

УДК 541.64:547.315.2

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ МИКРОБЛОЧНОСТИ НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПИПЕРИЛЕНА СО СТИРОЛОМ

Могилевич М. М., Шапиро Ю. Е., Попова С. Д.,
Ермилова Т. А., Буданов Н. А.

На сополимерах пиперилена со стиролом с содержанием стирола 22,5–74,5% и контролируемыми молекулярными параметрами (ММ, \bar{M}_M , микроструктурой пипериленовых звеньев) изучен характер влияния распределения стирольных звеньев в цепях сополимеров (степени микроблочности S) на их физико-механические свойства и устойчивость к старению. Для сополимеров с высоким содержанием стирола (61,0–74,5%) установлена сильная зависимость свойств от величины S в определенном интервале варьирования S и значительное изменение этого интервала при старении или пластификации сополимеров, причем твердость является возрастающей функцией S , а устойчивость к старению, прочность к удару и эластичность – убывающими. Полученные результаты интерпретированы в рамках доменной структурной модели полимерного тела.

Сополимеры пиперилена со стиролом (СПС) все шире применяют в промышленности [1]. Квалифицированное использование СПС нуждается в направленном регулировании их свойств.

Цель настоящей работы – изучение свойств СПС в зависимости от степени микроблочности и других молекулярных параметров.

Исследовали СПС, полученные радикальной сополимеризацией в растворе. Синтез, выделение и очистку сополимеров проводили по методикам, описанным в работах [2, 3]. Характеристики образцов сополимеров представлены в таблице. Содержание стирола и ММ определяли по методикам [2, 4].

Полная микроструктура исследуемых сополимеров установлена методом ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР ^{13}C получены на спектрометре «Tesla BS-567A» при рабочей частоте 25,142 МГц и 40° в режиме фурье-преобразования с широкополосным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами (ширина полосы 900 Гц). Образцы анализировали в виде 25%-ных растворов в CDCl_3 . Число накоплений 2000–6000. В качестве критерия микроблочности принята величина $S = I_{\text{расч}}^{\text{расч}} / (I_{\text{м.н}} + I_0)$, где I_0 , $I_{\text{м.н}}$ – наблюдаемые интегральные интенсивности сигналов от орто-, мета- и пара-протонов; $I_{\text{расч}}^{\text{расч}}$ – теоретически рассчитанная интегральная интенсивность: $I_{\text{расч}}^{\text{расч}} = 3/I_0$ [5]. Поскольку из-за существенного уширения и наложения сигналов определение содержания структурных звеньев пиперилена по спектрам ЯМР ^1H затруднено, для анализа микроструктуры была использована спектроскопия ЯМР ^{13}C . Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C СПС показано на рис. 1 [6–11]. Содержание пипериленовых звеньев определяли по интегральным интенсивностям хорошо разрешенных метильных сигналов при 13,75; 18,30; 20,58; и 22,49 м. д. соответствующих 3,4-, 1,2-транс, 1,4-транс и 1,4-циклическим присоединениям пиперилена. Сигналы от ядер углерода, входящих в состав одинаковых метильных групп, выбирали

Характеристика сополимеров пиперилена со стиролом

Образец, №	Содержание стирола, %	Содержание звеньев пиперилена, мол. %				\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	S
		1,2-транс	1,4-цик	1,4-транс	3,4-				
1	22,5	28,5	15,5	49,8	6,2	2200	13 200	5,95	0,064
2	45,6	24,6	21,8	47,1	6,6	3700	13 000	3,52	0,130
3	61,0	23,7	25,4	45,8	5,2	7700	26 000	3,38	0,219
4	63,9	18,5	24,9	49,2	7,2	8300	26 000	3,14	0,483
5	70,3	19,3	25,3	50,6	4,8	7800	22 000	2,83	0,650
6	74,5	15,2	33,9	43,1	7,5	9700	28 500	2,95	0,687

