

УДК 541.64 : 539.3 : 547.538.141

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТОВ
СО СТИРОЛОМ ОТ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ
И СТЕПЕНИ ПОПЕРЕЧНОГО СПИВАНИЯ

Майзель Н. С., Мозжечкова Н. И., Цветкова О. С.,
Гуринович Л. Н., Михайлова З. В.

Степень поперечного спивания v определялась по уравнению теории высокомодульности и расчетным путем по отношению плотности ρ к теоретическому молекулярному весу элементарного звена, содержащему один остаток непредельной кислоты. Показано, что плотность и температура стеклования T_c связаны со степенью поперечного спивания прямолинейной зависимостью. Изменение ρ и T_c может обуславливаться двумя факторами: степенью поперечного спивания и числом ароматических циклов. Наличие линейной связи $T_c - v_{\phi}$ свидетельствует о превалирующем влиянии степени поперечного спивания. Показано, что в высокомодульной области максимальные и минимальные значения начального модуля и разрушающего напряжения определяются степенью поперечного спивания. В стеклообразной области существует оптимальное соотношение между густотой пространственной сетки и числом ароматических циклов, определяющее высокое значение разрушающего напряжения.

В ряде работ было показано, что характер зависимости механических свойств сополимеров ненасыщенных полизифиров со стиролом от густоты пространственной сетки различен для областей высокомодульного и стеклообразного состояния. Это объяснялось изменением эффективности межмолекулярного взаимодействия с изменением температуры [1, 2]. Однако эти данные относились к полизифирам алифатического строения.

Цель настоящей работы — исследование влияния степени поперечного спивания и содержания ароматических циклов в цепи полизифира на физико-механические свойства сополимеров полидиэтиленгликольмалеинатфталатов со стиролом.

Исходные ненасыщенные полизифиры получали поликонденсацией в расплаве при различном соотношении малеинового и фталевого ангидридов по обычной методике [3]. Характеристика синтезированных полизифиров приведена в табл. 1.

Сополимеризацию полизифиров со стиролом проводили в присутствии 2% перекиси метилэтилкетона (50%-ный раствор в диметилфталате) и 2% раствора нафтата кобальта в стироле (0,6% кобальта) в течение суток при комнатной температуре и 3 час. при 80°. Соотношение полизифир : стирол во всех случаях составляло 70 : 30. Данные о содержании гель-фракций в отвержденному продукте представлены в табл. 2.

Различная степень поперечного спивания сополимеров достигалась изменением соотношения малеинового и фталевого ангидридов в рецептуре исходных полизифиров.

Степень поперечного спивания v_x определяли расчетным путем как отношение плотности ρ к молекулярному весу отрезка цепи между соседними двойными связями M_c , который принимали равным теоретическому молекулярному весу элементарного звена, содержащему один остаток непредельной кислоты с учетом экстрагируемых. Кроме того, степень поперечного спивания v_{ϕ} определяли согласно теории высокомодульности по данным о равновесном модуле. Вопрос применимости уравнения теории высокомодульности для оценки степени поперечного спивания

Таблица 1

Характеристика исходных полиэфиров

Шифр объекта	Соотношение исходных реагентов в рецептуре полиэфира, моли		Кислотное число полиэфира, мг КОН/г	Гидроильное число полиэфира, мг КОН/г	Коэффициент рефракции	Степень чис-транс-изомеризации полиэфиров, % *	M_n
	малеиновый ангидрид	фталевый ангидрид					
П-1'	1,00	—	35,6	34,8	1,4924	60	1600
П-2'	0,80	0,20	35,0	29,8	1,5050	78	1420
П-3'	0,67	0,33	36,0	22,8	1,5100	72	1400
П-4'	0,50	0,50	36,0	41,0	1,5191	—	1460
П-5'	0,33	0,67	45,0	45,0	—	85	1240

* Степень чис-транс-изомеризации определяли методом ЯМР [10].

Таблица 2

Характеристика сополимеров со стиролом

Шифр объекта	Содержание гель-фракции сополи-мера, %	Соотношение стирольных и фумаратных звеньев **,	Содержание фталевых звеньев в сополимере, мол./см. ³ ·10 ⁻⁴	M (теория)	Степень поперечного сшивания $N = 2v \cdot 10^4$, моль/см ³			Плотность сополимеров, г/см ³	T_c , °С
					$2v_x = \frac{\rho}{M_c}$	$2v'_x = \frac{\rho}{M_c} \cdot \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right)$	$E_\infty = \frac{3RT}{2v_\Phi}$		
П-1 *	92,70	0,72	—	186	64,0	48,0	40,0	1,263	106
П-2	—	1,20	9,5	245	51,0	33,6	33,0	1,255	100
П-3	88,32	1,50	13,3	304	41,0	23,3	20,8	1,249	80
П-4	86,30	2,00	19,8	422	29,3	12,3	10,5	1,235	60
П-5	80,40	3,20	24,9	658	18,0	—	5,2	1,230	36

* П-1, П-2, П-3, П-4, П-5 получены соответственно на основе П-1', П-2', П-3', П-4', П-5'.

