

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:547(42+461)

ВЛИЯНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
НА СВОЙСТВА СОПОЛИЭФИРОВ ЭТИЛЕНСУКЦИНАТА

© 2019 г. А. Г. Потапов^{а,*}, И. К. Шундрин^б

^а Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5, Россия

^б Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 7, Россия

*e-mail: potapov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

После доработки 03.04.2019 г.

Принята к публикации 18.04.2019 г.

Проведено исследование свойств сополимеров этиленсукцината, содержащих в качестве третьего сомономера алифатические диолы и дикарбоновые кислоты в количестве 5 и 10 мол. %. Эти сополимеры являются полукристаллическими полимерами и их кристалличность в 1.5–2.0 раза ниже, чем у полиэтиленсукцината. Она линейно снижается с увеличением массового содержания третьего сомономера. При этом кристалличность полимеров, содержащих фрагменты себациновой и декандионовой кислот, существенно выше, чем у остальных полимеров. Модуль упругости полимеров имеет близкую к линейной зависимость от массового содержания третьего сомономера. Введение диолов в состав полимеров способствует их деформационному упрочнению. Температура стеклования полимеров уменьшается с увеличением длины углеродного скелета сомономеров. Скорость разложения сополимеров во влажном грунте увеличивается в 1.5–2.0 раза по сравнению со скоростью разложения полиэтиленсукцината.

DOI: 10.1134/S2308112019050146

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование свойств полимеров путем введения в их состав других сомономеров очень актуально с точки зрения придания полимерной продукции желаемых эксплуатационных свойств. Алифатические полиэфирсы, сырьем для которых служат диолы и дикарбоновые кислоты, давно известны на рынке как представители биоразлагаемых полимерных материалов. Широкому продвижению этих полиэфиров в повседневную жизнь в качестве упаковочных материалов, как и всех остальных биоразлагаемых полимеров, препятствует их стоимость, которая заведомо выше стоимости традиционных полимеров. Полиэфирсы такого типа являются полиэтиленсукцинат (ПЭС) и полибутиленсукцинат (ПБС). Наименее затратным по стоимости исходного сырья полимером выступает ПЭС, который считается и самым дешевым из всех биоразлагаемых полиэфирных материалов. Однако по сравнению с ПБС, ПЭС имеет низкую скорость кристаллизации, затрудняющую изготовление изделий на его основе. Также у ПЭС высокая температура стеклования, которая по разным данным лежит в интервале от -10 до $+1^\circ\text{C}$ и, видимо, зависит от

молекулярной массы. Данная температура стеклования означает, что при комнатных значениях температуры изделия из ПЭС с высокой молекулярной массой могут обладать ненужной хрупкостью.

Для придания полимерам требуемых технологических и эксплуатационных свойств необходимо проводить модифицирование ПЭС и ПБС [1]. В частности, чтобы избежать хрупкости ПЭС при комнатной температуре и сохранить высокие прочностные характеристики полимера требуется снизить температуру стеклования, например, введением в состав ПЭС других сомономеров. В качестве сомономеров могут выступать соединения, содержащие несколько функциональных групп. Сомомеры должны использоваться в небольших количествах, чтобы полимеры не становились полностью аморфными, а оставались полукристаллическими и сохраняли способность к формованию в изделия [2, 3]. Введение сомономеров в полимер также должно влиять и на скорость биоразложения полимера из-за увеличения доли аморфной фазы полимера. Сомомеры с количеством функциональных групп более двух будут приводить к образованию разветвленных

или сшитых полимеров, и это также может быть полезно для модифицирования свойств полимеров. Только в этом случае могут потребоваться особые условия синтеза по сравнению с синтезом гомополимеров ПЭС и ПБС. Применение же дициклогликолей и диолов в качестве сомономеров (гомологов янтарной кислоты, этиленгликоля и бутандиола) позволяет получать полимеры в тех же условиях, что ПЭС и ПБС.

Данные по влиянию дикарбоновых кислот и диолов на свойства ПЭС и ПБС весьма ограничены и преимущественно относятся к полимерам, имеющим невысокие или средние показатели молекулярной массы. При этом для модифицирования ПЭС использовался небольшой набор сомономеров: бутандиол, декандиол, дигликолевая кислота [4–6], а для ПБС – уже более широкий набор диолов и дикарбоновых кислот, в частности этиленгликоль и ряд других соединений [7–10]. Также применялись адипиновая кислота [1] и пропиленгликоль, которые, помимо изменения физических свойств, существенно ускоряли скорость биоразложения.

Как показали предыдущие исследования [11], термодинамические и механические свойства ПЭС, имеющего высокую молекулярную массу, заметно отличаются от свойств ПЭС с более низкими показателями молекулярной массы. По-видимому, отличия этих свойств будут наблюдаться и в случае сополимеров ПЭС, у которых большие различия в молекулярной массе. Ввиду отсутствия таких данных для сополимеров на основе ПЭС с высокой молекулярной массой, в настоящем исследовании были использованы сополимеры на основе ПЭС, содержащие небольшое количество (5 и 10 мол. %) сомономеров диолов и дикарбоновых кислот со среднечисленной молекулярной массой более 50×10^3 . Приведены результаты исследований по влиянию ряда сомономеров (алифатических диолов и дикарбоновых кислот, различающихся длиной углеродного скелета) на механические свойства ПЭС и скорость его разложения в грунте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе применяли алифатические диолы: этиленгликоль, 1,3-пропандиол (C_3 -диол), 1,4-бутандиол (C_4 -диол), 1,3-бутандиол (*изо*- C_4 -диол), 1,6-гександиол (C_6 -диол) и дикарбоновые кислоты: гександиовая (C_6 -кислота), октандиовая (C_8 -кислота), декандиовая (C_{10} -кислота), додекандиовая (C_{12} -кислота), также использовали буюксид титана (IV) – все без дополнительной очистки. Соединения имели чистоту 99%, приобретали их из коммерческих источников.

