

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 1

УДК 541.64:539(2+3)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПИТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ДИЦИАНАТОВ

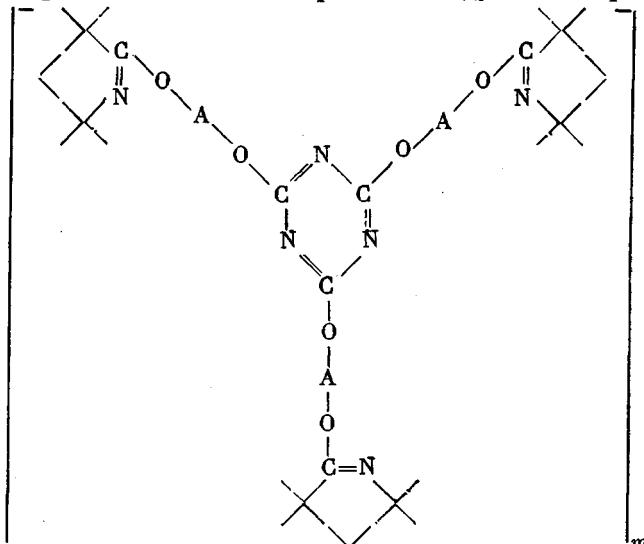
*В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, М. М. Пацурия,
Ю. С. Кочергин, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский,
В. В. Коршак*

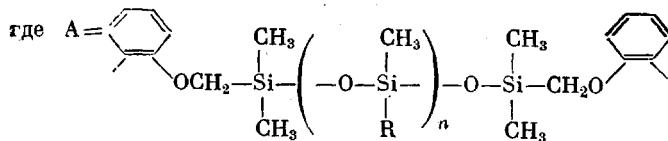
Изучены релаксационные свойства, рассчитаны структурные параметры и определены коэффициенты упаковки спицых полимеров на основе различных олигомерных дициановых эфиров. Экспериментально определенные параметры строения исследованных полимеров хорошо согласуются с теоретически рассчитанными, что свидетельствует о регулярной структуре полученных полимерных сеток. Найдено, что полимерам с диметилсилоксановыми межузловыми фрагментами свойственна относительно рыхлая упаковка. Они имеют коэффициент упаковки до 0,576, что намного меньше $K_{cp}=0,681$, определенного для многих линейных и спицых полимеров.

Известно [1, 2], что высоким значениям физико-механических показателей полицианатов на основе различных арилдицианатов способствует регулярная структура полимерных сеток, образующихся в результате селективной поликротимеризации NCO-групп арилдицианатов, а также близкая к количественной степень завершенности реакции.

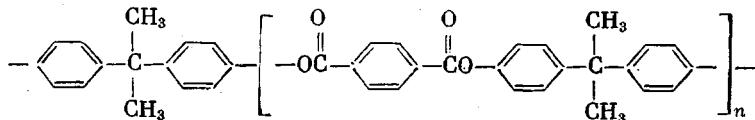
Учитывая эти положительные особенности поликротимеризации цианатов, представлялось интересным исследовать структуру и свойства подобных полимеров с различными, заданными по длине и химической природе межузловыми фрагментами.

В качестве исходных соединений нами были использованы дициановые эфиры олигосилоксанов, олигоариленсульфоноксидов и олигоарилатов различной длины, высокомолекулярные линейные аналоги которых находят широкое практическое применение. Структура полученных на их основе полимеров может быть изображена следующим образом:

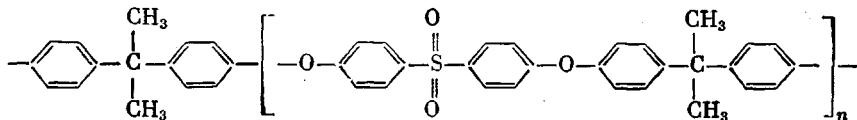




$n = 0 - 100$ при $R = \text{CH}_3$ (полимер Ia) и $n = 1 - 10$ при $R = \text{C}_6\text{H}_5$ (полимер Ib)



$n = 1, 3, 5$ (полимер II)



$n = 1, 3, 5, 10$ (полимер III)

Пленочные образцы полимеров с олигосилоксановыми звеньями получали полимеризацией соответствующих дицианатов в тефлоновых формах, в атмосфере аргона по температурному режиму 20–200° со скоростью подъема температуры 20 град/час и выдержке при 200° в течение 6 час. Образцы полимеров на основе дицианатов ароматических простых и сложных полизифиров получали компрессионным прессованием олигодицианатов по следующему режиму: образец нагревали в открытой пресс-форме до 200–250° (в зависимости от структуры и длины цепи) без давления, выдерживали при этой температуре 20–30 мин. и запрессовывали при давлении 30 кг/см²; затем повышали температуру до 280°, сохранив давление, и выдерживали 1 час при этой температуре, после чего образец охлаждали под давлением.

Исследование релаксационных свойств сетчатых кремнийорганических полимеров проводили при комнатной температуре путем измерения релаксации напряжения при различной деформации одноосного растяжения и при 190° для полимеров с олигоарилатными фрагментами. Деформация образцов составляла 5, 20, 30 и 50% и задавалась скоростью растяжения 0,069 мм/сек. После окончания развития деформации измеряли напряжение в течение 1 часа. Релаксацию напряжения в условиях сжатия определяли в изотермических условиях при одноосной постоянной деформации, которую задавали со скоростью 1,6 мм/мин. Для испытания готовили образцы размером 3×3×4,5 мм. Испытания проводили на релаксометре системы Регеля [3]. Релаксационные кривые описывали уравнением Кольрауша [4], расчеты параметров которого проводили по ранее описанной методике [5, 6]; значение равновесного напряжения определяли по имеющейся nomogramme [6]; плотность полимеров определяли методом градиентных труб [7].

