

УДК 541.64

О. В. МАНЧЕНКО, В. В. НИЖНИК

ХІМІЧНА ПЛАСТИФІКАЦІЯ ПОЛІЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ

Проаналізовано ефект хімічної пластифікації в поліестерах з мономерними ланками, які відрізняються полярністю. Визначено, що головними факторами в ефекті хімічної пластифікації сильнополярного поліестеру є зменшення полярності функціональних груп, що входять до складу ланки, та зменшення дипольного моменту. В поліестерах з різною кількістю $-CH_2-$ груп у фрагментах дикарбонівих кислот, що входять до складу основного ланцюга, зміна T_c підкоряється правилу $\Delta T_c = \text{const} \Delta V_{\text{вв}}$. Показано, що хімічна пластифікація поліестеру є більш ефективною для жорстко ланцюгових макромолекул.

Хімічна пластифікація полімеру, під якою розуміють збільшення рухомості ланцюгів макромолекул, відображується зниженням T_c полімеру, супроводжується зменшенням енергії когезії, що припадає на валентний зв'язок основного ланцюга ($E_{\text{ког}}/\text{зв'язок}$) та зменшенням пружності полімеру в аморфному стані — значення модуля зсуву (G_a) [1]. Ці характеристики є прямим проявом міжмолекулярних взаємодій. Зміна $E_{\text{ког}}/\text{зв'язок}$ показує зменшення енергії, яка потрібна для руйнування міжмолекулярного контакту, а зменшення G_a — зменшення жорсткості полімерного ланцюга, тобто зменшення сили, необхідної для створення деформації кручення.

Поліестери на основі дикарбонівих кислот є сильнополярними речовинами з дипольним моментом групи $-C(O)O-$ 0,70 D [2]. Дипольний момент є джерелом інформації про міжмолекулярну взаємодію ближнього порядку. Сили міжмолекулярного притягання зростають зі збільшенням дипольного моменту полярних груп, що входять до складу ланок макромолекул.

З даних табл. 1 видно, що у порівнянні з поліестерами, що містять в ланці етерний кисень —

O— з дипольним моментом 0,45 D, або з неполярними полімерами, значна полярність складного поліестеру обумовлює більш високі значення його температури склування (T_c), енергії когезії ($E_{\text{ког}}$) та модуля зсуву полімеру в аморфному стані (G).

Значення T_c та m узяті з робіт [2,3]. Ван-дер-Ваальсовий об'єм полімеру ($V_{\text{вв}}$), що віднесений до молекулярної маси мономерної ланки, розраховано як в [2], а значення питомого об'єму ($V_{\text{пит}}$) за формулою $V_{\text{пит}}/V_{\text{вв}}=1,55$, де $V_{\text{пит}}=M/\rho$ (M — молекулярна маса ланки, ρ — густина полімеру). Енергію внутрішнього обертання ($U_{\text{во}}$) навколо валентного зв'язку запозичено з роботи [4]. Енергія когезії ланки ($E_{\text{ког}}$) та метиленового фрагменту з кількістю валентних зв'язків, тотожний ланкам полярних полімерів, розрахована по вкладам в цю енергію структурних груп [2]. Модуль зсуву полімеру в аморфному стані, або його жорсткість (G_a) визначали з емпіричного співвідношення Ван-Кревелена та Ховтицера:

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

Таблиця 1

Значення температури склування T_c та деякі характеристики полімерів з ланками різної полярності

Полімер	Мономерна ланка	T_c , К	$V_{\text{вв}} \cdot 10^6$, м ³ /моль	$U_{\text{во}}$, кДж/моль	μ , D	$E_{\text{ког}}$, кДж/моль	$G_a \cdot 10^{-9}$, Н/м ²
Полідиметиленмалонат	$-CH_2-CH_2-O-(O)C-CH_2-C(O)-O-$	256	64,9	3,2	0,70	44,5	0,91
Полідиметиленформаль	$-CH_2-CH_2-O-CH_2-O-$	214	42,5	3,2	0,45	26,1	0,79
Поліметилен	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	170	51,5	11,5	—	20,7	0,67

