

УДК 678.744-13:678.01:(53+54)

**О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ ПОПЕРЕЧНОГО
СШИВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ,
ОПРЕДЕЛЕННОЙ ФИЗИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

*Б. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов,
Е. С. Осипова, Н. И. Можжечкова, Н. Ф. Пугачевская,
О. И. Савичева, Г. М. Авдеева*

Согласно статистической теории высокомодульности равновесное напряжение и деформация связаны между собой следующей зависимостью [1, 2]:

$$\sigma_{\infty} = 2C(\lambda - 1/\lambda^2), \quad (1)$$

где σ_{∞} — равновесное напряжение, кГ/см^2 ; λ — деформация; $\lambda = l/l_0$; C — упругая константа, кГ/см^2 , $C = NkT/2$ (N — число цепей в единице объема; k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $^{\circ}\text{К}$).

Уравнение статистической теории можно рассматривать как частный случай феноменологического уравнения Муни — Ривлина, которое устанавливает соотношение между равновесным напряжением и деформацией в области малых и средних деформаций в случае одноосного растяжения [3—5]:

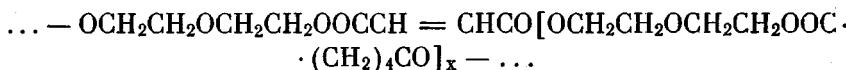
$$\sigma_{\infty} = 2C_1(\lambda - 1/\lambda^2) + 2C_2 \cdot \frac{1}{\lambda} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad (2)$$

где C_1 и C_2 — константы; C_1 имеет тот же смысл, что C в уравнении (1).

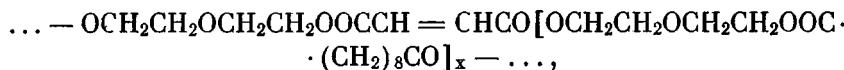
Задачей настоящей работы являлось выяснение возможности применения теорий, разработанных применительно к резинам, для расчета степени поперечного сшивания термореактивных полимерных материалов, у которых реализуется область высокомодульности.

Для анализа уравнений (1) и (2) можно использовать другую форму. Обозначив через φ отношение $\sigma_{\infty}/2(\lambda - 1/\lambda^2)$, получают соответствующие выражения для этих уравнений: $\varphi = C$ и $\varphi = C_1 + C_2 \cdot 1/\lambda$.

В работе исследовали полиэфиры, синтезированные из фумаровой, малеиновой и модифицирующей (адипиновой или себациновой) кислот и ди-этиленгликоля (серия 1), общей формулы:



или



где $x = 1—7$, и полиэфиры на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) различного молекулярного веса и малеинового ангидрида (серия 2):



где $x = 5—23$.

В серии 1 степень ненасыщенности полиэфиров регулировали, изменяя соотношение кислотных реагентов; в серии 2 — путем использования ПЭГ различного молекулярного веса.

Синтез ненасыщенных полиэфиров проводили при эквимолекулярном соотношении кислотных и спиртовых реагентов в расплаве при 200° в атмосфере инертного газа до достижения молекулярного веса ~1500* (серия 1) или коэффициента поликонденсации $4 \pm 0,5$ (серия 2, таблица). Сополимеризацию со стиролом проводили в присутствии перекиси бензоила и диметиланилина при 20° с последующей термообработкой при 80° в течение 10–12 час. Сополимеризация со стиролом идет по месту двойных связей, поэтому в полиэфирах серии 1 содержание звеньев ненасыщенной кислоты (фумаровой или малеиновой) лимитирует число поперечных связей. В этом случае при постоянстве относительного содержания стирола число химических поперечных связей определялось соотношением ненасыщенной и предельной кислот.

Выбранные соотношения представлены в таблице.

Характеристика объектов исследования

Объект №	Характеристика полиэфира	Степень поперечного сшивания, моль/см ³			M_n	M_c
		$2v_x \cdot 10^4$	$2v^* \Phi \cdot 10^4$	$2v'_x \cdot 10^4$		

Серия 1

	Молярная доля ненасыщенной кислоты в смеси кислот					
1	0,13	1,8	1,0	--	1510	--
2	0,17	11,7	2,1	--	1440	1270
3	0,25	13,3	--	--	--	--
4	0,33	24,8	4,2	4,07	1480	640
5	0,40	27,4	--	--	--	--
6	0,17	8,1	1,1	--	2300	1910
7	0,13	3,9	0,5	--	1460	--
8	0,17	0,8	1,0	--	1450	1270
9	0,25	1,3	--	--	--	--
10	0,33	2,2	--	--	--	--
11	0,17	,5	1,6	--	2300	1860

Серия 2

	Молекулярный вес ПЭГ					
12	200	18,6	--	--	--	--
13	400	14,3	--	--	--	--
14	600	8,0	2,7	1,33	1,33	1240
15	1000	6,1	1,4	1,52	1,55	1790
16	1000	7,3	--	--	--	--
17	1000	6,1	1,4	1,52	1,55	1790
18	1000	4,3	0,4	1,56	1,56	1550
19	1000	2,2	--	--	--	--

* Прочерки в этой графе соответствуют случаям, когда для данного материала уравнение Муни – Ривлина не решается. Это случаи малой деформируемости образцов или низкой прочности в связи с тем, образом разрушается до достижения равновесия.

