

УДК 678.01 : 53 + 678.746 : 678 = 13

**НАБУХАНИЕ НАПОЛНЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА
С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ**

Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева

В настоящее время установлено, что введение наполнителей в полимеры, прежде всего в каучуки, приводит к образованию дополнительной структурной сетки. В ранее проведенных нами исследованиях [1—3] было изучено влияние наполнителя на процессы структурообразования в термопластичных полимерах. Представляет большой интерес выяснение особенностей структурообразования в том случае, когда процесс образования самого полимера протекает одновременно с процессом формирования материала. Исследование условий образования трехмерного полимера в присутствии наполнителей имеет очень важное значение прежде всего при получении армированных пластиков. Ранее нами было установлено, что структура линейного полимера, образующегося в присутствии стеклянной поверхности, отличается от структуры полимера, полученного в отсутствие наполнителя [4, 5]. Целью настоящей работы было установление некоторых особенностей образования трехмерного полимера в присутствии тонкодисперсного порошка стекла.

Вопросам исследования полимерных сеток в присутствии наполнителя посвящен ряд работ [6—11]. В этих работах объектами исследования были исключительно вулканизаты натурального и синтетического каучуков — бутадиенстирольного, полиуретанового и др. В основу исследования поведения сеток в присутствии наполнителя в этих работах была положена кинетическая теория эластичности и теория набухания Флори — Ренера [12]. Используя известное уравнение этой теории и делая ряд допущений, можно подойти к оценке числа узлов в сетке наполненного вулканизата и таким образом оценить число дополнительных узлов в сетке, обусловленных взаимодействием полимера и наполнителя. Представляло интерес применить теории набухания наполненных вулканизатов к случаю набухания наполненных трехмерных полимеров, не находящихся в условиях опыта в высокоэластическом состоянии.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования нами был взят сополимер стирола с дивинилбензолом, полученный при трех различных соотношениях исходных компонентов в реакционной смеси. В качестве наполнителя была применена тонкодисперсная фракция измельченного кварцевого стекла. Мономер и наполнитель вводили в стеклянную ампулу, куда добавляли в качестве инициатора перекись бензоила (0,1% от веса мономеров). После дегазации ампулу отпайвали от вакуумной установки и помещали в терmostat. Сополимеризацию проводили при 60° при интенсивном встряхивании для обеспечения равномерного распределения наполнителя в полимере.

Продолжительность сополимеризации составляла 20—30 час. Был получен ряд сополимеров с содержанием дивинилбензола 3, 10 и 15% и содержанием наполнителя 10, 30, 50 и 70% по весу, что соответствует 5,33; 17,9; 32,8 и 53,1% по объему. Контрольные опыты по экстракции полученных образцов в кипящем бензole показали, что конверсия практически равна 100%.

Набухание проводили весовым методом [13]. Взвешивание образцов до и после набухания проводили на торзионных весах ВГ-200. Равновесие набухания устанавливалось в течение 30 час. Опыты по изучению кинетики сорбции паров растворителя сополимерами были проведены на сорбционной установке с весами Мак-Бена [2]. Величину набухания во всех случаях рассчитывали, исходя из содержания сополимера в образце, т. е. на чистый сополимер без наполнителя.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены результаты исследования набухания сополимеров с различным содержанием дивинилбензола (различной густотой химической сетки) при различных содержаниях наполнителя в ряде растворите-

Величины степеней набухания для сополимера стирола с различным содержанием дивинилбензола и наполнителя

