

УДК 541.64:539.2

**О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТСЕБАЦИНАТОВ  
НА ИХ СВОЙСТВА**

*Авдеева Г. М., Пшеницына В. П., Седов Л. Н.*

Рассмотрено влияние состава и способа синтеза полидиэтиленгликольмалеинатсебацинатов на их строение. Выявлены критерии оценки межмолекулярного взаимодействия в полизфирах. Показано, что свойства полизфиров определяются либо взаимодействием  $\text{CH}_2$ -групп себацината и их способностью к кристаллизации при большом содержании себациновой кислоты, либо межмолекулярным взаимодействием в малеинатных фрагментах. Показано, что полизфир, полученные в две стадии, обладают более упорядоченной структурой, а их сополимеры со стиролом более высокой деформируемостью.

Свойства ненасыщенных полизифирных смол, модифицированных алифатическими дикарбоновыми кислотами, в значительной степени определяются составом полизфиров и способом их синтеза. Однако в ряде случаев монотонное изменение состава полизфира приводит к немонотонному изменению его свойств. Известно [1], что для полизфиров, полученных из двухосновных кислот и гликолов с различной длиной алифатической цепи, характерно наличие экстремума на кривой температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) — число атомов углерода в алифатической части. В работе [2] показано, что существование минимума характерно не только для смеси полизфиров, содержащих различные фрагменты (адипиновая кислота, этиленгликоль, бутандиол), но и для смешанных сополизфиров, причем экстремальный характер в последнем случае выражен ярче. Причиной, вызывающей такой ход кривой, обычно считают перераспределение в системе межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Однако прямые экспериментальные данные, подтверждающие существование такого взаимодействия, отсутствуют.

В настоящей работе предпринята попытка найти взаимосвязь свойств ряда модифицированных полизфиров полидиэтиленгликольмалеинатсебацинатов (ПДЭМС) с их структурой на молекулярном уровне. Для этого использован метод ИК-спектроскопии.

Исследовали полизфирные на основе диэтиленгликоля (ДЭГ), малеинового ангидрида (МА) и себациновой кислоты (СК). Полизфирные синтезировали при эквимольном соотношении спиртовых и кислотных реагентов в расплаве при температуре 468–478К в атмосфере инертного газа как в одну (при одновременной конденсации исходных реагентов), так и в две стадии (взаимодействием ДЭГ с СК на первой стадии с образованием полимерного диола с последующей его конденсацией с МА). Первую стадию заканчивали при значении кислотного числа ~5 мг КОН/г. Кислотное число конечных продуктов составляло ~25 мг КОН/г.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Jasco IRA-1» при комнатной температуре и при температуре жидкого азота ( $T_{\text{ж.а}}$ ) в специальной криокамере. Образцы приготавливали в виде расплава между пластиинами КВг. Температуру размягчения ( $T_p$ ) определяли по методике, основанной на измерении деформации медленно нагреваемого переохлажденного образца полимера, находящегося под действием постоянной сжимающей нагрузки. За  $T_p$  принимали ту температуру, при которой наблюдали постоянное увеличение прироста деформации. Рентгенограммы сняты на приборе «Дрон-1».

Состав и свойства синтезированных ПДЭМС приведены в таблице. С увеличением содержания в рецептуре полизфиров МА плотность их возрастает. Зависимость  $T_p$  полизфиров от состава носит экстремальный характер (рис. 1). Самой высокой  $T_p$  характеризуются однородные себаци-

наты.  $T_g$  продуктов конденсации ДЭГ и МА ниже, что обусловлено наличием в них как малеинатных, так и фумаратных звеньев, так как в процессе синтеза протекает *цик-транс*-изомеризация. Наличие звеньев *цик*-изомера препятствует плотной упаковке молекул. Полималеинатсебацинаты размягчаются при более низкой температуре. Кривые зависимости вязкости полиэфиров от состава также проходят через минимум.