Примечание. Объекты 1–5, 7–10 – полиэфиры на основе фумаровой и адипиновой кислот; 6 и 11 – на основе малеиновой и себациновой кислот; 1–6 – одностадийный синтез, 7–11 – двухстадийный. Весовое отношение полиэфир – стирол: 1–15=50 : 50; 16–70 : 30; 18–30 : 70; 19–15 : 85.

Полиэфиры серии 1 получали двумя способами: в одну и две стадии. Одностадийный метод синтеза состоит в том, что все реагенты загружают и нагревают одновременно. При получении смешанного полиэфира такого состава вначале образуется продукт, содержащий большую, чем в исходной смеси, долю непредельной кислоты вследствие ее повышенной реакционной способности (по сравнению с модифицирующей кислотой).

* У смешанных полиэфиров малеиновой и себациновой кислот молекулярный вес 2300.

Состав конечного продукта в основном соответствует составу исходной смеси, но остатки ненасыщенной кислоты расположены главным образом в средних частях молекул, а модифицирующей кислоты — в концевых звеньях. Таким образом, при использовании одностадийного метода синтеза наблюдается тенденция к нерегулярному распределению звеньев ненасыщенной и предельной кислот вдоль цепи полиэфира.

Двухстадийный метод синтеза заключается в том, что на первой стадии диэтиленгликоль конденсируют с модифицирующей кислотой, на второй проводят реакцию полученного олигоэфира с ненасыщенной кислотой [6].

Применение двухстадийного метода обеспечивает более регулярное чередование насыщенных сложно-эфирных сегментов и звеньев ненасыщенных

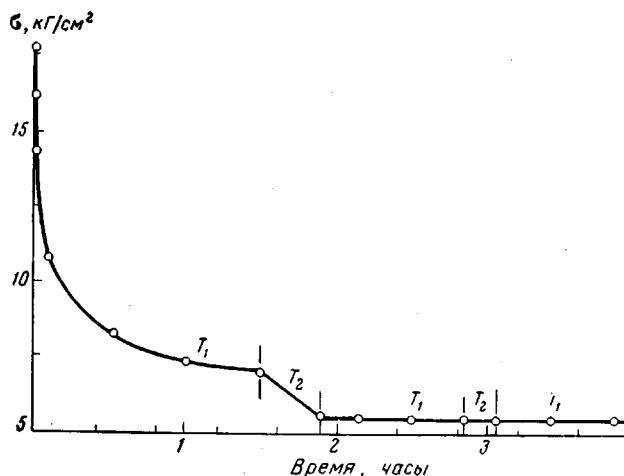


Рис. 1. Типичная кривая релаксации напряжения $T_2 > T_1$

ной кислоты, о чём свидетельствует, в частности, повышенная склонность к кристаллизации некоторых полиэфиров, модифицированных кислотами с длинной алифатической цепью. Различная локализация ненасыщенных звеньев в молекулах полиэфиров, полученных в одну и две стадии, предопределяет различное распределение поперечных химических связей.

В серии 2 степень поперечного сшивания изменяли введением в цепь полиэфира ПЭГ различного молекулярного веса при неизменном содержании стирола (50 вес.ч.) или изменением соотношения полиэфир — стирол при постоянном молекулярном весе исходного ПЭГ (таблица).

Равновесное напряжение для 5—6 значений деформаций при последовательном растяжении образцов после достижения равновесия находили из кривых релаксации напряжения в растянутом образце на приборе типа Поляни при температуре выше температуры стеклования на 20—30° (рис. 1). У исследуемых полимеров напряжение достигает своего предельного значения примерно за 3—4 часа.

Чтобы убедиться в том, что достигнутое напряжение является равновесным, температуру повышали на 10—20° по сравнению с температурой спытана, а затем вновь понижали до исходной. Эту операцию повторяли несколько раз.

Независимость значения напряжения при данной степени растяжения от пути, которым достигается данное состояние, служила критерием того, что полученное значение напряжения является равновесным.

В отдельных опытах напряжение с повышением температуры не менялось. Это, по-видимому, связано с тем, что изменение напряжения лежит в пределах чувствительности прибора.

