Том (А) XIV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1972 № 7

УДК 541.(64 + 24) : 547.538.141

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОПЕРЕЧНЫХ ОЛИГОСТИРОЛЬНЫХ «МОСТИКОВ» НА ПЛОТНОСТЬ СШИВКИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТСЕБАЦИНАТОВ СО СТИРОЛОМ

Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Н. И. Мозжечкова, Г. М. Авдеева

Особенностью молекулярной сетки исследуемых в данной работе сополимеров полидиэтиленгликольмалеинатсебацинатов (ПДМС) со стиролом является то, что молекулярный вес поперечных олигостирольных мостиков соизмерим с молекулярным весом отрезка полиэфирной цепи, заключенного между соседними поперечными связями [1].

Можно предположить, что достаточно длинные поперечные связи могут так же, как и отрезки полиэфирных цепей участвовать в деформации, т. е. их нельзя рассматривать как жесткие узлы. В таком случае на значении степени поперечного сшивания $\nu_ф$, определяемой физическим методом, будет сказываться не только размер полиэфирных звеньев между соседними поперечными связями M_c, но и размер поперечных олигостирольных «мостиков» M_c'.

В данной работе рассматривается связь степени поперечного сшивания (числа эластически активных цепей) с длиной поперечных стирольных мостиков и влияние последнего фактора на физико-механические свойства.

Величину M_c варьировали изменением соотношения ненасыщенной и насыщенной кислот при синтезе полиэфира. Ненасыщенные полиэфиры синтезировали в одну (серии $А_1$ и $Б_1$) и две (серии $А_2$ и $Б_2$) стадии [2].

В сериях $А_1$ и $А_2$ полиэфиры сополимеризовали со стиролом при весовом соотношении 1 : 1. В сериях $Б_1$ и $Б_2$ весовое соотношение реагентов было переменным.

В последнем случае содержание стирола изменяли таким образом, чтобы для полиэфиров разной степени ненасыщенности мольное соотношение стирола и непредельных звеньев полиэфира было приблизительно одинаковым.

Среднее число стирольных звеньев в поперечной связи определяли путем гидролиза сополимеров с последующим анализом полимерных продуктов гидролиза.

Гидролиз сополимеров проводили следующим образом. К измельченному продукту (2—3 *г*) добавляли 50 *мл* диоксана и 10 *мл* 30%-ного раствора KOH в метаноле. Смесь кипятили 25—30 час. с обратным холодильником, затем добавляли 10 *мл* конц. HCl, и кипячение продолжали еще 1 час. После охлаждения в смесь добавляли 200 *мл* воды. Выпавший в осадок полимерный продукт гидролиза отделяли от раствора, затем для более тщательной очистки от примесей его растворяли в 50—80 *мл* диоксана и осаждали в большом количестве подкисленной воды. Осадок отфильтровывали на точно взвешенном фильтре Шотта, промывали водой и сушили до постоянного веса в вакууме при 70—80°.

Состав полимерного продукта гидролиза, т. е. содержание в нем звеньев стирола и прореагировавших малеиновой и фумаровой кислот, определяли путем элементарного анализа и кондуктометрического титрования 0,1 н. водным NaOH в среде диоксана. Оба упомянутых метода дают удовлетворительно совпадающие результаты [3]. Характеристика исследуемых объектов приведена в таблице.

Согласно полученным данным, у объектов с постоянным весовым содержанием стирола ($А_1$ и $А_2$) число мономерных звеньев в поперечной свя-

