

7. M. Morton, E. E. Bostick, R. Livigni, Rubber and Plast. Age, **42**, 397, 1961.
 8. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **2**, 1082, 1960.
 9. P. West, J. I. Purmort, S. V. McKinley, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 797, 1968.
 10. D. C. Andrews, G. Davidson, J. Chem. Soc., **D** 1381, 1972.
 11. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Х. Б. Цветанов, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., **A15**, 900, 1973.
 12. К. К. Калниньш, В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, Л. В. Виноградова, Н. С. Дмитриева, В. Международный конгресс по металлоорганической химии, Москва, 1971, стр. 608.
 13. Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмахер, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Хельсинки, 1972, стр. 937.
 14. Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., **A15**, 1234, 1973.
 15. S. Bywater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., **45**, 182, 1967.
-

УДК 541.64:547.315

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ПОПЕРЕЧНОГО СПИВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛОВ

В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Е. В. Борисов

Свойства спищих полимеров, обладающих в определенной температурной области высокоэластичностью, во многом определяются степенью поперечного спивания, характеризуемой обычно либо среднечисленным значением молекулярной массы межузловых цепей M_c , либо концентрацией межузловых цепей n . При прочих равных условиях степень поперечного спивания определяет физико-механические свойства эластомеров, степень набухания в различных растворителях и т. д. [1, 2]. В связи с этим представляют интерес теоретические и экспериментальные методы определения густоты пространственной полимерной сетки. Априорные теоретические расчеты n или M_c не всегда могут быть проведены либо из-за отсутствия соответствующей теории, либо из-за недостаточной информации о рассматриваемой системе. Экспериментальные методы определения n и M_c требуют обычно дополнительной проверки возможности их применения [3–5].

В настоящей работе рассматриваются вопросы определения густоты пространственной сетки для спищих полибутадиенуретанов в широком диапазоне значений n или M_c .

Исследованные спищие полимеры получены на основе олигобутадиена с концепциями гидроксильными группами [6] с $M=2410$ и функциональностью, близкой к двум (наличие моно- и трифункциональных полимерных молекул не превышало 2%). Олигомер отверждали 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (ДИ) и 4,4'4"-трифенилметантидиизоцианатом (ТИ) при стехиометрическом соотношении между гидроксильными и изоцианатными группами. Степень завершенности реакции во всех случаях превышала 99%. Степени поперечного спивания регулировали изменением соотношения между ДИ и ТИ, которое характеризовали величиной ρ , равной доле изоцианатных групп, принадлежащих ТИ, от общего числа изоцианатных групп. Степени поперечного спивания определяли методом деформации сжатия равновесно набухших образцов в растворе хлороформа [7] при комнатной температуре. Расчет M_c проводили по формуле кинетической теории высокоэластичности для деформации набухших образцов [8]. При расчете учитывали наличие золя в исследованных образцах. Использование формулы Муни – Ривлина [9] не приводит к новым результатам, так как коэффициент C_2 в нашем случае равен нулю для всех исследованных образцов.

Ниже приведены полученные результаты по экспериментальному определению среднего молекулярного веса межузловых цепей $M_c^{\text{эксп}}$ (рис. 1). Значение $M_c^{\text{эксп}}$ вычисляли на основании молекулярных масс олигомера,

ДИ и ТИ и величин ρ [10]. Приведены также значения весовой доли золя и параметра набухания Q , определяемого как отношение объема поглощенного растворителя к объему эластомера за вычетом золя.

ρ	1	0,5	0,33	0,17	0,125	0,083	0,067	0,05
$M_c^{\text{расч}} \cdot 10^{-4}$	0,28	0,56	0,84	1,68	2,24	3,36	4,20	5,60
$M_c^{\text{эксп}} \cdot 10^{-4}$	0,21	0,29	0,37	0,71	1,07	1,61	2,28	3,07
Золь, вес. %	0	1,14	1,50	4,76	6,68	8,32	8,34	13,80
Q	2,92	3,62	4,20	5,97	7,29	8,57	10,46	12,50

Как видно, полученные образцы отличаются малым содержанием золя даже при достаточно больших значениях M_c , вследствие чего учет дефектности (золя и свободных концов) при расчете $M_c^{\text{расч}}$ не приведет к изме-

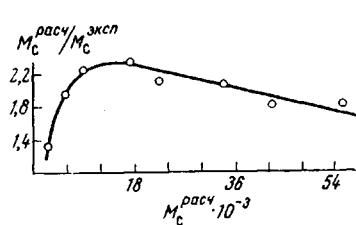


Рис. 1

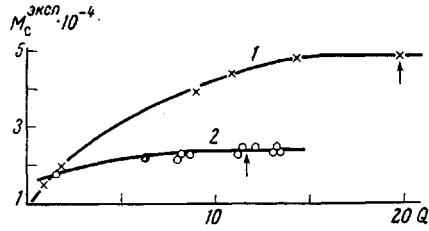


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения $M_c^{\text{расч}} / M_c^{\text{эксп}}$ от $M_c^{\text{расч}}$

Рис. 2. Зависимость $M_c^{\text{эксп}}$ от Q

1 и 2 — образцы с различным содержанием уретановых групп и различными M_c ; стрелкой указано положение экспериментальных точек для хлороформа

нению характера указанной на рис. 1 зависимости. Следует ожидать лишь некоторого подъема кривой при больших значениях M_c .