© О.В. Манченко, В.В. Нижник, 2012

Табл. 1 демонструє, що при заміні сильнополярних естерних груп ($-\text{C}(\text{O})\text{O}-$) в ланках поліетиленмалонату з відповідно великим значенням дипольного моменту ($m_{\text{еп}}=0,70 \text{ D}$) на менш полярну естерну групу ($-\text{O}-$) та неполярну метиленову групу ($-\text{CH}_2-$) послаблюються сили міжмолекулярної взаємодії (зменшується значення $E_{\text{кор}}$), сегменти набувають більшої гнучкості та рухомості (зменшується T_c), а полімер набуває меншої пружності (G_a зменшується). Це відповідає явищу хімічної пластифікації. Слід відмітити, що зміна Ван-дер-Ваальсового об'єму ($V_{\text{вв}}$), що віднесений до молекулярної маси мономерної ланки та значення потенційного бар'єру внутрішнього обертання ($U_{\text{во}}$) не узгоджуються з таким характером зміни показників $m_{\text{еп}}$, $E_{\text{кор}}$ та T_c . Тобто, головним фактором в прояві ефекту хімічної пластифікації сильнополярного поліестеру є зменшення енергії міжмолекулярної взаємодії, яке зумовлене зменшенням полярності функціональних груп, що входять до складу його ланки, та зменшенням їх дипольного моменту.

Іншим методом хімічної пластифікації поліестерів, які слід віднести до полярних полімерів без бічних груп, є введення в склад ланки ланцюга макромолекули додаткових неполярних груп, зокрема метиленових $-\text{CH}_2-$. Така хімічна пластифікація характерна для поліестерів на основі дикарбонових кислот зі зростаючою в фрагменті кислоти кількістю неполярних груп.

У табл. 2 наведені значення температури склування T_c та деякі розраховані нами характеристики ряду поліестерів, ланки яких відрізняються кількістю метиленових груп.

Графіки залежності температури склування T_c поліестерів від кількості $-\text{CH}_2-$ -груп (n) в ланці макромолекули та Ван-дер-Ваальсового об'єму ($V_{\text{вв}}$), віднесеного до мономерної ланки, наведені на рис.1 та 2. Звертає на себе увагу, що T_c , $E_{\text{кор}}/\text{зв'язок}$ та G_a зменшуються при збільшенні кількості неполярних груп як у фрагменті кислоти, так і у метиленовому фрагменті ланки поліестеру, що видно з даних табл. 2 та рис. 1. Це відповідає хімічній пластифікації поліестеру на основі малоно-

вої кислоти. Для фрагменту кислоти пропорційне зниження T_c та інших характеристик має місце до значення $n=4$. Після досягнення цього значення зниження T_c , $E_{\text{кор}}/\text{зв'язок}$, та G_a уповільнюється. Для метиленового фрагменту пропорційне зниження усіх параметрів відбувається до $n=10$. Порівняння обох залежностей, наведених на рис. 1, показує, що введення неполярних груп $-\text{CH}_2-$ в фрагмент малонової кислоти призводить до більш значної хімічної пластифікації поліестеру, ніж аналогічне введення цієї групи в метиленовий фрагмент поліестеру. Це пояснюється послабленням в першому випадку кооперативності вкладу полярних груп $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ за рахунок міжмолекулярної взаємодії.

Рис. 1. Залежність T_c поліестеру від кількості $-\text{CH}_2-$ груп (n) у фрагменті дикарбонової кислоти (1) та метиленовому фрагменті (2)

Рис. 2. Залежність T_c поліестеру від Ван-дер-Ваальсового об'єму ($V_{\text{вв}}$) полімеру розрахованому на мономерну ланку, при збільшенні кількості $-\text{CH}_2-$ груп (n) в фрагменті дикарбонової кислоти (1) та метиленовому фрагменті (2)

Дані табл. 2 та рис. 2 показують залежність

Таблиця 2

Значення температури T_c , та деякі характеристики поліестерів на основі дикарбонових кислот

Полімер	Мономерна ланка	T_c, K	$V_{\text{вв}} \cdot 10^6, \text{M}^3/\text{МОЛЬ}$	$E_{\text{кор}}/\text{зв'язок}, \text{KДЖ}/\text{МОЛЬ}$	$G_a \cdot 10^{-9}, \text{H}/\text{M}^2$
Полідиметиленмалонат	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	256	64,9	6,3	0,91
Полідиметиленсукцинат	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	245	75,2	6,1	0,88
Полідиметиленглутарат	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{O})\text{O}-$	237	85,5	5,9	0,85
Полідиметиленадипінат	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})\text{O}-$	225	95,8	5,7	0,82
Полідиметиленсебацінат	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	212	137,0	5,2	0,79
Полідиметилендодеканат	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	203	178,0	5,0	0,77
Полідиметиленоктадеканат	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	195	206,0	4,8	0,75
Політетраметиленадипінат	$-(\text{CH}_2)_4\text{O}-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	223	116,4	5,4	0,81
Полідекаметиленадипінат	$-(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	217	178,0	5,0	0,79

Значення температури склування T_c , та деякі характеристики поліестерів на основі терефталевої кислоти