Характеристика образцов

Объект, №	Ненасыщенная кислота в смеси кислот, мол. доли	Полиэфир : : стирол, вес.%	Степень поперечного сшивания, *моль/см*³		Степень превращения двойных связей полиэфира, %	Среднее число звеньев стирола в поперечной связи	T_c, °C
			$\nu_x \cdot 10^4$	$\nu_ф \cdot 10^4$			
1	0,17	50 : 50	6,88	0,27	91,8	15,1	20
2	0,20		7,64	1,32	88,6	13,7	19
3	0,25		8,16	2,85	80,0	12,5	24
4	0,33		12,60	4,08*	90,0	8,2	29
5	0,50		14,04	6,03	62,5	7,4	45
6	0,17	50 : 50	4,06	—	61,4	25,6	20
7	0,20		6,18	2,43	79,5	16,5	14
8	0,25		8,50	2,90	93,7	11,7	20
9	0,33		14,70	3,58	98,7	6,9	19
10	0,50		22,90	12,2*	95,3	4,7	53
11	0,17	60 : 40	7,28	0,67	93,3	11,5	16
12	0,20	56 : 44	7,40	1,80	80,0	12,3	19
13	0,25	50 : 50	8,16	2,85	80,0	12,5	24
14	0,33	43 : 57	8,76	3,58	85,0	10,8	26
15	0,50	33 : 67	10,60	4,25	68,6	13,2	65
16	0,17	60 : 40	6,54	1,09	81,0	12,7	—
17	0,20	56 : 44	7,00	0,83	75,4	13,5	14
18	0,25	50 : 50	8,50	2,90	93,7	11,7	20
19	0,33	43 : 57	9,70	5,0*	79,5	11,9	34
20	0,50	33 : 67	16,60	5,6*	100,0	8,4	77

*Данные соответствуют определению $\nu_ф$ по равновесному модулю высокоэластичности, так как вследствие малой деформируемости уравнение Муни — Ривлина не решается и не удается получить в достаточно широком диапазоне несколько значений $1/\lambda$.

Примечание. Объекты 1—5 серии $А_1$ и 11—15 серии $Б_1$ получены одностадийным методом синтеза, объекты 6—10 серии $А_2$ и 16—20 серии $Б_2$ — двухстадийным методом синтеза.

зи изменяется от 5—7 при максимальном содержании ненасыщенной кислоты в исходном полиэфире до 15—25 при минимальном содержании ненасыщенной кислоты, соответственно в объектах с переменным содержанием стирола ($Б_1$ и $Б_2$) число мономерных звеньев в сшивающих мостиках практически постоянно и составляет $12{,}5 \pm 1{,}5$ (за исключением объекта 20, таблица).

Разница в структуре сеток объектов серий $А_1$ и $Б_1$, а также $А_2$ и $Б_2$ при одинаковых химическом составе, методе синтеза и степени использования двойных связей полиэфира проявляется в длине поперечных стирольных мостиков.

Степень поперечного сшивания исследуемых объектов оценивали по уравнению Муни — Ривлина [4, 5]

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

где σ_∞ — равновесное напряжение, *кГ/см*²; λ — деформация; C_1 — упругая константа, *кГ/см*², $C_1 = NkT/2$; N — число цепей в единице объема; $N = 2\nu$, где ν — число узлов в единице объема; C_2 — константа, *кГ/см*²; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, °K.

Правомерность использования этого уравнения была показана при исследовании степени поперечного сшивания аналогичных объектов [6]. Сравнение значений степени поперечного сшивания, полученных двумя методами: физическим (по равновесному напряжению) и химическим (основанном на гидролитическом расщеплении) [7], показало наличие линейной корреляционной связи (рис. 1): $\nu_x = 5{,}5 + 1{,}28\nu_ф$. Таким образом, экспериментальная проверка подтвердила возможность применения уравнения Муни — Ривлина для оценки степени поперечного сшивания сополимеров ПДМС со стиролом.

Связь длины сшивающего мостика со степенью поперечного сшивания можно проследить, сравнивая $\nu_ф$ объектов с примерно одинаковой степенью использования двойных связей полиэфира и существенно отличающихся длиной сшивающего мостика.