Полиэтилсукцинат и терполимеры получали поликонденсацией янтарной кислоты и эти-

ленгликоля в отсутствие или присутствии требуемого количества третьего сомономера (диола или дикарбоновой кислоты) по следующей процедуре. Трехгорлый реактор из нержавеющей стали наполняли аргоном и в токе аргона в реактор загружали эквимолярное количество дикарбоновой кислоты (или смесь двух кислот) и диола (или смеси двух диолов), добавляли буюксид титана (IV) при мольном соотношении кислота (или сумма двух кислот) : Ti = 800. Реакционную смесь нагревали до 170°C и выдерживали 2 ч при этой температуре при перемешивании под так называемой аргоновой шапкой. Затем температуру реакционной смеси поднимали до 210°C и удаляли образующуюся воду током азота в течение 16 ч. Получаемые полиэфиры дополнительной очистке не подвергали.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров анализировали методом ГПХ на приборе “Agilent LC-1200”, снабженном высокоэффективной колонкой “PL 1110-6500-gel $5\mu\text{m}$ Mixed-C”. В качестве элюента использовали ТГФ, скорость подачи 1 мл/мин, температура 40°C . Калибровочную зависимость строили по полистирольным стандартам “Waters”.

Исследования методом ДСК осуществляли на приборе “Netzsch STA-409” при скорости нагревания 10 град/мин в потоке гелия 50 мл/мин. Калибровку температуры и теплового потока проводили в соответствии со стандартом ISO 11357-1 по температуре плавления и энтальпиям фазовых переходов стандартных веществ из калибровочного набора от “NETZSCH” (C_6H_5COOH 99.5%, $RbNO_3$ 99.99%, In 99.99%, Sn 99.99%, Bi 99.9995%, Zn 99.999%). Полученные данные обрабатывали при помощи программного обеспечения “NETZSCH Proteus Thermal Analysis”.

Испытания образцов методом ДМА (динамический механический анализ) для определения температуры стеклования T_g осуществляли на приборе “DMA-242 C NETZSCH” в режиме растяжения и интервале температуры от -120 до $+120^\circ\text{C}$ при нагревании образцов в токе аргона и скорости нагревания 3 град/мин. Сканирование 10 мм полосок полимерных пленок выполняли при частоте 1 Гц и амплитуде осцилляций 10 мкм. Температуру стеклования определяли по положению максимума модуля потерь.

Образцы для механических испытаний толщиной ~ 0.5 мм готовили методом горячего прессования. Форма лопаток – тип № 5 ГОСТ-11262-80 (ASTM 638-02a). Испытания осуществляли на испытательной машине “EZTest” (“SHIMADZU”) при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения траверсы 50 мм/мин. Для каждого полимера проводили 5–7 испытаний, результаты которых усредняли. Модуль упругости рассчитывали по начальному линейному участку

Таблица 1. Влияние третьего сомономера на свойства ПЭС

Третий сомономер (диол, кислота)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	\bar{D}	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$T_g, ^\circ\text{C}$
—	5.4	13.4	2.5	103.9	69.5	0.9
Содержание 5 мол. %						
C ₃ -диол	5.6	18.1	3.2	96.5	57.2	0.9
C ₄ -диол	6.1	16.9	2.8	96.4	55.9	0.9
<i>изо</i> -C ₄ -диол	5.1	11.7	2.3	94.3	55.1	1.0
C ₆ -диол	6.6	18.1	2.7	95.9	53.7	-1.1
C ₆ -кислота	6.0	19.5	3.3	96.0	49.2	-0.9
C ₈ -кислота	5.3	12.7	2.4	96.3	47.8	-1.1
C ₁₀ -кислота	5.6	12.4	2.2	96.6	51.4	-1.8
C ₁₂ -кислота	5.0	13.6	2.7	95.2	52.6	-2.5
Содержание 10 мол. %						
C ₃ -диол	6.3	19.7	3.1	88.2	46.7	0.9
C ₄ -диол	5.8	19.1	3.3	88.5	45.5	0.9
<i>изо</i> -C ₄ -диол	5.5	15.4	2.8	85.6	44.3	1.2
C ₆ -диол	5.0	16.5	3.3	87.8	43.4	-5.4
C ₆ -кислота	4.9	21.8	4.4	87.9	34.9	-3.6
C ₈ -кислота	7.0	31.3	4.5	87.5	33.0	-5.5
C ₁₀ -кислота	5.2	22.7	4.4	86.9	40.4	-11.3
C ₁₂ -кислота	7.3	27.1	3.7	88.6	41.1	-12.9

кривой “напряжение—удлинение”. Стандартные отклонения полученных значений модуля упругости составили 6–9 МПа. Относительная погрешность определения относительного удлинения при разрыве ϵ в пределах 3% и разрывной прочности σ_{break} 2%.

Образцы для испытаний на биоразложение готовили методом горячего прессования. Образцы (линейные размеры $40 \times 5 \times 0.5$ мм) массой около 0.125 г помещали в почву с рН 7.0 и выдерживали при комнатной температуре и влагоемкости почвы 50–60% в течение определенного времени. Степень разложения определяли как потерю массы образцом, разделенную на исходную.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В примененных условиях синтеза все полученные полимеры имеют среднечисленную молекулярную массу выше 50×10^3 (таблица 1). Введение 5 мол. % третьего сомономера в состав ПЭС не влечет больших изменений молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера за исключением 1,3-пропандиола и адипиновой кислоты, при использовании которых ММР заметно уширяется. Дальнейшее увеличе-

ние количества третьего сомономера до 10 мол. % вызывает значительное уширение ММР полимеров при использовании дикислот. Во всех случаях оно происходит за счет увеличения M_w . По-видимому, при повышении содержания третьего сомономера (дикислоты) увеличивается неоднородность молекул полимера по составу, что приводит к образованию полимерных молекул с повышенной молекулярной массой. При использовании диолов в качестве третьего сомономера распределение сомономеров в полимерной цепи является статистическим, и уширения ММР не происходит [9].