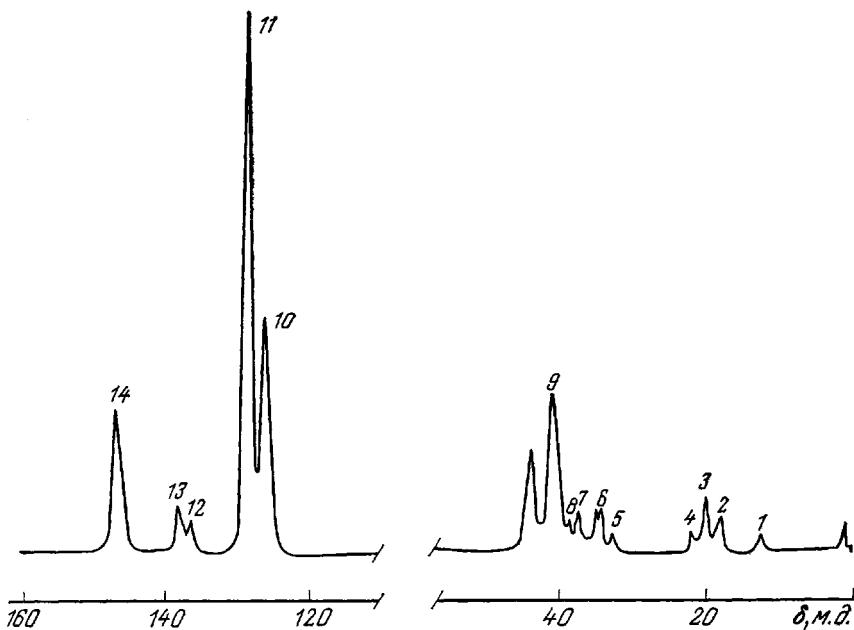


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера пиперидена со стиролом, содержащего 68,9 мол.% стирола. Растворитель CDCl_3 , 40° . Отнесение сигналов: CH_3 : 1 – 3, 4, 2 – 1,2-транс, 3 – 1,4-транс, 4 – 1,4-цис; CH_2 : 5 – 1,4-цис, 6 – 1,4-транс, 7 – 1,2-транс, 8 – 1,4-цис, 9 – 1,4-транс и CH - и CH_2 -стирола; Аг: 10 – C_2 , 11 – $\text{C}_{3,4}$, 14 – C_4 ; $=\text{CH}$: 12 – 1,2-транс + 1,4-цис, 13 – 1,4-транс

при количественной оценке микроструктуры для исключения погрешности за счет ядерного эффекта Оверхаузера.

Пленки СПС толщиной 20–25 мкм на подложках из стали или стекла получали поливом из растворов в ксиоле с последующей сушкой при $20 \pm 2^\circ$ в течение 24 ч. Твердость покрытия определяли на маятниковом приборе МЭ-3, прочность к удару – на приборе У-1, эластичность – на прессе Эриксена [12]. Изменение ненасыщенности покрытия при старении устанавливали спектрально методом внутреннего стандарта [13] по уменьшению оптических плотностей полос поглощения 750, 975 и 1645 см^{-1} , отнесенных соответственно к колебаниям 1,4-цис-, 1,4-транс- и $\text{C}=\text{C}$ валентных двойных связей.

Зависимость свойств СПС от величины S устанавливали в отдельных сериях опытов, причем образцы в каждой серии отбирали таким образом, чтобы другие молекулярные параметры сополимеров, также влияющие на показатель свойств, менялись несущественно. Для физико-механических свойств это – величины ММ, ММР и содержание стирола в сополимере; а для устойчивости покрытий к старению – микроструктура пипериденовых звеньев, содержание звеньев стирола и ММ.

Зависимость твердости h , прочности к удару Y и эластичности $\dot{\epsilon}$ покрытий на основе СПС от величины S представлена на рис. 2 и 3. Для покрытий на основе образцов серий I и II (стирол в серии I 22,5–45,6%, а в серии II – 63,9–74,5%) рост S сопровождается увеличением h по линейному закону с различными угловыми коэффициентами прямых для каждой серии. Для образцов обеих серий при старении твердость возрастает, причем сохраняется линейный характер зависимости $h=f(S)$.

