

ХІМІЧНА ПЛАСТИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ БЕЗ БІЧНИХ ГРУП

Проаналізовано зміни температур склування (T_c), енергії когезії ($E_{\text{ког}}$), модуля пружності при зсуві (G) в рядах поліетерів, що відрізняються полярністю ван-дер-ваальсовим об'ємом ($V_{\text{вв}}$) ланок. Також вивчено явище хімічної пластифікації в поліетерах через введення в основний ланцюг макромолекул додаткових неполярних груп. Показано, що критерій хімічної пластифікації записується як $\Delta T_c = \text{const} \Delta V_{\text{вв}}$.

Ключові слова: пластифікація, пластифікувальний ефект, температура склування, ван-дер-ваальсовий об'єм, поліетери.

Хімічна пластифікація полімерів полягає у зміні хімічного складу макромолекул, яка знижує температуру переходу полімеру зі склоподібного до високоеластичного стану – температуру склування (T_c), і супроводжується зменшенням значень його деяких термодинамічних, електричних, фізико-хімічних характеристик і в'язкості.

У праці [1] показано, що такий тип пластифікації можливий через зменшення полярності ланок макромолекул, заміни бічних полярних груп на менш полярні та неполярні або жорстких фрагментів ланцюгів макромолекул на гнучкі. Проте інформація про особливості хімічної пластифікації для різних класів полімерів обмежена.

Для гетероланцюгових полімерів, ланцюги яких не містять бічних груп, одним із методів хімічної пластифікації є зменшення полярності ланок макромолекул. Для поліоксидів та поліімінів заміна в ланках полярних груп на неполярні, наприклад, у поліетиленоксиді групи -O- з дипольним моментом 0,45 Д та в полівініліміні групі -NH- з дипольним моментом 0,4 Д на неполярну групу -CH₂- призводить до втрати полярності полімеру і диполь-дипольної взаємодії ланок, що характерно для поліметилену. Температуру склування (T_c) та деякі характеристики названих полімерів, що мають різний хімічний склад ланок, наведено в табл. 1. Значення T_c і μ узяті з праці [2; 3]. Ван-дер-ваальсовий об'єм полімеру, віднесений до мономерної ланки, розраховано за формулою $V_{\text{пт.}}/V_{\text{вв}} = 1,55$, де $V_{\text{пт.}} = M/\rho$

(M – молекулярна маса ланки, ρ – густина полімеру). Енергії внутрішнього обертання ($U_{\text{во}}$) навколо валентного зв'язку запозичені з роботи [4]. Енергія когезії ланки ($E_{\text{ког}}$) та метиленового фрагменту з кількістю валентних зв'язків, тожних ланкам полярних полімерів, розрахована за внеском у цю енергію структурних груп [2]. Модуль зсуву полімеру в аморфному стані, або його жорсткість, (G_a) визначали з емпіричного співвідношення Ван-Кревелена та Ховтицера

$$G_a \approx \frac{3}{1 + \frac{600}{T_c}} 10^9 \text{ Н/м}^2,$$

де G_a – жорсткість полімеру, T_c – температура склування.

Дані табл. 1 свідчать, що при заміні полярних груп у ланках поліетиленоксиду та полііміну з відповідними значеннями дипольного моменту (μ) на неполярну метиленову групу послаблюються сили міжмолекулярного зчеплення ($E_{\text{ког}}$), сегменти набувають більшої гнучкості та рухомості (зменшується T_c), а полімер – меншої пружності (G_a – зменшується). Це відповідає явищу пластифікації. Узгоджується з таким висновком і збільшення ван-дер-ваальсового об'єму ($V_{\text{вв}}$) – простору, що займає мономерна ланка, в якій не можуть проникнути інші ланки з енергією, що відповідає звичайним температурам.