Сравнение свойств полиэфиров, полученных разными способами, свидетельствует о том, что продукты двустадийного синтеза характеризуются несколько более высокими значениями плотности и вязкости по сравнению с таковыми для продуктов одностадийного синтеза. Так, на кривых

Состав и свойства синтезированных полиэфиров

Поли- эфир, №	Мольное соотно- шение дэг : СК : МА	Способ синтеза	Плотность при 293К, г/см <sup>3</sup>	Степень кристал- личности (по ИК-спектрам)
1	1 : 0 : 1	Одна стадия	1,303	—
2	1 : 0,4 : 0,6	Одна стадия	1,197	—
3	1 : 0,4 : 0,6	Две стадии	1,193	—
4	1 : 0,5 : 0,5	Одна стадия	1,171	0,216
5	1 : 0,5 : 0,5	Две стадии	1,174	0,460
6	1 : 0,67 : 0,33	Одна стадия	1,140	0,460
7	1 : 0,67 : 0,33	Две стадии	1,144	1,000
8	1 : 0,834 : 0,166	Одна стадия	1,115	1,600
9	1 : 0,834 : 0,166	Две стадии	1,117	2,000
10	1 : 1 : 0	Одна стадия	1,089	3,400 *

\* Степень кристалличности полиэтиленгликольсебацината (ПЭГС)

ДТА при температуре 318–323К для полиэфиров 5, 7, 8 и 9 наблюдали эндотермические эффекты, связанные с плавлением кристаллической фазы. Величина эндотермического пика увеличивается при переходе от полиэфира, содержащего 0,5, к полиэфиру, содержащему 0,67 и 0,834 моля СК на 1 моль суммарного количества кислотных реагентов. Эндотермический пик для полиэфира 8, полученного обычным способом, в 1,43 раза меньше, чем для полиэфира 9, полученного в две стадии. Наличие этих эффектов свидетельствует о том, что синтез полиэфиров в две стадии способствует получению продуктов, содержащих в своем составе в большем или меньшем объеме упорядоченные области.

Для изучения ММВ и выявления его природы был применен метод ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены ИК-спектры в области 600–800 см<sup>-1</sup> ПДЭМС и полиэфира из СК и этиленгликоля. В исследуемой области спектры расплавов сополиэфиров имеют две полосы поглощения 785 и 736 см<sup>-1</sup>. В низкотемпературных спектрах появляются две новые полосы 765 и 725 см<sup>-1</sup>, а пик 736 см<sup>-1</sup> уменьшается по интенсивности и проявляется в виде плеча. Полоса 785 см<sup>-1</sup>, отсутствующая в спектре ПЭГС, принадлежит δСН-колебаниям во фрагменте СН=СН (в *транс*-конфигурации). Полосы 765 и 725 см<sup>-1</sup>, связанные с кристаллизацией и плавлением, можно расценить как «кристаллические». «Вымораживание» полосы 736 см<sup>-1</sup> позволяет расценить ее как «аморфную». В спектре ПЭГС полосы 765 и 725 см<sup>-1</sup> проявляются так же, как и в спектрах сополиэфиров. С увеличением доли СК интенсивность «кристаллической» полосы 765 см<sup>-1</sup> заметно возрастает. Отношение  $D_{765}/D_{736}$  в спектрах сополиэфиров при  $T_{ж.ж.}$  характеризует степень кристалличности.

В таблице приведены значения  $D_{765}/D_{736}$  для различных соотношений СК : МА. Из дифрактограмм было найдено, что основные пики в спектрах ПЭГС и СК совпадают. Следовательно, межплоскостные расстояния в кристаллах этих веществ одинаковы. Экспериментальные данные, изложенные выше, свидетельствуют о том, что формирование кристаллической решетки в сополиэфирах определяется в основном наличием фрагментов СК и упаковкой СН<sub>2</sub>-групп. Отсутствие расщепления полосы поглощения 725 см<sup>-1</sup> при  $T_{ж.ж.}$  означает, что исследуемые сополиэфиры кристаллизуются в триклинической сингонии [3]. При увеличении доли малеинатных фрагментов кристаллизация проходит в очень незначительной степени.