** Расчет соотношения стирольных и фумаратных звеньев производили с использованием теоретического значения M_c с учетом количества экстрагируемых и степени превращения двойных связей.

сильносшитых полимеров рассмотрен в литературе в работах [4–6]. v_Φ определяли из данных о равновесном модуле, согласно теории высокомодульности [7], по уравнению Уолла $E_\infty = 3NRT$, где E_∞ — равновесный модуль высокомодульности при растяжении, кг/см²; $N = 2v_\Phi$ — число молей отрезков цепей в единице объема, моль/см³; R — газовая постоянная; T — температура, °К. E_∞ определяли по графикам зависимости начального модуля E от температуры на участке кривой, где наблюдалось незначительное увеличение E . E определяли по углу наклона касательной к начальному прямолинейному участку кривой напряжение σ — деформация ϵ при растяжении и температуре, превышающей температуру стекловидного состояния T_c не менее чем на 50°. Пропорциональность σ — ϵ при этом сохранялась вплоть до разрушения. Параллельное определение для объектов П-1 и П-2 E_∞ из релаксационных зависимостей по методике, описанной ранее [6], показало совпадение со значениями E , полученными данным методом, в пределах 10%.

Как видно из табл. 2, значения v_x выше v_Φ . Наибольшая разница между v_x и v_Φ наблюдается для объекта П-5, полученного с использованием полиэфира с минимальной степенью ненасыщенности. При постоянстве соотношения стирол:полиэфир с уменьшением содержания малеинового ангидрида в рецептуре полиэфира мольное соотношение стирол — непредельная кислота увеличивается и соответственно увеличивается среднее количество стирола в составе поперечного «мостики» (табл. 2). При этом длина поперечных стирольных связей максимальна для объекта П-5. Можно предположить, что в этом случае стирольные «мостики», также как и отрезки полиэфирных цепей, являются эластически активными цепями,

и поэтому v_ϕ , оценка которого основана на деформируемости, существенно ниже v_x , учитывавшего только M_c полиэфирного отрезка. Кроме того, как было показано ранее на сополимерах со стиролом ненасыщенных полиэфиров алифатического строения с менее густой сеткой поперечных связей, разница между значениями степени поперечного сшивания, определенными химическим и физическим методами, обусловлена наличием свободных концов цепи, не способных сохранять напряжение [6]. Более низкий молекулярный вес исследуемых полиэфиров ароматического строения по сравнению с молекулярными весами ранее изученных полиэфиров [6] обуславливает большее количество свободных концов макромолекул в

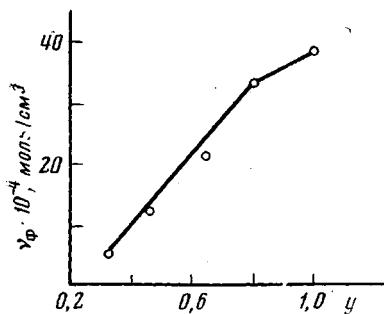


Рис. 1. Зависимость степени поперечного сшивания от мольной доли ненасыщенной кислоты y в смеси кислот

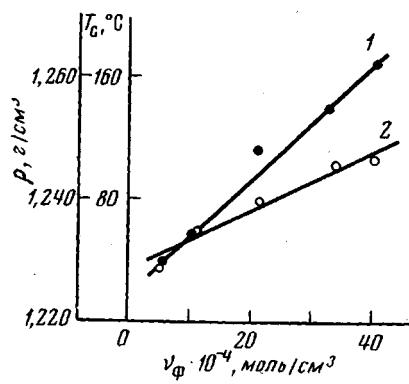


Рис. 2. Зависимость ρ (1) и T_g (2) от степени поперечного сшивания

объеме, которое учитывается введением поправки Флори [8]

$$v_x' = v_x \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) = \frac{\rho}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right),$$

где v_x' — число молей эластически активных (эффективных) отрезков цепей; M_n — среднечисленный молекулярный вес полиэфира, рассчитанный по данным о содержании концевых гидроксильных и карбоксильных групп.

