

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 12

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ БЛОК-СОПОЛИЭФИРАМИДОВ

Чекушикина Н.Г., Соколов Л.Б., Наумов В.С.,
Наймарк Н.Н., Домкин В.С., Шишенкова Т.Е.,
Жегалова Н.Н., Смирнова Т.Ф.

Синтезированы жирноароматические блок-сополиэфирамиды на основе *m*-фенилендиамина, изофталилхлорида и различного типа бифункциональных алифатических олигоэфирогликолей в широком интервале составов. Приведены результаты термомеханических, механических, диэлектрических и рентгенографических исследований. Выяснены особенности фазового состояния полученных сополимеров. Установлено, что свойства блок-сополиэфирамидов можно регулировать в широких пределах путем варьирования природы, содержания и молекулярной массы бифункционального алифатического олигоэфирогликоля в сополимере.

В связи с широкими возможностями применения блок-сополимеров в последнее время большое внимание уделяется их синтезу и исследованию [1]. Наибольший интерес представляют блок-сополимеры, содержащие фрагменты полимерных цепей с различной жесткостью [2–4].

Разработка достаточно простого способа синтеза и оценка свойств таких сополимеров представляют существенный интерес. В связи с этим нами были исследованы возможность применения для синтеза блок-сополимеров метода эмульсионной поликонденсации [5], широко применяемого в настоящее время для получения ряда полимеров, а также свойства полученных блок-сополимеров типа ароматический полиамид – алифатический простой или сложный полиэфир.

В качестве исходных компонентов для получения блок-сополиэфирамидов использовали *m*-фенилендиамин (*m*-ФДА), изофталилхлорид (ИФХ) и различного типа олигоэфиргликоли: полиоксипропиленгликоль с *M*=1000 (ППГ-1) и полибутиленгликольадипинат с *M*=2000 (ПБГА).

Синтез блок-сополиэфирамидов. Применение вышеуказанных исходных соединений предполагает получение регулярно-периодически блок-сополимеров с меняющимися длинами блоков [6]. Синтез блок-сополиэфирамидов такого типа проводили двухстадийным способом. На первой стадии получали макродихлорангидрид взаимодействием избытка ИФХ и алифатического олигоэфиргликоля.

При исследовании закономерностей синтеза макродихлорангидридов было установлено, что большое влияние на процесс оказывают температура и продолжительность реакции, природа олигоэфиргликоля, концентрация веществ, наличие растворителя.

На второй стадии проводили конденсацию полученных в оптимальных условиях макродихлорангидридов и свободного ИФХ, который остается в ряде случаев после синтеза в расплаве, с *m*-ФДА в эмульсионной системе ТГФ – вода – Na₂CO₃.

Состав и логарифмические вязкости исследованных блок-сополиэфирамидов приведены в таблице.

Свойства блок-сополиэфиримидов. Блок-сополимеры хорошо растворимы в растворителях амидного типа. Это позволяет получать из них пленочные материалы методом полива раствора полимера на подложку. Заметно улучшение растворимости блок-сополиэфиримидов в смеси фенола и тетрахлорэтана (60:40) с увеличением содержания в них алифатического олигоэфиргликоля. При этом наблюдается большее значение логарифмической вязкости (таблица). Это, по-видимому, можно объяснить тем, что данный растворитель является селективным по отношению к олигоэфиргликольному блоку.

Из таблицы, в которой приведены механические свойства исследованных блок-сополиэфиримидов, видно, что, изменяя состав системы, свойства

