

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ НА ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

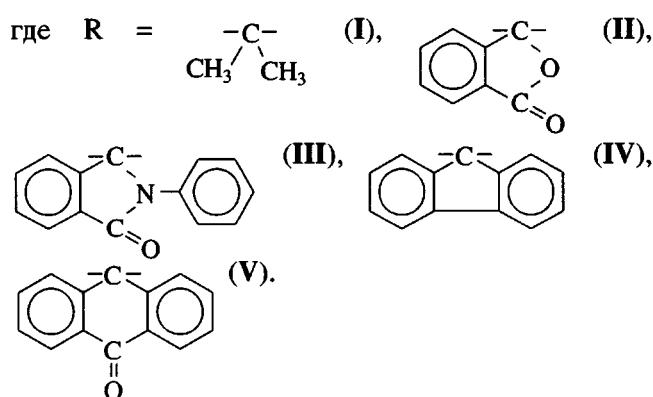
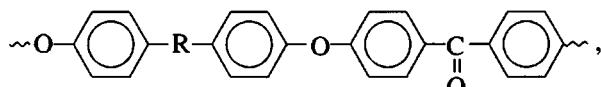
© 2001 г. В. В. Казанцева, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин,
В. В. Шапошникова, Т. И. Киселева, К. И. Донецкий

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 28.02.2000 г.
Принята в печать 30.03.2000 г.

Синтезированы полиэфиркетоны, содержащие различные группировки между ароматическими ядрами в основной цепи, и исследованы физические характеристики пленочных образцов. Результаты экспериментов и расчетов показали, что механические характеристики изменяются симбатно удельной энергии когезии и параметру растворимости. Введение сильно полярных группировок в полиэфиркетоны существенно повышает разрушающее напряжение, модуль упругости и теплостойкость полиэфиркетонов.

Ароматические полиэфиркетоны (ПЭК) в настоящее время находят широкое применение в качестве тепло- и термостойких конструкционных термопластов. Интерес к этим полимерам не ослабевает, и на их основе путем введения в линейную цепь ПЭК различных групп, усиливающих или уменьшающих их межмолекулярное взаимодействие, можно получить полимерные материалы с широким спектром механических и физических характеристик. При этом их способность к переработке не утрачивается. В настоящей работе синтезирован ряд ПЭК с различными группировками между ароматическими ядрами в основной цепи полимера.



В результате появляется возможность выявить влияние этих группировок на свойства ПЭК, поскольку вся остальная химическая структура остается одной и той же.

Все исследованные ПЭК хорошо растворяются в хлороформе, при испарении которого образуются прозрачные пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЭК указанного строения синтезировали по методике, описанной ранее [1, 2]. Приведенную вязкость ПЭК измеряли в хлороформе при 25°C и концентрации 0.5 г полимера в 100 мл растворителя: она составляла 0.57, 0.49, 0.39, 0.60 и 0.58 дL/g для полимеров I–V соответственно.

Пленки получали из 5%-ного раствора в хлороформе поливом на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленки сушили в следующем режиме: 60°C – 2 ч, 80°C – 2 ч, 100°C – 2 ч, 120°C – 2 ч, 140°C – 4 ч, 160°C – 6 ч, 180°C – 14 ч, 200°C – 25 ч. Для ПЭК I сушку завершали при 150°C в течение 20 ч. Из полученных пленок вырезали образцы для исследования термомеханических и прочностных свойств. Термомеханические исследования проводили на приборе с рычажным

Таблица 1. Механические свойства исследованных ПЭК

Полимер	$\sigma_{\text{в.э.}}$, МПа	$\varepsilon_{\text{в.э.}}$, %	σ_p , МПа	ε_p , %	$E \times 10^{-3}$, МПа	T_c , К	ρ , г/см ³
I	65.40	6.0	62.1	200	1.30	423/435	1.190/1.183
II	85.50	7.0	80.3	100	1.81	493/501	1.260/1.259
III	88.50	7.0	83.0	10	1.65	513/498	1.208/1.212
IV	93.25	7.0	82.3	10	1.87	516/528	1.240/1.231
V	—	—	105.5	8	2.14	513/490	1.234/1.232

Примечание. $\sigma_{\text{в.э.}}$ – предел вынужденной эластичности, $\varepsilon_{\text{в.э.}}$ – деформация, соответствующая пределу вынужденной эластичности, σ_p – разрушающее напряжение, ε_p – разрывное удлинение, E – модуль упругости, T_c – температура стеклования, ρ – плотность; в числителе даны экспериментальные значения, а в знаменателе – расчетные.

устройством, который обеспечивает поддержание постоянного напряжения в ходе опыта.

Для исследования использовали пленочные образцы с длиной рабочей части 25 и шириной 2 мм. Скорость нагревания 20 град/мин.

Прочностные свойства исследовали на динамометре типа Поляни с автоматической регистрацией показаний прочности и деформации. Использовали образцы пленок с длиной рабочей части 10 и шириной 2 мм. Скорость растяжения 0.033 мм/с.

Плотность определяли путем подбора жидкости, плотность которой равнялась плотности образца. В качестве таковой брали смеси дистиллированной воды и жидкости Туле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При рассмотрении прочностных свойств исследованных нами ПЭК хорошо видно влияние различных группировок. Наименьшую прочность имеют образцы из ПЭК I, наибольшую – V (табл. 1). Можно отметить, что ароматические группировки, в отличие от алифатических, резко увеличивают разрушающее напряжение. Однако при этом деформируемость полимеров, содержащих такие группировки, понижается. В ряду исследованных различных ароматических групп можно проследить определенную зависимость свойств от характера их химического строения (увеличение прочности с ростом количества ароматических ядер и наличия полярных групп). Такая же зависимость наблюдается при рассмотрении теплостойкости этих полимеров, которая определяется величиной T_c , а также плотности.