На рис. 2 представлена зависимость φ от $1/\lambda$. Было показано, что для исследуемых объектов φ не является константой, а зависит от λ . С увеличением деформации φ убывает. Следовательно, расчет степени поперечного сшивания по уравнению (1) не является правомерным.

Характер зависимости φ от $1/\lambda$ указывает на то, что для данных объектов в интервале $1/\lambda = 0,4-0,85$ выполняется уравнение Муни — Ривлина. Нижний предел $1/\lambda$, равный $0,4-0,5$, ограничивается тем, что с повышением температуры прочность исследованных сополимеров резко уменьшается, и образцы разрушаются до достижения равновесного состояния.

Экстраполируя полученную линейную зависимость к значениям $1/\lambda = 0$ получаем ординату A_0 .

Учитывая отклонение в области малых и больших деформаций от линейной зависимости φ от $1/\lambda$, при расчете C_1 вводили поправку [5]: $C_1 = A_0 + 0,098(A_1 - A_0)$, где A_1 — ордината, полученная при $1/\lambda = 1$.

Рис. 2. Зависимость φ от $1/\lambda$. Цифры у кривых соответствуют номерам объектов в таблице

ная при экстраполяции линейной зависимости к значению $1/\lambda = 1$. Число молей цепей N или узлов v (степень поперечного сшивания) в единице объема: $N = 2v = 2C_1 / RT$.

С целью экспериментальной проверки возможности применения уравнения Муни — Ривлина для оценки степени поперечного сшивания v_a данные, полученные по уравнению Муни — Ривлина, сопоставляли с величинами v_a , определенными независимым методом.

В работе использовали химический метод определения v_a , основанный на гидролитическом расщеплении сополимера в щелочной среде. Применение метода химической деструкции возможно благодаря наличию в цепи полиэфира сложно-эфирных связей, сравнительно легко подвергающихся разрушению под влиянием различных химических реагентов. Сущность метода гидролитического расщепления сополимеров заключается в выделении полимерного продукта гидролиза, представляющего собой сополимер фумаровой (или малеиновой) кислоты со стиролом [7, 8]. Анализ этого сополимера позволяет рассчитать среднее число звеньев стирола в одной поперечной связи.

Зная плотность отверженной полиэфирной смолы и содержание связанного стирола, находим весовую долю стирола в отверженном продукте (число молей стирола в 1 см^3); степень поперечного сшивания v_x определяли как частное от деления числа молей стирола в 1 см^3 на число молей стирола в одной сшивке.

Результаты определения степени поперечного сшивания двумя методами (по результатам химической деструкции и по равновесному напряжению) представлены в таблице.

Из полученных данных видно, что увеличение содержания пенасыщенной кислоты приводит к увеличению степени поперечного сшивания. Как и следовало ожидать, степень поперечного сшивания в значительной мере зависит от молекулярного веса исходного ПЭГ. При увеличении соотношения стирол — полиэфир (в исследованных пределах) степень поперечного сшивания уменьшается. По-видимому, это обусловлено тем, что при большом содержании стирола относительное содержание двойных связей полиэфира в объеме уменьшается.

Сопоставление результатов определения v_a обоими методами показало, что значения степени поперечного спшивания, определенные по деформационным свойствам (v_Φ) и химическим методам (v_x) не равны друг другу (таблица). v_x и v_Φ для всех исследуемых объектов связаны линейной корреляционной связью с коэффициентом корреляции 0,8—0,85 (рис. 3). Наблюдаемое рассеивание точек, по-видимому, обусловлено различным характером распределения связей по цепи. Можно предположить, что для объектов, отличающихся характером распределения связей по цепи, коэффициент корреляции несколько отличен. Об этом свидетельствуют косвенные данные, а именно различный характер зависимости прочности от степени поперечного спшивания для продуктов одно- и двухстадийного синтеза [9].

Прямая, экстраполируемая к нулевому значению v_Φ (рис. 3), не проходит через начало координат. В отличие от данных, полученных рядом авторов для резин [10, 11], v_Φ во всех случаях ниже значений v_x . Объяснение этого факта, по-видимому, следует искаать в специфических особенностях материала, а именно, в наличии коротких отрезков цепей между соседними узлами и концевых отрезков, не участвующих в построении сетки. Исследуемые объекты существенно отличаются от резин молекулярным весом отрезка между соседними узлами спшивки (M_c в пределах 300—2000); длина цепей между соседними поперечными связями может быть так мала, что отрезки цепи между этими связями не вносят вклада в деформируемость. При этом несколько поперечных связей могут функционировать как одна поперечная связь или один пространственный узел. Низкий молекулярный вес исходного продукта предопределяет образование несовершенной сетки, содержащей значительное число свободных концов, молекулярный вес которых сравнительно невысок.