Свойства жирноароматических блок-сополиэфиримидов и механических смесей *

Алифатический блок		η_{In}^{**} , дЛ/г		Свойства пленки			Способность к кристаллизации
название	содержание, мол. %	1	2	σ , кГ/см ²	ϵ , %	T_c° С	
Блок-сополиэфиримид на основе ППГ-1, ПБГА и поли-<i>m</i>-фениленизофталамида							
ППГ-1	5	0,62	—	575	4,0	—	—
	10	0,52	—	230	1,0	280	Нет
	20	0,41	0,40	200	50	270	—
	25	0,36	—	280	350	250	Да
	40	0,19	0,70	50	170	—30; +225 ***	Нет
	60	0,16	0,96	10	560	—43; +40 **	—
ПБГА	5	0,67	—	660	4,0	270	Да
	10	0,57	0,86	470	30	—	—
	20	0,28	0,72	200	370	310	Да
	40	0,31	0,57	100	50	+48; +170 ***	Да
Механическая смесь на основе ППГ-1 и поли-<i>m</i>-фениленизофталамида							
ППГ-1	10	1	—	120	3,0	>380	Да
	20	7	—	60	5	250	Да
	40	5	—	—	—	—	Да

* В качестве ароматического блока использовали поли-*m*-фениленизофталамид.

** η_{In} измеряли в растворе диметилформамида с добавкой 5% LiCl (1) и в смеси фенола с тетрахлорэтаном, 60 : 40 (2).

*** Указаны T_c олигоэфирных и полiamидных доменов.

можно варьировать в широких пределах, переходя от свойств чистого поли-*m*-фениленизофталамида к свойствам эластомера. Так, прочность пленок изменяется от 10 до 660 кГ/см², а относительное удлинение от 560 до 4,0%. По мере увеличения содержания алифатического олигоэфиргликоля наблюдается увеличение относительного удлинения, максимальное значение которого соответствует содержанию 60 мол. % олигоэфиргликоля в блок-сополиэфиримиде, при этом прочность сополимера резко понижается до 10 кГ/см².

Более резкое падение предела прочности при разрыве наблюдается при использовании в качестве алифатического блока простого олигоэфиргликоля ППГ-1, а наиболее резкое возрастание относительного удлинения наблюдается при использовании в качестве алифатического блока сложного олигоэфиргликоля ПБГА. Следует отметить, что наиболее ценные и интересные свойства блок-сополиэфиримидов проявляются при содержании алифатического олигоэфиргликоля в количестве 25 мол. % в случае ППГ-1 и 20 мол. % в случае ПБГА.

Изменение диэлектрических свойств жирноароматических блок-сополиэфиримидов в зависимости от содержания алифатического олигоэфиргликоля показано на рис. 1. Величина максимума тангенса угла диэлектрических потерь, его температурное положение и начало интенсивного роста $tg \delta$ за счет потерь проводимости зависят от состава блок-сополиэфир-

амида, а именно, от содержания алифатического олигоэфиргликоля. Величина диэлектрической проницаемости ϵ для температур выше -40° также существенно зависит от содержания олигоэфиргликоля при количествах его ≥ 25 мол. %. При температурах, не превышающих -40° , абсолютные значения ϵ для образцов с содержанием 10, 20, 25 и 40 мол. % ППГ-1 практически совпадают ($\epsilon=3,4$).

Диэлектрические исследования показывают, что материал сохраняет стабильность характеристик до -40° , выше этой температуры возрастают диэлектрические потери.

Особенности фазового состояния. У жирноароматических блок-сополиэфирамидов, свойства которых приведены в таблице, были изучены особенности структуры в зависимости от химического строения полимерной цепи. Изучение фазового состояния блок-сополимеров проводили термомеханическим и диэлектрическим методами. На рис. 2 представлены результаты термомеханического исследования блок-сополиэфирамидов разного состава.