Вибрані полярні полімери T_c поліетиленоксиду та полііміну не корелюють зі значеннями їх-

Таблиця 1. Значення T_c , об'ємної, термодинамічної, електричної, пружної характеристик та когезії полімерів

Полімер	Ланка та метиленовий фрагмент	T_c , К	$V_{\text{пт.}} \cdot 10^6$, м ³ /моль	$U_{\text{во}}$, кДж/моль	μ , Д	$E_{\text{ког}}$, кДж/моль	$G_a \cdot 10^{-9}$, Н/м ²
Поліетиленоксид	-CH ₂ -CH ₂ -O-	206	26,4	3,2	0,45	15,1	0,66
Полівінілімін	-CH ₂ -CH ₂ -NH-	228	28,5	8,3	0,4	13,45	0,76
Поліметилен	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	170	30,9	11,5	-	12,4	0,82

Таблиця 2. Значення T_c , об'ємної, пружної характеристик та когезії поліоксидів

Полімер	Ланка	T_c, K		$\rho_a \cdot 10^{-3},$ кг/м ³	$V_{вв} \cdot 10^6,$ м ³ /моль	$E_{коз}/зв'язок,$ кДж/моль	$G_a \cdot 10^{-9}$ Н/м ²
		експ.	розн.				
Поліметилен оксид	-CH ₂ -O-	213	215	1,25	15,48	5,49	0,79
Поліетилен оксид	-(CH ₂) ₂ -O-	206	207	1,125	25,2	5,2	0,77
Політриметилен оксид	-(CH ₂) ₃ -O-	195	198	1,0	37,4	4,9	0,73
Політетра метиленоксид	-(CH ₂) ₄ -O-	185	192	0,98	44,6	4,6	0,71

ніх дипольних моментів. T_c поліетиленоксиду нижча, ніж у полііміну, а його ланка полярніша, ніж ланка полііміну (дипольний момент зв'язків вуглецю з іншими атомами тим більший, що правіше розташований елемент у періодичній системі). Причиною вищої порівняно з поліетиленоксидом T_c поліетиленіміну є більше значення енергії внутрішнього обертання ($U_{во}$) навколо зв'язку -NH- порівняно зі зв'язком -O- (табл. 1). Це робить ланцюги макромолекул полііміну менш гнучкими, ніж поліетиленоксиду.

Іншим методом хімічної пластифікації полярних полімерів без бічних груп є введення в основний ланцюг макромолекул додаткових неполярних груп, зокрема, неполярних груп -CH₂-. Таку пластифікацію ілюструють етери зі зростаючою в ланці кількістю неполярної групи. У табл. 2 наведені значення T_c та деякі характеристики ряду поліоксидів, ланки яких відрізняються кількістю -CH₂- груп.

У табл. 2 наведені значення T_c , отримані експериментально та розраховані за груповими внесками згідно з працею [2]. Значення T_c доволі близькі. Графіки залежності експериментальної і теоретично розрахованої T_c поліоксидів від кількості груп -CH₂- у ланці макромолекули та ван-дер-ваальсового об'єму, віднесеного до мономерної ланки, наведені на рис. 1 та 2.

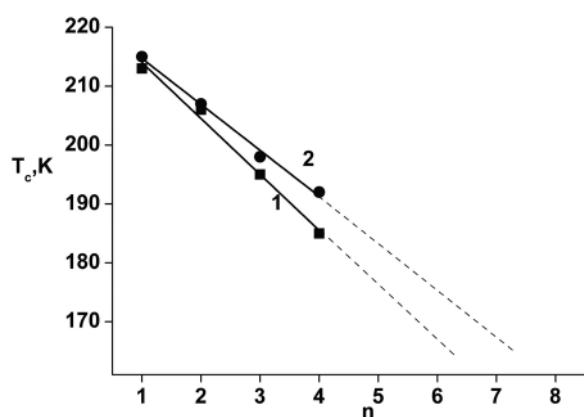


Рис. 1. Залежність температури склування T_c поліоксидів від кількості метиленових груп уздовж ланцюга головних валентностей у межах мономерної ланки: 1 – експериментальні значення; 2 – розраховані теоретично значення

Хімічна пластифікація цього класу полімерів полягає в тому, що T_c пропорційно зменшується

при збільшенні кількості неполярних груп у ланці поліоксиду, що видно з табл. 2 та рис. 1. Екстраполяція цієї залежності на T_c поліметилену (табл. 1) показує, що вплив полярної групи -O- на температуру склування зникає при досягненні довжини неполярного фрагменту в ланці поліоксиду у 6 метиленових груп.