Значения v_x' , приведенные в табл. 2, удовлетворительно совпадают со значениями v_ϕ , что свидетельствует о применимости уравнения статистической теории высокомодульности для расчета степени поперечного сшивания исследуемых объектов.

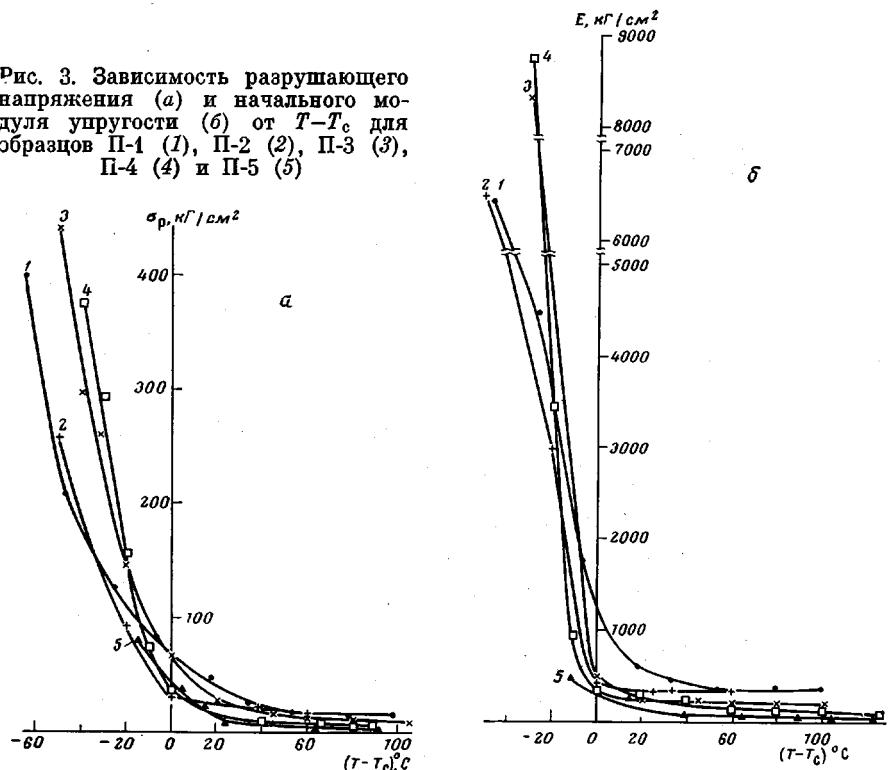
Из полученных данных следует, что с увеличением содержания ненасыщенного реагента в рецептуре полиэфира от 0,33 до 0,80 молей на 1 моль суммарного количества кислотных реагентов степень поперечного сшивания сополимеров резко возрастает; при дальнейшем увеличении степени ненасыщенности исходного полиэфира (продукт П-1', табл. 1) v_ϕ сополимера увеличивается в меньшей степени (рис. 1). Это, по-видимому, связано со степенью *чис-транс*-изомеризации, оказывающей влияние на глубину превращения двойных связей [9], которая у полиэтиленгликоля-малеината, используемого при получении П-1, ниже, чем у других исследованных полиэфиров (табл. 1).

Было проведено исследование влияния степени поперечного сшивания на плотность, температуру стекловидного состояния и механические свойства сополимеров. Механические свойства определяли при растяжении со скоростью перемещения подвижного захвата 9 мм/мин. Образцы имели форму гантелец. На рис. 2 представлена зависимость плотности и температуры стекловидования от степени поперечного сшивания. С ростом густоты сетки ρ и T_g увеличиваются. В исследованном интервале изменения v_ϕ полученные зависимости прямолинейны.

С увеличением v_f одновременно уменьшается число малоподвижных ароматических циклов в единице объема. Известно, что оба эти фактора вызывают изменение T_c . Но если увеличение v_f приводит к росту T_c [11, 12], то уменьшение числа ароматических циклов может привести к падению T_c . Характер полученной зависимости T_c (v_f) свидетельствует о превалирующем влиянии на T_c степени поперечного сшивания.