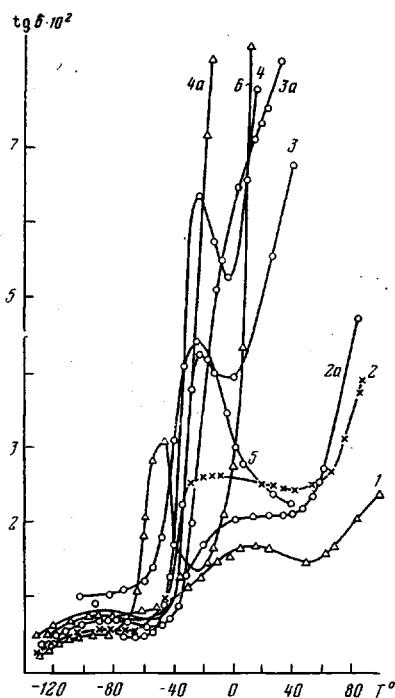
При малом содержании алифатического олигоэфиргликоля (5,10 мол. %), как простого ППГ-1, так и сложного ПБГА, система является однофазной и характеризуется одним температурным переходом, т. е. алифатический олигоэфиргликоль не проявляет себя отдельной фазой. Однако следует отметить некоторое понижение температуры стеклования блок-сополиэфирамида с увеличением содержания в нем алифатического олигоэфиргликоля, что, вероятно, связано с частичным совмещением последнего с полиамидной фазой, и который, находясь в фазе полиамида, пластифицирует ее.

Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для пленок блок-сополиэфирамида с различным содержанием ППГ-1 (частота 10^3 Гц):

1—5; 2 и 2а—10; 3—20, 3а—25; 4—4а—40; 5—20 мол. % (пленка обработана метанолом); 6—механическая смесь, содержащая 20 мол. % ППГ-1

При содержании в блок-сополиэфирамиде 25 мол. % алифатического олигоэфиргликоля ППГ-1 можно предположить частичное микрорасслоение системы, что проявляется в наличии слабовыраженного низкотемпературного перехода на термомеханической кривой (рис. 2, кривая 4). Более чувствительными оказались диэлектрические измерения. Они позволили обнаружить микрорасслоение уже при малых концентрациях алифатического олигоэфиргликоля (~ 5 мол. %). Так, из рис. 1 видно, что исследованные блок-сополиэфирамиды имеют два релаксационных максимума $\text{tg } \delta$. Первый, слабовыраженный максимум, наблюдается при температурах -80 — -90° . Его величина и температурное положение не зависят от количества введенного олигоэфиргликоля. Второй максимум $\text{tg } \delta$ наблюдается при температурах выше -40° . Величина его и температурное положение зависят от состава блок-сополимера, а именно от содержания олигоэфиргликоля.

Проведенные исследования по сравнению высокотемпературных максимумов $\text{tg } \delta$ промытого и не обработанного метанолом (хороший растворитель для олигоэфиргликоля) образцов блок-сополиэфирамида (рис. 1, кривые 3 и 5) позволяют сделать вывод о том, что исследованные блок-сополиэфирамиды являются химическими соединениями, а не механиче-



ской смесью гомополимеров (рис. 1, кривая 6), и высокотемпературный максимум, величина которого прямо пропорциональна содержанию олигоэфиргликоля, обусловлен наличием алифатических звеньев в полимерной цепи, а не чистого олигоэфиргликоля, выделяющегося в отдельную фазу.

При содержании в блок-сополимере большого количества олигоэфиргликоля (40 и 60 мол. %), как простого ППГ-1, так и сложного ПБГА, наблюдается ярко выраженная двухфазная система, которую характеризуют два температурных перехода (рис. 2, кривые 1, 2 и 3).

Изучение фазового состояния проводили и рентгенографическим методом исследования, результаты которого (рис. 3) хорошо согласуются с