Представленная на рис. 1 зависимость $M_c^{\text{расч}} / M_c^{\text{эксп}}$ от $M_c^{\text{расч}}$ характеризуется, во-первых, отличием отношения $M_c^{\text{расч}} / M_c^{\text{эксп}}$ от единицы, во-вторых, сложным характером указанной зависимости. Полученное нами превышение измеренной густоты полимерной сетки над рассчитанной может объясняться либо необходимостью введения в основное уравнение кинетической теории высокоэластичности поправочных множителей [3–5], либо неучетом каких-либо факторов при нахождении $M_c^{\text{расч}}$. Рассмотрим обе эти возможности. Превышение измеренной густоты сетки над рассчитанной часто объясняется тем, что при условиях определения густоты сетки неполностью разрушены физические узлы, обусловленные межмолекулярными донорно-акцепторным и ван-дер-ваальсовым взаимодействиями и водородной связью [6]. Для выяснения роли физических узлов нами была изучена зависимость $M_c^{\text{эксп}}$ от типа растворителя, в котором проводили измерения M_c и, следовательно, от степени набухания Q . Из рис. 2 видно, что, начиная с достаточно больших значений Q , величина $M_c^{\text{эксп}}$ не зависит от Q , что связано с распадом физических связей под действием растворителя (с повышением M_c растет величина Q , начиная с которой указанная зависимость выходит на плато). Видно также, что использование хлороформа позволяет избавиться в нашем случае от влияния физических связей.

В работах [4, 11] отклонение измеренных значений M_c от рассчитанных ($M_c^{\text{эксп}} > M_c^{\text{расч}}$) и тенденция изменения этого отклонения с ростом M_c

объясняются отклонением форфактора основного уравнения кинетической теории высокомодульности \bar{r}^2 (в сетке)/ \bar{r}^2 (в свободном пространстве) [12] от единицы (\bar{r}^2 (в сетке) и \bar{r}^2 (в свободном пространстве) — среднеквадратичные значения расстояний между концами полимерных цепей в спицом полимере и в свободном пространстве, соответственно) и его уменьшением с ростом M_c . Форфактор оценивали из предположения о том, что полимерные цепи в спицовых полимерах связывают ближайшие узлы сетки. Однако это предположение, так же как и выполненные оценки форфактора, нам кажутся необоснованными. Более разумным нам представляется предположение, что для аморфных полимеров, приготовленных в отсутствие разбавителя, \bar{r}^2 (в сетке) $\approx \bar{r}^2$ (в свободном пространстве); сегменты цепи полимера не могут «различать» меж- и внутримолекулярные взаимодействия, и поэтому цепи остаются невозмущенными [13].

По нашему мнению, одной из возможных причин различия рассчитанных и измеренных значений M_c может быть наличие сетки переплетений [14].

Для того, чтобы более наглядно показать возможность образования переплетений, проведем сравнение значений \bar{r}^2 (в свободном пространстве) (как уже указывалось выше, \bar{r}^2 (в сетке) $\approx \bar{r}^2$ (в свободном пространстве)) и \bar{r}^2 (узлы), где \bar{r}^2 (узлы) — среднеквадратичное расстояние между ближайшими узлами разветвлений в спицом полимере.

$M_c^{\text{расч}} \cdot 10^{-4}$	0,31	0,615	0,925	1,54	2,15	3,08
\bar{r}^2 (узлы)/ \bar{r}^2 (в свободном пространстве)	0,56	0,48	0,437	0,414	0,385	0,365

Значения \bar{r}^2 (в свободном пространстве) оценивали как сумму квадратов длин связей для каждой молекулярной массы цепи. \bar{r}^2 (узлы) оценивали на основании простейшей модели, согласно которой узлы разветвления расположены в узлах кубической решетки. Отметим, что полученные таким образом величины \bar{r}^2 (в свободном пространстве) обычно в несколько раз меньше экспериментально полученных величин. Для полигутадиенов отношение этих величин составляет ~ 5 [15]. С учетом этого отношения и данных, приведенных выше, видно, что в изученном диапазоне M_c отношение \bar{r}^2 (узлы)/ \bar{r}^2 (в свободном пространстве) составляет 0,11–0,07. Это означает, что полимерные цепи связывают не ближайшие узлы и что между концами одной цепи может находиться несколько узлов с отходящими от них другими цепями. Это должно вести к появлению многочисленных переплетений и, следовательно, к уменьшению эффективной молекулярной массы межузловых цепей. Имея в виду наличие переплетений, а также возможность некоторого различия отношения \bar{r}^2 (в сетке)/ \bar{r}^2 (в свободном пространстве) от единицы, можно понять сложный характер зависимости $M_c^{\text{расч}}/M_c^{\text{эксп}}$ от $M_c^{\text{расч}}$, представленной на рис. 1.