Влияние свободных концов учитывали введением поправочного коэффициента Флори (12), учитывающего долю эластически активных цепей, т. е. цепей, способных нести нагрузку:

$$v_x' = v_x(1 - 2M_c/M_n),$$

где $2v_x'$ — число эластически активных цепей, M_c — среднечисловой молекулярный вес цепи между узлами спшивки, M_n — среднечисловой молекулярный вес полимера.

В исследованных объектах при малой степени ненасыщенности (например, 0,13—0,17 моль фумаровой кислоты на 1 моль суммарного количества двухосновных кислот) и неполном использовании двойных связей полизифира ($\leq 50\%$) величины M_c и M_n близки друг к другу (таблица). В этих случаях введение поправки Флори теряет смысл. Для расчета M_c полизифирной цепи использовали теоретическое значение молекулярного веса элементарного звена, содержащего один остаток непредельной кислоты, и степень превращения двойных связей по данным анализа продуктов гидролиза. M_n определяли по концентрации концевых групп. При повышенной степени ненасыщенности (например, при мольной доле фумаровой кислоты 0,33 — объект № 4 таблицы) и степени превращения двойных связей больше 50% (объекты 13 и 16) введение поправки Флори приводит к совпадению значений v_x с v_Φ (таблица). Полученные данные могут свидетельствовать о том, что разница в величинах степени поперечного спшивания, определенных различными методами, обусловлена главным образом нали-

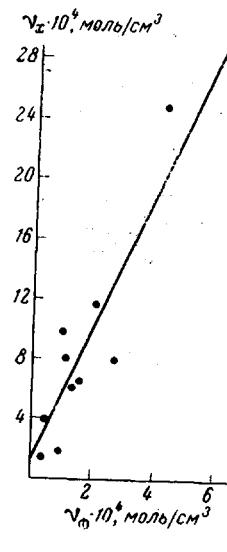


Рис. 3. Сравнение величин степени поперечного спшивания, определенных двумя методами. $v_x = 1 + 4,5 v_\Phi$

чием свободных концов цепей. Следовательно, теория Муни — Ривлина не позволяет непосредственно определить число поперечных химических связей, а дает ответ о числе активных узлов.

Выводы

1. Показано, что число активных узлов в сополимерах ненасыщенных полиэфиров можно определять по уравнению Муни — Ривлина, однако этот метод не позволяет непосредственно определить число химических поперечных связей.
2. Значения степени поперечного сшивания, определенные физическим методом (v_{ϕ}), для всех исследованных объектов ниже значений, полученных химическим методом (v_x); коэффициент корреляции находится в пределах 0,80—0,85.
3. Установлено, что разница в значениях v_{ϕ} и v_x связана главным образом с наличием дефектов сетки (свободные концы, не вошедшие в сетку).

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
23 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, Изд-во иностр. лит., 1964.
3. R. S. Rivlin, Phys. Trans., A241, 379, 1948.
4. M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.
5. Л. С. Присс, Докл. АН СССР, 116, 225, 1957; Л. С. Присс, Ж. техн. физики, 28, 636, 1958.
6. Л. Н. Седов, П. З. Ли, Пласт. массы, 1966, № 1, 11; Л. Н. Седов, Химия и технология полимеров, 10, 17, 1966.
7. W. Funke, W. Gebhardt, K. Roth, K. Hamann, Makromolek. Chem., 28, 17, 1958.
8. M. Bohdanecký, J. Meziva, A. Sternschuss, V. Zvonar, Makromolek. Chem., 47, 201, 1961.
9. Е. С. Острова, Н. С. Майзель, В. Е. Гуль, Доклад на 2-й межвузовской конференции по прочности ориентированных полимеров, Душанбе, 1967.
10. C. G. Moore, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 19, 287, 1956.
11. P. J. Flory, N. Rabjohn, M. C. Shaffner, J. Polymer Sci., 4, 435, 1949.
12. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Revs., 35, 51, 1944.

ABOUT CORRELATION BETWEEN DEGREE OF CROSSLINKING OF UNSATURATED POLYESTERS DETERMINED BY PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS

V. E. Gul', N. S. Matzel', L. N. Sedov, E. S. Ostrova,
N. I. Mozhechikova, N. F. Pugachevskaya, O. I. Savicheva,
G. M. Avdeeva

Summary

Application of the theories developed for rubber vulcanizates to calculation of the crosslinking degree (v) in the copolymers of unsaturated polyesters with styrene showing viscoelastic behavior has been tested. Degree of crosslinking has been estimated with the number of active knots per volume unit as determined either on equilibrium values of stress and deformation by Mooney-Rivlin's method (v_{ph}) or on the number of chemical crosslinks found at hydrolytic degradation of the copolymers (v_{ch}). The values of v found with physical method are lower than the ones found chemically. Correlation coefficient is 0,80—0,85. The difference between v_{ph} and v_{ch} is related to the network defects (free ends of the chains).