При введении третьего сомономера температура плавления полимеров снижается (табл. 1). Температура плавления полимеров практически не зависит от типа третьего сомономера и составляет 95.9 ± 0.7 и 87.8 ± 0.9 °C для 5 и 10% мольного содержания сомономеров соответственно. Исключение составляет 1,3-бутандиол (*изо*-C₄-диол), температура плавления его сополимера заметно ниже, чем в случае других сомономеров. Влияние мольного содержания сомономеров на температуру плавления полимеров указывает на включение в полимерную цепь не сокристаллизуемого сомономера [12]. Как и температура плав-

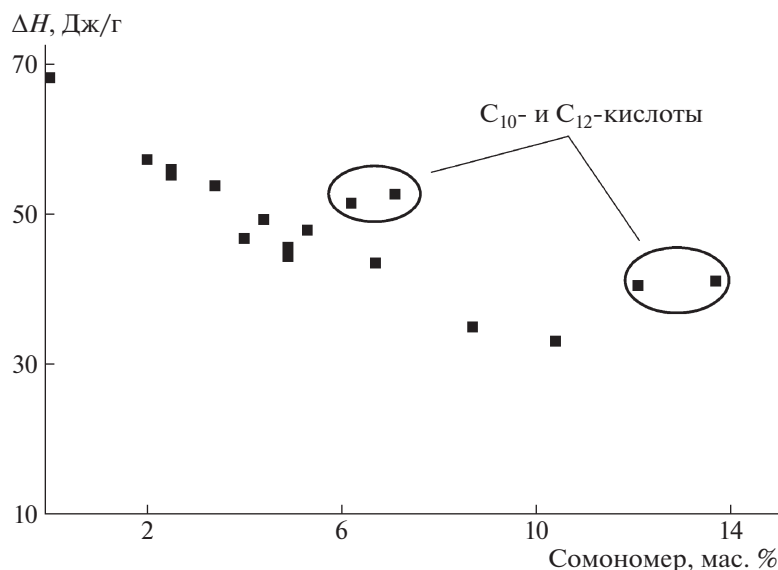


Рис. 1. Влияние третьего сомономера на теплоту плавления сополимеров ПЭС.

ления, теплота плавления полимеров также снижается с введением третьего сомономера. Теплота плавления, а значит, и кристалличность полимеров снижается в 1.5–2.0 раза по сравнению с кристалличностью исходного ПЭС (табл. 1). Теплота плавления полимеров линейно зависит от массового содержания третьего сомономера, при этом для кислот с наиболее длинным углеродным скелетом, декандиовой и додекандиовой, скорее всего, наблюдается своя линейная зависимость теплоты плавления по сравнению с остальными сомономерами (рис. 1). Визуальная экстраполяция полученных данных позволяет полагать, что для большинства сомономеров теплота плавления будет стремиться к нулевому значению при содержании третьего сомономера ~16–18 мас. %. В частности, для сополимера ПЭС, содержащего 18 мол. % (15.6 мас. %) фрагментов декандиола, как третьего сомономера, теплота плавления составляла 1.5 Дж/г [5]. В случае декандиовой и додекандиовой кислот теплота плавления полимеров может уменьшиться до нулевого значения при более высоких (28–30 мас. %) содержаниях третьего сомономера, что указывает на специфическое влияние этих кислот на кристаллизацию ПЭС.

В результате уменьшения кристалличности полимеров содержание аморфной фазы в полимерах увеличивается. При этом при введении третьего сомономера кроме изменения содержания аморфной фазы в полимерах по сравнению с ПЭС меняется и ее качественный состав из-за включения третьего сомономера в полимерную цепь. Состав аморфной фазы полимера может влиять на поведение этой фазы при изменении температуры, т.е. влиять на температуру стеклования. Как показывают результаты определения

температуры стеклования полимеров (табл. 1), вхождение третьего сомономера в состав полимеров в ряде случаев действительно оказывает существенное влияние на температуру стеклования. В случае диолов, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол и 1,3-бутандиол никак не влияют на температуру стеклования ни при 5%-ном, ни при 10%-ном их содержании, и заметное изменение температуры стеклования происходит только при использовании 1,6-гександиола, особенно при 10%-ном его содержании. При этом содержании 1,6-гександиола понижение температуры стеклования полимера по сравнению с температурой стеклования ПЭС составляет около шести градусов. При использовании дикислот в количестве 5 мол. % снижение температуры стеклования составляет около двух градусов для гександиовой и октандиовой кислот и около трех градусов для декандиовой и додекандиовой кислот. Существенное влияние дикислот на температуру стеклования наблюдается при 10% мольном содержании, когда температура стеклования понижается на 5–14°C. Как показывают данные таблицы, величина влияния третьего сомономера на температуру стеклования зависит от длины углеродного скелета кислоты. При этом гександиовая и октандиовая кислота оказывают близкое по величине влияние на температуру стеклования, как и 1,6-гександиол, а наибольший эффект наблюдается в случае декандиовой и додекандиовой кислот. Исходя из одинаковой величины влияния 1,6-гександиола и гександиовой, октандиовой кислот на температуры стеклования можно ожидать, что в случае диолов с еще более длинным углеродным скелетом их эффект на температуру стеклования будет близок по величине эффекту декандиовой и

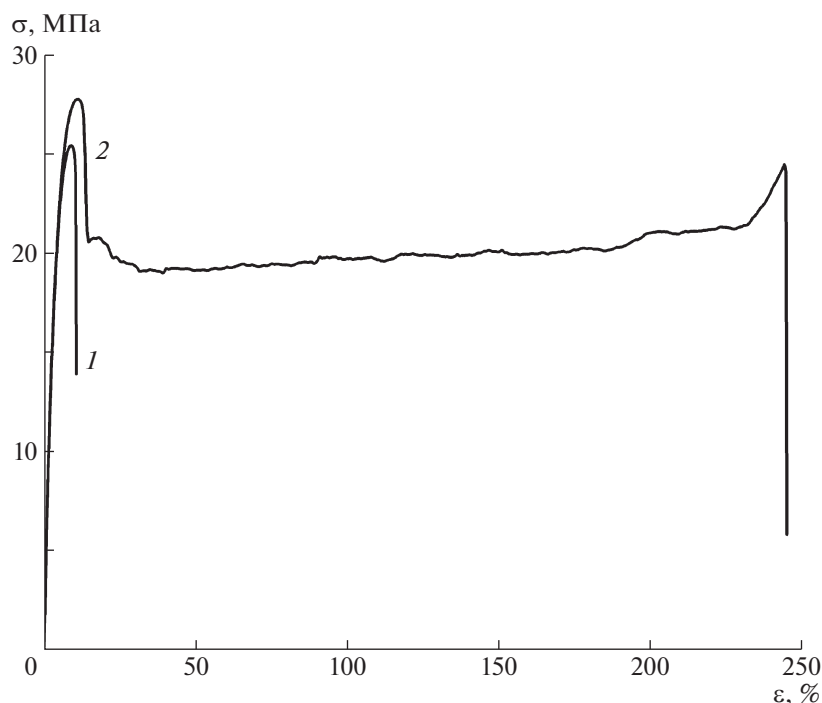


Рис. 2. Влияние температуры на деформационно-прочностные кривые ПЭС: 1 — 23, 2 — 27°C.