В начале и конце старения наблюдаются два предельных уровня свойств покрытий – максимальный и минимальный со значениями прочности к удару соответственно $Y=50$ и 10 см и эластичности $\dot{\epsilon}=9,0$ и $0,0 \text{ мм}$. На предельных уровнях два этих свойства покрытий не зависят от величины S во всем диапазоне варьирования S (рис. 3, а, кривые I и V и рис. 3, б, кривые I–III). В промежутке между предельными уровнями прочность к удару и эластичность оказываются высоко чувствительными к изменению S (рис. 3, а, кривые II–IV и рис. 3, б, кривые IV–VII). На этих кривых по мере роста S область, где эти свойства не зависят от величины S , сменяется областью, где прочность к удару и эластичность оказываются убывающими функциями S . Протяженность каждой из ука-

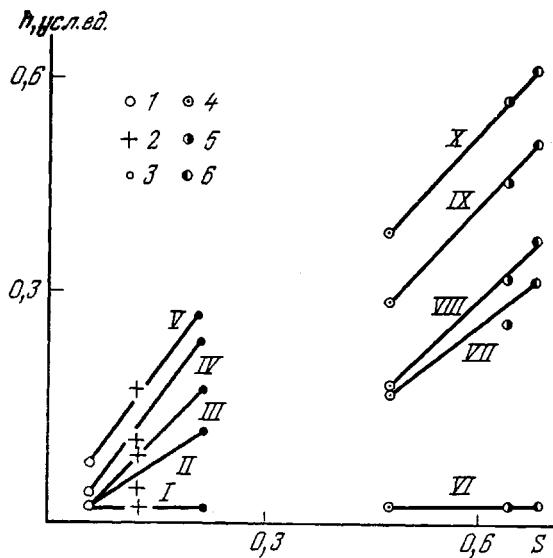


Рис. 2. Зависимость твердости покрытий h на основе сополимера пиперилена со стиролом от степени микроблочности S . Длительность старения покрытия при 20° , ч: I, VI – 0; II, VII – 12; III, VIII – 48; IV, IX – 96; V, X – 168. Здесь и на рис. 3, 4 номера точек соответствуют номерам образцов в таблице

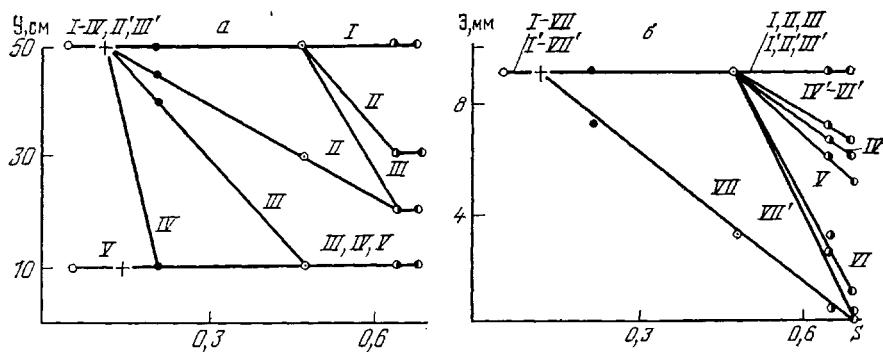


Рис. 3. Зависимость прочности к удару Y (а) и эластичности ϑ (б) покрытий на основе сополимера пиперилена со стиролом от степени микроблочности S . Длительность старения покрытия при 20° , ч: а: I – 0, II, II' – 12, III, III' – 48, IV – 72, V – 96, II' – III' – образцы пластифицированы 3% хлорпарафина XII-470; б: I, I' – 0, II, II' – 12, III, III' – 24, IV, IV' – 48, V – 72, VI, VI' – 96, VII, VII' – 168, I – VII' – образцы пластифицированы 3% хлорпарафина ХП-470

занных характеристических областей S_x для функций $Y=f_1(S)$ и $\vartheta=f_2(S)$ и критические значения степени микроблочности S_{kp} , при которых происходит смена вида функции, определяются при прочих равных условиях длительностью старения покрытий τ . Так, для кривых II–IV (рис. 3, а) протяженность первой характеристической области S_{x1} с $Y=50$ см составляет $0,064–0,130$, а при второй S_{x2} с $Y=10$ см меняется следующим образом: при $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 \dots S_{x2}^1 < S_{x2}^2 < S_{x2}^3 \dots$ и $S_{kp1}^1 < S_{kp2}^2 < S_{kp3}^3 \dots$ В промежутке между $S_{kp1}=0,130$ и S_{kp2} каждой кривой лежит область высокой чувствительности прочности к изменению S .

