

УДК 541.64:539.3:547.313.2

**ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ
СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ И ВИНИЛОВЫМ
СПИРТОМ**

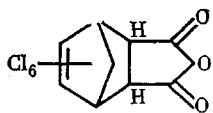
Белов М. Ю., Новиков С. Н., Бессонова Н. П., Рогожкина Е. Д.,
Изюмников А. Л., Хуцишвили В. Г., Богачев Ю. С., Шапелько Н. Н.,
Годовский Ю. К., Праведников А. Н.

Методом полимераналогичных превращений из сополимеров этилена и винилацетата получены тройные сополимеры этилена с виниловыми эфирами галогенсодержащих кислот и виниловым спиртом. Изучена зависимость физико-механических свойств, степени кристалличности и температуры плавления кристаллитов от состава сополимеров. Исследовано изменение молекулярно-массовых характеристик при полимераналогичных превращениях. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии модельных соединений показано, что доминирующим фактором, определяющим прочностные свойства синтезированных сополимеров, является взаимодействие различных полярных групп в аморфной фазе полимера.

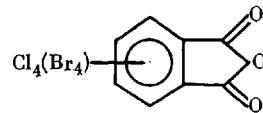
Сополимеризация этилена с винилацетатом (ВА) открывает широкие возможности для получения полимеров с разнообразными свойствами. Известно [1], что, подбирая различные сочетания сомономеров, можно в широком диапазоне изменять такие свойства полимера, как прочность, эластичность, температура плавления, растворимость и т. п. Кроме того, присутствие в сополимерах функциональных групп позволяет путем химического воздействия на них переходить к ряду новых сополимеров — бинарных или (в случае частичной замены функциональных групп) тройных.

Настоящая работа посвящена изучению физико-механических свойств тройных сополимеров этилена с виниловыми эфирами циклических галогенсодержащих кислот и виниловым спиртом (ВС), полученных методом полимераналогичных превращений из сополимеров этилена и ВА (ЭВА).

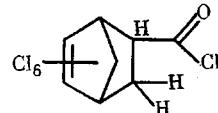
Синтез проводили в две стадии. На первой полностью гидролизовали винилацетатные звенья сополимера ЭВА. Эта реакция подробно описана в литературе [1]. На второй стадии в растворе бензола при 80° проводили ацилирование звеньев ВС сополимера этилена с виниловым спиртом (ЭВС). В качестве ацилирующих агентов использовали



хлорэндиковый ангидрид (ХЭТ)



тетрахлор-(тетрабромо-) фталевый ангидрид



хлорангидрид гексахлорнорборненкарбоновой кислоты (GXHK)

Таким же способом получали сополимеры, содержащие звенья виниловых эфиров фталевой и изометилтетрагидрофталевой кислот. При ацилировании групп ВС сополимера ангидридами дикарбоновых кислот синтезировали сополимеры, содержащие карбоксильные группы. Частичным гидролизом ВА-групп исходного сополимера ЭВА получали тройные сополимеры этилена, ВС и ВА. Оказалось, что реакция

Таблица 1

**Физико-механические свойства, $T_{\text{пл}}$ и T_c тройных сополимеров
(92,32 мол. % этилена)**

Состав сополимера, мол. %		Виниловый эфир *	σ_t , МПа	σ_p' , МПа	ε^{**} , %	T	T_c°	α_k , %
винилиловый эфир	виниловий спирт							
0,04	7,74	BA	—	15,0	130	110	—	45
0,39	7,29	BA	10,0	11,0	490	95	14	40
3,29	4,39	BA	4,4	13,5	1060	92	-5	36
7,68	—	BA	3,0	10,0	1230	73	-22	37
1,25	6,43	I	10,0	14,5	590	96	7	39
2,63	5,05	I	6,5	16,5	670	87	-2	28
4,53	3,15	I	3,7	17,7	760	74	1	21
2,64	5,04	II	17,0	27,2	500	84	—	26
5,05	2,63	II	18,0	29,3	400	80	6	11
7,57	0,11	II	28,0	24,4	415	31	26	10
0,89	6,79	III	18,0	29,0	490	—	—	—
1,00	6,68	IV	12,0	29,5	540	—	—	—
4,26	3,42	V	11,3	23,3	458	—	—	—
6,19	1,49	VI	14,1	25,3	518	—	—	—

* I—VI — виниловые эфиры ГХНК (I), ХЭТ (II), тетрабромфталевой (III), тетрахлорфталевой (IV), изометилтетрагидрофталевой (V) и фталевой кислот (VI) соответственно.