додекандиовой кислот. Таким образом, дикарбоновые кислоты или диолы, имеющие длинный углеродный скелет, могут быть использованы для существенного снижения температуры стеклования ПЭС, т.е. для уменьшения его хрупкости.

ПЭС с молекулярной массой $\sim 100 \times 10^3$ имеет температуру стеклования около 1°C [11], поэтому его механические свойства могут существенно зависеть от комнатной температуры. На рис. 2 показано влияние температуры испытаний на деформационно-прочностные кривые ПЭС. Оказалось, что даже небольшое снижение комнатной температуры с 25–26 до ~ 22 –23°C при проведении механических испытаний существенным образом отражается на удлинении полимера при разрыве, которое падает с 250 до 12%. Это можно объяснить тем, что из-за высокой температуры стеклования у ПЭС в области комнатных значений температуры происходят значительные изменения модуля накопления E' и модуля потерь E'' [11], что существенно влияет на хрупкость полимера при небольших колебаниях температуры. Это связано с переходом аморфной части полимера в стеклообразное состояние. Поэтому изменение подвижности полимерных цепей в аморфной части полимера из-за введения третьего сомономера является важным фактором для регулирования эксплуатационных свойств продуктов на основе ПЭС, использование которых происходит при значениях температуры, близких комнатным. Как показано выше, не все исполь-

зуемые сомономеры приводят к снижению температуры стеклования полимеров, а при 5% мольном содержании сомономеров величина эффекта сомономеров на температуру стеклования относительно невелика. Так как небольшие колебания температуры испытаний могут оказывать большое влияние на результаты определения механических свойств, как это показано выше для ПЭС, и, возможно, существенно искажать эффект от введения в состав полимера третьего сомономера, особенно при малых содержаниях третьего сомономера, испытания механических свойств полимеров осуществляли при 26–27°C, при которых чистый ПЭС характеризовался высоким удлинением при разрыве.

На рис. 3 и 4 представлены деформационно-прочностные кривые для образцов ПЭС, содержащих 5 и 10 мол. % третьего сомономера соответственно. Деформационно-прочностные кривые для всех полимеров имеют вид, присущий полукристаллическим полимерам, с начальной линейной областью (эластичный регион), пределом текучести, областью пластической деформации. Использование небольшого количества диолов и дикарбоновых кислот в качестве третьего сомономера оказывает заметное влияние на механические свойства ПЭС. Для многих полимеров наблюдается деформационное упрочнение. В большинстве случаев деформационное упрочнение начинается уже одновременно с пластической деформацией образцов и развивается после

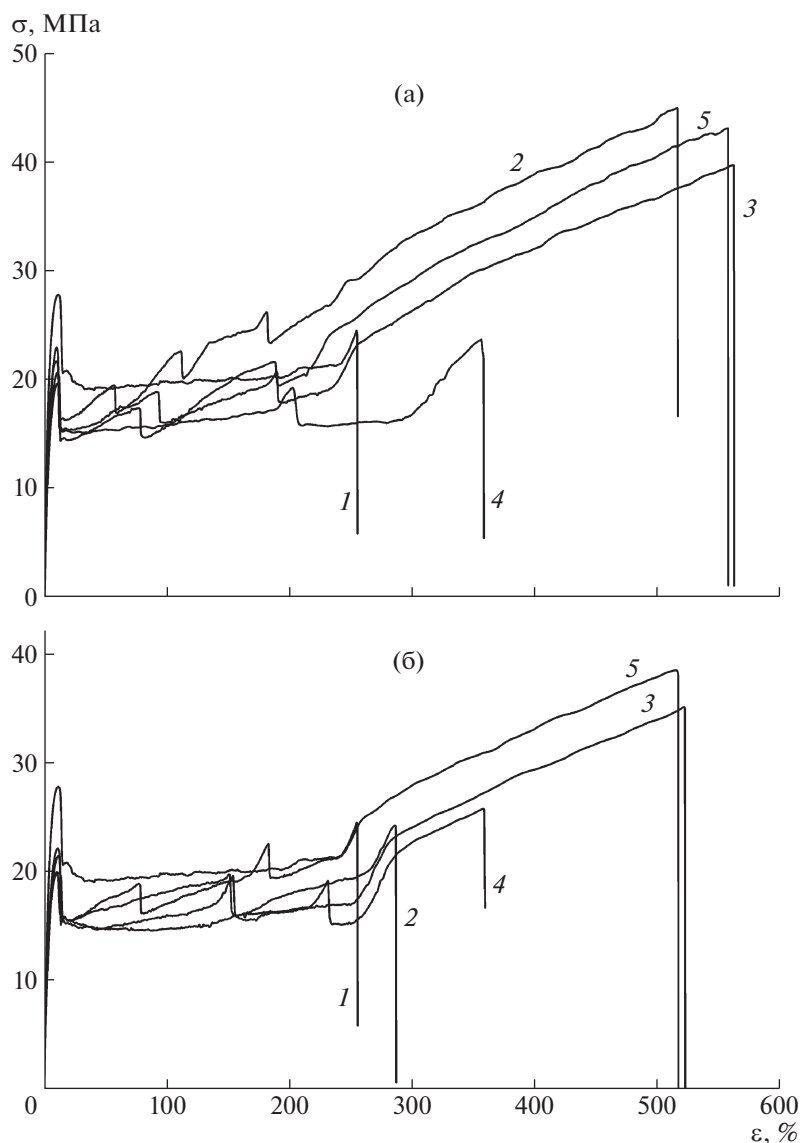


Рис. 3. Деформационно-прочностные кривые сополимеров ПЭС, содержащих 5 мол. % диола (а) и дикислоты (б): а – ПЭС (1), C_3 -диол (2), C_4 -диол (3), *изо*- C_4 -диол (4) и C_6 -диол (5); б – ПЭС (1), C_6 -кислота (2), C_8 -кислота (3), C_{10} -кислота (4) и C_{12} -кислота (5).

ее завершения. Таким образом, из-за деформационного упрочнения прочность на разрыв ряда полимеров значительно возрастает. Влияние диолов на механические свойства (модуль упругости, относительное удлинение при разрыве и прочность на разрыв) сополимеров показано на рис. 5. Соответствующие данные по влиянию дикарбоновых кислот представлены на рис. 6.

