

УДК 678.01 : 53 + 678.746

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЛИНЫ И ГИБКОСТИ СПИВАЮЩИХ
АГЕНТОВ РАЗНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ НА ПЛОТНОСТЬ
ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ СТРУКТУРИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

И. И. Вишняков

Известно, что сополимеризация винильных мономеров с полифункциональными соединениями приводит к образованию пространственной полимерной сетки. Для характеристики плотности использования спивающего агента обычно пользуются эффективностью сшивания (ε), которая определяется как отношение числа узлов сетки, образованных молекулами спивающего агента, к общему количеству молекул спивателя. В предельном случае, когда все молекулы спивателя образуют узлы сетки ($\varepsilon = 1$), плотность полимерной сетки определяется содержанием применяемого спивающего агента в сополимере. Однако в реальных структурированных сополимерах ε может быть меньше единицы и вследствие этого появляется расхождение между величинами плотности реальной полимерной сетки и предполагаемой теоретически из расчета концентрации спивающего агента в сополимере [1—4]. Обычно наблюдаемое расхождение при условии $\varepsilon < 1$ объясняют дефектами полимерной сетки: наличием неиспользованных двойных связей спивателя, образованием внутримолекулярных циклов (петель) в полимерных цепях [1—4].

Кроме узлов, образованных молекулами спивателя, в реальной полимерной сетке имеет место переплетение цепей, которое увеличивает число «каждущихся» узлов полимерной сетки, что в свою очередь также приводит к расхождению между теоретическим значением плотности сетки и найденным экспериментально [3, 5].

Целью настоящей работы было изучение влияния молекулярной длины и гибкости спивающего агента разной функциональности на плотность полимерной сетки структурированного полистирола. В связи с этим изучались сополимеры стирола со следующими тетрафункциональными спивателями: *n*-дивинилбензолом (*n*-ДВБ), диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ), диметакрилатом гидрохинона (ДМГХ), диметакрилатом диэтенгликоля (ДМДЭГ), диметакрилатом дифенилолпропана (ДМДФП). Различие в длинах молекул спивателей очевидно. Жесткость молекул спивателей зависела от наличия или отсутствия в них фениленовых групп. Влияние функциональности спивающего агента на плотность сетки исследовалось на сополимерах стирола с гексафункциональным спивателем — 1,3,5-триакрилилгексагидротриазином (ТАГГТА) и октафункциональным тетраметакрилатом пентаэритрита (ТМПЭ).

Функциональность спивателя определяет функциональность образуемой им при сополимеризации полимерной сетки, которая определяется как число цепей, сходящихся в ее узле. Типы узлов исследованных сеток схематически представлены на рис. 1.

Исследование плотности полимерной сетки структурированных полистиролов проводилось по Флори, методом равновесного набухания

В случае равновесного набухания теория Флори дает выражение [6, 7]:

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \mu v_2^2 = -\frac{\rho V^0}{M_c} \langle a \rangle_0^2 \left| v_2^{1/3} - \frac{2v_2}{f} \right|, \quad (1)$$

где v_2 — объемная доля полимера, т. е. отношение объема сухого геля к объему набухшего; μ — термодинамический параметр взаимодействия макромолекул с молекулами растворителя; V^0 — молярный объем растворителя; ρ — плотность сухого геля; $\langle a \rangle_0$ — геометрический параметр, показывающий взаимное расположение макромолекул; в случае сетки с беспо-

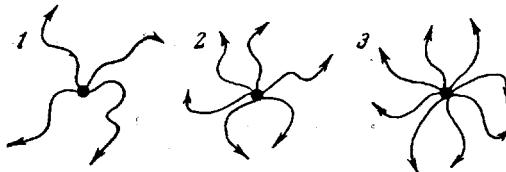


Рис. 1. Типы узлов исследуемых полимерных сеток:

1 — тетрафункциональный, 2 — гексафункциональный,
3 — октафункциональный

рядочным расположением цепей в пространстве $\langle a \rangle_0 \sim 1$; примем также, что это условие справедливо; f — функциональность сетки. В нашем случае $f = 4, 6, 8$ для тетра-, гекса- и октафункциональной сетки соответственно; M_c — средний молекулярный вес отрезка полимерной цепи, заключенного между узлами сетки. Величина $1/M_c$ в моль/г характеризует плотность полимерной сетки.

