

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

1982

№ 1

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ
БЛОК-СОПОЛИЭФИРОВ

*Чекушина Н. Г., Соколов Л. Б., Наумов В. С.,
Смирнова Т. Ф., Жегалова Н. Н.*

Синтезированы жирноароматические блок-сополиэфиры на основе дифенилолпропана, изо- и терефталилхлоридов и различного типа бифункциональных алифатических олигоэфиргликолов в широком интервале составов. Приведены результаты механических исследований и растворимости блок-сополиэфиров. Исследованы особенности фазового состояния блок-сополиэфиров с помощью термомеханического, дифференциального термического, диэлектрического и рентгенографического методов. Установлено, что свойства жирноароматических блок-сополиэфиров можно регулировать в широких пределах путем варьирования химического строения полимерной цепи (от свойств термопластов до свойств эластомеров).

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств блок-сополимеров поликонденсационного типа. Значительный интерес к такому типу полимеров не случаен, так как они находят довольно широкое применение в качестве эластомеров, различного рода покрытий, пористых пленок и мембран [1].

Для синтеза блок-сополиэфиров использовали метод эмульсионной поликонденсации, разработанный ранее [2] и проводимый в две стадии.

Таблица 1
Свойства жирноароматических регулярно-чередующихся блок-сополиэфиров

Алифатический блок	Содержание, мол. %	η_{sp} , дл/г	σ_2 , МПа	ε , %	T_c°
Блок-сополиэфиры с меняющимися длинами блоков					
ППГ-1	2	0,95	57	7	209
	5	0,92	50	4	178
	10	0,88	40	87	145
	15	0,96	20	53	125
	20	0,52	2,6	53	113
	25	0,57	—	—	—
ППГ-2	2	0,90	44	10	205
	5	1,08	32	50	185
	10	1,07	32	70	145
	15	0,81	18	130	75
	25	0,80	1,1	146	75
	—	—	—	—	—
ППГ-3	2	0,63	5,2	16	—
	5	0,70	3,8	39	160
	10	0,69	1,0	116	135
	15	0,40	—	—	150
	25	0,57	0,8	62	140
	—	—	—	—	—
ПБГА	2	0,94	55	—	205
	5	1,10	50	35	185
	10	0,98	40	160	120
	15	0,86	25	360	65
	25	0,72	5	490	60
	40	0,67	7	160	50
Блок-сополиэфиры с постоянными длинами блоков					
ППГ-1	20	0,52	10,2	7,6	120
ППГ-3	40	0,81	15	24	160

На первой стадии получали макродихлорангидрид путем взаимодействия избытка смеси изо-(ИФХ) и терефталохлоридов (ТФХ) и алифатического олигоэфиргликоля.

На второй стадии проводили конденсацию полученного в оптимальных условиях макродихлорангидрида и свободной смеси ИФХ с ТФХ, которая остается в ряде случаев в расплаве с дифенилолпропаном (дианом), для синтеза регулярно-чередующихся блок-сополимеров с меняющимися длинами блоков, либо макродихлорангидрида с олигоарилатом для синтеза регулярно-чередующихся блок-сополимеров с постоянными длинами блоков [3]. Олигоарилаты получали в эмульсионной системе ТГФ – вода из

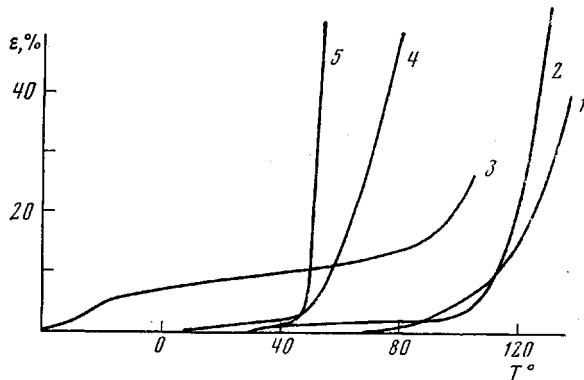


Рис. 1. Термомеханические кривые для пленок блок-сополиэфиров на основе ППГ-3 (1, 3) и ПБГА (2, 4, 5) с содержанием олигоэфиргликоля 10 (1, 2), 25 (3, 4), 40 мол. % (5)

смеси ИФХ и ТФХ при избытке диана в количестве 20 мол. %. При этом были синтезированы олигоарилаты со степенью поликонденсации ≈ 10 .