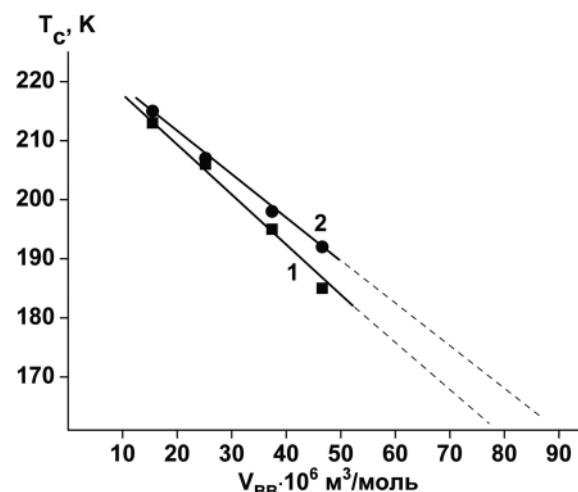


Рис. 2. Залежність температури склування T_c поліоксидів від ван-дер-ваальсового об'єму полімеру, розрахованому на мономерну ланку: 1 – експериментальні значення; 2 – розраховані теоретично значення

Дані табл. 2 та рис. 2 показують лінійну залежність T_c поліоксиду з різним вмістом неполярних груп -CH₂- від ван-дер-ваальсового об'єму, зарахованого до мономерної ланки. Критерій для зниження T_c поліоксиду при такому типі хімічної пластифікації записують як:

$$\Delta T_c = \text{const} \Delta V_{вв}$$

Аналогічну залежність встановлено у праці [1] на інших полімерних об'єктах при частковій заміні у ланці ланцюга макромолекули полярних груп на неполярні.

Критичне значення ван-дер-ваальсового об'єму, віднесеного до мономерної ланки, при якому зникає вплив полярної групи на T_c поліоксиду через наявність неполярних груп, становить $\sim 65-75 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Хімічна пластифікація поліоксидів, під якою розуміють збільшення рухомості ланцюгів полярних макромолекул, їхньої гнучкості, що відо-

бражується зниженням T_c полімеру при введенні до складу ланки неполярних груп $-\text{CH}_2-$, супроводжується також зменшенням енергії когезії, що припадає на валентний зв'язок основного ланцюга ($E_{\text{ког.}}/\text{зв'язок}$), та зменшенням пружності полімеру (G_a).

Пластифікація поліоксидів через додаткове введення метиленових груп до складу полярної ланки змінює і такі характеристики полімеру, як відносно видовження та твердість. Зокрема, введення в ланку поліметиленоксиду додатково однієї неполярної групи збільшує порівняне видовження полімеру від 15–45 % для поліметиленоксиду до 700–1200 % для поліетиленоксиду [5]. У цій же праці показано, що твердість поліметиленоксиду при переході до поліетиленоксиду зменшується з 150–180 МПа до 99 МПа.

Полярний етерний зв'язок $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ мають також ланки поліметилеформалей. У них групи $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ чергуються з метиленовими групами. Хімічна пластифікація в цих полімерах відбувається через збільшення розміру фрагмента метиленових груп між групами $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, що показано в табл. 3.

Залежності T_c поліформалей від кількості неполярних груп $-\text{CH}_2-$ у метиленовому фрагменті та від ван-дер-ваальсового об'єму, зарахованого до мономерної ланки, наведені в табл. 3 та на рис. 3–4. На цих рисунках, як і на аналогічних залежностях для поліоксидів, спостерігається пропорційне зниження T_c полімеру при зростанні довжини метиленового фрагменту в ланках полімеру та ван-дер-ваальсового об'єму, зарахованого до мономерної ланки.

На відміну від поліоксидів, вплив полярної групи $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ на температуру склування полімеру стає несуттєвим при більшому розмірі метиленового фрагмента, після досягнення довжини цього фрагмента у 21 метиленову групу. Збільшується і критичне значення ван-дер-ваальсового об'єму, зарахованого до мономерної ланки, яке становить $295,10^6 \text{ м}^3/\text{моль}$.