Величины $1/M_c$ были вычислены по уравнению (1) из данных о набухании для всех указанных выше сополимеров.

Экспериментальная часть

Для приготовления соответствующих сополимеров были использованы следующие мономеры: стирол, т. кип. $44,6^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,5470, d_4^{20} 0,9060; *n*-ДВБ, т. пл. 29° , т. кип. $72^\circ/8$ мм, n_D^{20} 1,5822, d_4^{20} 0,914; ДМЭГ, т. кип. $83^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,4552, d_4^{20} 1,0575; ДМГХ, т. пл. $89-90^\circ$; ДМДЭГ, т. кип. $126-128^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4592, d_4^{20} 1,0636; ДМДФП, т. пл. $74,5-75,5^\circ$; ТАГГТА — кристаллическое вещество, при нагревании выше 100° полимеризуется; ТМПЭ, т. пл. $69-70^\circ$.

Сополимеры были приготовлены обычной радикальной полимеризацией. В качестве растворителей для набухания были использованы: смесь изомеров *o*-ксилола для сополимеров стирол + ДМЭГ и *o*-ксилол во всех остальных случаях. Растворители были высушены над металлическим натрием и перегнаны ($d_{4, \text{ксилол}}^{20}$ 0,857; $d_{2, \text{ксилол}}^{20}$, *o*-ксилол 0,873).

Плотность сополимеров (ρ) при $20 \pm 0,2^\circ$ измеряли посредством гидростатического взвешивания образцов сополимеров на аналитических весах, в метиловом спирте. Для определений ρ использовали бруски полимера размером $4 \times 5 \times 50$ мм. Перед измерением бруски предварительно вакуумировали ~ 24 часа при 100° . Экспериментальные значения плотности находили как среднее из измерений двух образцов. Точность измерений плотности составляет 0,5%.

Термодинамический параметр полимержидкостного взаимодействия (μ) был измерен нами ранее для системы полистирол — *o*-ксилол и имел значение $\mu_{20^\circ, \text{ксилол}} = 0,44$ [8]. Для системы полистирол — смесь изомеров *o*-ксилола величину μ вычисляли по уравнению (1) с использованием величин M_c , полученных из экспериментальных данных о набухании в *o*-ксилоле четырех образцов сopolимера с различным содержанием ДМЭГ. Полученная таким образом величина $\mu_{20^\circ, \text{ксилол}} = 0,45$.

Измерение v_2 проводили по известной методике [9]; отличие состояло в том, что термостатирование набухших образцов в растворителе при $20 \pm 0,2^\circ$ проводили в течение 5–6 час. в конце опыта (после 2–3-недельного набухания). Время, достаточное для завершения набухания, составляло 2 недели. Для набухания использовали образцы весом 0,5–1,0 г в виде кусочков полимера любой формы.

Растворимую часть сополимера (золь) определяли тщательной отгонкой в вакууме растворителя из раствора, полученного после окончания опыта. Выделенный таким образом золь сушили в вакууме до постоянного веса.

Значения v_2 находили как среднее из измерений двух образцов полимера. Из полученных данных v_2 по уравнению (1) были рассчитаны величины $M_{c\text{ эксп}}$ с точностью 5%.

Обсуждение результатов

Если каждая молекула спивателя образует узел полимерной сетки и узлы распределены в пространстве статистически, то связь между M_c и молярной долей спивающего агента (N) будет описываться уравнением:

$$M_{c\text{ теор}} = \frac{2M_m}{f} \left(\frac{1}{N} - 1 \right), \quad (2)$$

где M_m — молекулярный вес мономерного звена цепи полимерной сетки.

