (3)$$

с поправкой на полярность исследованных соединений [5] теплоты испарения вычисленные по ним значения $F_{P=O}$. Полученное значение мольной константы притяжения свидетельствует о значительных потенциальных возможностях фосфорильной группы к межмолекулярному взаимодействию (для сравнения константа притяжения карбонильной группы в сложных эфирах равна 250 (кал·см³)^{1/2} [3]). Поэтому вполне естественны и высокие значения параметров растворимости фосфорсодержащих сополимеров, которые приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что вычисленные и экспериментально найденные значения δ_n довольно близки, лишь у сополимеров с минимальным содержанием фосфорных звеньев вычисленные значения

Таблица 1

Константы притяжения фосфорильной группы, рассчитанные по температурам кипения фосфорорганических соединений

Фосфорорганические соединения	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$H_v, \text{ккал/моль}$	$F_{P=O}, (\text{кал}\cdot\text{см}^3)^{1/2}$
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{CH}_3)=\text{O}$	181	13,30	380
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{Et})=\text{O}$	198	15,01	410
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{OEt})=\text{O}$	203	14,39	368
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	197,2	14,09	400
		13,60 *	373
$(\text{EtO})_3\text{P}=\text{O}$	215	15,33	335
			$\bar{F}_{P=O}=380$

* Значение H_v получено методом динамической калориметрии на установке «тепловой мост» [6] М. Ш. Ягфаровым, которому авторы выражают искреннюю благодарность.

Таблица 2

Данные по параметрам растворимости и внутримолекулярному движению и энергии когезии ПММА и фосфорсодержащих сополимеров

Состав сополимеров, мол. %			δ_p , (кал/см ³) ^{1/2}		$\alpha \cdot 10^4$, град ⁻¹	E , ккал/моль	C	$C_{\text{спл}}/C_{\text{ПММА}}$	$E_{\text{спл}}/E_{\text{ПММА}}$
MMA	ДЭФБ	ДФФБ	найдено	вычислено по уравнению (1)					
100	—	—	9,4	9,2	2,39	7,55	1,21	—	—
95	5	—	9,6	9,1	—	—	—	—	—
85	15	—	9,5	9,5	—	—	—	—	—
73	27	—	9,8	9,7	3,06	12,72	2,61	2,17	1,68
93	—	7	9,7	9,4	—	—	—	—	—
86	—	14	9,7	9,9	—	—	—	—	—
75	—	25	10,1	10,2	2,76	16,08	2,97	2,45	2,10

заметно ниже экспериментальных. Последнее может быть связано с тем, что введение в ПММА фосфорсодержащих звеньев вначале резко уменьшает плотность упаковки и, следовательно, плотность полимера. Анализ кривых изменения коэффициента упаковки в зависимости от состава сополимера (рис. 1) подтверждает справедливость высказанного для сополимеров с невысоким содержанием ДЭФБ и ДФФБ. Однако с увеличением содержания фосфорных звеньев K возрастает, стремясь к среднему значению 0,681 для линейных аморфных полимеров [4] (пунктирная прямая), а у сополимеров MMA с ДФФБ несколько превышает это значение. Наличие минимума на кривой объясняет наблюдавшееся нами ранее [1] резкое понижение T_c сополимеров MMA — ДФФБ при введении небольших количеств фосфорсодержащего компонента.

Тот факт, что плотность энергии когезии ($\Pi E = \delta_p^2$) у сополимеров выше, чем у ПММА (тогда как температура стеклования заметно ниже), обусловлен, помимо уменьшения плотности упаковки у ряда сополимеров, также усложнением их структуры в результате введения фосфорсодержащего мономера и увеличением числа степеней свободы тепловой подвижности на повторяющееся звено сополимера [7]. В табл. 2 приведены данные расчетов некоторых параметров, характеризующих межмолекулярное взаимодействие и молекулярную подвижность в ПММА и сополимерах метилметакрилата. Число степеней свободы C рассчитывали из предложенного в работе [7] соотношения

$$C = A \frac{\alpha E}{R}, \quad (4)$$

где $A = 4/3$ — численный множитель, α — коэффициент объемного расширения полимера [8], E — вычисляли из значений плотности энергии когезии $E = \delta_p^2 \cdot v$. Сравнение данных табл. 2 позволяет заключить, что прирост числа степеней свободы при переходе от ПММА к фосфорсодержащим сополимерам опережает увеличение мольной энергии когезии. Это обстоятельство в силу существующей зависимости $E/CRT_c = \text{const}$ [9] объясняет факт понижения T_c сополимеров MMA при увеличении содержания фосфорсодержащего мономера [1].