Было установлено, что значения $\nu_ф$, оценка которых основана на определении деформируемости, тем выше, чем короче поперечные химические связи (таблица, объекты 1 и 11, 5 и 15, 10 и 20). Эти данные свидетельствуют о том, что поперечные связи у исследуемых сополимеров с пространственной сеткой химических связей являются эластически активными це-

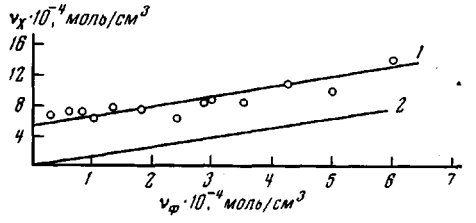

Рис. 1. Корреляционная зависимость между значениями степеней поперечного сшивания, определенными физическим и химическим методами; экспериментальная (*1*) и теоретическая (*2*) прямые

пями сетки, а средний размер эластически активной цепи есть величина комплексная, компонентами которой являются M_c и M_c'.

Результаты исследования влияния степени поперечного сшивания и размера поперечных химических связей на температуру стеклования (T_c) сополимеров представлены на рис. 2 и в таблице.

Было показано, что при изменении $\nu_ф$ от $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ до $3{,}5—4 \cdot 10^{-4}$ *моль/см*³, T_c не зависит от степени поперечного сшивания. При значениях $\nu_ф$ выше $4 \cdot 10^{-4}$ *моль/см*³, T_c довольно резко повышается.

Сравнение сополимеров на основе полиэфиров, полученных одинаковым методом, показывает, что при одинаковой степени превращения двойных связей полиэфиров, наличие жесткой компоненты структуры (стирольные поперечные связи) оказывает более существенное влияние на T_c, чем степень поперечного сшивания (таблица, объекты 5 и 15; 10 и 20). Влияние поперечных химических связей на механические свойства в стеклообразной и высокоэластической областях можно проследить, сравнивая между собой данные, соответствующие объектам с одинаковым содержанием ненасыщенной кислоты в исходном полиэфире, примерно равной степенью использования двойных связей при сополимеризации и разной длиной поперечных химических связей.

На рис. 3 представлена зависимость разрушающего напряжения при растяжении $\sigma_р$ от мольной доли ненасыщенной кислоты в исходном полиэфире при —40 — 110°.

Согласно полученным данным, характер этой зависимости в ряде случаев немонотонный. Это может быть обусловлено конкурирующим влиянием ряда факторов: наличием кристаллической фазы при малой ненасыщенности полиэфира, уменьшением ее содержания при увеличении степени ненасыщенности и одновременным ростом степени поперечного сшивания.

На рис. 4 представлены кривые дифракции образцов сополимеров ПДМС со стиролом (двухстадийный метод синтеза). При низких степенях поперечного сшивания проявляются узкие дифракционные рефлексы, свидетельствующие о наличии дальнего трехмерного порядка. С увеличением $\nu_ф$ происходит размытие этих рефлексов, что говорит об исчезновении дальнего порядка *. Та же тенденция наблюдается для сополимеров ПДМС со стиролом при одностадийном методе синтеза полиэфиров.

При сравнении $\sigma_р$ объектов серий $А_1$ и $Б_1$, а также $А_2$ и $Б_2$ при 20 и 50°, т. е. в переходной области или вблизи нее было обнаружено, что более высокие значения $\sigma_р$, по-видимому, связаны с повышенным содержанием жест-

* Рентгеноструктурные исследования были проведены Л. Г. Казарян.