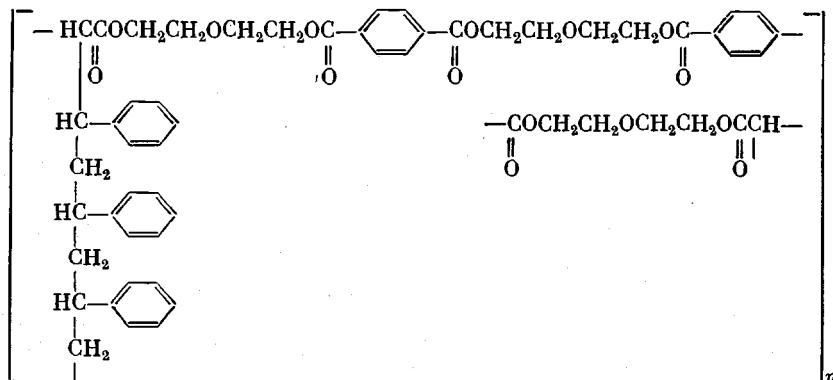
По методу, изложенному в работе [13] с учетом теоретического значения величины M'_c , учитывающего длину полиэфирного отрезка и стироль-

Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения (а) и начального модуля упругости (б) от $T - T_c$ для образцов П-1 (1), П-2 (2), П-3 (3), П-4 (4) и П-5 (5)



ного мостика, были рассчитаны для объектов П-1 и П-5 коэффициенты упаковки K . Получены следующие значения K^* : для объекта П-1 $K=0,673$, для объекта П-5 $K=0,686$. Следовательно, с увеличением степени поперечного сшивания рыхлость упаковки увеличивается.

Приводим расчет коэффициента упаковки для сополимера полидиэтиленгликольмалеинатфталата со стиролом (объект П-5)



* Коэффициент упаковки определяли при 20°.

Коэффициент упаковки определяли по уравнению [13]

$$K = \frac{N_A \sum \Delta v_i}{\frac{M_c'}{\rho}},$$

N_A — число Авогадро; Δv_i — инкременты объемов атомов и групп атомов, входящих в повторяющийся отрезок цепи, включающий полизэфирное звено и стирольный мостик; M_c' — молекулярная масса повторяющегося звена полизэфирной цепи и стирольного мостика, $M_c' = 970$; ρ — плотность полимера (табл. 2).

Собственный объем повторяющегося отрезка этого сополимера будет складываться из инкрементов объемов 23 ароматических групп СН, 12 групп СН₂, присоединенных к углероду и кислороду, трех групп СН₂, присоединенных к углеродам, пяти групп СН (алифатических), семи ароматических атомов углерода, присоединенных к неароматическим атомам углерода, трех атомов кислорода, присоединенных к неароматическим атомам углерода, шести атомов углерода карбонильной группы, шести атомов кислорода, присоединенных к той же группе, шести атомов кислорода, связанных с углеродом двойной связью. Значения инкрементов объемов взяты из работы [13]

$$\begin{aligned} \sum_i \Delta v_i &= 23 \cdot 14,7 + 12 \cdot 20,2 + 3 \cdot 17,1 \cdot 5 \cdot 11,1 + \\ &+ 7 \cdot 8,4 + 3 \cdot 2,1 + 6 \cdot 15,7 + 6 \cdot 2,7 + 6 \cdot 5,85 = 897,9 \text{ \AA}^3 \\ K &= \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 897,9 \cdot 10^{-24} \cdot 1,23}{970} = 0,686 \end{aligned}$$

На рис. 3 представлены температурные зависимости разрушающего напряжения σ_p и «начального» модуля E при величине относительной деформации, равной 2%. Учитывая большую разницу в T_c исследуемых объектов, сопоставление механических характеристик производили при температурах, равноотстоящих от T_c . Согласно полученным данным, в высококоэластической области значения σ_p и E тем выше, чем больше v_f . В стеклообразной области характер зависимости меняется. При $T - T_c = -40^\circ$ наибольшая величина σ_p и E у объекта П-4 (рис. 3).

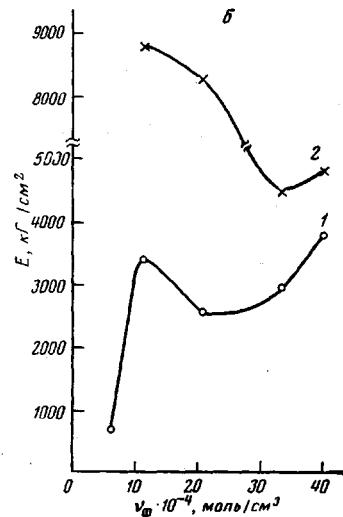
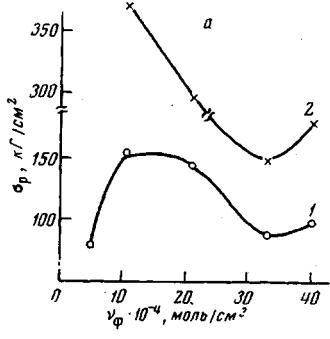
На рис. 4 представлены зависимости σ_p , E от v_f в стеклообразной области.