** Относительное удлинение при растяжении.

этерификации групп ВС указанными ангидридами дикарбоновых кислот протекает довольно медленно, вследствие чего не всегда удавалось добиться высокой конверсии ацилирования. Поэтому синтезированные сополимеры, как правило, содержали непрореагировавшие группы ВС, т. е. фактически являлись тройными сополимерами.

Состав полученных сополимеров определяли по данным элементного анализа, а также методом термической деструкции полимеров в вакууме по методике, описанной в работе [2] для сополимеров ЭВА.

Средние значения ММ полимеров определяли по данным ГПХ по методике [3]. Величину средней ММ, соответствующей максимуму хроматографического пика M_p , рассчитывали, используя универсальную калибровочную зависимость и значение характеристической вязкости $[\eta]$ полимера в ТГФ. Значения контурных длин \bar{L}_n , \bar{L}_w и \bar{L}_z , характеризующие соответственно среднечисленную, средневесовую и z-среднюю степень полимеризации, находили по калибровочной зависимости, приведенной в работе [3]. При помощи \bar{L}_n и \bar{L}_w определяли значения среднечисленной M_n' и средневесовой M_w' молекулярной массы. Эти значения являются кажущимися, поскольку на них влияют жесткость полимерных цепей, термодинамическое качество растворителя по отношению к данному полимеру и асимметрия хроматографического пика.

Степень кристалличности α_k и температуру стеклования T_c полимеров определяли методом микрокалориметрии. Калориметрические исследования проводили на сканирующем микрокалориметре Dsl-2, «Perkin — Elmer». Для расчета α_k использовали данные по теплоте плавления полистирина со степенью кристалличности 100% [4].

ИК-спектры сополимеров записывали на приборе «Perkin — Elmer 620». Образцы для записи ИК-спектров, представляющие собой пленки толщиной 10–20 мкм, помещали в обогреваемую кювету с окошками из КBr.

Радиационно-химическое сшивание сополимеров проводили на ускорителе электронов типа РТЭ. Мощность дозы составляла 0,3 Мрад/с.

Спектры ЯМР ^{13}C и ПМР записывали на спектрометре «Bruker HX-90» при 25°. Для стабилизации резонансных условий использовали сигнал дейтерия от D_2O , помещенной между стенками вставки с образцом и стандартной ампулы для ЯМР-измерений. Хим. сдвиги измеряли относительно сигнала циклогексана, который служил внутренним эталоном.

Состав и свойства некоторых полученных галогенсодержащих полимеров приведен в табл. 1. Синтезированные сополимеры обладают значительно более высоким уровнем физико-механических свойств по сравнению со свойствами исходных полимеров. Наибольшей разрывной прочностью σ_p характеризуются сополимеры, содержащие карбоксильные группы: сополимеры этилена и ВС с II, III, IV, V и VI. Для этих же сополимеров характерны относительно высокие значения предела текучести σ_t . Введение атомов галогенов также приводит к повышению σ_p . Так, σ_p для сополимеров, содержащих ~1 мол. % III или IV, выше, чем у сополимера, в состав которого входит ~6 мол. % VI.

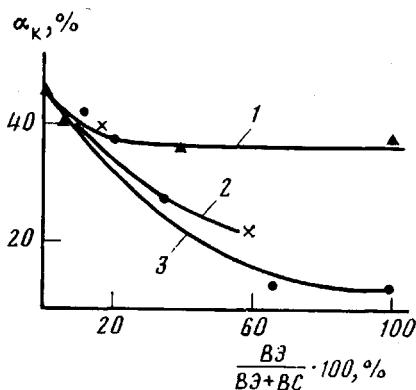


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость α_k от состава тройных сополимеров этилена (92,32 мол.-%), ВС и сложных виниловых эфиров:
1 – ВА, 2 – I, 3 – II