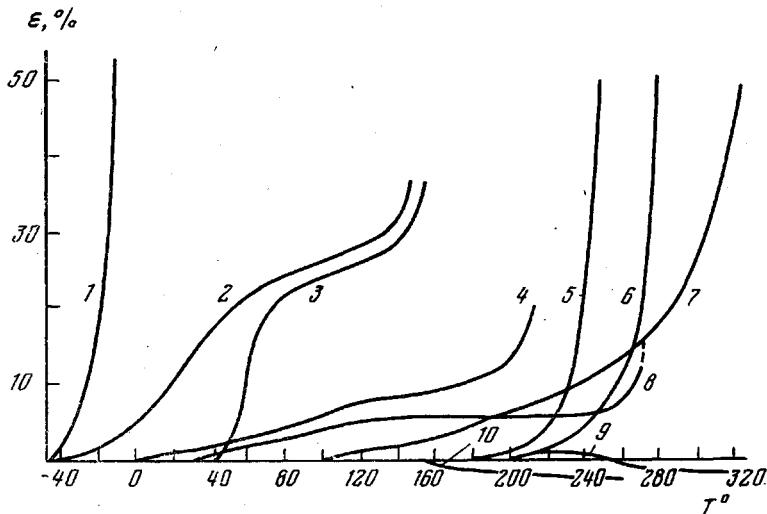


Рис. 2. Термомеханические кривые пленок блок-сополиэфиримидов (1–8) и механических смесей (9, 10) с различным содержанием алифатического олигоэфиргликоля. Содержание ППГ-1, мол. %:

1 — 60, 2 — 40, 4 — 25, 5 — 10, 8 — 20, 9 — 10, 10 — 20. Содержание ПБГА, мол. %: 3 — 40, 6 — 5, 7 — 20. Напряжение при съемке термомеханических кривых — 4 кг/см²

результатами термомеханического исследования. Высокотемпературный переход, наблюдаемый в случае однофазной системы, характеризует расстекловывание аморфной фазы полиамидной компоненты, что подтверждается рентгенографическими исследованиями. На рис. 3, а представлены дифрактограммы исследованных блок-сополиэфиримидов, содержащих в своем составе различное количество аморфного компонента (ППГ-1). Дифрактограммы исходного поли-*m*-фениленизофталамида и блок-сополиэфиримида, содержащего 10 мол. % ППГ-1 (кривая 1), имеют широкое аморфное гало со средним межплоскостным расстоянием 4,32 Å.

Способность к кристаллизации блок-сополиэфиримида, содержащего 25 мол. % ППГ-1, отражает дифрактограмма 2 на рис. 3, а, где наблюдается образование кристаллической фазы, рефлексы которой отчетливо видны на фоне аморфного гало. Термообработка этого образца в течение 1 час при 75° сопровождается еще более четким проявлением этих рефлексов, что связано с увеличением количества кристаллической фазы (рис. 3, а, кривая 3). Идентификация кристаллических рефлексов дает возможность заключить, что в исследуемом блок-сополиэфиримиде содержатся кристаллиты чистого поли-*m*-фениленизофталамида. Высокотемпературный переход характеризует расстекловывание аморфной фазы полиамидной компоненты (рис. 2, кривая 4).

В случае двухфазной системы низкотемпературный переход обусловлен расстекловыванием олигоэфиргликольных микрообластей, а высокотемпературный переход может характеризовать расстекловывание аморфной фазы полиамидной компоненты, пластифицированной олигоэфиргли-

колем (случай с ППГ-1), что хорошо согласуется с рентгенографическими исследованиями. Дифрактограмма блок-сополиэфирамида, содержащего 40 мол.% ППГ-1, имеет широкое аморфное гало, такое же, как у образца с содержанием 10 мол.% ППГ-1 (рис. 3, *a*, кривая 1). Для блок-сополиэфирамида, содержащего ПБГА в количестве 40 мол.%, наблюдается низкотемпературный переход ($+48^\circ$), характеризующий плавление олигоэфиргликольной компоненты ПБГА.

Были сопоставлены результаты термомеханического и диэлектрического исследований смесей с аналогичными результатами для блок-сополи-