ДВБ, %	Растворитель	Степень набухания, % (объемное)					
		0	5,03	17,9	32,8	53,1	μ
3	Этилбензол	2,48	3,07	3,20	3,50	5,68	0,42
3	o-Ксиол	2,63	3,23	3,45	3,99	7,22	0,427
3	Хлороформ	3,64	5,51	6,03	7,49	12,94	0,433
3	CCl ₄	2,84	4,22	4,95	6,14	7,61	0,445
3	Толуол	2,95	2,94	3,45	4,48	6,54	0,44
3	Бензол	2,96	3,17	3,46	4,74	5,56	0,453
3	Тетрагидрофуран	2,75	3,17	3,75	4,48	7,25	0,455
3	Диоксан	2,75	3,41	3,69	4,63	7,03	0,560
3	Циклогексанон	2,71	3,20	3,37	3,81	5,80	
3	Метилэтилкетон	1,80	1,76	1,92	2,09	2,60	0,53
3	Декалин	1,15	1,26	1,35	1,49	1,71	0,55
10	Этилбензол	1,84	2,10	2,30	2,73	3,65	0,42
10	o-Ксиол	2,01	2,10	2,84	3,17	5,27	0,427
10	Хлороформ	2,96	3,24	3,47	5,23	8,23	0,433
10	Толуол	2,01	1,99	2,23	2,76	2,98	0,44
10	CCl ₄	1,74	2,87	3,71	4,61	5,46	0,445
10	Бензол	2,00	2,26	2,55	3,10	4,57	0,453
10	Тетрагидрофуран	2,03	2,39	2,62	3,00	4,38	0,455
10	Диоксан	2,17	2,70	3,05	3,60	5,27	0,460
10	Циклогексанон	1,25	1,38	1,50	1,68	2,53	--
10	Метилэтилкетон	0,97	1,11	1,10	1,20	1,05	0,53
10	Декалин	1,29	1,30	1,53	1,31	2,10	0,55
15	Этилбензол	1,64	1,82	2,28	2,68	3,19	0,42
15	o-Ксиол	1,61	1,71	2,39	2,62	4,30	0,427
15	Хлороформ	2,65	3,28	3,63	4,34	6,54	0,438
15	Толуол	1,71	1,89	2,20	2,59	2,87	0,44
15	CCl ₄	1,21	1,31	2,16	2,98	3,29	0,445
15	Бензол	1,86	2,03	2,34	2,88	3,78	0,453
15	Тетрагидрофуран	1,81	2,20	2,33	2,52	4,62	0,455
15	Диоксан	1,84	2,01	2,51	2,98	4,41	0,460
15	Циклогексанон	1,14	1,33	1,78	2,24	3,02	
15	Метилэтилкетон	1,16	1,04	1,23	1,16	1,66	0,53
15	Декалин	1,07	1,23	1,36	1,54	1,74	0,55

лей. Там же приведены значения параметра взаимодействия полимера и растворителя μ , взятые из [13]. Как видно из таблицы, величина равновесной степени набухания Q сильно зависит от природы растворителя, хотя и не наблюдается симметрии между величинами Q и μ . Этот результат аналогичен полученному в работе [13]. Вместе с тем в целом набухание в термодинамически хорошем растворителе больше, чем в плохом. Закономерности изменения степени набухания исходного наполненного полимера с изменением природы растворителя и густоты пространственной сетки обычны. Однако обращает на себя внимание тот факт, что введение наполнителя приводит во всех случаях к более или менее ярко выраженному (в зависимости от природы растворителя) увеличению набухания. Формальное применение к полученным данным теории Флори — Ренера приводит к заключению, что в присутствии наполнителя уменьшается эффективное число узлов в пространственной сетке полимера.

В ряде работ было отмечено кажущееся увеличение степени набухания вулканизатов каучука в присутствии наполнителя [10, 11]. Оно связывается с тем, что под влиянием растворителя нарушаются связи на границе раздела полимер — наполнитель и в результате этого вокруг каждой частицы наполнителя образуется вакуоль, заполняемая растворителем, что ведет к значительному увеличению поглощения жидкости. В случае полного нарушения связей на границе раздела величина набухания наполненного образца будет равна набуханию ненаполненного, если расчет вести на наполненный полимер, если же расчет вести на чистый полимер, она будет определяться соотношением:

$$Q = v_r^{-1} = (v_{r0}^{-1} - \Phi) / (1 - \Phi), \quad (1)$$

где v_r — кажущаяся объемная доля полимера в набухшем образце, v_{r0} — ее истинное значение и Φ — объемная доля наполнителя. Для случая взаимодействия полимера и наполнителя, которое не нарушается под влиянием растворителя и вследствие которого происходит ограничение набухания вблизи частицы (эквивалентное образованию дополнительных узлов), Крауссом получено уравнение:

$$v_{r0} / v_r = 1 - [3c(1 - v_{r0}^{1/3}) \pm v_{r0} - 1]\Phi / (1 - \Phi) = 1 - m\Phi / (1 - \Phi), \quad (2)$$

где m и c — константы. Это уравнение предсказывает линейную зависимость v_{r0} / v_r от $\Phi / (1 - \Phi)$. При наличии адгезии v_{r0} / v_r уменьшается с ростом $\Phi / (1 - \Phi)$, при нарушении связей на границе раздела v_{r0} / v_r возрастает с ростом $\Phi / (1 - \Phi)$.

