

**ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ C_2 УРАВНЕНИЯ МУНИ — РИВЛИНА
ОТ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И СТРУКТУРЫ
ОТВЕРЖДЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

Н. С. Майзель, Н. И. Мозжечкова, Л. Н. Седов

Отклонение экспериментальных данных от статистической теории высокомодульности выражается вторым слагаемым уравнения Муни — Ривлина, содержащим константу C_2 [1, 2]

$$\sigma_\infty = 2C_1(\lambda - 1/\lambda^2) + 2C_2(\lambda - 1/\lambda^2) 1/\lambda,$$

где σ_∞ — равновесное напряжение, kГ/см^2 , λ — степень растяжения, C_1 , C_2 — константы, kГ/см^2 . $2C_1 = NKT$, где N — число цепей в единице объема, K — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура.

Обозначив отношение $\sigma_\infty/[2(\lambda - 1/\lambda^2)] = \varphi$, получаем $\varphi = C_1 + C_2 1/\lambda$. Согласно существующим представлениям параметр C_2 рассматривается как равновесный и зависит от стерических препятствий, возникающих вследствие взаимодействия цепей при деформации [3]. Предполагается, что C_2 отражает также влияние надмолекулярных структур на поведение сетки при деформации [4].

Ряд авторов исследовали на вулканизатах различных каучуков влияние природы эластомера, набухания, степени поперечного сшивания, длины сивающих мостиков и прочих факторов на величину C_2 [5—8].

В данной работе сделана попытка на примере сополимеров ненасыщенных полимеров со стиролом проследить зависимость C_2 от степени поперечного сшивания, химической природы полимера и метода синтеза ненасыщенных полимеров.

Объектами исследования являлись сополимеры стирола и ряда ненасыщенных олигоэфиров: полидизиленгликольмалеинатсебацинатов (ПДМС), полизиленгликольфумаратадипинатов (ПДФА) и полималеинатов на основе полизиленгликоля (ПЭГМ). Синтез ПДМС проводили в одну (ПДМС-1) и две (ПДМС-2) стадии [9]. M_n исходного полимера определяли методом концевых групп. Среднее число стирольных звеньев в поперечной связи определяли путем анализа полимерных продуктов гидролиза сополимеров [10]. Различную степень поперечного сшивания достигали изменением соотношения ненасыщенной и насыщенной кислот и соотношения полимер — стирол [9]. Степень поперечного сшивания v_Φ определяли физическим методом по релаксации напряжения. Полученные данные рассчитывали методом наименьших квадратов и получали значения C_1 и C_2 по уравнению Муни — Ривлина [9].

Было установлено, что с увеличением степени поперечного сшивания, т. е. с ростом C_1 в исследуемом диапазоне v_Φ ($0,27\text{--}6,03 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), C_2 сначала уменьшается (рис. 1), а затем увеличивается в отличие от данных, полученных на вулканизатах каучуков [8, 4, 11]. Такой характер зависимости наблюдался как в серии с переменной длиной олигостирольных мостиков — ПДМС-1 (постоянное весовое содержание стирола при переменной ненасыщенности исходного полимера), так и с постоянной длиной олигостирольного мостика — ПДМС'-1 (постоянное мольное соотношение непредельных звеньев полимера и стирола). Экспериментальные точки для сополимеров обеих серий ложатся на единую кривую. На зависимости $C_2 — C_1$ сказывается метод синтеза полимеров. Кривая для сополимеров ПДМС-2 лежит ниже соответствующей кривой для сополимеров ПДМС-1. Кривые подобны; значения C_1 , соответствующие минимальным значениям C_2 , совпадают и составляют $3,0\text{--}4,0$ kГ/см^2 ($v_\Phi = 2,7\text{--}3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³). Минимуму на кривой $C_2 — C_1$ для сополимеров ПДМС-1 отвечает значение $C_2 = 5$ kГ/см^2 , для сополимеров ПДМС-2 C_2 приближается к нулю. Рассматривая полученные данные, можно предположить, что двухстадийный метод синтеза полимера предопределяет такое распределение

ление звеньев, при котором стерические препятствия, возникающие при взаимодействии цепей в процессе деформирования, имеют менее существенное значение, чем для продуктов одностадийного синтеза. По-видимому, двухстадийный метод синтеза обусловливает образование сетки с более регулярным распределением узлов. исходных полиэфиров, полученных

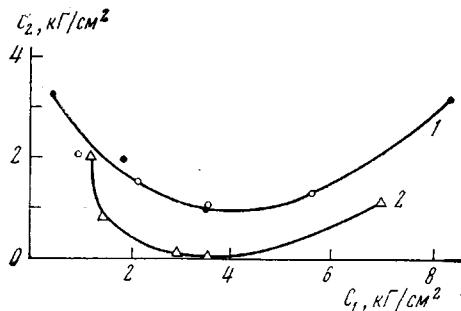


Рис. 1. Соотношение между величинами констант C_2 и C_1 для ПДМС-1, ПДМС'-1 (1); ПДМС-2 (2)

Повышенная регулярность строения двухстадийным методом, подтверждается данными ДТА [12]. По поводу характера кривой зависимости C_2 от C_1 можно высказать следующие предположения: стерические препятствия в исследуемых системах могут возникать в результате взаимодействия как олигоэфирных звеньев цепей, так и сшивающих олигостирольных «мостиков», длины которых соизмеримы. По мере изменения степени поперечного спивания, а следовательно расстояния между олигоэфирными и олигостирольными звеньями, меняется эффективность межмолекулярного взаимодействия между элементами трехмерной сетки. При некоторых соотношениях структурных элементов такое взаимодействие может быть минимальным, что, по-видимому, соответствует минимуму на кривой C_2-C_1 .