При введении 5 мол. % диолов в состав ПЭС модуль упругости снижается примерно в ~ 1.5 раза (рис. 5а). Дальнейшее увеличение содержания третьего сомономеров до 10 мол. % дополнительно снижает модуль упругости на 10–15%. Для диолов с более длинным углеродным скелетом снижение модуля упругости происходит в большей степени,

и это особенно проявляется при 10 мол. % содержания диолов. Изменение модуля упругости ПЭС при введении сомономеров, прежде всего, является следствием изменения кристалличности полимера. С увеличением длины углеродного скелета диола повышается массовое содержание амора в полимере, а значит, и общее количество аморфного полимера, тем самым в большей степени снижая кристалличность полимера (см. рис. 1). Так как модуль упругости кристаллического полимера намного выше модуля упругости аморфного полимера, то снижение модуля упругости происходит в большей степени для диолов, у которых углеродный скелет длиннее (рис. 5а). В результате изменений, происходящих с кристалличе-

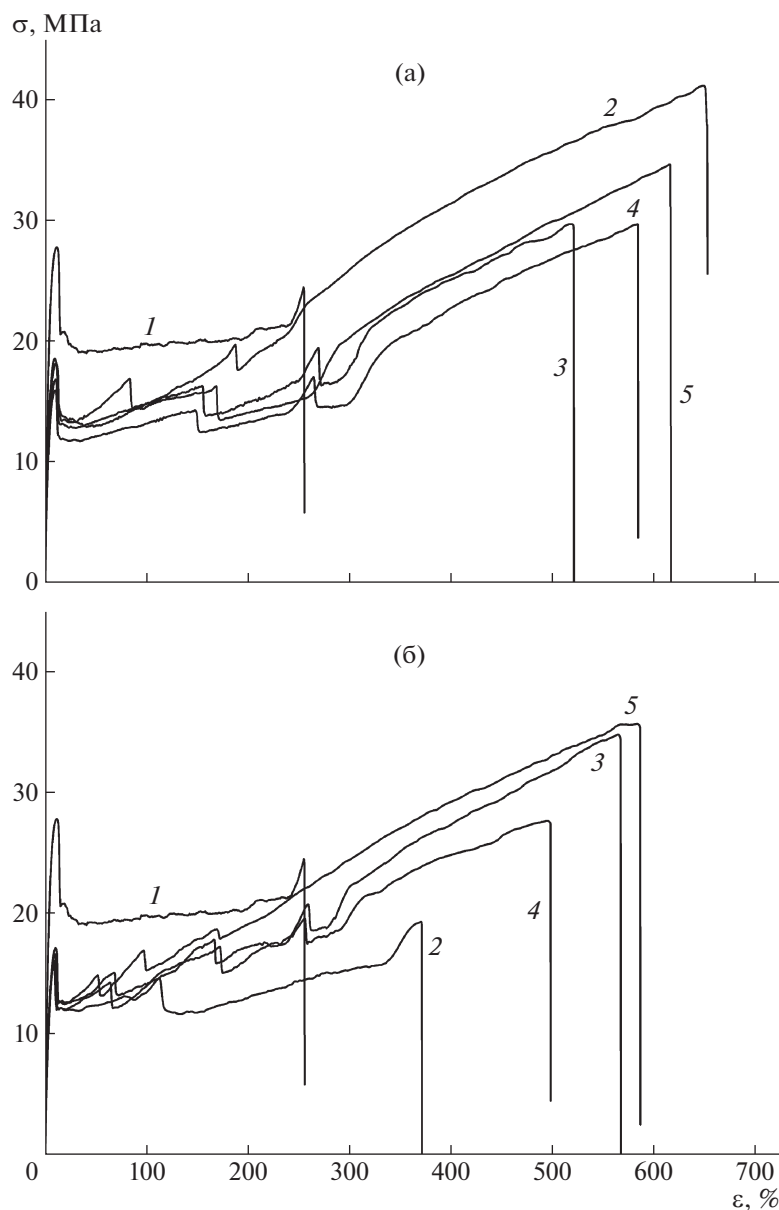


Рис. 4. Деформационно-прочностные кривые сополимеров ПЭС, содержащих 10 мол. % диола (а) и дикислоты (б): а – ПЭС (1), C_3 -диол (2), C_4 -диол (3), *изо*- C_4 -диол (4) и C_6 -диол (5); б – ПЭС (1), C_6 -кислота (2), C_8 -кислота (3), C_{10} -кислота (4) и C_{12} -кислота (5).

ской и аморфной частями полимера при введении диолов, удлинение при разрыве увеличивается с 250 до 500–650% (рис. 5б). Исключение составляет 1,3-бутандиол (*изо*- C_4 -диол), при 5 мол. % содержании которого удлинение при разрыве изменяется незначительно. Также сильное влияние третий сомономер оказывает и на прочность полимера на разрыв, которая значительно увеличивается как при 5, так и 10 мол. % содержании диолов (рис. 5в). Заметнее этот эффект наблюдается при 5 мол. % содержании диолов, когда для диола с наибольшей длиной цепи (1,6-гександиола) происходит почти двукратное увеличение прочности

на разрыв. Этот эффект может быть связан с кристаллизацией полимеров, вызываемой их растяжением [8, 13]. При увеличении содержания сомономеров до 10 мол. % прочность на разрыв снижается, но все еще остается заметно выше, чем прочность на разрыв ПЭС. Следует отметить, что при 5 мол. % содержании 1,3-бутандиола прочность полимера на разрыв снижается, в отличие от полимеров с остальными диолами. Возможной причиной такого влияния 1,3-бутандиола может быть то, что 1,3-бутандиол приводит к образованию боковых групп CH_3 в полимерной цепи, по-видимому, тем самым снижая взаимную подвиж-