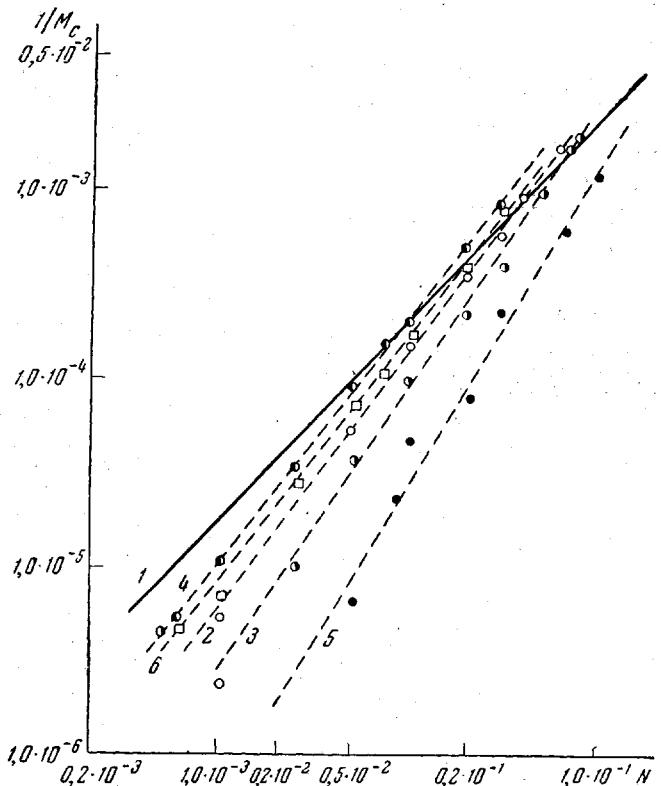


Рис. 2. Зависимость плотности ($1/M_c$) тетрафункциональной полимерной сетки от концентрации (N) спивающего агента в сополимере:

1 — теоретическая, из уравнения (2), 2—6 — экспериментальные, для сополимеров стирола с *n*-ДВБ (2), ДМЭГ (3), ДМГХ (4), ДМДЭГ (5), ДМДФИ (6)

Можно полагать также, что при этом условии спивающие агенты одинаковой функциональности будут давать одну и ту же плотность сетки при одинаковой молярной концентрации спивателя в сополимере.

Однако экспериментальные зависимости плотности сетки ($1/M_{c\text{ эксп}}$) исследуемых сополимеров от N , приведенные на рис. 2 и 3 в логарифмическом масштабе, показывают значительное отклонение от теоретических, рассчитанных по уравнению (2), и в то же время для спивателей одинаковой функциональности.

ковой функциональности наблюдается значительное расхождение экспериментальных зависимостей (рис. 2). Как видно из рис. 2 и 3, преобладающим отклонением плотности сетки от теоретической в исследованном диапазоне N является отрицательное отклонение ($1/M_c \text{ эксп} < 1/M_c \text{ теор}$).

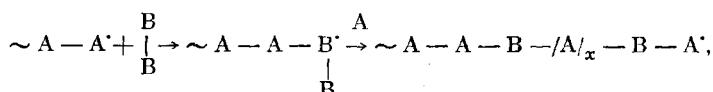
В этом случае описываемое отклонение может быть объяснено малой эффективностью спивателя ($\varepsilon < 1$) либо за счет неполного использования двойных связей спивающего агента, либо за счет образования внутримолекулярных циклов в полимерных цепях [3].

Действительно, неполное использование двойных связей спивателя ведет к образованию боковых привесков у основной полимерной цепи, содержащих связи $C=C$. Подобное явление наблюдалось Лошком и Фоксом на сополимере метилметакрилата с ДМЭГ [1]. С целью проверки этого предположения мы снимали ИК-спектры сополимеров и спивателей* при соответствующих N , которые показали полное отсутствие частот двойных связей в исследуемых нами сополимерах. Совершенно очевидно, что это обстоятельство полностью исключает объяснение отклонения плотности сетки от теоретической неполным использованием двойных связей спивателя.

Образование внутримолекулярных циклов наблюдалось Гордоном и Ро [10], Холтом и Симпсоном [11, 12] и другими авторами [13, 14] при изучении реакций полимеризации с участием тетрафункциональных соединений. Действительно, образование внутримолекулярных циклов представляется наиболее вероятным объяснением отклонения плотности полимерной сетки от теоретической для исследуемых сополимеров.