Область высокой чувствительности эластичности покрытия к изменению S находится в пределах $0,483 < S < 0,687$. Однако в одинаковых условиях старения падение эластичности покрытия происходит медленнее, чем прочности к удару (рис. 3, а, б). В этой связи минимальное предельное значение эластичности установлено лишь для образца с $S=0,687$ (рис. 3, б, кривая VII), а вторая характеристическая область, где эластичность постоянна ($\vartheta=0$) и не зависит от величины S для других образцов СПС, оказалась экспериментально не достигнутой. На рис. 4 приведена зависимость относительного изменения ненасыщенности покрытий при старе-

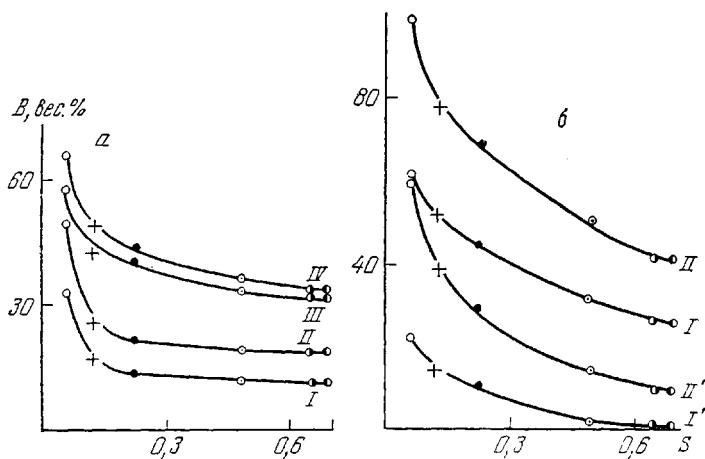


Рис. 4. Относительное изменение ненасыщенности покрытий B на основе сополимеров пиперилена со стиролом при старении в зависимости от степени микроблочности S : a – изменение общей ненасыщенности; длительность старения покрытия при 110° , ч: I – 1, II – 4, III – 10, IV – 20; b – изменение содержания двойных связей: I, II – 1,4-цис; I', II' – 1,4-транс; длительность старения покрытия при 110° , ч: I, I' – 1, II, II' – 10

ния от степени микроблочности. Рост величины S приводит к торможению расходования двойных связей, причем наиболее реакционно-способны пипериленовые звенья 1,4-цис-конфигурации.

Представленные результаты оказалось возможным интерпретировать в рамках доменной структурной модели полимерного тела, ранее успешно примененной к трактовке характера связи свойства – микроблочность сополимеров бутадиена со стиролом [5]. Согласно этой модели, сополимеры содержат домены двух типов, различающиеся как по химическому составу, так и по физическим свойствам: преимущественно полистирольные, жесткие и трудно релаксирующие и преимущественно полипипериленовые, эластичные и легко релаксирующие. Чем больше степень микроблочности, тем более выражена доменная структура полимерного тела и тем более однородны по химическому составу сами домены. Жесткие, обогащенные стиролом домены способны сильно взаимодействовать друг с другом с образованием каркасных структур с высоким уровнем внутренних напряжений и повышенным сопротивлением деформации. Простейшей структурной моделью такого полимерного тела может служить объем, заполненный шарами (доменами), причем степень заполнения растет эквивалентно развитости доменной структуры сополимеров.