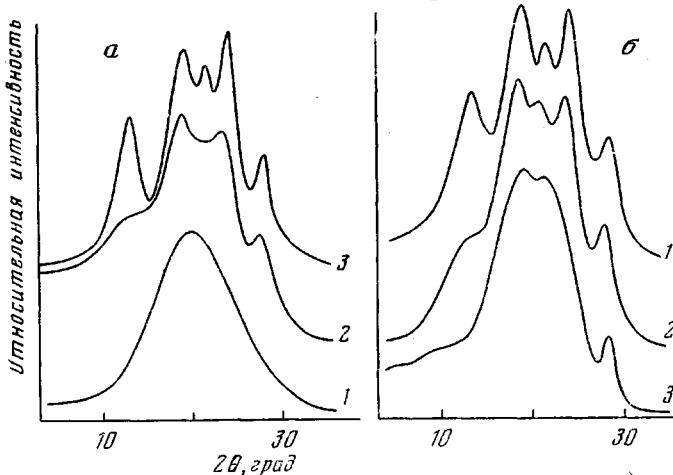


Рис. 3. Дифрактограммы: *a* – блок-сополиэфирамиды: 1 – 10 и 40 мол.%; ППГ-1 и исходный поли-*m*-фениленизофталамид; 2 – 25 мол.% ППГ-1; 3 – образец 2 после термообработки; *б* – механическая смесь поли-*m*-фениленизофталамида и ППГ-1 10 (1), 20 (2) и 40 мол. % (3)

эфирамидов, состоящих из тех же компонентов (рис. 2, кривые 9 и 10; рис. 1, кривая 6). Для уточнения характера молекулярного движения в исследуемых блок-сополиэфирамидах проведено сравнение значений $\text{tg } \delta$ с таковым для механических смесей (механическая смесь и блок-сополиэфирамид имели одинаковый состав и содержали по 20 мол.% ППГ-1).

На кривой *b* рис. 1 наблюдается один максимум $\text{tg } \delta$, по величине и температурному положению резко отличающийся от $\text{tg } \delta_{\max}$ соответствующего блок-сополиэфирамида (кривая 3). Это позволяет утверждать, что блок-сополиэфирамид, синтезированный методом эмульсионной поликонденсации, и механическая смесь, аналогичные по составу, не идентичны.

При малом содержании олигоэфиргликоля (10 и 20 мол.%) механические смеси представляют собой однофазную систему, аналогично блок-сополиэфирамидам такого же состава, которая характеризуется одним температурным переходом. Методом термомеханических кривых и рентгенографическими исследованиями установлено, что наблюдаемый высокотемпературный переход в случае механической смеси характеризует расстекловывание аморфной фазы поли-*m*-фениленизофталамида. На рис. 3, *b* представлены дифрактограммы пленок, полученных из механической смеси поли-*m*-фениленизофталамида и ППГ-1. При высаждении механической смеси из раствора происходит фазовое разделение с кристаллизацией поли-*m*-фениленизофталамида. Чем больше аморфной компоненты (ППГ-1), тем менее отчетливо выражены дискретные кристаллические рефлексы поли-*m*-фениленизофталамида. Таким образом, результаты изучения фазового состояния блок-сополиэфирамидов и механических смесей термомеханическим и диэлектрическим методами находятся в хорошей корреляции с рентгенографическими данными.

На основании проведенных исследований можно предположить наличие двух фаз в блок-сополиэфиримидах: олигоэфиргликольной (аморфной) и полиамидной (аморфной) при использовании ППГ-1. Исключением является блок-сополиэфиримид, содержащий 25 мол.% последнего, где наряду с аморфной фазой полиамидной компоненты появляются и ее кристаллы. Появление кристаллических микрообластей полиамидной компоненты характерно также и для механических смесей.

В блок-сополиэфиримидах на основе ПБГА, наряду с аморфной фазой полиамидной компоненты, обнаружена кристаллическая фаза олигоэфиргликольной компоненты.

Как известно [1], свойства блок-сополимеров определяются свойствами непрерывной фазы. Поэтому понимание того, какая фаза в блок-сополиэфиримиде является непрерывной, весьма важно, поскольку позволяет направленно регулировать эти свойства.

Блок-сополиэфиримиды с содержанием олигоэфиргликоля до 40 мол.% проявляют свойства, близкие к свойствам поли-*m*-фениленизофталамида, т. е. можно предположить, что роль непрерывной фазы в данном случае выполняет поли-*m*-фениленизофталамид, а микрофазные области олигоэфиргликоля, являясь лишь частицами наполнителя, диспергированными в непрерывной матрице, способствуют возрастанию относительного удлинения при разрыве пленок.

