

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ И АГРЕССИВНЫХ СРЕД
НА СОПОЛИМЕРЫ ГИДРОФИЛЬНЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ПОЛИЭФИРОВ

Пугачевская Н.Ф., Пшеницына В.Н., Седов Л.Н.

Ненасыщенные полиэфирные смолы повышенной гидрофильности широко применяют в различных отраслях народного хозяйства. Водоэмульгируемые смолы используют в композициях для пропитки бумаги, для изготовления печатных форм в полиграфии, для пропитки микропор металлического литья и т. д. Один из путей придания гидрофильности полиэфирным смолам — введение в цепь полиэфира остатков полиэтиленгликоля (ПЭГ). В зависимости от молекулярной массы ПЭГ и его содержания в полиэфире могут быть получены как водоэмульгируемые, так и водорастворимые смолы. Гидролитическая устойчивость гидрофильных смол — весьма важная характеристика, однако сведения по этому вопросу в литературе отсутствуют, в связи с чем представляло интерес исследовать поведение таких материалов в воде и различных средах.

Исследовали сopolимеры со стиролом полималеинатов (ПМ) и дималеинатов (ДМ) полиэтиленгликоля с $M=1000$. Используемые полиэфиры характеризовались следующими показателями: ПМ — $M=4130$, кислотное число 12,8 мг КОН/г, гидроксильное число 14,4 мг КОН/г, степень изомеризации малеинатных групп в фумаратные 37%; ДМ — $M=1050$, кислотное число 100 мг КОН/г, гидроксильное число 7 мг КОН/г, степень изомеризации 12,3%. Соотношение полиэфир : стирол в исходных смолах составляло 40 : 60 вес. %.

Образцы сopolимеров в виде стандартных лопаток, используемых для испытания на разрушающее напряжение при растяжении, помещали в воду, 10%-ный водный раствор NaOH и 25%-ный водный раствор H_2SO_4 и выдерживали их при комнатной температуре. Определяли степень набухания сopolимеров в изучаемых средах, количество веществ, экстрагируемых из них средой, а также количество веществ, экстрагируемых из образцов средой и горячим ацетоном. Изучали также изменение разрушающего напряжения при растяжении на образцах влажных после выдержки в средах и высушенных до постоянного веса. О процессах, происходящих в сopolимерах при выдержке в средах, судили по изменению их веса и по данным ИК-спектроскопии. Для спектроскопических исследований использовали пленки сopolимера ДМ толщиной 35–50 мкм. Снимали спектры пленок в исходном состоянии, а также пленок, выдержаных сутки в средах и затем высушенных.

На рис. 1 показано изменение веса сopolимеров со стиролом ДМ и ПМ в процессе выдержки в изучаемых средах. Повышенная гидрофильность ПЭГ, входящего в цепь исходных олигоефиров, обуславливает высокую степень набухания (до 30%) образцов во всех средах (кривые 1–3), причем максимум набухания достигается в течение первых дней выдержки образцов в среде. По-видимому, в этих продуктах диффузия молекул низкомолекулярного вещества в сopolимер облегчена также малой плотностью сшивки последнего. Такое поведение исследуемых материалов в средах существенно отличается от поведения сopolимеров с высокой плотностью сшивки, например на основе полидиэтиленгликольмалеината, для которых характерно постепенное увеличение веса в течение нескольких месяцев до достижения равновесного состояния [1]. Из рис. 1 видно, что вес высушенных образцов почти во всех случаях меньше веса исходных, что связано с вымыванием веществ, не вступивших в сополимеризацию. Это подтверждается результатами спектроскопического исследования (рис. 2). Так, исчезновение полосы при 1640 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$) и уменьшение при 950 cm^{-1} ($\delta_{C=C}$) можно связать с удалением низкомолекулярной части, содержащей двойные связи, уменьшение поглощения при 1740 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) характеризует вымывание не вступившего в реакцию олигоефира, а исчезновение полосы при 3500 cm^{-1} (ν_{OH}) — гидроксилсодержащих продуктов (например, ПЭГ).