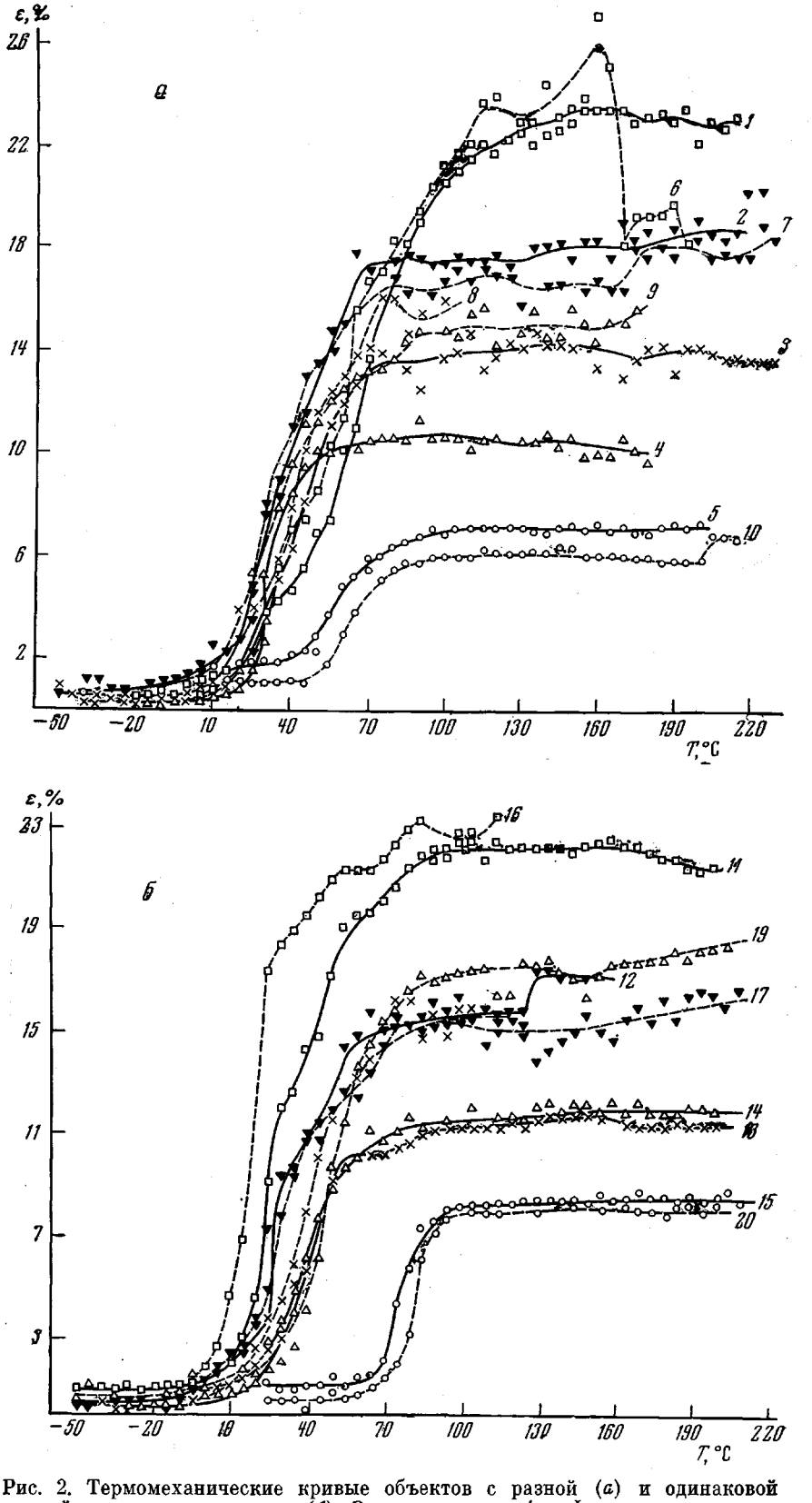

Рис. 2. Термомеханические кривые объектов с разной (*а*) и одинаковой длиной стирольного мостика (*б*). Здесь и на рис. 4 цифры у кривых соответствуют номерам объектов в таблице (ε — деформация)

кой компоненты структуры (стирольных звеньев): чем больше последних, тем выше σ_p. Так, например, σ_p образцов $Б_1$ и $Б_2$ при содержании ненасыщенной кислоты в исходном полиэфире, равном 0,33 мол. доли, выше σ_p объектов $А_1$ и $А_2$ соответственно, несмотря на то, что степень превращения