Загальним для обох типів полімерів є те, що довгі фрагменти метиленових груп між полярною групою $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ в поліформалі діють тожодно фрагментам метиленових груп у поліоксидах. Вони зменшують сили міжмолекулярної взаємодії ($E_{\text{ког.}}/\text{зв'язок}$ зменшується), а полімер набуває меншої пружності (G_a зменшується).

Однак зміна цих характеристик зі зростанням вмісту $-\text{CH}_2-$ груп у поліметиленовому фрагменті поліформалей менш виражена, ніж в поліоксидах, і хімічна пластифікація поліформалю при збільшенні кількості введених неполярних груп у ланцюг макромолекули менш виражена. Тобто цей тип пластифікації залежить від хімічної природи полімеру.

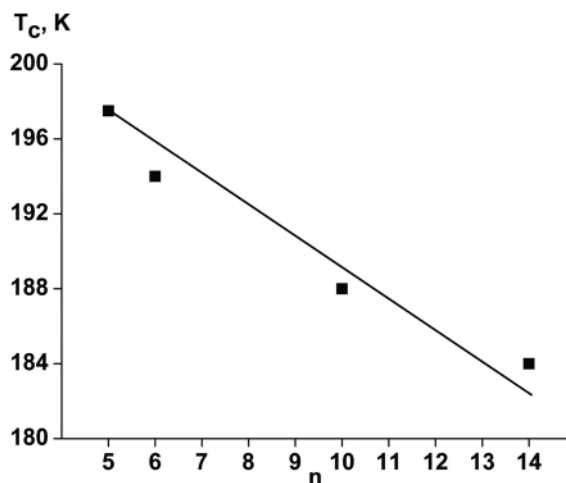


Рис. 3. Залежність температури склування T_c поліметилеформалей від кількості $-\text{CH}_2-$ груп у метиленовому фрагменті вздовж ланцюга головних валентностей

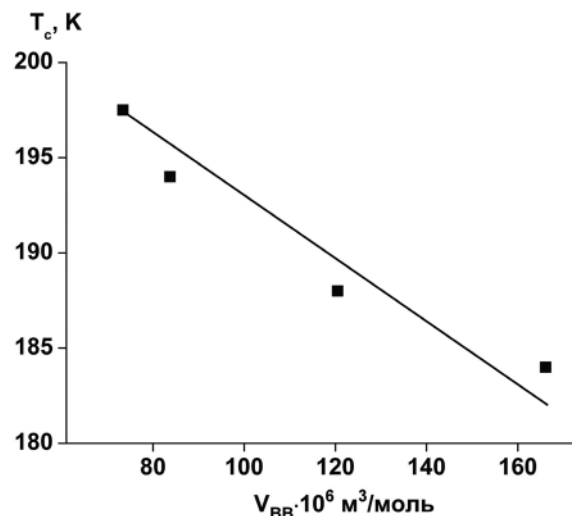


Рис. 4. Залежність температури склування T_c поліметилеформалей від ван-дер-ваальсового об'єму полімеру, розрахованому на мономерну ланку

Поліформалі можна розглядати як поліметиленоксид, в якому в кожній другій ланці група

Таблиця 3. Значення T_c , об'ємної, пружної характеристик та когезії поліметилеформалей

Полімер	Ланка	T_c , К	$V_{\text{вв}} \cdot 10^6$, $\text{м}^3/\text{моль}$	$E_{\text{ког.}}/\text{зв'язок}$, кДж/моль	$G_a \cdot 10^9$ Н/м ²
Поліпентаметиле формаль	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}--(\text{CH}_2)_5-$	197,5	73,4	4,8	0,74
Полігексаметиле формаль	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}--(\text{CH}_2)_6-$	194	83,7	4,7	0,73
Полідекаметиле формаль	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}--(\text{CH}_2)_{10}-$	188	120,5	4,5	0,71
Політетрадекаметиле формаль	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}--(\text{CH}_2)_{14}-$	184	166,1	4,4	0,7