Характер полученных зависимостей обусловлен, по-видимому, двумя факторами: степенью поперечного спшивания и числом ароматических циклов в единице объема. Как указывалось выше, увеличение v_f достигалось изменением соотношения малеинового и фталевого ангидридов в рецептуре исходных полизэфиров. При этом количество ароматических циклов в единице объема уменьшалось, что приводит к уменьшению жесткости сополимера. Последнее отрицательно сказывается на σ_p и E . Вместе с тем, увеличение v_f может оказывать также и положительное влияние на σ_p и E — с увеличением числа поперечных химических связей в единице объема эффективность межмолекулярного взаимодействия может расти, так как увеличивается вероятность сближения молекулярных цепей на расстояние действия сил межмолекулярного взаимодействия. Увеличение σ_p и E на начальном участке кривых при $T - T_c = -20^\circ$ указывает на преvalирующее влияние степени поперечного спшивания. Плато на кривой σ_p (v_f) (рис. 4, а) свидетельствует о том, что действие обоих факторов взаимно уравновешено. Падение σ_p и E при $v_f = 33,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см (рис. 4, а, б), которое усиливается с понижением температуры до $T - T_c = -40^\circ$, вероятно, связано с существенным уменьшением числа ароматических циклов (образец П-2, табл. 2). При достижении значения $v_f = 40,0 \cdot 10^{-4}$

$\cdot 10^{-4}$ моль/см³ наблюдается увеличение σ_p и E , что, согласно высказанным предположениям, может быть связано с ростом эффективности межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, в исследованном диапазоне изменения степени поперечного сшивания и числа ароматических циклов установлено влияние обоих факторов на физико-механические свойства сополимеров полиэтиленгликольмалеинатфталатов со стиролом. Полученные данные позволяют

Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения (а) и начального модуля (б) от степени поперечного сшивания в стеклообразной области при $T - T_c = -20$ (1) и -40° (2)



сделать вывод о том, что температура стеклования и механические свойства исследуемых объектов в высокоэластической области определяются главным образом густотой пространственной сетки. В стеклообразной области механические свойства существенно зависят также и от содержания ароматических циклов. Показано, что высокие значения разрушающего напряжения полиэфира в стеклообразном состоянии достигаются при содержании фталевых звеньев в единице объема полиэфира $20-13 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ и степени поперечного сшивания $10-20 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
6 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Н. И. Мозжечкова, Н. Ф. Пугачевская, Е. С. Осипова, Г. М. Авдеева, О. И. Савичева, Пласт. массы, 1970, № 8, 54.
2. Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Н. И. Мозжечкова, Н. Ф. Пугачевская, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., А12, 732, 1970.
3. П. З. Ли, Т. М. Луковенко, З. В. Михайлова, Л. Н. Седов, О. М. Левицкая, Пласт. массы, 1959, № 2, 19.
4. D. Katz, A. Tobolsky, J. Polymer Sci., A2, 1587, 1964.
5. В. Ф. Бабич, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, А. Л. Рабинович, Механика полимеров, 1966, 3.
6. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Н. И. Мозжечкова, Н. Ф. Пугачевская, Г. М. Авдеева, Механика полимеров, 1971, 963.
7. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
8. P. J. Flory, Chem. Revs., 35, 51, 1944; P. J. Flory, Industr. and Engng Chem., 38, 417, 1946.
9. Г. В. Бениг, Ненасыщенные полиэфиры, «Химия», 1968.
10. С. Л. Либена, Н. М. Никитская, Н. В. Хренова, Я. Г. Урман, А. Х. Булат, Л. Н. Седов, И. Я. Слоним, Пласт. массы, 1974, № 3, 23.
11. R. Wiley, G. Brauer, J. Polymer Sci., 3, 455, 1948.
12. D. Hookay, J. Text. Inst., 49, 292, 1958.
13. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.

DEPENDENCE OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES
OF COPOLYMERS OF POLY (DIETHYLENE GLYCOL MALEATE
PHTHALATES) WITH STYRENE ON THE CONTENT
OF AROMATIC RINGS AND THE CROSS-LINKING DEGREE

*Maizel' N. S., Mozzhechkova N. I., Tsvetkova O. S.,
Gurinovich L. N., Mtkhailova Z. V.*

S u m m a r y

The density ρ and the glass-transition temperature T_g of the copolymers studied are governed by two factors: the number of aromatic rings and the cross-linking degree. The fact that ρ and T_g are linearly related to the cross-linking degree points to the prevailing influence of the latter factor. In the high elastic region the maximum and minimum values of the initial modulus and of the rupture stress are determined by the cross-linking degree. In the glassy region there exists an optimum ratio between the three-dimensional network density and the number of aromatic rings defining the high value of the rupture stress.