Рис. 2. Зависимость физико-механических свойств от состава тройных сополимеров этилена (92,32 мол.-%), ВС и ВА (a), II (б), I (в). 1 – σ_p , 2 – σ_t , 3 – ε

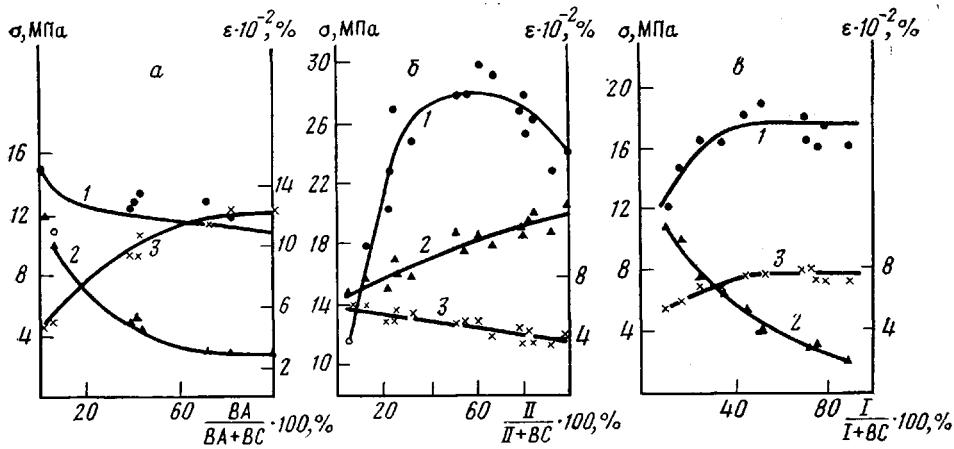


Рис. 2

Известно, что свойства сополимеров ЭВА зависят главным образом от их α_k , которая уменьшается при увеличении содержания групп ВА [1]. На рис. 1 представлена зависимость α_k некоторых исследуемых сополимеров от состава. Увеличение содержания в сополимерах звеньев II или I вызывает значительно более резкое снижение α_k , чем введение звеньев ВА.

Зависимость прочностных характеристик различных тройных сополимеров приведена на рис. 2. Значения σ_p тройных сополимеров этилена, ВС и ВА изменяются незначительно во всей области составов (рис. 2, a). При этом снижение α_k по мере замены групп ВС на ВА сопровождается уменьшением σ_p . А замена звеньев ВС на звенья II или I приводит к значительному возрастанию σ_p (рис. 2, б, в), однако α_k сополимеров, характеризующихся максимальным значением σ_p , в 2–3 раза ниже, чем у сополимеров этилена с ВА (рис. 1). По-видимому, доминирующим фактором, определяющим прочностные свойства синтезированных сополимеров, является не α_k , а взаимодействие в аморфной фазе различных полярных групп – гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, атомов галогенов.

На взаимодействие карбоксильных групп в аморфной фазе сополимеров указывают данные ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах сополимеров этилена и II полоса поглощения с максимумом 3500 см^{-1} , характерная для мономерного гидроксила карбоксильной группы, появляется лишь при 130° , т. е. в расплаве полимера, что свидетельствует об ассоциации этих групп.

Влияние структуры боковых полярных групп на энергию взаимодействия между ними было изучено методом ИК-спектроскопии на низкомолекулярных соединениях, моделирующих звенья виниловых эфиров дикарбоновых кислот в сополимерах: моноизопропиловых эфирах хлорэнди-