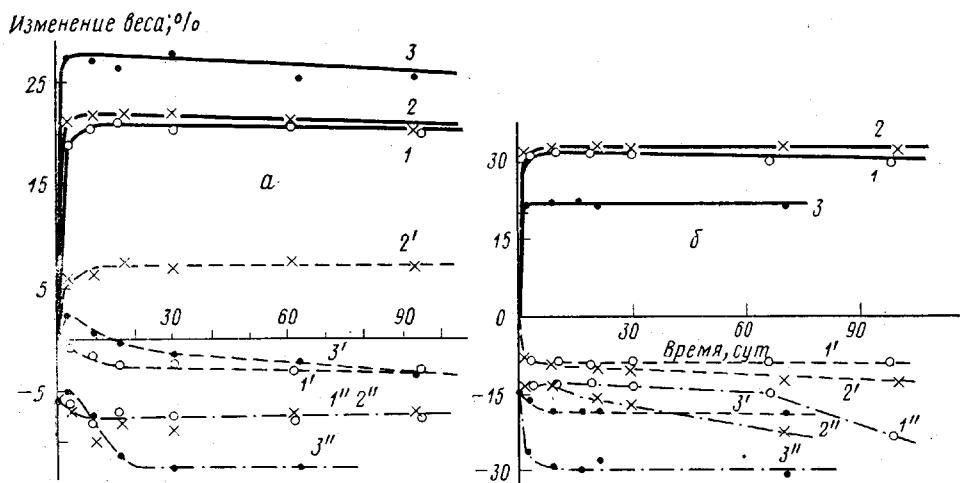


Рис. 1. Изменение веса сополимера ДМ (а) и ПМ (б) со стиролом при выдержке в воде (1, 1', 1''), 25%-ном растворе H_2SO_4 (2, 2', 2'') и в 10%-ном растворе $NaOH$ (3, 3', 3''); изменение веса образца: в среде (1-3), высушенного после извлечения из среды (1'-3') и после экстракции средой и ацетоном (1''-3'')

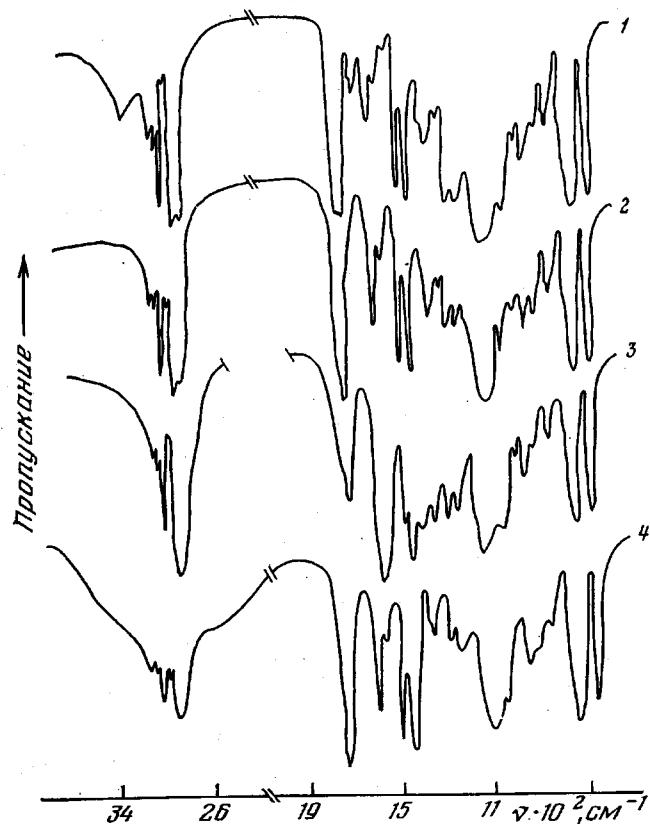


Рис. 2. ИК-спектры пленок исходного образца сополимера ДМ (1) и после обработки водой (2), 10%-ным раствором $NaOH$ (3) и 25%-ным раствором H_2SO_4 (4)

Вес высушенных после выдержки в кислоте образцов на основе ДМ (рис. 1, а, кривая 2) превышает первоначальный. По-видимому, в растворе кислоты происходит абсорбция молекул кислоты дималеинатом. В ИК-спектрах (рис. 2, кривая 4) сильно изменился фон поглощения в области 3100–2000 см⁻¹, полоса поглощения гидроксильных групп сместилась на 100 см⁻¹ в низкочастотную область и проявляется с максимумом у 2500 см⁻¹. Понижение фона обычно наблюдается только при возникновении сильных водородных связей (46–59 кДж/моль) [2]. В данном случае возможно образование водородных связей между молекулами H₂SO₄ и полярными группами ДМ, в том числе и не вошедших в сополимер.