Для синтезированных сополимеров были исследованы растворимость, механические свойства и особенности фазового состояния. Некоторые характеристики и свойства блок-сополиэфиров приведены в табл. 1.

Жирноароматические блок-сополиэфиры хорошо растворимы в хлорсодержащих органических растворителях, таких как метиленхлорид, хлороформ, тетрахлорэтан, дихлорэтан. Это позволяет получать из них пленочные материалы методом полива раствора полимера на подложку.

В блок-сополимерах поликонденсационного типа при изменении состава происходит постепенный переход от свойств одного компонента к свойствам другого. В табл. 1 приведены механические свойства, которые можно варьировать в широких пределах путем изменения состава блок-сополимеров. Так, прочность пленок изменяется от 57 до 5 МПа, а относительное удлинение от 7 до 490% соответственно. Наиболее резкое возрастание относительного удлинения наблюдали при использовании в качестве алифатического блока сложного олигоэфиргликоля полибутиленгликольдипината с $M=2000$ (ПБГА), а более резкое падение предела прочности при разрыве пленок наблюдали при использовании в качестве алифатического блока простого олигоэфиргликоля полиоксипропиленгликоля с $M=3000$ (ППГ-3).

Наиболее интересные и ценные свойства проявляют блок-сополиэфиры, в которых содержание алифатического олигоэфиргликоля как простого, так и сложного, изменяется от 10 до 25 мол. %.

При сравнении механических свойств блок-сополимеров с различным строением полимерной цепи установлено, что регулярно-чередующиеся блок-сополимеры с постоянными длинами блоков обладают существенными отличиями в свойствах по сравнению с регулярно-чередующимися блок-сополимерами с меняющимися длинами блоков (табл. 1).

Изучение фазового состояния блок-сополимеров проводили при помощи термомеханического, диэлектрического, дифференциально-термического методов.

Результаты термомеханического исследования блок-сополиэфиров различного состава представлены на рис. 1 и в табл. 1. Исследованные методом термомеханических кривых блок-сополимеры, содержащие в качестве олигоэфиргликоля полиоксипропиленгликоль с $M = 1000$ (ППГ-1), 2000 (ППГ-2) и ПБГА в количестве 2–40 мол.%, представляют собой однофазную систему, которая характеризуется одним высокотемпературным переходом (рис. 1, кривые 2, 4 и 5), т. е. алифатический блок не проявляет себя отдельной фазой. Однако следует отметить понижение температуры стеклования блок-сополиэфиров с увеличением содержания в них алифатического олигоэфиргликоля, что, очевидно, связано с совмещением последнего с полиарилатной фазой и приводит к его пластификации.

Таблица 2

Температуры изменения теплоемкости

Содержание олигоэфиргликоля в блок-сополимере, мол.%	Температуры изменения теплоемкости в блок-сополимерах на основе		
	ППГ-1	ППГ-3	ПБГА
2	-10	-	-
5	-27	-60	-
10	-31	-66 -- -48	-
15	-40	-65 -- -55	-38 -- -21
25	-43 -- -28	-60 -- -53	-39 -- -6
40	-	-	-44 -- -20

Гетерофазная разделенная структура, характеризуемая двумя температурными переходами проявляется лишь у блок-сополиэфира на основе ППГ-3 при его содержании не менее 25 мол. % (рис. 1, кривая 3). Однако микрофазное расслоение при этом происходит далеко не полностью, так как температура стеклования блок-сополиэфиров значительно понижается по сравнению с температурой стеклования полиарилатного блока, а олигоэфиргликольный блок имеет температуру стеклования несколько выше по сравнению с чистым олигоэфиргликолем (температура стеклования ППГ -75°). Вероятно, в этом случае проявляется взаимопроникновение и частичная совместимость полиарилатной и олигоэфиргликольной компонент.

Степень разбавления ароматического блока олигоэфиргликолем при увеличении содержания последнего возрастает, что проявляется в понижении температуры стеклования высокотемпературного перехода блок-сополимеров.

Исследование блок-сополиэфиров методом ДТА показало, что у них наблюдаются области возрастания теплоемкости при различных температурах (табл. 2). Возрастание теплоемкости блок-сополиэфиров на основе ППГ-1 и ППГ-3 при низких температурах обусловлено расстекловыванием олигоэфиргликольных микрообластей сополимера.

ПБГА, содержащийся в сополиэфире в количестве более 20 мол.%, выделяется в отдельную дисперсную фазу, которая способна кристаллизоваться. У блок-сополиэфира при содержании 25 мол. % ПБГА наблюдали пик плавления 42° , а при содержании 40 мол. % ПБГА -47° .