Нами измерены отношения оптических плотностей полосы  $785 \text{ см}^{-1}$  для образцов исследуемого ряда при  $T_{ж.а}$  и комнатной температуре  $D_{ж.а}/D_{ком}$ . Изменение интенсивности полосы поглощения при изменении температуры может быть связано с изменением ММВ [4]. Из рис. 1, на котором приведены результаты измерений, видно, что кривая  $D_{ж.а}/D_{ком}$  как функция состава имеет экстремальный характер аналогично зависимости  $T_p$  — состав. Поскольку измерения проведены для полосы поглощения, связанной с колебаниями СН-групп малеинатного фрагмента, то можно однозначно полагать, что повышение  $T_p$  связано со взаимодействием именно этой

Рис. 1. Зависимость  $T_p$  (1, 1'), вязкости (2, 2') и отношения интенсивностей полосы  $785 \text{ см}^{-1}$  при  $T_{ж.а}$  и  $T_{ком}$  (3) от состава полиэфиров: 1, 2 — одностадийный синтез; 1', 2', 3 — двустадийный синтез

Рис. 2. ИК-спектры полиэфиров в расплаве (A) и при  $T_{ж.а}$  (Б). Номера спектров соответствуют номерам полиэфиров в таблице

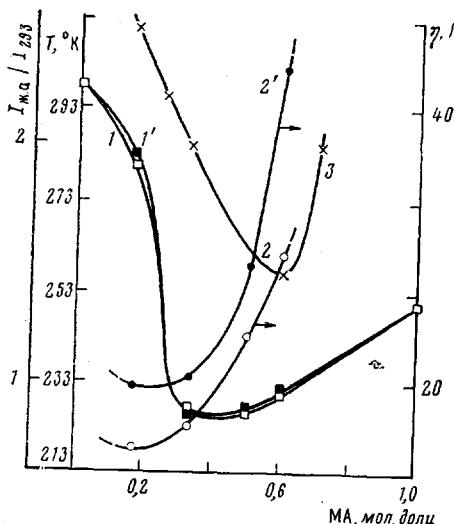


Рис. 1

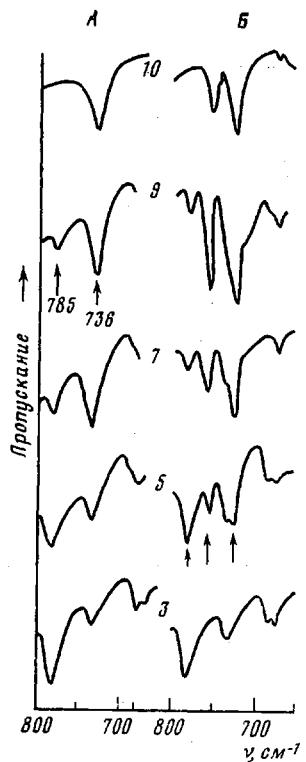


Рис. 2

части молекулярной цепи, а также с изменением расположения карбонильных групп, вызванного перемещением групп  $\text{CH}=\text{CH}$ . Таким образом, при достаточно большом содержании себацината в олигомере свойства молекулярной цепи определяются взаимодействием  $\text{CH}_2$ -групп, их способностью к кристаллизации. Введение в цепочку жестких фрагментов  $\text{CH}=\text{CH}$  мешает кристаллизации, нарушает упаковку себацинатных фрагментов, приводит к разрыхлению структуры и понижению  $T_p$ . Этот процесс развивается до тех пор, пока количество малеината не достигнет такого уровня, при котором кристаллизация себацинатов становится невозможной, тогда взаимодействие определяется расположением малеинатных фрагментов и карбонильных групп.

На рис. 3 представлены данные о влиянии состава ненасыщенных полиэфиров на механические свойства их сополимеров со стиролом. Найдено, что с увеличением количества ненасыщенной кислоты в составе полиэфиров, прочность отверженных продуктов имеет тенденцию к повышению, что связано с увеличением плотности поперечного сшивания получаемых полимеров. Однако на кривых зависимости  $\sigma_p$  сополимеров от степени ненасыщенности исходных полиэфиров наблюдается пологий участок при мольном соотношении ненасыщенной и модифицирующей кислоты до  $0,25 : 0,75$  для «одностадийных» и  $0,33 : 0,67$  для «двустадийных» полиэфиров. Такое поведение исследуемых объектов может быть объяснено кон-

курирующим влиянием двух факторов: кристаллизацией себацинатных блоков (особенно для продуктов двустадийного синтеза) и плотностью поперечного спшивания. Постоянство значений разрушающего напряжения в указанной области является следствием того, что уменьшение роли первого фактора при повышении степени ненасыщенности исходных полизэфиров компенсируется увеличением роли второго фактора. Дальнейшее увеличение степени ненасыщенности полизэфиров приводит к разрушению упорядоченных областей; в этом случае прочность сополимеров определяется преимущественно плотностью спшивки.