Обнаруженное для сополимера ДМ увеличение веса образцов, высушенных после выдержки в кислоте, по сравнению с первоначальным весом не отмечается для сополимера ПМ. Есть и другие различия в поведении этих материалов. Так, наиболее сильное набухание сополимеров на основе ПМ наблюдается в воде и кислоте, а для сополимера ДМ — в щелочи. Разное поведение этих продуктов в средах определяется различиями в строении исходных олигоэфиров. Прежде всего нужно отметить, что молекулярная масса ПМ составляет 4200–4500 (степень конденсации ~4), а ДМ ~1200. Отсюда следует, что доля полярных концевых групп ПМ значительно меньше таковой в ДМ. Кроме того, и природа концевых групп различна: в ДМ обе концевые группы карбоксильные, а в ПМ в среднем на молекулу приходится одна карбоксильная и одна гидроксильная группа. Ненасыщенность ДМ в ~2 раза больше ненасыщенности ПМ, так как мольное соотношение реагентов (гликоль — малеиновый ангидрид) при синтезе ПМ составляет 1 : 1, а при синтезе ДМ — 1 : 2. В результате меньшей ненасыщенности ПМ по сравнению с ДМ количество реагентов, не вступивших в сополимеризацию со стиролом, в отверженном продукте на основе ПМ в 2,5 раза больше, чем в продукте на основе ДМ (рис. 1, точки на оси ординат).

Таким образом, если в сополимере ДМ и стирола основную роль в изменении свойств играют концевые группы и их взаимодействие со средой, то в сополимере ПМ и стирола этот фактор оказывает значительно меньшее влияние, и становится более заметной роль золь-фракции. Например, высокой концентрацией групп COOH в ДМ объясняется максимальное поглощение сополимера ДМ в щелочной среде, так как в результате взаимодействия NaOH с карбоксильными группами образуется соль, что приводит к существенному увеличению гидрофильтности системы. В спектрах образцов, выдержаных в щелочной среде, значительно уменьшается интенсивность карбонильной полосы (1720 см⁻¹), и появляется очень сильное поглощение в области 1500–1600 см⁻¹, а также новая полоса 1380 см⁻¹, что свидетельствует о протекании реакции солеобразования.

Протекание гидролитических процессов в изучаемых сополимерах под действием воды и кислоты незначительно, поскольку общее количество веществ, вымываемых из образца средой, а также экстрагируемых

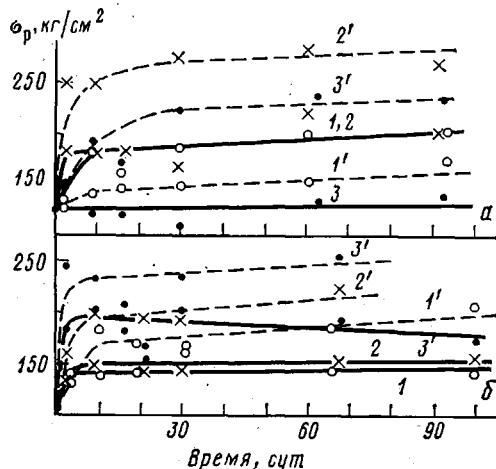
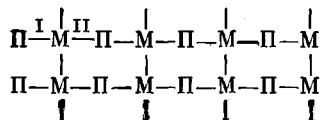


Рис. 3. Изменение разрушающего напряжения при растяжении сополимеров со стиролом ДМ (а) и ПМ (б) при выдержке в воде (1, 1'), 25%-ной H₂SO₄ (2, 2') и 10%-ной NaOH (3, 3'): 1–3 — влажные образцы после извлечения из среды; 1'–3' — образцы, высушенные после извлечения из среды

ацетоном из образцов, высушенных после выдержки в среде, не превышает содержания золь-фракции в исходных сополимерах или несколько большие последней (рис. 1, кривые 1" и 2"). В щелочной среде изменения веса сополимеров более существенны (кривые 3"), что связано с протеканием гидролиза, однако и в этом случае максимальное количество экстрагируемых средой и ацетоном достигается в первые дни воздействия среды, после чего на протяжении длительного времени остается практически постоянным. Это дает возможность предположить, что не все сложноэфирные связи проявляют одинаковую склонность к гидролизу, так как в противном случае должно было бы наблюдаться постоянное увеличение количества вымываемых продуктов. По-видимому, более легко гидролизуются сложноэфирные связи в звеньях, не вошедших в структурную ячейку. Если строение сополимера схематически представить следующим образом:



(П — остаток ПЭГ; М — остаток малеиновой (или фумаровой) кислоты), то, по нашему мнению, гидролиз связи I облегчен по сравнению с гидролизом связи II вследствие большей доступности первой. В результате гидролиза может отщепиться ПЭГ, который вымывается средой или ацетоном. Однако анализ сополимеров методом [3] показал, что при выбранном соотношении реагентов в реакции сополимеризации принимает участие ~65% непредельных звеньев полиэфира. Это значит, что не только остатки ПЭГ, но и отдельные участки полиэфирных цепей не входят в трехмерную сетку. Расчет, проведенный с учетом степени превращения реагентов при сополимеризации, а также с учетом количества веществ, не вступивших в сополимеризацию, показывает, что в исследуемом сополимере ~13 вес.% приходится на концевые полиэфирные блоки; содержание золь-фракции в исходном продукте, по данным экстракции, составляет ~15 вес.%. Таким образом, общее количество веществ, которое может экстрагироваться из образца средой или ацетоном в случае, если не затронута сетка, составляет ~28%.