Зависимость скорости расходования двойных связей при старении от степени микроблочности (рис. 4) должна быть связана с существованием различных по напряженности микрообластей. Макромолекулы (участки макромолекул) сополимеров, вовлеченные в жесткие трудно релаксирующие структуры, находятся под действием сильных внутренних напряжений, они обладают повышенной реакционной способностью при старении [14]. Напротив, макромолекулы (участки макромолекул), входящие в состав легко релаксирующих структур, инертнее при старении. С ростом S доменная структура лучше развита, и большая доля пипериленовых звеньев находится вне зоны действия внутренних напряжений. Соответственно скорость расходования двойных связей в покрытиях при старении с ростом S должна убывать, что согласуется с экспериментом (рис. 4). Однако эффективная устойчивость к старению, о которой судили по изменению физико-механических свойств покрытий, с ростом S падает (рис. 2 и 3). При этом степень деградации физико-механических свойств покрытий при старении коррелирует с глубиной окисления (убылью ненасыщенности).

Это противоречие также объяснимо с учетом доменной структуры сополимеров. Как отмечено, с увеличением степени микроблочности возрастает

число ПС-доменов и(или) их размер, и не исключено, что после S_{kp2} развитие каркасных структур достигает такой стадии, когда все ПС-домены соприкасаются друг с другом [5]. Эту стадию можно уподобить стадии монолитизации, которая наблюдалась при полимеризации олигоэфира-крилатов [15]. Свойства полимерного тела на стадии монолитизации, в том числе и физико-механические свойства, определяются качеством полимерных прослоек между соприкасающимися полимерными частицами [15, 16]. Вполне вероятно, что толщина полипириленовых прослоек в узких напряженных зонах соприкосновения ПС-доменов падает с ростом S . В этом предположении при старении окисление до равных глубин должно привести к более значительному изменению физико-механических свойств у образцов с большей S , что согласуется с экспериментальными данными (рис. 2 и 3). Окислению при старении подвергаются преимущественно пириленовые звенья (участки) полимерных молекул, поскольку окисляемость диеновых звеньев в сополимерах на порядок выше, чем звеньев стирола [17].

Характер зависимости физико-механических свойств от микроблочности также вполне понятен с учетом указанной структурной модели. Действительно, двум предельным уровням свойств покрытий на основе СПС до начала и в конце старения соответствуют полимерные тела с различными доменными структурами. Вполне вероятно, что в покрытиях до начала старения уровень развития доменной структуры исключает взаимодействие жестких ПС-доменов друг с другом во всем диапазоне варьирования S , и соответственно эластичность и прочность к удару оказываются независимыми от величины S (рис. 3, а, кривые I и рис. 3, б, кривые I–III). По мере старения покрытий окисление и окислительная деструкция приводят к деградации эластичных пириленовых доменов, к переходу их из высокоэластичного в стеклообразное состояние [18], сближая такие домены по физическим свойствам с жесткими ПС-доменами с соответствующим ростом твердости и падением эластичности и прочности к удару (рис. 2 и 3). В полимерном теле, состоящем из химически разнородных, но близких по физическим свойствам доменов, физико-механические свойства при достижении определенной глубины окисления (окислительной деструкции) уже не должны зависеть от степени микроблочности, которая влияет на соотношение полипириленовых и ПС-доменов, что фиксируется экспериментально, как нижний предельный уровень свойств (рис. 3, а). Структуру такого полимерного тела можно представить как объем, полностью заполненный шарами (доменами), подвижность которых резко ограничена.

Эволюция структуры сополимеров в процессе старения будет заключаться в превращении исходной двудоменной структуры в конечную практическим однодоменную, с жесткими доменами, хотя и различающимися химически. Не исключено, что при критических значениях степени микроблочности эволюция каркасных структур в объеме полимерного тела достигает такого уровня, когда при S_{kp1} ПС-домены начинают существенно взаимодействовать между собой, а при S_{kp2} практически все ПС-домены оказываются в соприкосновении друг с другом и жесткая каркасная структура в основном сформировалась. Соответственно в покрытиях на основе СПС со значениями степени микроблочности $S \leq S_{kp1}$ и $S \geq S_{kp2}$ эластичность и прочность к удару не зависят от величины S , а область высокой чувствительности свойств к изменению S лежит в диапазоне $S_{kp1} \leq S \leq S_{kp2}$. С увеличением степени микроблочности возрастает число жестких ПС-доменов и(или) их размер и соответственно увеличивается тенденция к образованию жесткого каркаса из состыкованных друг с другом доменов. Поэтому твердость является возрастающей функцией S , а прочность к удару и эластичность — убывающими (рис. 2 и 3).