Далее будут высказаны некоторые соображения по этому поводу.

Известно, что молекулы органических соединений обладают гибкостью за счет заторможенного вращения вокруг $C-C$ -связей. Полагаем, что способность к образованию внутримолекулярных циклов будет выражена сильнее у спивателей с гибкими молекулами, в то время как у спивателей с жесткими молекулами процесс сополимеризации должен идти с большей эффективностью спшивания, чем в случае применения гибких молекул спивателя. Если мономер А и тетрафункциональный спиватель В—В реагируют с образованием цикла в полимерной цепи, то можно записать:



где x — число мономерных звеньев, вошедших в цикл.

Очевидно, что для спивающего агента с жесткой молекулой вероятность встречи макрорадикала растущей цепи и неиспользованной двойной связи

* Спектры сополимеров и кристаллических спивателей снимали в вазелиновой пасте.

спивателя по приведенному выше механизму будет меньше, чем в случае спивателя с гибкой молекулой. К тому же ведет и увеличение длины молекулы спивающего агента. С другой стороны, хорошо известно, что полифункциональные мономеры с малой длиной молекулы типа $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ способны к циклополимеризации и дают при этом растворимые полимеры [15, 16]. Отсюда вывод, что увеличение как длины молекулы спивателя, так и ее жесткости, должно вести к возрастанию эффективности спшивания. Действительно, спиватели с гибкими молекулами ДМЭГ и ДМДЭГ дают в результате более редкую сетку, чем спиватели с довольно жесткими молекулами (*n*-ДВБ, ДМДФП, ДМГХ), в то же время жесткие спиватели с большей длиной молекул ДМГХ и ДМДФП дают более плотную сетку, чем *n*-ДВБ (рис. 2). В случае сравнения спивающих агентов ДМЭГ и ДМДЭГ увеличение гибкости последнего вследствие наличия в его молекуле дополнительной группы —O—CH₂—CH₂— приводит, по-видимому, к превалированию эффекта гибкости над увеличением длины. В связи с этим у сополимера стирола с ДМДЭГ наблюдается более редкая полимерная сетка, чем у сополимера стирола с ДМЭГ при одинаковых молярных концентрациях спивателей в сополимерах (рис. 2).

Как видно из рис. 3, применение спивателей большей функциональности также сопровождается отклонением результатирующей сетки от теоретической в сторону низких значений ее плотности (рис. 3). В этом случае гибкость молекулы спивающего агента, по-видимому, также определяет плотность полимерной сетки структурированного полимера. В самом деле, гексагональный спиватель ТАГГТА, обладающий довольно жесткой молекулой, показывает меньшее отрицательное отклонение плотности сетки от теоретической, чем менее жесткий октафункциональный ТМПЭ (рис. 3).

Из уравнения (2) следует, что при малых величинах N теоретическая зависимость плотности полимерной сетки от содержания спивающего агента в сополимере выражается уравнением $1/M_{c \text{теор}} = k_0 N$ (практически справедливо во всем интервале исследуемых значений N), тогда как экспериментальные данные (рис. 2, 3) показывают зависимость $1/M_{c \text{эксп}} = k N^\alpha$.

Анализ приведенных на рис. 2 и 3 зависимостей (сплошные кривые на рис. 2 и 3 построены по полной формуле (2)) показывает, что для рассматриваемого случая справедливо условие $\alpha > 1$. Это условие означает, что при некотором, достаточно малом значении N плотность полимерной сетки будет меньше теоретической, а при достаточно большом значении N — всегда больше теоретической. Такое положительное отклонение плотности сетки от теоретической ($1/M_{c \text{эксп}} > 1/M_{c \text{теор}}$) становится понятным, если предположить, как это было сделано ранее рядом авторов [3, 5], что каждая поперечная связь в сетке порождает определенную долю фиксированных переплетений полимерных цепей. Очевидно, что такие переплетения цепей в сетке будут увеличивать число ее узлов и измеренная «кажущаяся» величина плотности сетки будет слагаться из доли узлов сетки, образованных при помощи спивающего агента, и доли узлов сетки, образованных фиксированными переплетениями полимерных цепей. Относительная величина «вклада» переплетений будет, очевидно, возрастать по мере увеличения густоты сетки. Если эффективность спшивания полимера меньше единицы, то при малых значениях N «вклад» переплетений в «кажущуюся» величину плотности сетки является малым и мы имеем только отрицательное отклонение плотности сетки от теоретического, тогда как при больших N «вклад» фиксированных переплетений цепей становится значительным и плотность полимерной сетки становится больше ее теоретической величины. Очевидно, что чем меньше эффективность спшивания, тем при больших значениях N будет наблюдаться положительное отклонение плотности сетки от теоретической. Это обстоятельство хорошо согласуется с результатами проведенных исследований.