При содержании до 40 мол.% олигоэфиргликоля в блок-сополиэфиримиде дисперсионной средой является пластифицированный поли-*m*-фениленизофталамид, поскольку система сохраняет твердое агрегатное состояние вплоть до размягчения поли-*m*-фениленизофталамида. В то же время при 40, 60 и 80 мол.% олигоэфиргликоля при температуре 100–110° система представляет собой сильно размягченный материал, постепенно переходящий в высоковязкую жидкость. Вероятно, выше содержания 40 мол.% олигоэфиргликоля в блок-сополиэфиримиде происходит обращение фаз для исследованных составов с переходом к дисперсионной среде – олигоэфиргликолю, что приводит к переходу от свойств термопластов к свойствам эластомеров, сопровождаемому потерей прочности и резким возрастанием относительного удлинения при разрыве.

Синтез макродихлораагидрида проводили по следующей методике. Соответствующие навески ИФХ и алифатического олигоэфиргликоля помещали в реакционную колбу, которую затем нагревали до определенной температуры. За ходом реакции следили по выделению хлористого водорода, который выводили из зоны реакции путем барботирования аргона через реакционную массу. Хлористый водород нейтрализовали 0,2 н. раствором KOH.

Синтез блок-сополиэфиримидов проводили по методике, описанной ранее [7]. Молекулярную массу блок-сополимеров оценивали по логарифмической вязкости η_{sp} 0,5%-ного раствора блок-сополимеров в диметилформамиде с добавкой LiCl в количестве 5 вес.%. Вязкость измеряли при 25° на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,73 мм. Температуры переходов изучали на приборе для снятия термомеханических кривых по известной методике [8]. Рентгенографические исследования образцов проводили на установке ДРОН-1. Использовали фильтрованное никелевое Cu $K\alpha$ -излучение. Разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 14236-76. Диэлектрические характеристики изучали на приборе ТР-10С (фирма «Takeda Ricken») по известной методике [9] в атмосфере сухого гелия в интервале температур $-140 - +100^\circ$ в широком диапазоне частот.

Исходные вещества и растворители. Бифункциональные алифатические олигоэфиргликоли с концевыми гидроксильными группами – ППГ-1 с содержанием гидроксильных групп 3,13% и ПБГА с содержанием гидроксильных групп 1,75%. ИФХ имел т. п. 43,6°; *m*-ФДА – 62,80°. ТГФ содержал влаги не более 0,05%. Натрий углекислый Na₂CO₃ марки ч. применяли без дополнительной очистки.

Авторы выражают признательность Б. В. Васильеву за ценные советы и замечания, сделанные им при обсуждении результатов данной работы.

Литература

1. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 46, 1871, 1977.
2. R. J. Zdrahal, E. M. Firer, J. J. Fellers, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 689, 1977.
3. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
4. E. P. Goldberg, J. Polymer Sci., C 4, 707, 1963.
5. Л. В. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966, стр. 155.
6. П. М. Валецкий, И. П. Сторожук, Успехи химии, 48, 75, 1979.
7. Т. В. Кудим, Л. В. Соколов, Высокомолек. соед., A20, 1802, 1978.
8. В. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.
9. В. С. Домкин, С. Н. Коиков, Т. Е. Шишенкова, А. Н. Цикин, В сб. Эфиры целлюлозы, Владимир, Сборник трудов ВНИИСС, 1969, стр. 171.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FATTY-AROMATIC BLOCKCOPOLYESTER AMIDES

*Chekushkina N. G., Sokolov L. B., Naumov V. S., Naimark N. I.,
Domkin V. S., Shishenkova T. Ye., Zhegatova N. N., Smirnova T. F.*

Summary

The regularities of the synthesis of fatty-aromatic blockcopolyester amides from *m*-phenylene diamine, isophthalyl chloride and various bifunctional aliphatic oligoester glycols in the wide range of compositions have been studied. The results of the thermo-mechanical, mechanical, dielectrical and X-ray studies are given. The features of the phase state of copolymers obtained are elucidated. It has been found that the properties of products can be regulated in the wide range by the variation of the nature, content and molecular mass of bifunctional aliphatic oligoester glycol in a copolymer.