Исследование фазового состояния путем измерения диэлектрических характеристик способствовало обнаружению олигоэфиргликольных микрообластей уже при содержании 2 мол. % алифатического олигоэфиргликоля в системе.

На рис. 2 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, которые показывают, что исследованные блок-сополиэфиры имеют два релаксационных максимума. Величина и температурное положение высокотемпературного перехода зависят от состава блок-сополимера. При содержании в блок-сополиэфире 25 мол. % ППГ-1 (рис. 2, а, кривая 5) наблюдали резкое увеличение этого максимума. Для

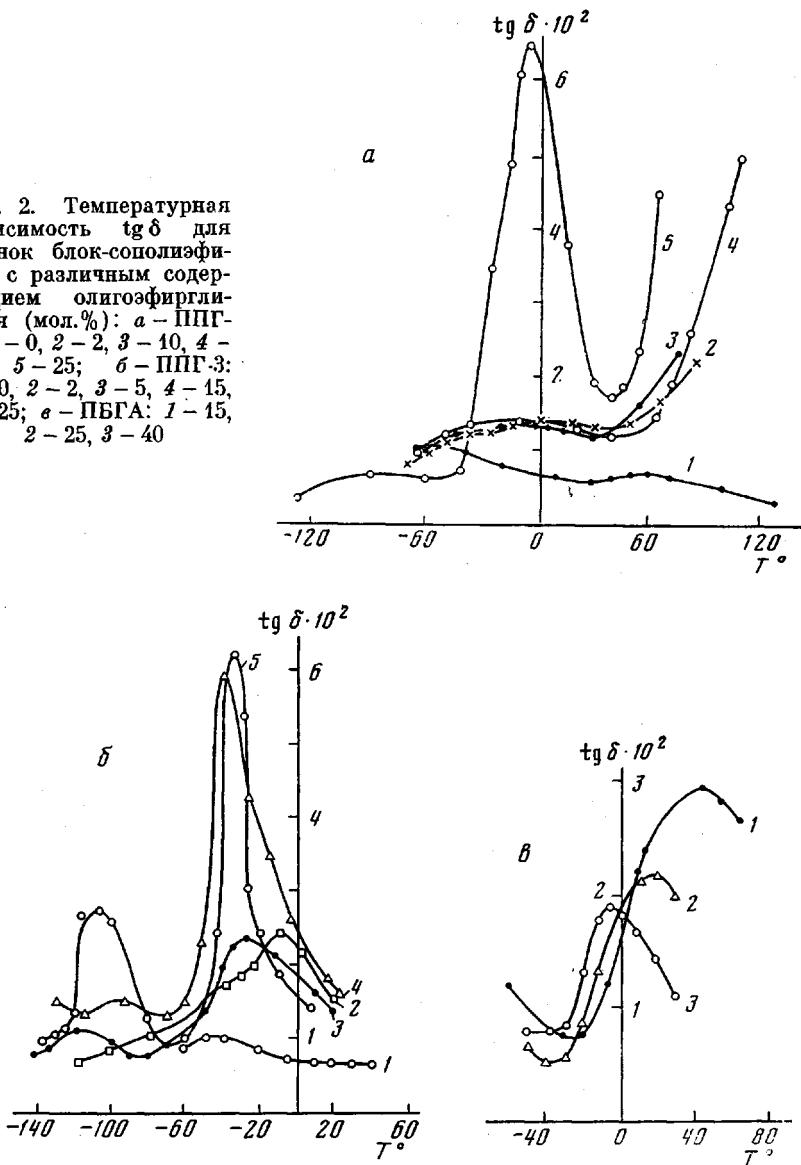


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для пленок блок-сополиэфиров с различным содержанием олигоэфиргликоля (мол. %): а – ППГ-1: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 25; б – ППГ-3: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 15, 5 – 25; в – ПБГА: 1 – 15, 2 – 25, 3 – 40

блок-сополиэфиров на основе ППГ-3 (рис. 2, б, кривая 2) уже при малом его содержании $\text{tg } \delta$ увеличивается и смещается в сторону высоких температур. Для блок-сополимеров на основе ПБГА (рис. 2, в, кривая 1) обнаружено, что максимум $\text{tg } \delta$ резко сдвигается в область более высоких температур и увеличивается. При большем содержании ПБГА в блок-сополимере наблюдали уменьшение величины максимума и смещение его в область низких температур, которое можно объяснить кристаллизацией олигоэфиргликольной компоненты (ПБГА).