Выводы

1. По данным о набухании в *o*-ксилоле структурированных сополимеров стирола при помощи уравнения Флори найдены величины плотности полимерной сетки ($1/M_{c\text{ эксп}}$).

2. Показано, что найденные значения $1/M_{c\text{ эксп}}$ расходятся с теоретическими ($1/M_{c\text{ теор}}$), полученными из концентрации спивателя в сополимере.

3. Отрицательное отклонение экспериментальных величин плотности сетки от теоретической ($1/M_{c\text{ эксп}} < 1/M_{c\text{ теор}}$), наблюдаемое при малых значениях плотности сетки, объяснено для исследуемых сополимеров малой эффективностью спшивания ($\varepsilon < 1$) вследствие способности спивающих агентов к образованию внутримолекулярных циклов в полимерной цепи.

4. Положительное отклонение экспериментальных величин плотности сетки от теоретической ($1/M_{c\text{ эксп}} > 1/M_{c\text{ теор}}$), наблюдаемое при больших значениях плотности сетки, объяснено переплетением цепей, которые увеличивают «кажущуюся» величину плотности сетки.

5. Показано, что спивающие агенты с гибкой молекулой дают более редкую сетку, чем спиватели с жесткой молекулой. Показано также, что увеличение длины молекулы спивающего агента приводит к большей эффективности спшивания. Эти результаты можно понять, исходя из предположения, что спиватели с гибкой молекулой легче образуют внутримолекулярные циклы в цепях полимера, чем спиватели с жесткой молекулой или с большей молекулярной длиной.

Поступила в редакцию
2 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Loshaek, T. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3544, 1953.
2. S. Loshaek, J. Polymer Sci., 15, 391, 1955.
3. J. C. H. Hwa, J. Polymer Sci., 58, 715, 1962.
4. A. R. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1854, 1958.
5. A. F. Blanchard, P. M. Woottton, J. Polymer Sci., 34, 627, 1959.
6. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956.
7. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1950.
8. И. И. Вишняков, Высокомолек. соед., 5, 1549, 1963.
9. P. J. Flory, Industr. and Engng. Chem., 38, 417, 1946.
10. M. Gordon, R. J. Roe, J. Polymer Sci., 21, 27, 1956.
11. W. Simpson, T. Holt, Proc. Roy. Soc., A238, 154, 1956.
12. W. Simpson, T. Holt, J. Polymer Sci., 18, 335, 1955.
13. C. Aso, J. Polymer Sci., 39, 475, 1959.
14. L. Minnema, Chem. Week., 56, 193, 1960.
15. J. C. H. Hwa, L. Miller, J. Polymer Sci., 55, 197, 1961.
16. A. Crawshaw, G. B. Butler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5464, 1958.

EFFECT OF THE MOLECULAR LENGTH AND FLEXIBILITY OF CROSSLINKING AGENTS OF VARYING FUNCTIONALITY ON THE DENSITY OF THE POLYMERIC NETWORK OF STRUCTURATED POLYSTYRENE

I. I. Vishnyakov

Summary

The polymer Network density values for copolymers of styrene and various polyfunctional compounds have been calculated with the aid of Flory's equation from data on the swelling of the structurated copolymers in *o*-xylene. It has been shown that an increase in the molecular length and decrease in flexibility of the crosslinking agent increases the crosslinking efficiency. Also an increase in flexibility of the crosslinking molecule increases its tendency to form intramolecular rings in the polymer chains.