Московский педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971, стр. 274.
2. Р. І. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
3. В. Ф. Бабич, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, А. Л. Рабинович, Механика полимеров, 1966, 3.
4. D. Katz, G. Salee, J. Polymer Sci., 6, A-2, 801, 1968.
5. A. Y. Tobolsky, D. Katz, M. Takahashi, R. Schaffhanser, J. Polymer Sci., A2, 2749, 1964.
6. Л. М. Сергеева, И. Б. Белов, Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, З. Е. Коган, А. Е. Калагус, Высокомолек. соед., A12, 2063, 1970.
7. E. F. Cluff, E. K. Gladding, R. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
8. Л. Треолар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
9. R. S. Rivlin, Phil. Trans., A241, 379, 1948.
10. H. E. Marsh, Industr. and Engng Chem., 52, 768, 1960.

11. D. Katz, A. Y. Tobolsky, *Polymer*, 4, 417, 1963.
12. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964, стр. 102.
13. M. C. Kirkham, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1099, 1971.
14. M. Hoffman, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 250, 197, 1972.
15. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Химия», 1971, стр. 212.

УДК 541.64:532:539.199.547.1' 128

РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИХЛОРФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА

*М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов,
С. В. Бушин, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов,
В. Н. Цветков*

Вопрос о величине равновесной жесткости макромолекул лестничных полимеров имеет существенное значение как при интерпретации их физических свойств на молекулярном уровне, так и при изучении надмолекулярной структуры, поскольку характер надмолекулярных образований в лестничных полисилоксанах [1] связан со степенью свернутости молекулярных цепей. Рентгенографическое исследование полиарилалкилсесквиоксанов [2] выявило наличие третьего гало в пленках нового лестничного полимера — циклолинейного полихлорфенилсилесквиоксана (ЦХФС), которое авторы связывают с упорядоченностью в расположении атомов хлора в цепи. Этот факт косвенно может свидетельствовать о наличии в макромолекулах данного полимера значительного ориентационно-осевого порядка. На это также указывают предварительные данные по двойному лучепреломлению, полученные для раствора нефракционированного ЦХФС [3].

В данной работе на основе гидродинамических исследований (вискозиметрия, поступательная диффузия и седиментация), проведенных в широком интервале молекулярных масс, рассмотрены конформационные свойства макромолекул ЦХФС и проведена количественная оценка их скелетной (равновесной) жесткости.

Использовали четыре образца ЦХФС с $\bar{M}=120\,000, 300\,000, 480\,000$ и $740\,000$. Эти образцы расфракционированы дробным осаждением гексанолом из растворов в бензole. Измерения характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов поступательной диффузии D и седиментации S_0 проводили в бензole при 24° по методикам [4, 5]. Специальное исследование не обнаружило для наиболее высокомолекулярной фракции зависимости $[\eta]$ от градиента скорости течения. Характеристические вязкости остальных фракций измеряли в вискозиметре Оствальда (время течения бензола 52 сек., градиент скорости $g=254 \text{ с}^{-1}$). Константы Хаггинса k' для всех измеренных фракций были одинаковыми; среднее значение $k'=0,45\pm0,03$ мало отличается от величины 0,5, характерной для полимерных растворов в отсутствие объемных эффектов. Опыты по диффузии для всех фракций проводили при одной конечной концентрации раствора $c=0,08\pm0,01 \text{ г/дл}$, поскольку предварительно было установлено, что в области $0,04 \leq c \leq 0,14 \text{ г/дл}$ измеряемые значения D практически постоянны и равны $D_0 (D_0 = D_{c \rightarrow 0})$. Инкремент показателя преломления системы ЦХФС — бензол $dn/dc = -0,061\pm0,004 \text{ см}^3/\text{г}$. Концентрационные зависимости коэффициентов седиментации исключали экстраполяцией экспериментальных данных на нулевую концентрацию. При этом зависимости эти хорошо описывались уравнением $1/S = (1/S_0)(1+\gamma[\eta]c)$ при приближительно постоянной величине $\gamma \approx 0,7$ во всем диапазоне M .

Молекулярные массы фракций, рассчитанные по формуле Сведберга из опытных данных D , S_0 и парциального удельного объема $\bar{v}=0,638\pm0,008 \text{ см}^3/\text{г}$, приведены в таблице для всех четырех образцов. Здесь же даны экспериментальные значения $[\eta]$, D , S_0 и гидродинамического па-