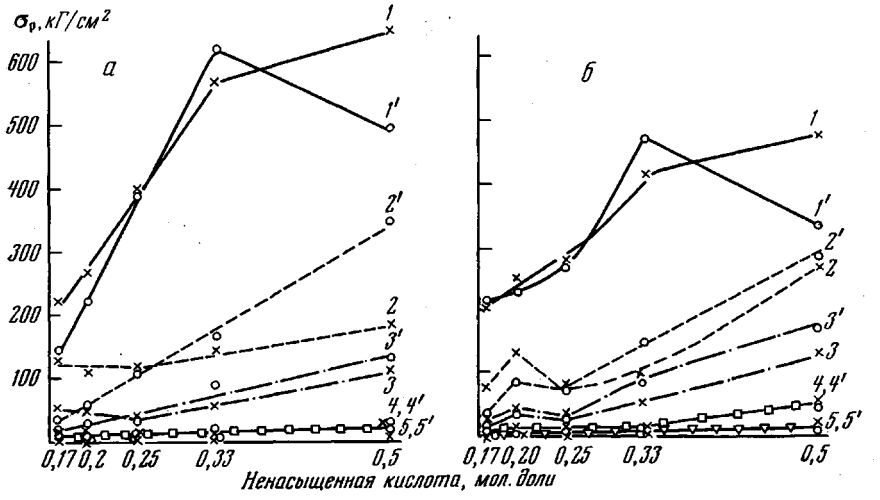

Рис. 3. Зависимость σ_p от степени насыщенности исходного полиэфира для объекта серии $А_1$ и $А_2$ (*1—5*) и $Б_1$ и $Б_2$ (*1'—5'*), полученных одностадийным (*а*) и двухстадийным методами синтеза (*б*) при —40 (*1, 1'*); 20 (*2, 2'*); 50 (*3, 3'*); 80 (*4, 4'*) и 110° (*5, 5'*)

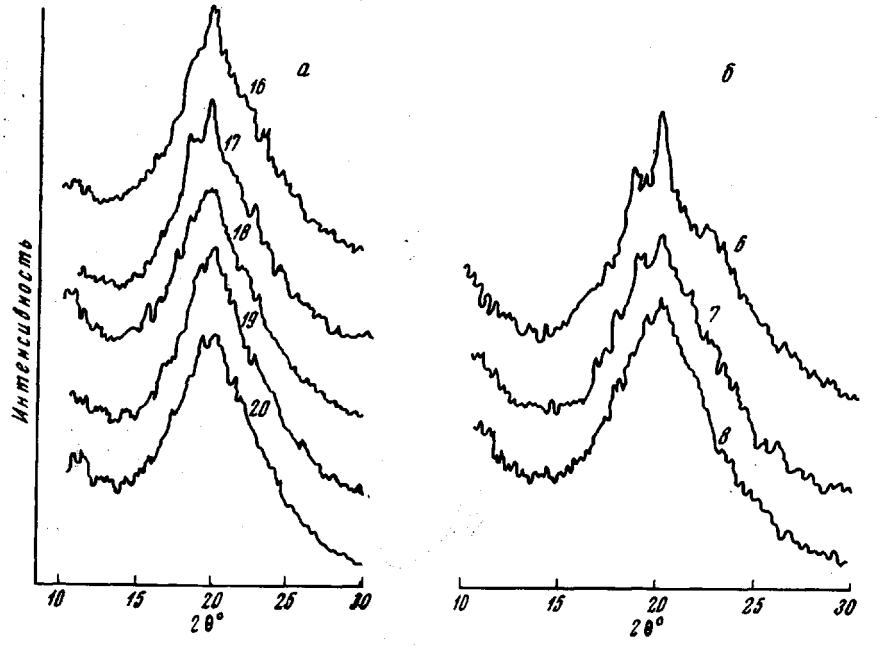

Рис. 4. Кривые дифракции объектов серии $Б_2$ (*а*) и $А_2$ (*б*)

двойных связей полиэфира у объектов $Б_1$ и $Б_2$ меньше, чем у объектов $А_1$ и $А_2$.