Как видно из рис. 1, б (кривая 3) максимальное изменение массы образца в щелочной среде составляет 28–30%, что хорошо согласуется с результатами расчета.

Можно было бы предположить, что гидролиз идет и по связям типа II, так как это не обязательно должно сопровождаться изменениями веса. Но деструкция этих связей, нарушающая сетку, привела бы к уменьшению эффективной плотности шивки и в свою очередь к снижению прочности материала. Опыты показывают, что образцы после их выдержки в средах характеризуются более высокими значениями разрушающего напряжения при растяжении по сравнению с исходными, или их прочность находится на уровне последних (рис. 3). Увеличение прочности при воздействии сред, по-видимому, объясняется вымыванием золь-фракции из образца и снижением за счет этого пластифицирующего действия низкомолекулярных веществ. Пластифицирующим действием вещества среды объясняется и меньшая прочность влажных образцов по сравнению с высушенными. Аномальное поведение, наблюдаемое для сополимера ДМ в воде, для которого прочность влажных образцов больше прочности высушенных, объясняется, как и в случае с серной кислотой, дополнительным структурированием за счет образования водородных связей между молекулами воды и карбоксильными группами, а возможно, и простой эфирной связью олигоэфира.

Однако следует подчеркнуть, что все изменения прочностных характеристик, как и изменения веса, происходят в первые дни воздействия сре-

ды, а затем свойства стабилизируются и в течение длительного времени сохраняются на одном уровне.

Из приведенных результатов можно сделать вывод о том, что трехмерная сетка изученных сополимеров практически не разрушается за время испытания в указанных средах, а гидролизу подвержены главным образом сложноэфирные группы участков цепи, не вошедших в структурную ячейку.

Таким образом, несмотря на высокую степень набухания сополимеров гидрофильных полиэфиров на основе ПЭГ, они проявляют большую стойкость к действию воды и агрессивных сред при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л. Н., Ли П. З. Пласт. массы, 1964, № 7, с. 10.
2. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971, с. 318.
3. Седов Л. Н., Пугачевская Н. Ф., Зильберман Е. Г. Пласт. массы, 1970, № 8, с. 7.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
20.X.1983

УДК 541.64 : 539(2+3)

СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОМ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ

Беляев О. Ф., Алоев В. З., Зеленев Ю. В.

При исследовании кинетики кристаллизации и некоторых свойств спицтого закристаллизованного при разных степенях одноосного растяжения полихлоропрена (ПХП) авторами работ [1, 2] было обнаружено, что ряд свойств этого полимера испытывает скачкообразное изменение при некоторой критической степени растяжения образцов. В соответствии с теоретическими представлениями [3] этот результат в работах [1, 2] объясняли скачкообразным переходом от кристаллизации со складыванием к кристаллизации без складывания. Представляло интерес выяснить, сопровождаются ли эти скачкообразные изменения в структуре кристаллической фазы какими-либо изменениями в аморфной фазе, например, изменениями сегментальной подвижности. В связи с этим в настоящей работе, используя диэлектрический метод, исследовали влияние степени одноосного растяжения α спицтых образцов ПХП до кристаллизации на сегментальную подвижность в аморфных областях закристаллизованных образцов. Для сравнения исследовали также сегментальную подвижность в одноосно-растянутых аморфных образцах.

Образцы для исследования готовили методом ионного отложения из ПХП латекса ЛНТ-1. Полученный гель промывали в проточной воде в течение 1 сут, высушивали вначале на воздухе, а затем в вакууме до постоянного веса. Вулканизацию полученных пленок проводили при 140° в течение 40 мин. В качестве вулканизующего агента использовали окись цинка в количестве 5 вес.% по отношению к сухому веществу латекса. Степень сшивания вулканизованных пленок определяли по равновесному модулю ММ отрезка цепи между соседними по цепи узлами составляла $2,2 \cdot 10^4$. Вулканизованные аморфные образцы растягивали до определенной степени растяжения α с помощью обычного приспособления, выдерживали при 85° до завершения физической стадии релаксации, а затем кристаллизовали в растянутом состоянии при 24° . Закристаллизованные (или аморфные отрелаксированные) образцы помещали между электродами измерительной ячейки, находящейся в криостате, охлаждали криостат до -70° со скоростью 10 град/мин, а затем на-