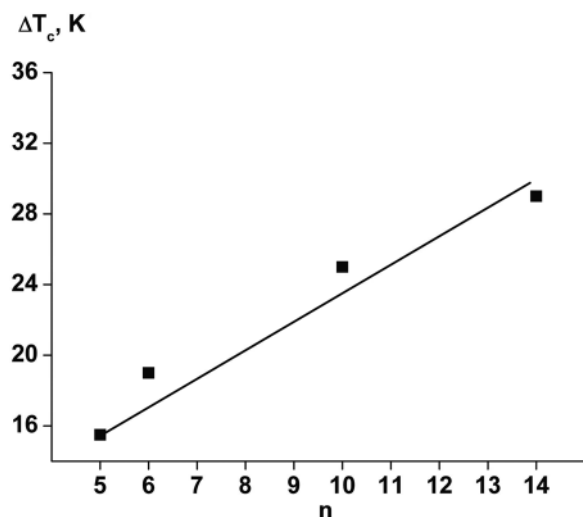


Рис. 5. Залежність ΔT_c поліетеру від кількості $-\text{CH}_2-$ груп у метиленовому фрагменті

$-\text{CH}_2-$ заміщена на метиленовий довгий фрагмент. Це дає змогу розрахувати пластифікувальний ефект метиленового фрагменту на поліметиленакрид, використовуючи значення T_c поліметиленакриду та поліформалей однієї метиленової групи фрагмента.

На рис. 5 наведено залежність пластифікувального ефекту в поліметиленакриді від кіль-

кості неполярних груп у метиленовому фрагменті. Тангенс кута цієї залежності визначає внесок метиленової групи у пластифікацію поліоксиду. Він дорівнює 1,5 К на метиленову групу. Тобто при достатньо довгих метиленових фрагментах вплив неполярної групи на T_c поліоксиду малий.

Аналогічний розрахунок внеску метиленової групи у пластифікацію поліметиленакриду при малому розмірі метиленового фрагмента за даними табл. 2 дає значний внесок метиленової групи у пластифікацію – 6 К на метиленову групу.

Таким чином, хімічна пластифікація простих поліетерів зі збільшенням кількості в ланцюгу макромолекули неполярних $-\text{CH}_2-$ груп відбувається ефективно при малому розмірі метиленового фрагмента, коли в полімері сильна диполь-дипольна взаємодія і ці додатково введені неполярні групи цю взаємодію значно послаблюють. Із збільшенням розміру метиленового фрагмента, коли відстань між полярними групами стає великою і диполь-дипольна взаємодія макромолекул слабшає, додавання нових неполярних груп уже не змінює суттєво міжмолекулярну взаємодію, оскільки її головним чином визначають слабкі сили ван-дер-ваальсу.

Література

1. Нижник В. В. Особливості хімічної пластифікації аморфних полімерів / В. В. Нижник, Л. П. Паскаль, Л. П. Лінець // Доп. НАН України. – 2002. – № 10. – С. 147–151.
2. Krevelen D. W. van. Properties of Polymers : Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions / D. W. van Krevelen / Fourth, completely revised edition 2009. – Elsevier, 2009. – 1031 p.
3. Гембицкий П. А. Пути практического использования полиэтиленмина и его модификатов / П. А. Гембицкий. – М. : Химия, 1986. – 48с.
4. Тарер А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тарер. – М. : Химия, 1978. – 543с.
5. Энциклопедия полимеров. – М. : Советская энциклопедия, 1977. – С. 223–248.

O. Manchenko, V. Nizhnik

CHEMICAL PLASTICIZATION OF POLYMERS WITHOUT SIDE FUNCTIONAL GROUPS

The changes of glass transition temperature (T_c), the cohesion energy (E_{coh}) values, modulus shift (G) in the ranks of polyethers with differ polarity and Van-der-Waals volume (V_w) of their monomer units were analized. The chemical plasticization by the additional non-polar groups intnoduction into the polyethers macromoleculle main chain phenomenon was also studied. It was shown that the chemical plasticization criterion can be described by the expression $\Delta T_c = \text{const} \Delta V_w$.

Keywords: plasticization, glass transition temperature, dipole moments, Van-der-Waals volume, polyethers.

Матеріал надійшов 26.05.2012