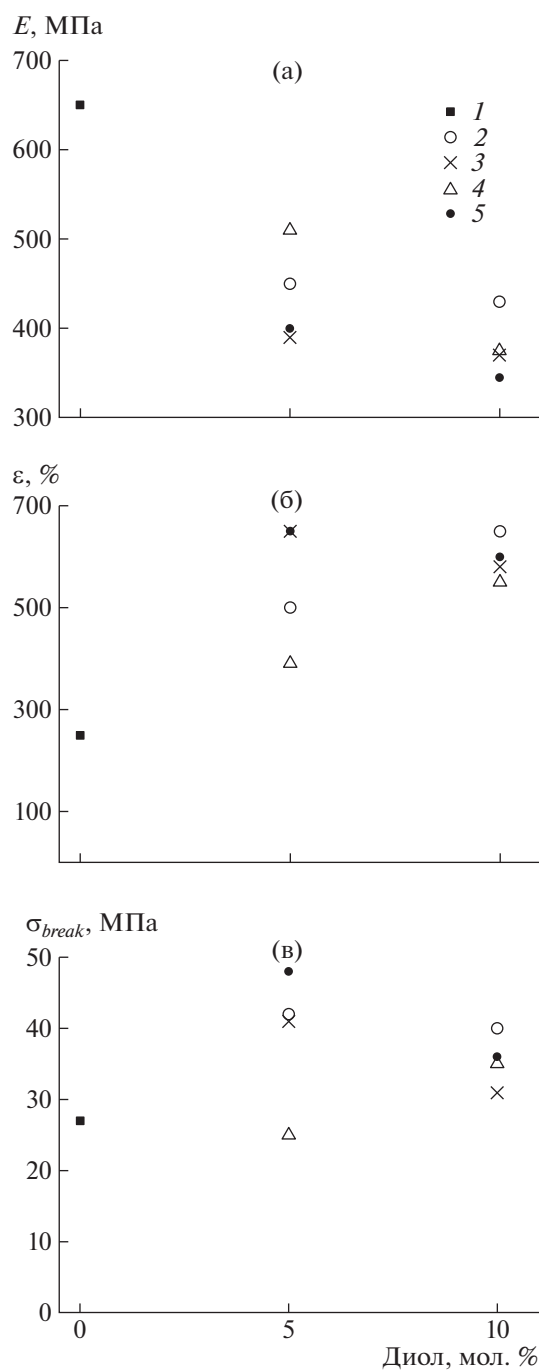


Рис. 5. Влияние диолов на модуль упругости E , относительное удлинение при разрыве ε и разрывную прочность σ_{break} сополимеров ПЭС (1), C_3 -диол (2), C_4 -диол (3), *изо*- C_4 -диол (4) и C_6 -диол (5).

ность полимерных цепей. Дальнейшее увеличение содержания 1,3-бутандиола увеличивает аморфность полимера и способность полимера к растяжению. В целом, введение небольшого количества диолов в состав ПЭС приводит к повышению пластичности ПЭС и способствует дефор-

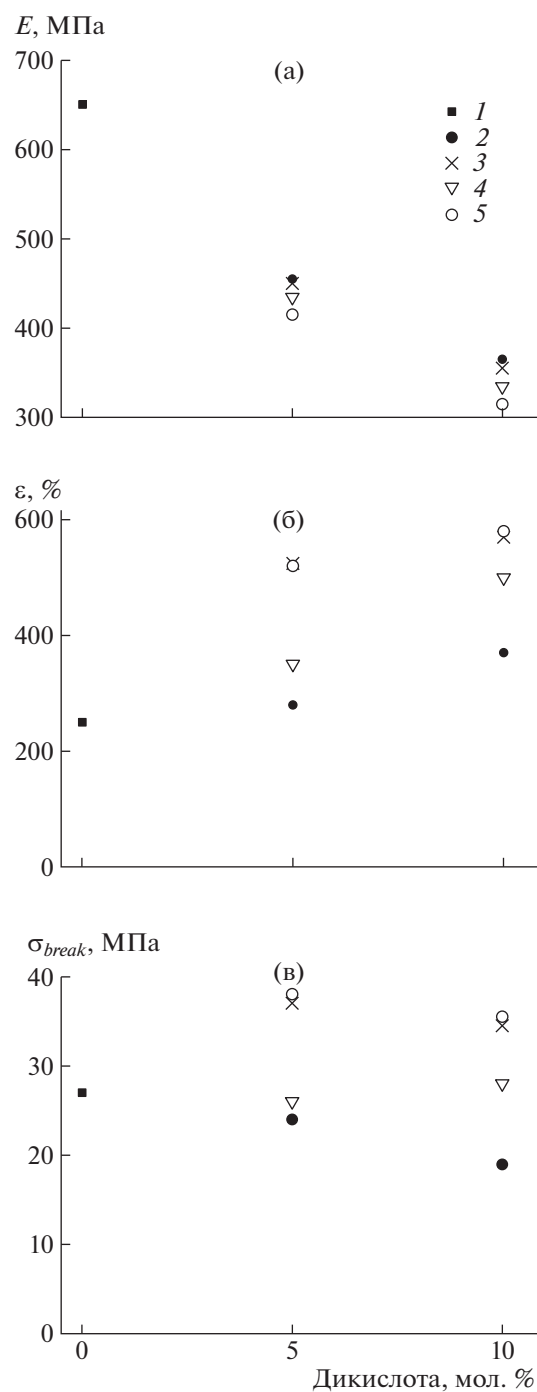


Рис. 6. Влияние дикарбоновых кислот на модуль упругости E , относительное удлинение при разрыве ε и разрывную прочность σ_{break} сополимеров ПЭС (1), C_6 -кислота (2), C_8 -кислота (3), C_{10} -кислота (4) и C_{12} -кислота (5).

мационному упрочнению, особенно при 5 мол. % содержании диолов в ПЭС.

Снижение модуля упругости ПЭС при введении дикарбоновых кислот (рис. 6а) в целом происходит в несколько большей степени, чем в слу-