В настоящее время имеется возможность расчета различных физических свойств полимеров

на основе химического строения повторяющегося звена [3, 4]. Создана компьютерная программа для проведения таких расчетов [5, 6]. В настоящей работе мы вычислили такие свойства, как мольная энергия когезии, дипольный момент, энергия межмолекулярного взаимодействия, температура стеклования T_c и плотность. Две последние величины были измерены также экспериментально. Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 1.

Как видно, мольная энергия когезии возрастает в ряду полимеров I–V. Однако при этом повышается и ММ звена полимера. Поэтому для сравнения различных звеньев ПЭК была найдена удельная когезии, рассчитанная как

$$\left(\sum_i \Delta E_i \right)_{\text{уд}} = \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_{\text{мол}} / M_0,$$

где $(\sum_i \Delta E_i^*)_{\text{мол}}$ – мольная энергия когезии, M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена. Также рассчитаны параметры растворимости изученных полимеров.

Дипольный момент возрастает в том же ряду, свидетельствуя об увеличении полярности (табл. 2). Значения T_c с обычной для таких расчетов точностью совпадают с экспериментальной величиной. То же относится и к плотности.

Представляет интерес оценить энергию когезии (мольную и удельную) непосредственно для самих группировок, заключенных между ароматическими ядрами. Такие расчеты были проделаны нами для всех структур, и их результаты показаны в табл. 3.

Таблица 2. Физические характеристики исследованных ПЭК

Полимер	$(\sum_i \Delta E_i^*)_{\text{мол}}$, Дж/моль	μ , Д	E_m , Дж/моль	M_0	$(\sum_i \Delta E_i^*)_{\text{уд}}$, Дж/г	δ , (Дж/см ³) ^{1/2}
I	129200	2.50	420.9	406.5	317.80	19.33
II	161600	2.76	530.0	496.5	325.47	20.20
III	172337	2.84	591.5	528.6	326.02	19.83
IV	184572	2.92	685.5	556.6	331.60	20.16
V	194245	2.95	617.0	571.6	339.80	20.42

Примечание. μ – дипольный момент, E_m – энергия межмолекулярного взаимодействия, $(\sum_i \Delta E_i^*)_{\text{уд}}$ – удельная энергия когезии, δ – параметр растворимости.

Таблица 3. Характеристики групп, заключенных между ароматическими ядрами

R в полимере	$\sum_i \Delta V_i$, Å ³	M_g	$(\sum_i \Delta E_i^*)_{\text{мол}}$, Дж/моль	$(\sum_i \Delta E_i^*)_{\text{уд}}$, Дж/г	δ , (Дж/см ³) ^{1/2}
I	51.2	42.0	9358	222.8	14.4
II	108.3	132.0	44399	336.4	21.5
III	155.8	164.2	55168	336.0	20.0
IV	174.0	192.2	67470	351.0	20.9
V	187.1	207.2	77074	372.0	21.6

Примечание. $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем группы, M_g – молекулярная масса группы, δ – параметр растворимости, рассчитанный на группу, заключенную между ароматическими ядрами.

Из табл. 1 видно, что разрушающее напряжение ПЭК увеличивается при переходе от структуры I к структуре II, при этом удельная энергия когезии, а также параметр растворимости возрастают. Для структур II–IV примерно одинаковы прочность и параметр растворимости. Для структуры V наблюдается хрупкое разрушение, прочность образца – наибольшая и параметр растворимости также максимальен. Более показательным в этом смысле является сравнение модулей упругости с удельной энергией когезии и параметром растворимости, рассчитанным как для всего повторяющегося звена в целом, так и для отдельных групп, заключенных между ароматическими ядрами. Из сравнения данных табл. 1–3 видно, что модуль упругости существенно увеличивается при переходе от структуры I к структуре II. Однако при переходе от структуры II к структуре III модуль упругости несколько понижается, а затем

при переходе к структурам IV и V – существенно увеличивается. Таким образом, модуль упругости изменяется симбатно изменению параметра растворимости и удельной энергии когезии.

Анализируя полученные результаты в целом, можно заключить, что введение карбовых группировок между ароматическими ядрами в ПЭК способствует увеличению прочности и модуля упругости пленочных материалов, при этом никаких проблем с растворимостью в процессе приготовления пленок не возникает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С. А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2526.

2. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 217.
3. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
4. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.
5. Аскадский А.А., Клинских А.Ф. // Пласт. массы. 1988. № 4. С. 29.
6. Аскадский А.А., Клинских А.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 83.

The Effect of Chemical Structure of Poly(ether ketones) on their Physical Properties

V. V. Kazantseva, A. A. Askadskii, S. N. Salazkin, V. V. Shaposhnikova,
T. I. Kiseleva, and K. I. Donetskii

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117334 Russia*

Abstract—Poly(ether ketones) containing various groups between aromatic rings in the backbone were synthesized, and the physical properties of the related film samples were studied. The experimental results and calculation data showed that the mechanical characteristics, specific cohesive energy, and solubility parameter of the polymers studied change in a cymbate same manner. It was established that the introduction of high-polarity groups results in a significant increase in the ultimate tensile stress, elastic modulus, and thermal stability of the examined poly(ether ketones).