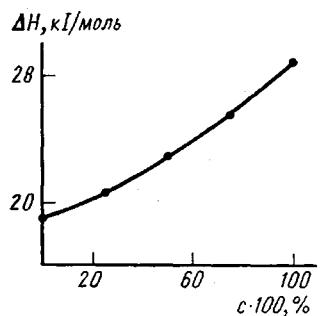


Рис. 3

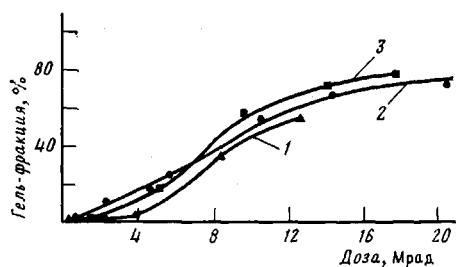


Рис. 4

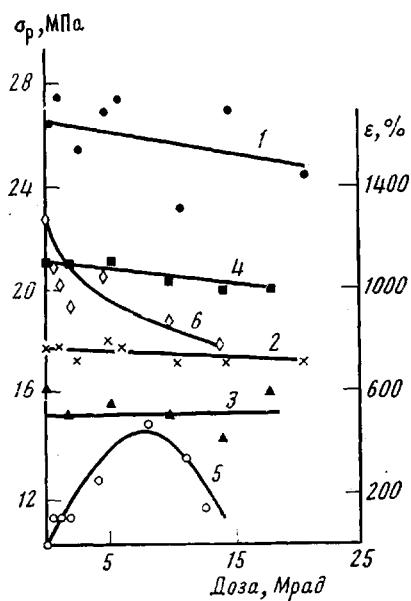


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость средней энергии водородной связи в комплексах в системе $\text{CH}_3\text{COOH} - (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ от состава системы. $c = [\text{CH}_3\text{COOH}] / ([\text{CH}_3\text{COOH}] + [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}])$

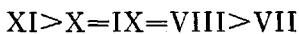
Рис. 4. Зависимость гель-фракции радиационно-спицтых сополимеров этилена с ВА (1), II (2) и I (3) от поглощенной дозы

Рис. 5. Зависимость физико-механических свойств радиационно-спицтых сополимеров этилена с BXЭТ (1, 2), I (3, 4), ВА (5, 6) от поглощенной дозы. 1, 3, 5 — σ_p ; 2, 4, 6 — ε

ковой (VII), тетрабромфталевой (VIII), тетрахлорфталевой (IX), метилтетрагидрофталевой (X) и фталевой (XI) кислот. Известно, что энергия взаимодействия карбонильных групп характеризуется положением максимумов полос поглощения в области 1700 cm^{-1} , причем более прочные связанные карбонильные группы поглощают при меньших частотах. Для перечисленных эфиров определены следующие положения максимумов полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям карбонильных групп:

Эфир	VII	VIII	IX	X	XI
$\nu_{C=O}, \text{cm}^{-1}$	1713	1709	1708	1708	1692
	1745	1733	1730	1730	1725

Таким образом, по энергии взаимодействия карбонильных групп эфиры располагаются в ряд



Видимо, различия в энергии взаимодействия карбонильных и других полярных групп в значительной степени обусловливают различия физико-механических свойств синтезированных сополимеров. Действительно, согласно данным, представленным в табл. 1, замена звеньев II на звенья III, характеризующиеся более высокой энергией взаимодействия карбонильных групп, приводит к существенному возрастанию σ_p сополимера. С другой стороны, на прочностные характеристики сополимеров оказывает влияние наличие полярных связей углерод — галоген. Так, σ_p сополимеров, содержащих звенья II, выше, чем у сополимеров с VI и V, хотя энергия взаимодействия карбонильных групп у последних выше, чем в сополимерах, содержащих звенья II.

В табл. 1 приведены значения T_c и α_k для сополимера ЭВА, тройных сополимеров этилена, ВС и некоторых виниловых эфиров галогенсодержащих кислот. Усиление меж- и внутримолекулярного взаимодействия

полярных групп при замене части ВА-звеньев ЭВА на ВС и затем на звенья виниловых эфиров галогенсодержащих кислот приводит к повышению T_c сopolимеров. При этом максимальное увеличение T_c и снижение α_k наблюдается у сopolимеров, содержащих наиболее полярные звенья II.

Таким образом, на физико-механические свойства синтезированных сopolимеров существенно влияет взаимодействие различных полярных групп в аморфной фазе сopolимеров, причем наибольший вклад вносят карбоксильные группы.