Из полученных результатов можно сделать вывод, что высокотемпературный максимум, величина которого прямо пропорциональна количеству введенного олигоэфиргликоля, обусловлен выделяющейся олигоэфиргликольной фазой. При этом полнота фазового разделения зависит от природы олигоэфиргликоля, его молекулярной массы.

Высокотемпературный переход в случае однофазной системы характеризует расстекловывание аморфной фазы полиирилатной компоненты, разбавленной алифатическим олигоэфиргликолем, что подтверждается рентгенографическими исследованиями. Дифрактограммы блок-сополиэфиров, независимо от строения полимерной цепи, имеют широкое аморфное гало со средним межплоскостным расстоянием 4,65 Å. При термообработке образцов (при температуре на 40° выше температуры размягчения в течение

часа) образцы, пластифицированные ППГ-1, проявляют незначительную склонность к кристаллизации, что выражается появлением дискретного отражения с межплоскостным расстоянием 4,3 Å на фоне аморфного гало.

Низкотемпературный переход, характеризующий расстекловывание олигоэфиргликольной компоненты, в случае двухфазной системы наблюдали при -35° (ППГ-3). Для блок-сополиэфиров на основе ПБГА при больших содержаниях последнего низкотемпературный переход может быть обусловлен плавлением олигоэфиргликольной компоненты.

Таким образом, результаты исследований блок-сополиэфиров, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой и позволяют сделать вывод о том, что в исследованных системах происходит микрофазное расслоение, полнота которого зависит от состава блок-сополиэфира, химической природы используемого олигоэфиргликоля и его молекуллярной массы.

Синтез макродихлорангидрида с концевыми хлорангидридными группами проводили по методике работы [2].

Синтез жирноароматических блок-сополиэфиров проводили по методике работы [4].

Логарифмическую вязкость 0,5%-ных растворов сополимеров измеряли в смеси фенола и тетрахлорэтана (60 : 40). Измерение вязкости проводили при 25° в вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,73 мм.

Температурные переходы изучали на приборе для снятия термомеханических кривых по методике работы [5].

Рентгенографические исследования образцов проводили на установке ДРОН-1. Использовали фильтрованное никелевое $Cu K\alpha$ -излучение.

Температурные переходы определяли из термограмм, полученных на дифференциальном микрокалориметре по методике работы [6].

Разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 14236-76.

Диэлектрические характеристики изучали на приборе ТР-10С (фирма «Takeda Ricken») в атмосфере сухого гелия в интервале температур $-140 - 140^\circ$ в широком диапазоне частот по известной методике [7].

Исходные реагенты. Бифункциональные алифатические олигоэфиргликоли с концевыми гидроксильными группами: ППГ-1 с содержанием гидроксильных групп 3,13%; ППГ-2 с содержанием ОН-групп 1,54%; ППГ-3 с содержанием ОН-групп 1,2%; ПБГА с содержанием гидроксильных групп 1,75%.

ИФХ и ТФХ имели т. пл. $43,6$ и 83° соответственно, диан — 156° . ТГФ содержал влаги не более 0,05%; NaOH и NaCl марки ч. использовали без дополнительной очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роговина Л. З. Успехи химии, 1977, т. 46, № 10, с. 1871.
2. Чекушкина Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2688.
3. Валецкий П. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 75.
4. Кудим Т. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1802.
5. Фоменко Б. А. Заводск. лаб., 1968, т. 34, № 3, с. 359.
6. Палюткин Г. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1975, 23 с.
7. Домкин В. С. В кн.: Эфиры целлюлозы. Владимир: ВНИИСС, 1969, с. 171.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29.IX.1980

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FATTY-AROMATIC BLOCK COPOLYESTERS

*Tchekushkina N. G., Sokolov L. B., Naumov V. S.,
Smirnova T. F., Zhegalova N. N.*

Summary

The fatty-aromatic block copolymers have been synthesized from diphenylopropane, iso- and terephthalyl chlorides and various bifunctional aliphatic oligoetherglycols in the wide range of compositions. The results of mechanical studies and solubility of block copolymers are given. The features of the phase state of block copolymers have been studied by thermomechanical, differential thermal, dielectrical and X-ray methods. The possibility to adjust the properties of fatty-aromatic block copolymers in the wide range (from thermoplasts to elastomers properties) by the variation of chemical structure of a polymer chain was shown.