Опыты с пластифицированными образцами СПС подтверждают приведенную трактовку результатов. Пластификация при прочих равных условиях тормозит старение покрытий, понижая темп деградации их физико-механических свойств (рис. 3). Пластификация пириленовых структур выводит их из-под действия внутренних напряжений: макромолекулы

(участки макромолекул), входящие в состав легко релаксирующих структур, менее реакционноспособны, устойчивее при старении. Размягчая жесткие ПС-домены (окисленные полипипериленовые), пластификаторы сближают их по свойствам с эластичными пипериленовыми доменами, снижая в однодоменном полимерном теле зависимость свойств от степени микроблочности.

Таким образом, в рамках доменной структурной модели полимерного тела оказалось возможным непротиворечиво объяснить установленную в настоящей работе сильную зависимость свойств СПС от степени их микроблочности и характер изменения этой зависимости при окислительном старении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова С. Д., Могилевич М. М., Манеров В. Б. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1986. № 3. С. 24.
2. Попова С. Д., Могилевич М. М., Манеров В. Б., Ермилова Т. А., Басов Б. К., Лысанов В. А. Лакокрасоч. материалы и их применение. 1986. № 2. С. 14.
3. Манеров В. Б., Коноваленко Н. А., Могилевич М. М., Самоцветов А. Р., Попова С. Д., Проскурина Н. П., Зязина Т. Б., Ермилова Т. А., Котова Р. А., Бурцева Л. И., Ульянова Е. Б. Лакокрасоч. материалы и их применение. 1984. № 5. С. 5.
4. Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 32.
5. Могилевич М. М., Манеров В. Б., Шапиро Ю. Е., Ермилова Т. А., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1479.
6. Katritzky A. R., Weiss D. E. // Rubber Chem. and Technol. 1975. № 5. Р. 1044.
7. Elgert K.-F., Ritter W. // Makromolek. Chem. 1976. V. 7. № 7. Р. 2021.
8. Шапиро Ю. Е., Шкуренко С. И., Швецов О. К., Хачатуров А. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 803.
9. Corno C., Priola A., Cesce S. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. Р. 1314.
10. Aubert P., Sledz J., Schue F., Brevard C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 4. Р. 955.
11. Эскина М. В., Мягкова Л. А., Кропачева Е. Н. // Исследование строения макромолекул методом ЯМР высокого разрешения. М., 1983. С. 21.
12. Каракина М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., 1977. 239 с.
13. Алексеева И. А., Спасский С. С. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 11. С. 1645.
14. Козале А., Портгер Р. Реакция полимеров под действием напряжений. Л., 1983. 440 с.
15. Березин М. П., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1872.
16. Лазунов В. М., Голиков И. В., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 191.
17. Сухов В. Д., Красноваева В. С., Могилевич М. М., Манеров В. Б. // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 4. С. 98.
18. Лившиц Р. М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1981. № 5. С. 13.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
27.IV.1987

INFLUENCE OF THE MICROBLOCKS NUMBER ON PROPERTIES OF PIPERYLENE – STYRENE COPOLYMERS

Mogilevich M. M., Shapiro Yu. Ye., Popova S. D.,
Yermilova T. A., Budanov N. A.

Summary

Influence of the distribution of styrene units in copolymer chains (microblocks number S) on physico-mechanical properties and ageing resistance has been studied for piperylene – styrene copolymers with 22.5-74.5% of styrene and controlled molecular parameters (MM, MMD, microstructure of piperylene units. For high content of styrene (61.0-74.5%) the properties depend essentially on the S value in definite range of S variation. Ageing and plastification of copolymers result in the essential change of this range. The hardness is increased with S increase, while ageing resistance, impact strength and elasticity are decreased. The obtained results are explained in the framework of domain structural model of polymer solid.