При степени насыщенности 0,5 и примерно одинаковой степени использования двойных связей, т. е. при равном содержании эластически активных полиэфирных цепей, σ_p выше у тех объектов, которые содержат более длинные поперечные связи. В стеклообразной области аналогичная за-

висимость наблюдается в интервале степеней ненасыщенности исходных полиэфиров 0,17—0,33.

Увеличение прочности с ростом длины стирольных мостиков может быть объяснено усилением эффективности межмолекулярного взаимодействия, так как с ростом длины поперечных связей увеличивается вероятность их сближения на расстояние действия сил межмолекулярного взаимодействия.

Для серий $Б_1$ и $Б_2$ кривые σ_p при —40° проходят через максимум, соответствующий степени ненасыщенности полиэфиров 0,33 (рис. 3). Уменьшение σ_p с ростом степени ненасыщенности до 0,5, по-видимому, обусловлено присутствием достаточно длинных стирольных связей (более длинных, чем в сериях A_1 и A_2), которые создают стерические препятствия при ориентации. Можно ожидать, что с повышением температуры вследствие усиления теплового движения молекул максимум сдвигается в сторону более высоких степеней ненасыщенности. В высокоэластической области при 80—110° разница между значениями σ_p объектов A_1 и $Б_1$, A_2 и $Б_2$ отличающихся содержанием стирольных звеньев, проявляется лишь при высокой степени ненасыщенности исходных полиэфиров.

Действительно, если разница в значениях σ_p обусловлена межмолекулярным взаимодействием, то уменьшение эффективности последнего с ростом температуры приводит к уменьшению разницы между значениями σ_p которая главным образом зависит от степени поперечного сшивания.

Выводы

1. Показано, что поперечные химические связи в сополимерах полидиэтиленгликольмалеинатсебацинатов со стиролом являются эластически активными цепями.

2. Установлена связь между разрушающим напряжением при растяжении и молекулярным весом поперечных олигостирольных мостиков в стеклообразной, переходной и высокоэластической областях.

Научно-исследовательский институт пластических масс

Поступила в редакцию 3 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Nollen, W. Funke, K. Hamann, Makromolek. Chem., 94, 248, 1966.
2. Авт. свид. 170664, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 9.
3. Н. Ф. Пугачевская, Диссертация, 1970.
4. R. S. Rivlin, Phil. Trans. Roy. Soc., A241, 379, 1948.
5. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов и др., Высокомолек. соед., A11, 2475, 1969.
7. W. Funke, W. Gebhardt, K. Roth, K. Hamann, Makromolek. Chem., 28, 17, 1958

INFLUENCE OF THE MOLECULAR WEIGHT OF OLIGOSTYRENE «BRIDGES» ON THE CROSS-LINK DENSITY AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLY(DIETHYLENE GLYCOL MALEATE SEBACATE)-STYRENE COPOLYMERS

N. S. Maizel', L. N. Sedova, N. I. Mozzhechkova, G. M. Avdeeva

Summary

A study has been made of the relationship between the cross-linking degree and the length of styrene bridges as well as of the effect of the latter factor on the physico-mechanical properties. It has been found that the cross-linking degree, determined by a physical method-from deformability, is the higher-the shorter are the chemical cross-links. Consequently, the chemical cross-links are elastically-active network chains. Investigation of the strength has shown that in the high-elasticity region the effect of the length of styrene bridges shows up only at a high unsaturation degree of initial polyesters. In the transition region the strength is the higher, the longer are the cross-links. This dependence holds in the glassy region up to certain unsaturation degrees. This nature of the dependence has been explained as being due to the increase in the efficiency of intermolecular interaction. In the glassy region long cross-links seem to create steric hindrances during orientation, which leads first to increase of strength with increasing length of the cross-links, followed by its decrease.