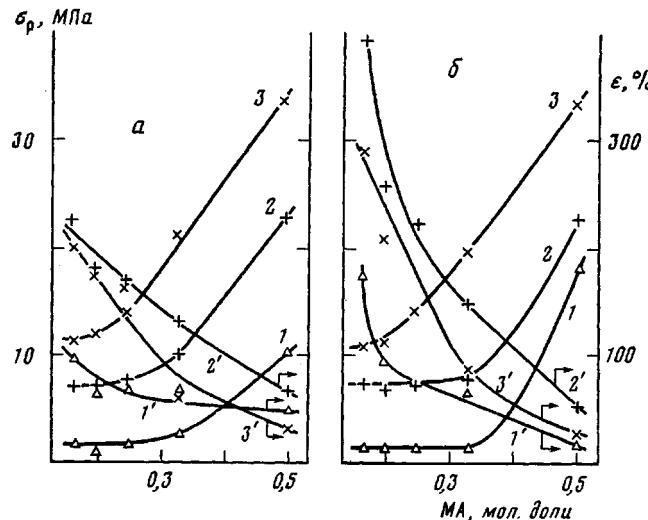


Рис. 3. Зависимость механических свойств сополимеров со стиролом ПДЭМС, полученных одностадийным (а) и двустадийным (б) способами от степени ненасыщенности полизэфиров: 1-3 —  $\sigma_p$ ; 1', 2', 3' —  $\epsilon_p$ . Соотношение полизэфир:стирол: 1, 1' — 2:1; 2, 2' — 1:1; 3, 3' — 1:2

Повышение степени ненасыщенности полизэфиров приводит к увеличению степени поперечного спшивания, сопровождаемого понижением деформируемости сополимеров, что связано с уменьшением средних размеров полизэфирных звеньев, находящихся между поперечными связями и определяющих способность сополимеров к деформации. Следует отметить, что сополимеры на основе полизэфиров, синтезированных в две стадии, характеризуются более высокой деформируемостью, чем на основе продуктов одностадийного синтеза, при этом прочность тех и других находится на одном уровне.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Виноградова С. В., Власова Е. С. О зависимости свойств от строения цепи в ряду полизэфиров жирных дикарбоновых кислот и гликолей.— Докл. АН СССР. 1954, т. 94, № 1, с. 61.
- Lorkowski H. J., Grützke U. Einfluß der Komponentenverteilung auf die Physikalischen Eigenschaften von Kopolyestern und Polyestergemischen.— Plaste und Kautschuk, 1971, v. 18, № 5, p. 332.
- Макаренко С. П., Пучковская Г. А., Коновалов Е. В. Исследование межмолекулярного взаимодействия длинноцепочных молекул методами ИК-спектроскопии.— В кн.: Межмолекулярные взаимодействия в конденсированных средах. Киев: Наукова думка, 1974, с. 34.
- Баштиев Н. Г. Введение в межмолекулярную спектроскопию. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, стр. 183.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
22.X.1980

**ON THE INFLUENCE OF MOLECULAR STRUCTURE  
OF POLYDIETHYLENE — GLYCOLMALEINATESEBACATES  
ON THEIR PROPERTIES**

*Avdeeva G. M., Pshenitsyna V. P., Sedov L. N.*

**S u m m a r y**

The influence of the composition and method of synthesis of polydiethyleneglycolmaleinatesebacates on their structure has been studied. The criteria of the evaluation of intermolecular interaction in polyesters are found. It is shown that properties of polyesters are determined by the interaction of CH<sub>2</sub>-groups of sebacate and their capacity to the crystallization at high content of sebamic acid or by the intermolecular interaction in maleinate fragments. The more ordered structure of polyesters obtained in two stages was found as well as the higher capacity to deformation of their copolymers with styrene.