Характер взаимодействия карбоксильных групп исследовали методом ЯМР в системе уксусная кислота — изопропиловый спирт, моделирующей в грубом приближении взаимодействие между этими группами в аморфной фазе исследуемых сopolимеров. Анализ ЯМР-спектроскопических зависимостей хим. сдвигов ^1H и ^{13}C функциональных групп системы, проведенной по методу, предложенному в работе [5], показал, что в системе уксусная кислота — изопропиловый спирт образуются ассоциаты, имеющие состав 3 : 1, 2 : 2, 1 : 3. При этом ассоциаты с составом 3 : 1 наблюдаются при содержании кислоты 100–50 мол.%, с составом 2 : 2 при 75–25 мол.%, с составом 1 : 3 при 50–0 мол.%. Самоассоциаты кислоты и спирта образуются при содержании кислоты 75–100 и 0–25 мол.% соответственно. Учитывая распределение числа различных ассоциатов в системе в зависимости от концентрации кислоты, по корреляционному уравнению $\Delta H = 1,17(\delta - \delta_m)$ [6] можно рассчитать концентрационную зависимость средней энергии водородной связи ΔH по величинам хим. сдвигов δ . В корреляционном уравнении δ_m — хим. сдвиг свободной группы ОН. Для исследуемой системы хим. сдвиги δ_m для кислоты и спирта равны соответственно 4,5 и 0,6 м.д. [7, 8]. Такая зависимость приведена на рис. 3. Увеличение концентрации кислоты в системе спирт — кислота приводит к монотонному росту прочности связи в ассоциатах. По-видимому, и в тройных сopolимерах замена групп ВС на более полярные звенья кислых виниловых эфиров дикарбоновых кислот также приводит к повышению суммарной энергии взаимодействия карбоксильных и спиртовых групп и, как следствие этого, к увеличению значений σ_p .

Результаты исследования изменений молекулярно-массовых характеристик при гидролизе сopolимеров ЭВА и последующем ацилировании групп ВС, представленные в табл. 2, указывают на возрастание жесткости полимерных цепей при увеличении полярности винилэфирного звена в сopolимерах. Жесткость полимерных цепей оценивали по величине па-

Таблица 2
Молекулярно-массовые характеристики сopolимеров этилена (86,14 мол.%),
ВС и виниловых эфиров карбоновых кислот

Состав сopolимера, мол.%		Виниловый эфир	[η], дл/г	$M_p \cdot 10^{-3}$	$\sqrt{\frac{M'_n}{M'_w}} \cdot 10^{-2}$	$\bar{L}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{L}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{L}_z \cdot 10^{-3}$	K
винило- вый эфир	винило- вый спирт								
5,51	8,35	BA	0,60	31,6	14,3	0,68	1,80	3,45	2,2
9,98	3,88	BA	0,67	34,2	19,3	0,84	2,36	6,43	1,8
11,63	2,23	BA	0,70	39,6	21,4	0,89	2,62	7,44	1,9
13,29	0,57	BA	0,66	49,9	24,0	0,93	3,07	9,87	2,1
13,86	—	BA	0,68	61,0	21,9	0,87	2,69	6,93	2,8
7,92	5,94	I	0,44	88,6	30,3	0,87	2,12	4,21	2,9
11,69	2,17	I	0,37	107,6	34,1	0,81	1,95	3,35	3,2
12,75	1,11	I	0,37	112,7	36,3	0,82	1,95	3,57	3,1
13,22	0,64	I	0,34	113,2	35,7	0,86	1,75	2,75	3,2
13,86	—	I	0,32	102,7	33,3	0,77	1,60	2,42	3,1
6,75	7,11	II	0,31	31,8	8,6	0,21	0,73	1,13	3,7
10,31	3,55	II	0,36	46,5	14,0	0,27	0,99	1,71	3,3
11,54	2,32	II	0,33	47,7	13,8	0,25	0,91	1,56	3,5
11,86	2,00	II	0,39	32,6	9,8	0,13	0,86	1,87	3,4
12,70	1,16	II	0,40	11,3	4,3	0,06	0,35	0,55	2,6

раметра K , равного отношению $\bar{M}_v/\bar{M}_n'\bar{M}_w'$. Величина K достигает максимального значения у сополимеров, содержащих наиболее полярные звенья II. В принципе K зависит также от термодинамического качества растворителя по отношению к данному полимеру и асимметрии хроматографического пика. Однако в данном случае влияние этих факторов должно приводить к заниженным значениям K , особенно для сополимеров, содержащих звенья II.