На рис. 1 представлены полученные нами экспериментальные зависимости v_{r0} / v_r от $\Phi / (1 - \Phi)$ для случая набухания сополимера стирола с 3% дивинилбензола. Для других сополимеров характер зависимостей сохраняется. Эти зависимости, в соответствии с Крауссом, должны указывать на частичное нарушение связей между полимером и наполнителем, приводящее к росту набухания. Если это действительно так, мы не можем в данном случае сделать каких-либо определенных выводов об изменении густоты пространственной сетки в ненабухшем полимере в присутствии наполнителя. Однако обратимся к нашим данным, приведенным в таблице. Вычисление Q по уравнению (1) показало, что в большинстве случаев экспериментально определяемая величина набухания существенно превосходит значение, вычисленное по уравнению (1) в предположении полного нарушения связей на границе раздела под действием растворителя. Эти данные позволяют сделать весьма существенный вывод о том, что, хотя частичный распад связей на границе раздела под влиянием растворителя фактически может иметь место [10, 11, 14], этот эффект не может полностью объяснить значительного возрастания набухания исследованных

наполненных образцов. Несоответствие с вычисленным по уравнению (1) значением набухания и его экспериментально определяемой величиной возрастает по мере увеличения содержания наполнителя, как для некоторых случаев представлено на рис. 2, хотя и в разной степени для хорошего и плохого растворителей. Таким образом, наблюдаемые эффекты не

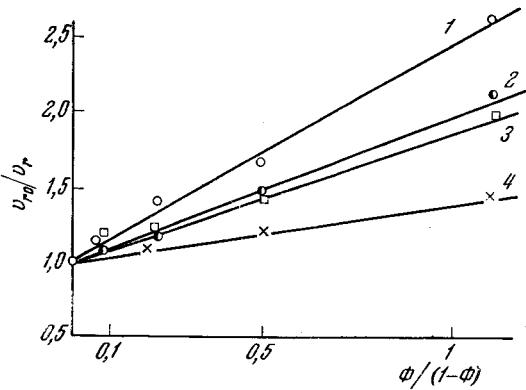


Рис. 1. Зависимость v_{r0}/v_r от $\Phi/(1-\Phi)$ для сополимера стирола с 3% дивинилбензола в различных растворителях:

1 — тетрагидрофуран, 2 — толуол, 3 — циклогексанон,
4 — метилэтилкетон

могут быть объяснены только образованием вакуолей вокруг частиц наполнителя при набухании, но связаны с изменениями структуры сетки полимера в ходе ее формирования в присутствии наполнителя. Можно предполагать, что такие изменения определяются следующими двумя факторами.

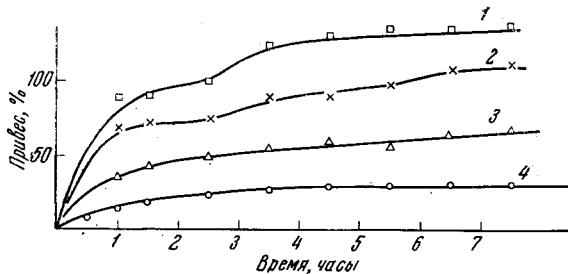


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции хлороформа из паровой фазы сополимеров стирола с 10% дивинилбензола и различным содержанием наполнителя (% по объему):

1 — 53,1; 2 — 32,8; 3 — 17,9 и 4 — 5,03

1) Как и в случае формирования термопластичного полимера на границе раздела из раствора, литьем или при полимеризации, взаимодействие растущих полимерных цепей в ходе возникновения трехмерной сетки с поверхностью будет приводить к возникновению неплотной упаковки молекул по причинам, подробно рассмотренным нами ранее [1]. Такая неплотность упаковки в случае исследованных нами систем иллюстрируется данными по кинетике сорбции хлороформа наполненными образцами (рис. 3).

Как видно из рис. 3, скорость поглощения паров и равновесное значение сорбции значительно выше в случае наполненного трехмерного полимера, что вполне согласуется с данными для наполненных термопластичных полимеров [2]. В случае сорбции из паровой фазы отсутствует воз-

можность заполнения предполагаемых вакуолей жидкостью и, следовательно, возрастание сорбции никак не может быть приписано этому эффекту.

2) Однако увеличение набухания и неплотность упаковки в случае трехмерного полимера в присутствии наполнителя могут быть обусловлены также и другими причинами. Вероятно, что в присутствии развитой поверхности наполнителя образуется более дефектная сетка, чем при полимеризации в отсутствие наполнителя. Влияние наполнителя на эффективность спшивания было отмечено и для каучуков [10], но в случае каучуков происходит спшивание уже сформировавшихся полимерных цепей. В нашем случае рост цепи происходит одновременно со спшиванием. Сильно развитая поверхность наполнителя может приводить к возрастанию скорости обрыва реакционных цепей на поверхности, в результате чего густота пространственной сетки уменьшится и сетка станет более дефектной. Очевидно, можно предположить, что поверхность наполнителя играет роль своеобразного ингибитора при формировании трехмерной сетки.