При рассмотрении прочностных свойств kleевых соединений, сформированных из ПММА и его сополимеров, прежде всего обращает на себя внимание определенное влияние природы растворителя на когезионную прочность клея. Если проследить за изменением прочности склейки на основе ПММА в зависимости от параметра растворимости использованных растворителей δ_p (рис. 2), то можно отметить, что кривые прочности, как и кривые характеристической вязкости, имеют экстремум в области δ_p , близкой

к параметру растворимости полимера ($\delta_{\text{ПММА}}=9,4$). Наличие экстремальной зависимости прочности склейки от природы растворителя характерно и для фосфорсодержащих сополимеров. Однако максимум при этом в соответствии с увеличением плотности энергии когезии полимера при введении фосфорсодержащих звеньев сдвигается в сторону растворителей с большим параметром растворимости (кривая 3, рис. 2). Существенно отметить, что при переходе к фосфорсодержащим сополимерам меняется не только положение максимума по шкале растворителей, но и возрастает высота его, т. е.

Рис. 1. Плотность упаковки сополимеров ММА с ДЭФБ (1) и ДФФБ (2). Пунктиром обозначена средняя плотность упаковки линейных аморфных полимеров

Рис. 2. Влияние δ растворителей на $[\eta]_{\text{ПММА}}$ (1) и прочность полученных из них адгезионных соединений на основе ПММА (2) и сополимера ММА с 5 мол. % ДЭФБ (3) и зависимость прочности адгезионных соединений, сформированных из метиласетатных растворов сополимера ММА с ДЭФБ, от состава сополимера (4)

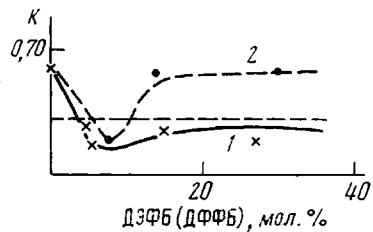


Рис. 1

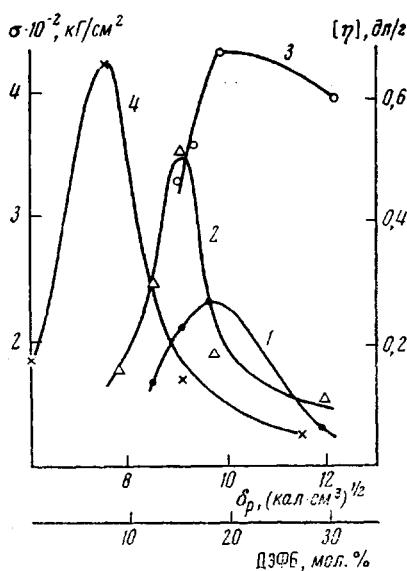


Рис. 2

максимальная прочность в соответствии с уравнением Гордона [10] $\sigma_{\max}=1,025 \cdot 10^7 \delta^2$. Поскольку речь идет о максимальной прочности для сополимеров, отличающихся плотностью энергии когезии, лучшими будут те растворители, которые обладают близкими к данным сополимерам параметрами растворимости. Справедливо и обратное положение: прочность kleевого соединения на основе сополимеров различного состава, но осажденных из одного растворителя, максимальна у сополимера, имеющего параметр растворимости, близкий к параметру растворимости растворителя (рис. 2, кривая 4).

Анализ данных, полученных при испытании прочности kleевых соединений, позволяет заключить, что развернутость («рыхлость») молекулярного клубка в растворе, мерой которой является характеристическая вязкость, увеличивает вероятность участия функциональных групп полимера в межмолекулярном взаимодействии после удаления растворителя и таким образом повышает когезионную прочность kleя. В случае получения пленок из «плохого» растворителя, каковым является для большинства фосфорсодержащих сополимеров бензол, большая свернутость макромолекулы в растворе, по-видимому, предопределяет меньшее ее взаимодействие в блоке с однородными сегментами других цепей. Поэтому в твердых полимерах после удаления плохого растворителя реальная плотность энергии когезии, очевидно, ниже вычисляемой по аддитивной схеме и определяемой потенциальными возможностями различных функциональных групп макромолекулы к межмолекулярному взаимодействию.

Безусловно, отмеченные закономерности в поведении сополимеров должны относиться прежде всего к гибкоцепным полимерам [11]. У поли-

меров с жесткими цепями природа растворителя в большей степени предопределяет существование или распад в растворе надмолекулярных образований, существенно влияющих на свойства сформированных из растворов полимерных тел [12].

Институт органической
и физической химии им. А. Е. Арбузова
АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Шулындина, В. Ш. Гурская, М. К. Ильина, В. А. Быльев, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., A16, 992, 1974.
 2. D. Mangaraj, S. K. Bhatnagar, S. B. Rath, Makromolek. Chem., 67, 75, 1963.
 3. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
 4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. М. Китайгородский. Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
 5. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, v. 4, New York, 1966, стр. 342.
 6. М. Ш. Ягфаров, Сб. Тепло- и массоперенос, Минск, 1968, № 7, 425.
 7. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., A14, 2058, 1972.
 8. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский. Механика полимеров, 1975, 47.
 9. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., A16, 41, 1974.
 10. Энциклопедия полимеров, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 1047.
 11. П. И. Зубов, В. А. Воронков, Л. А. Сухарева, Высокомолек. соед., B10, 92, 1968.
 12. А. А. Тагер, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 80.
-