Следует отметить, что зависимость деформируемости сополимеров (оцениваемой по величине относительного удлинения при разрушении) от содержания в них стирола описывается кривой, с максимумом [12], что

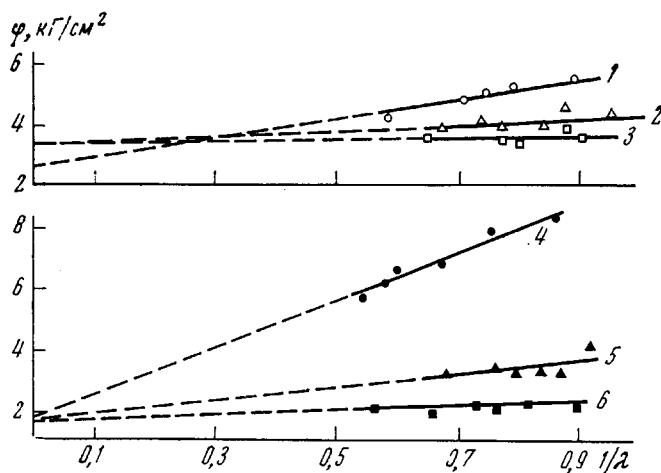


Рис. 2. Зависимость φ от $1/\lambda$ для образцов, отличающихся химическим составом. Цифры у кривых – номера образцов в таблице

подтверждает предположение об изменении интенсивности межмолекулярного взаимодействия в сетке с изменением v_Φ .

Кроме того, исходящие ветви обеих кривых C_2-C_1 при возрастании плотности поперечных связей могут быть обусловлены уменьшением упорядоченности молекулярных цепей в сетке, связанной, в частности, с исчезновением кристаллической фазы в сополимерах, обнаруженной рентгеноструктурным анализом у объектов на основе полиэфиров малой степени ненасыщенности, т. е. низком значении v_Φ (до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) [13]. Можно отметить, что уменьшение соотношения C_2/C_1 наблюдалось в простран-

ственно-сплитом полиэтилене и вулканизатах натурального каучука и объяснялось их склонностью к кристаллизации при низких значениях степеней поперечного сшивания [4].

Восходящие ветви кривых отражают, по-видимому, изменение интенсивности межмолекулярного взаимодействия с увеличением густоты сетки.

С целью выяснения влияния химической природы полиэфиров на величину C_2 последнюю определяли для трех объектов (ПЭГМ, ПДМС и ПДФА), характеризующихся близкими значениями C_1 . Для расчета среднечисленного молекулярного веса цепи между узлами сшив-

**Характеристика образцов исследования
(Весовое соотношение полиэфир:стирол — 50:50)**

Образец, №	Полимер	Весовое соотношение ненасыщенной и насыщенной кислот	M_c	M_n	C_1	C_2
					нГ/см^2	
1	ПДФА	0,17:0,83	1265	1440	2,75	3,07
2	ПДМС	0,25:0,75	1252	2170	3,4	1,0
3	ПЭГМ	600	1235	2950	3,5	0,66
4	ПДФА	0,13:0,87	1770	1510	1,9	6,8
5	ПДМС	0,20:0,80	1602	2360	1,8	2,0
6	ПЭГМ	1000	1560	4760	1,75	0,45

ки M_c использовали теоретическое значение молекулярного веса элементарного звена, содержащего один остаток непредельной кислоты и степень превращения двойных связей по данным анализа продуктов гидролиза [13]. На рис. 2 представлена зависимость φ от $1/\lambda$ для указанных объектов.

Согласно полученным данным, константа C_2 уменьшается в ряду ПДФА > ПДМС > ПЭГМ (таблица). Возможно, это обусловлено более высокой концентрацией сложноэфирных групп у ПДФА, энергия когезии которых существенно выше энергии когезии простых эфирных групп [14]. Увеличение молекулярного веса исходного полиэфира в ряду ПДФА, ПДМС, ПЭГМ, которое приводит к уменьшению весовой доли пассивных участков цепей сетки, согласно существующим взглядам [6, 7], должно способствовать повышению C_2 . Однако, если этот эффект и имеет место, он неоднозначен и превалирующим является влияние химической природы полиэфира.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
17 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Moony, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.
2. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1952.
3. T. Smith, J. Polymer Sci., C16, 841, 1967.
4. K. Dusek, W. Prins, Advances Polymer Sci., 6, 1, 1969.
5. S. M. Gumbrell, L. Mullins, R. S. Rivlin, Trans. Faraday Soc., 49, 1495, 1953.
6. L. Mullins, J. Polymer Sci., 19, 225, 1956.
7. А. С. Лыкин, Диссертация, 1966.
8. R. S. Rivlin, D. W. Saunders, Trans. Faraday Soc., 48, 200, 1952.
9. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Н. И. Можжечкова, Н. Ф. Пугачевская, Г. М. Авдеева, Механика полимеров, 1971, 963.
10. W. Funke, W. Gebhardt, K. Roth, K. Hamann, Makromolek. Chem., 28, 17, 1958.
11. Б. Н. Андимов, Диссертация, 1970.
12. Г. М. Авдеева, Диссертация, 1972.
13. Н. С. Майзель, Л. Н. Седов, Н. И. Можжечкова, Г. М. Авдеева, Высокомолек. соед., A14, 1580, 1972.
14. Г. В. Бениг, Ненасыщенные полиэфиры, «Химия», 1968.