Это может быть проиллюстрировано следующим образом. Мы провели опыты по получению сополимера стирола с 3% дивинилбензола в присутствии различных количеств ингибитора. Была разработана специальная методика, позволявшая вводить ингибитор в реакционную смесь на той стадии, когда ее вязкость уже заметно возрасла, т. е. уже начинался процесс образования собственно трехмерной сетки. Для полученных образцов было исследовано набухание в толуоле (см. ниже):

Содержание гидрохинона, % Q объемное	0 2,95	0,006 3,20	0,010 3,25	0,012 3,39
---	-----------	---------------	---------------	---------------

Как видно из приведенных данных, степень набухания образцов, полученных в присутствии ингибитора, тем больше, чем большее концентрация ингибитора. Ингибитор приводит к предотвращению образования того же числа поперечных химических связей, которые образовались бы в его отсутствие. Следовательно, образуется более дефектная сетка с меньшим числом узлов, что приводит к увеличению набухания.

Таким образом, увеличение степени набухания наполненных образцов трехмерных полимеров, по сравнению с ненаполненными образцами, может быть объяснено совместным действием двух рассмотренных выше факторов. Оно определяется прежде всего изменением характера образующейся в ходе полимеризации в присутствии наполнителя трехмерной сетки, а не эффектами, связанными с распадом связей на границе раздела полимер — наполнитель под действием растворителей.

Выводы

1. Изучено набухание сополимера стирола с 3, 10 и 15% дивинилбензола, содержащего различные количества тонкосперсного порошка кварцевого стекла в качестве наполнителя. Установлено, что в большинстве случаев степень набухания трехмерного полимера, полученного в присутствии наполнителя, увеличивается.

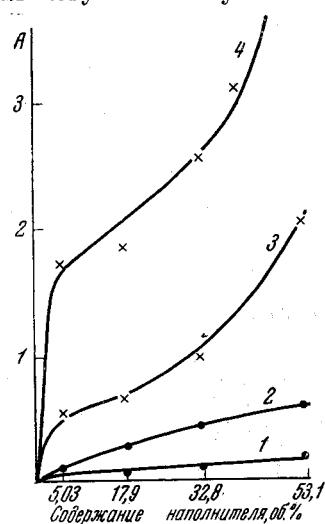


Рис. 3. Зависимость разности величин набухания сополимера с 5 и 15% дивинилбензола, определенных экспериментально и по уравнению (1), (A) от объемной доли наполнителя:

1 и 2 — декалин, 5 и 15%;
3 и 4 — хлорформ, 5 и 15% соответственно

2. Показано, что эффект возрастания степени набухания трехмерного полимера в присутствии наполнителя не может быть связан исключительно с процессами распада связей на границе раздела полимер — наполнитель под влиянием растворителя, но определяется изменением структуры трехмерной сетки, образующейся в присутствии наполнителя.

3. Высказано предположение, что на поверхности частиц наполнителя в ходе образования трехмерной сетки происходит обрыв растущих цепей, что приводит к образованию более дефектной сетки и увеличению набухания.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
16 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Диссертация, М., 1963.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Докл. АН БССР, 8, 594, 1964.
3. Ю. С. Липатов, Я. П. Василенко, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 113.
4. Т. Э. Липатова, В. А. Будникова, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 4, 1398, 1962.
5. Т. Э. Липатова, И. С. Скорынина, Ю. С. Липатов, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 123.
6. А. М. Дече, J. Polymer Sci., 15, 105, 1955.
7. G. Krauss, Rubber World, 135, 254, 1956.
8. B. Boonstra, E. Dannenberg, Rubber Age, 82, 838, 1958.
9. O. Lorenz, C. Parks, J. Polymer Sci., 50, 299, 1961.
10. G. Krauss, J. Appl. Polymer Sci., 7, 861, 1963.
11. K. Bills, F. Salcedo, J. Appl. Phys., 32, 2364, 1961.
12. P. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
13. R. Boyer, R. Spenger, J. Polymer Sci., 3, 97, 1948.
14. Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, 143, 1142, 1962.

SWELLING OF FILLED COPOLYMERS OF STYRENE WITH DIVINYLBENZENE

Yu. S. Lipatov, L. M. Sergeeva

Summary

It have been obtained copolymers of styrene with 5, 10 and 15% of divinylbenzene in presence of 10, 30, 50 and 70% by weight of fine silica powder and in 11 solvents it have been measured the equilibrium degrees of swelling. The results were treated using theory of swelling of filled vulcanizates. Swelling of filled samples always exceeds that of unfilled ones being more pronounced at higher filler content. The value of v_{ro}/v_r where v_r is volume share of the polymer in swollen sample (calculated on pure polymer), v_{ro} —the same for unfilled one is increased with $\Phi(1 - \Phi)$ where Φ is fillers volume share. This shows the partial breaking of the bonds on the boundaries of polymer with filler caused by solvents. But calculation of swelling supposing complete breaking of the bonds shows that swelling increase has to be much lower than it is experimentally observed. Obviously increase of swelling of filled samples is brought by incompact packing of macromolecules in course of their formation due to lower chain motion and also higher chain termination on the highly developed surface of the filler resulted in more defect molecular network.