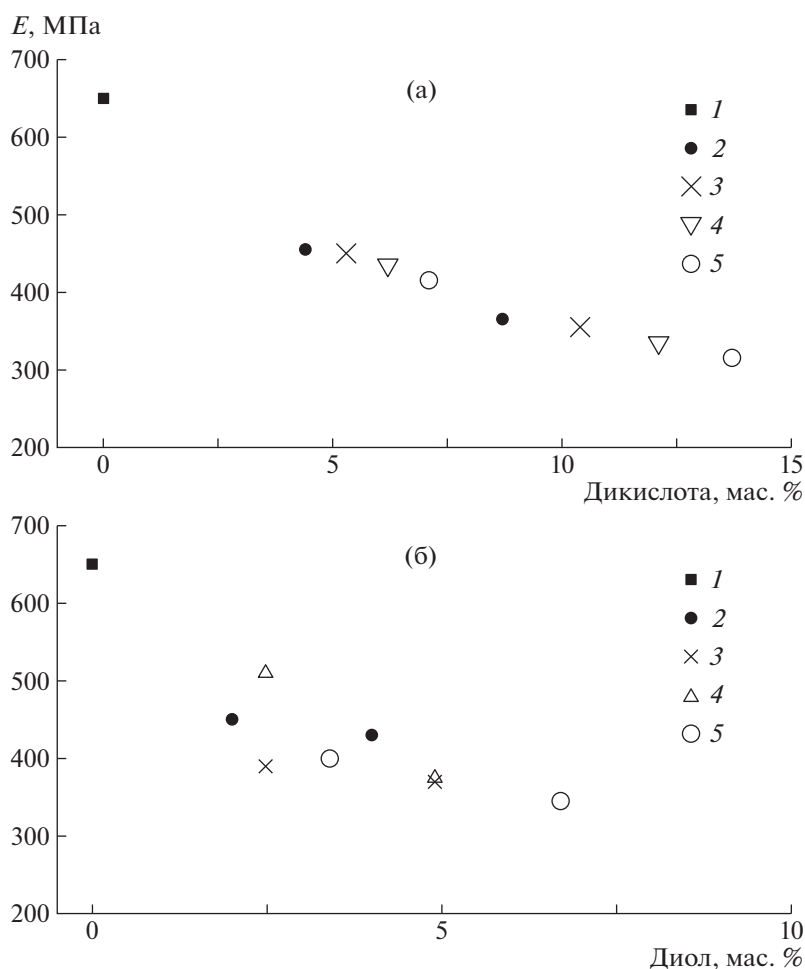


Рис. 7. Влияние массового содержания дикарбоновых кислот (а) и диолов (б) на модуль упругости E сополимеров ПЭС: а – ПЭС (1), C_6 -кислота (2), C_8 -кислота (3), C_{10} -кислота (4) и C_{12} -кислота (5); б – ПЭС (1), C_3 -диол (2), C_4 -диол (3), *изо*- C_4 -диол (4) и C_6 -диол (5).

чае диолов (рис. 5а). Одной из причин можно назвать то, что дикарбоновые кислоты имеют более высокую молекулярную массу по сравнению с диолами, и при равных мольных содержаниях сомономеров массовое содержание аморфного полимера в случае кислот больше, чем в случае диолов. Значит, вклад от кристаллического полимера в модуль упругости снижается в несколько большей степени по сравнению со случаем диолов. При этом, как показано на рис. 7а, в случае дикарбоновых кислот величина модуля упругости меняется линейно с изменением массового содержания кислот в полимере. Следует отметить, что зависимость теплоты плавления полимеров, содержащих фрагменты декандиовой и додекандиовой кислот, от массового содержания этих кислот отличалась от такой зависимости для двух других дикарбоновых кислот и диолов (см. рис. 1). Это указывает на то, что часть полимера, вносящего вклад в теплоту плавления, может быть образована с участием фрагментов декандиовой и

додекандиовой кислот таким образом, что данный кристаллический полимер распределен в аморфной фазе и ведет себя как инертный разбавитель, имеющий слабое взаимодействие с остальным полимером. Из-за длинного углеродного скелета этих кислот может увеличиваться гибкость и взаимная подвижность полимерных молекул [10]. В результате эти полимеры обладают более низким модулем упругости, несмотря на более высокое содержание кристаллического полимера. В отличие от дикарбоновых кислот, в случае диолов зависимость модуля упругости от массового содержания диола отличается от линейной зависимости (рис. 7б).

Несмотря на более высокую массовую долю аморфной фазы полимера при равном мольном содержании сомономеров, относительное удлинение при разрыве в случае кислот увеличивается в меньшей степени, чем в случае диолов (рис. 6б). Степень упрочнения полимеров в результате растяжения существенно ниже при использовании