Из табл. 2 следует, что величина контурной длины \bar{L}_n , характеризующая степень полимеризации полимеров, незначительно снижается как при гидролизе ЭВА, так и при последующем ацилировании групп ВС хлорангидридом ГХНК кислоты. При ацилировании ХЭТ-ангидридом происходит снижение \bar{L}_n в ~3,5 раза, причем эта величина остается постоянной при изменении степени ацилирования от 50 до 80 %. При более глубоком ацилировании значение \bar{L}_n уменьшается в 7–14 раз по сравнению со значением для исходного сополимера. Можно предположить, что некоторое снижение σ_p сополимеров, содержащих >6 мол.% звеньев II (рис. 2, б), связано со значительным падением ММ сополимеров при высоких степенях ацилирования.

Результаты термомеханических исследований ряда синтезированных тройных сополимеров показали, что при увеличении содержания объемных винилэфирных звеньев резко понижается температура текучести. Вероятно, это связано с уменьшением T_{pl} полиэтиленовых блоков у таких сополимеров (табл. 1). Как и в случае сополимеров ЭВА [1], теплостойкость синтезированных тройных сополимеров можно повысить посредством радиационно-химического сшивания. Образование сетчатых структур при воздействии ионизирующего излучения на тройные сополимеры этилена, ВС и виниловых эфиров галогенсодержащих кислот подтверждается данными по гель-фракции в этих сополимерах, представленными на рис. 4. Величина поглощенной дозы, необходимая для получения сополимеров с заданным значением гель-фракции, в случае сополимеров, содержащих звенья I и II, ниже, чем в случае ЭВА. Однако, согласно результатам, представленным на рис. 5, облучение тройных сополимеров, содержащих звенья I и II, дозами до 20 Мрад мало влияет на σ_p и ϵ сополимеров в отличие от сополимеров ЭВА. Видимо, образование при радиационном сшивании химических связей между цепями полимеров препятствует межмолекулярному взаимодействию полярных групп, и, таким образом, происходит замена сетки физических связей на сетку химических связей, что и является причиной слабого влияния ионизирующего излучения на физико-механические свойства исследованных галогенсодержащих сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974, с. 176.
2. Barall E. M., Porter R. S., Johnson J. F. Analyt. Chem., 1963, v. 35, № 1, p. 73.
3. Илюмников А. Л., Величко Г. Т., Кренцель Л. Б., Литманович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 326.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 1, с. 623.
5. Шапелько Н. Н., Богачев Ю. С., Хуцишвили В. Г., Булатова Н. П. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, № 4, с. 740.
6. Одиноков С. Е., Машковский А. А. Докл. АН СССР, 1975, с. 220, № 5, с. 1130.
7. Jentschura U., Lippert E. Ber. Bunsenges Chem., 1971, B. 75, № 6, p. 556.
8. Васенина Л. К., Марченко В. А., Богачев Ю. С., Якушин Ф. С., Шапелько Н. Н., Шатеншнейд А. И. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, № 2, с. 443.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5.XI.1984

**INFLUENCE OF INTERMOLECULAR INTERACTION
ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF TERPOLYMERS
OF ETHYLENE WITH VINYL ESTERS OF HALOGEN-CONTAINING
ACIDS AND VINYL ALCOHOL**

Belov M. Yu., Novikov S. N., Bessonova N. P., Rogozhkina Ye. D.,
Izyumnikov A. L., Khutsishvili V. G., Bogachev Yu. S.,
Shapet'ko N. N., Godovskii Yu. K., Pravednikov A. N.

S u m m a r y

Terpolymers of ethylene with vinyl esters of halogen-containing acids and vinyl alcohol have been synthesized by polymeranalogous transformations of ethylene — vinyl acetate copolymers. The dependence of physico-mechanical properties, crystallinity and melting point of crystallites on composition of copolymers was studied. The change of molecular mass characteristics in the course of polymeranalogous transformations was studied. The essential dependence of strength properties of synthesized terpolymers on interaction of various polar groups in amorphous phase was shown by IR- and NMR-spectroscopy of model compounds.