Полімер	Мономерна ланка	T_c , К	$V_{\text{вв}} \cdot 10^6$, м ³ /моль	$E_{\text{ког}}/\text{зв'язок}$, кДж/моль	$G_a \cdot 10^{-9}$, Н/м ²
Полідиметилентерефталат	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	350	99,8	9,8	1,10
Політетраметилентерефталат	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	330	120,4	8,7	1,07
Полігексаметилентерефталат	$-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	318	141,0	7,9	1,03
Полідекаметилентерефталат	$-(\text{CH}_2)_{10}-\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	292	182,2	7,04	1,00

T_c , $E_{\text{ког}}/\text{зв'язок}$, та G_a поліестеру з різною кількістю неполярних груп $-\text{CH}_2-$ в фрагменті маленової кислоти та метиленовому фрагменті від Ван-дер-Ваальсового об'єму, віднесеного до мономерної ланки. Залежність T_c від Ван-дер-Ваальсового об'єму має тотожний характер залежності, наведений на рис. 1. Пропорційне зниження T_c дає критерій хімічної пластифікації поліестеру у вигляді :

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

Аналогічний критерій був встановлений в роботі [4] на інших полімерних об'єктах при частковій заміні в ланцюзі макромолекули полярних груп на неполярні.

Полярні групи $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ мають також ланки макромолекул поліестерів на основі терефталевої кислоти. У них групи $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ також чергуються з метиленовими групами. Хімічна пластифікація в цих полімерах відбувається тільки через збільшення розміру метиленового фрагменту, оскільки в ланці залишається постійною одна феніленова група. Ця група внаслідок значної потенційної енергії внутрішнього обертання надає ланцюгу макромолекули поліестеру значної жорсткості, що відображується значним зростанням T_c , $E_{\text{ког}}/\text{зв'язок}$, та G_a , (табл. 3) у порівнянні з поліестерами на основі аліфатичних дикарбонових кислот (табл. 2).

G_a такого поліестеру пропорційно зменшуються від $n=2$ до $n=10$. Аналогічно змінюються T_c , $E_{\text{ког}}/\text{зв'язок}$, та G_a зі зростанням Ван-дер-Ваальсового об'єму полімеру, що віднесений до мономерної ланки (рис. 3). Критерій хімічної пластифікації цього типу поліестерів теж описується співвідношенням (1).

Порівняння даних, наведених в табл. 2 та 3, дає змогу визначити міру пластифікуючого ефекту в поліестері, пов'язаного з особливістю структури неполярного фрагменту, в залежності від жорсткості ланцюга макромолекули. Так, в інтервали значень n від 2 до 10 в метиленовому фрагменті поліестерів на основі адипінової та терефталевої кислот T_c зменшується для адипінатного поліестеру на 8 К, а для терефталатного на -58 К. Відповідно $E_{\text{ког}}/\text{зв'язок}$ зменшується на 0,7 кДж/моль для адипінатного поліестеру і на 2,76 кДж/моль для терефталатного, а G_a — на $0,0310^9$ Н/м² для адипінатного поліестеру і на $0,110^9$ Н/м² для терефталатного. Тобто хімічна пластифікація виявляється тим яскравіше, чим більша жорсткість ланцюга макромолекули. Аналогічний висновок зроблено раніше для фізико-хімічної пластифікації, яка характеризується введенням в полімер низькомолекулярних речовин — пластифікаторів [5,6].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Нижник В.В., Паскаль Л.П., Лінець Л.П. Особливості хімічної пластифікації аморфних полімерів // Доп. НАН України. — 2002. — № 10. — С.147-151.
2. Van Krevelen D.W. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. — Edition 2009. — 1031 p.
3. Справочник по химии полимеров / Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров, Т.М. Гриценко, Р.А. Веселовский. — К.: Наук. думка, 1971. — 536 с.
4. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. — М.: Химия, 1978. — 543 с.
5. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. — М.: Химия, 1982. — 224 с.
6. Козлов П.В., Ефимов А.В. Пластификация // Энциклопедия полимеров. — М.: Химия, 1977. — Т.2. — С.627-633.

Рис. 3. Залежність T_c поліестеру на основі терефталевої кислоти від Ван-дер-Ваальсового об'єму ($V_{\text{вв}}$), розрахованому на мономерну ланку при збільшенні кількості $-\text{CH}_2-$ груп (n) в метиленовому фрагменті

У поліестерів на основі терефталевої кислоти теж знижується T_c , зменшуються $E_{\text{ког}}/\text{зв'язок}$, та G_a при зростанні довжини метиленового фрагменту ланки макромолекули. У дослідженому інтервалі кількостей $-\text{CH}_2-$ -груп T_c , $E_{\text{ког}}/\text{зв'язок}$ та

Надійшла до редакції 26.06.2012