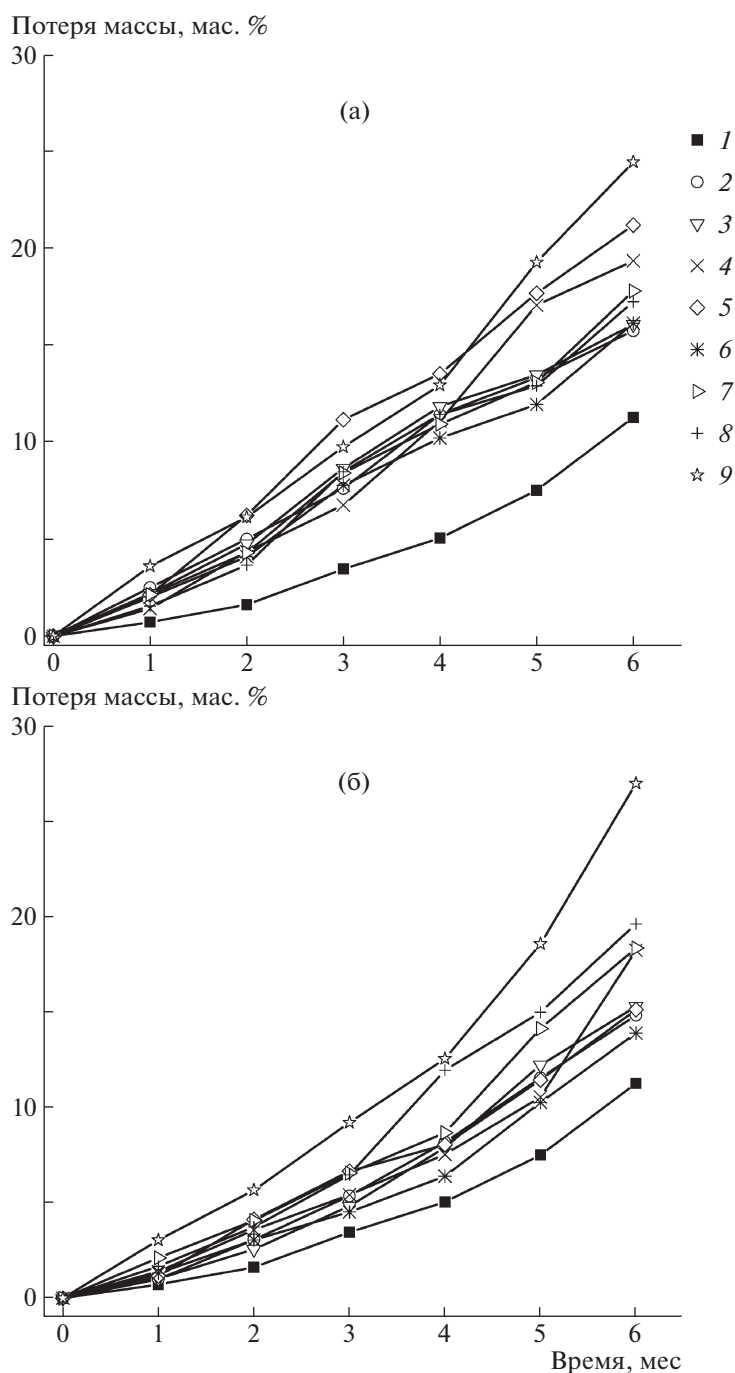


Рис. 8. Влияние диолов и дикарбоновых кислот с содержанием 5 (а) и 10 мол. % (б) на скорость разложения сополимеров в грунте: ПЭС (1), C_3 -диол (2), C_4 -диол (3), *изо*- C_4 -диол (4), C_6 -диол (5), C_6 -кислота (6), C_8 -кислота (7), C_{10} -кислота (8) и C_{12} -кислота (9).

кислот, чем при использовании диолов. Это может быть связано с тем, что высокая упорядоченность полимерных цепей при растяжении полиэфигов может достигаться, особенно, в случае полиэфигов, образованных одной двухосновной кислотой и смесью двух диолов [13]. В настоящем исследовании увеличение прочности полимера

на разрыв, по сравнению с ПЭС, происходит только при использовании двух кислот – декандиовой и додекандиовой, имеющих в 2 и 3 раза более длинный углеродный скелет, чем янтарная кислота (рис. 6в). Эти кислоты, видимо, тоже способствуют упорядочению полимерных цепей при растяжении и упрочнению полимера. В об-

шем случае, введение сомономеров, имеющих длинный углеродный скелет, в состав ПЭС облегчает конформационные изменения в полимерной цепи и способствует взаимному упорядочению и взаимодействию полимерных цепей при растяжении. Однако из-за неоднородности скелета полимерных молекул (чередование $-\text{COO}-$ групп и разная длина $-\text{CH}_2-$ фрагментов при включении третьего сомономера) зависимость силы межмолекулярных взаимодействий упорядочиваемых молекул полимера от длины углеродного скелета третьего сомономера может отличаться от прямой зависимости соответственно, деформационное упрочнение может зависеть, например, от отношения длины фрагментов сомономеров, составляющих полимерную молекулу.

На рис. 8 представлены данные о скорости разложения полученных полимеров при помещении их в грунт. В этих условиях потеря массы образца ПЭС составляет ~ 10 мас. % за шесть месяцев. Введение сомономеров в состав ПЭС влечет увеличение скорости разложения полимера до 1.5–2.0 раз. Следует отметить, что не наблюдается существенных различий в скорости разложения полимеров, содержащих 5 и 10 мол. % одинакового третьего сомономера, как этого можно было ожидать из-за разницы в содержании аморфного полимера. Однако при сравнении влияния различающихся сомономеров видно, что скорость разложения полимеров несколько выше при использовании диолов и кислот, имеющих более длинный углеродный скелет, т.е. более высокую молекулярную массу. Это, казалось бы, так же как и в случае влияния сомономеров на модуль упругости полимера, должно указывать на зависимость скорости разложения от изменения массовой доли аморфного полимера при изменении молекулярной массы третьего сомономера: при равном мольном содержании сомономеров их массовое содержание может различаться в 1.5 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы тройные сополимеры этиленсукцината с рядом алифатических диолов и дикарбоновых кислот, также исследованы свойства этих сополимеров. Показано, что использование небольшого количества (до 10 мол. % от содержания соответствующего мономера) третьего сомономера является эффективным способом изменения свойств ПЭС в части улучшения его пластичности, повышения прочности на разрыв. Введение в состав полимеров 10 мол. % сомономеров, имеющих длинный углеродный скелет, приводит к существенному понижению температу-

ры стеклования полимеров, которая понижается с увеличением длины углеродного скелета сомономеров. Диолы C_3-C_4 не влияют на температуру стеклования. Увеличение массового содержания третьего сомономера в ПЭС влечет снижение модуля упругости полимера. В случае дикарбоновых кислот модуль упругости полимера имеет линейную зависимость от массового содержания третьего сомономера. Увеличение прочности полимера на разрыв происходит преимущественно при использовании диолов в качестве третьего сомономера, что указывает на специфическое изменение свойств аморфного сополимера, приводящее к способности сополимера в целом подвергаться деформационному упрочнению. При этом как и диолы, так и дикарбоновые кислоты увеличивают скорость разложения ПЭС во влажном грунте до 1.5–2.0 раз и могут использоваться для регулирования скорости разложения полимеров.

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Работа выполнена в рамках Госзадания Института катализа Сибирского отделения РАН (код проекта АААА-А17-117041710082-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujimaki T. // Polym. Degrad. Stab. 1998. V. 59. P. 209.
2. Papageorgiou G.Z., Bikiaris D.N. // Polymer. 2005. V. 46. № 26. P. 12081.
3. Pan Ch., Lu J., Wu B., Wu L., Li B.G. // J. Polym. Environ. 2017. V. 25. № 4. P. 1051.
4. Chen C.H., Lu H.Y., Chen M., Peng J.S., Tsai C.J., Yang C.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 111. P. 1433.
5. Li X., Qiu Z. // RCS Adv. 2015. V. 5. P. 103713.
6. Oishi A., Zhang M., Nakayama K., Masuda T., Taguchi Y. // Polym. J. 2006. V. 38. № 7. P. 710.
7. Yang Y., Qiu Z. // Cryst. Eng. Comm. 2011. V. 13. P. 2408.
8. Yoo Y., Ko M.S., Han S.I., Kim T.Y., Im S., Kim D.K. // Polym. J. 1998. V. 30. № 7. P. 538.
9. Chen C.H., Yang C.S., Chen M., Shih Y.C., Hsu H.S., Lu S.F. // eXPRESS Polym. Let. 2011. V. 5. № 4. P. 284.
10. Guidotti G., Soccio M., Siracusa V., Gazzano M., Salatelli E., Munari A., Lotti N. // Polymers. 2017. V. 9. P. 724.
11. Potapov A.G., Shundrina I.K. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 4. P. 585.
12. Introduction to Physical Polymer Science / Ed. by L.H. Sperling. Hoboken: Wiley, 2006.
13. Biggs B.S., Erickson R.H., Fuller C.S. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. P. 1090.