Определение структурных параметров полимерных сеток позволило судить как о степени завершенности реакции поликликлопримеризации, так и о регулярности строения этих полимеров. Структурные параметры полученных полимеров определяли согласно кинетической теории высокомодульной деформации.

Релаксацию напряжения при растяжении изучали для полимеров с олигодиметилсилоксановыми и олигоарилатными фрагментами.

Проявление свойств высокомодульности полимеров с олигоарилатными межузловыми фрагментами было доказано нами исследованием обратимости деформации, в результате чего было найдено, что деформация этих полимеров при 190° с малыми нагрузками полностью обратима. Увеличение нагрузки при испытаниях приводит к частичной необратимости деформации (деформация обратима примерно на 65–70%), что является характерным для подобных систем [8].

На рис. 1 в качестве примера представлены кривые релаксации напряжения полимеров с олигосилоксановыми звеньями. Рассмотрение полученных результатов для полимеров с силоксановыми и арилатными фрагментами показало, что все экспериментальные кривые хорошо описываются уравнением Кольрауша [4]. Это дало возможность рассчитать параметры, входящие в данное уравнение, и выявить влияние величин молекулярной массы межузлового фрагмента M_c на релаксационные и равновесные свойства для исследованного ряда полимеров.

Следовало ожидать, что с ростом частоты сетки (уменьшением M_c) равновесное напряжение σ_∞ , а следовательно, и равновесный модуль

$E_\infty = \sigma_\infty / \epsilon$ будут возрастать. Полученные экспериментальные данные хорошо подтверждают это.

Из рис. 2 видно, что уменьшение значения n оказывает существенное влияние на величину равновесного модуля высокомодульности. Наиболее резкое возрастание равновесного модуля происходит при уменьшении содержания диметилсилоксановых групп от 25 до 5.

Модуль высокомодульности является важнейшей характеристикой полимера. Используя значения релаксирующей части

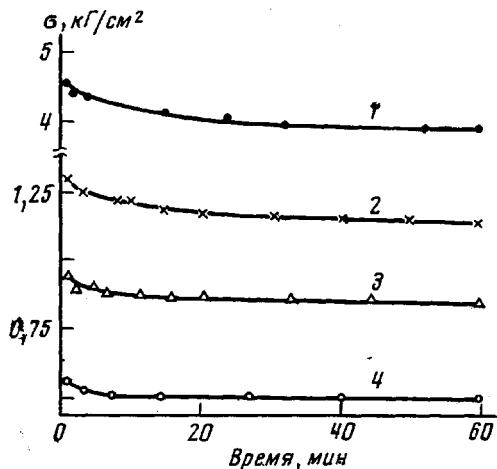


Рис. 1

Рис. 1. Релаксация напряжения для полимеров с диметилсилоксановыми звеньями различной длины в качестве межузлового фрагмента сетки при 20° и деформации 20 (1) и 50% (2-4) при $n=5$ (1), 25 (2), 50 (3) и 70 (4)

Рис. 2. Зависимость равновесного модуля упругости от числа диметилсилоксановых групп n в цепи межузлового фрагмента полимеров

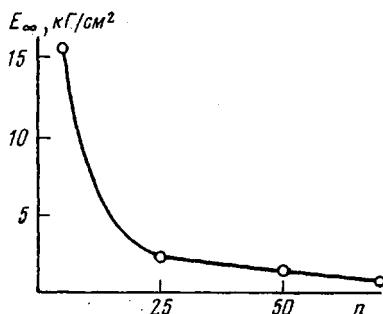


Рис. 2

модуля высокомодульности E_0 , можно рассчитать вязкость спиртных систем [9]. Результаты проведенных расчетов приведены в табл. 1, из которой видно, что вязкость закономерно возрастает с уменьшением M_c . Увеличение частоты сетки способствует также возрастанию времени релаксации τ_p и параметра k уравнения Кольрауша.

При рассмотрении релаксационных свойств сетчатых полимеров с олигоарилатными межузловыми фрагментами (табл. 1) видно, что и для данных полимеров наблюдается аналогичная зависимость как равновесных, так и кинетических параметров уравнения Кольрауша от частоты сетки.

Сравнение параметров уравнения Кольрауша этих двух классов полимеров с малыми значениями n (например, полимер I с $n=5$ и полимер II с $n=3$, табл. 1) показывает, что такие параметры, как E_∞ , E_0 и τ_p близки по своим значениям. Основное различие у рассматриваемых полимеров состоит в значениях параметра k (0,70 и 0,17) и вязкости η ($6,3 \cdot 10^7$ и $6,03 \cdot 10^{10}$ соответственно). Столь существенное различие в величинах вязкости полимеров объясняется химической структурой межузловых фрагментов. В области высокомодульного состояния полимеры с олигоарилатными фрагментами, по-видимому, обладают значительно большим межмолекулярным взаимодействием и жесткостью, чем сетчатые полидиметилсилоксаны.

Для выяснения различия в механических свойствах полимеров на основе сульфоновых и арилатных дицианатов и изучения влияния частоты сетки была исследована релаксация напряжения в этих полимерах в изотермических условиях при одноосной деформации сжатия. В результате этих исследований получены релаксационные кривые, представленные на рис. 3. Видно, что с увеличением температуры релаксационные

кривые, естественно, смещаются в область более низких напряжений. Однако следует отметить, что при одной и той же температуре с уменьшением M_c релаксационные кривые смещаются в область более высоких напряжений (рис. 3, кривые 1 и 1', 2 и 2', 4 и 4').

При сопоставлении релаксационных кривых этих двух классов полимеров, имеющих близкие M_c (рис. 3, кривые 1), можно видеть, что для

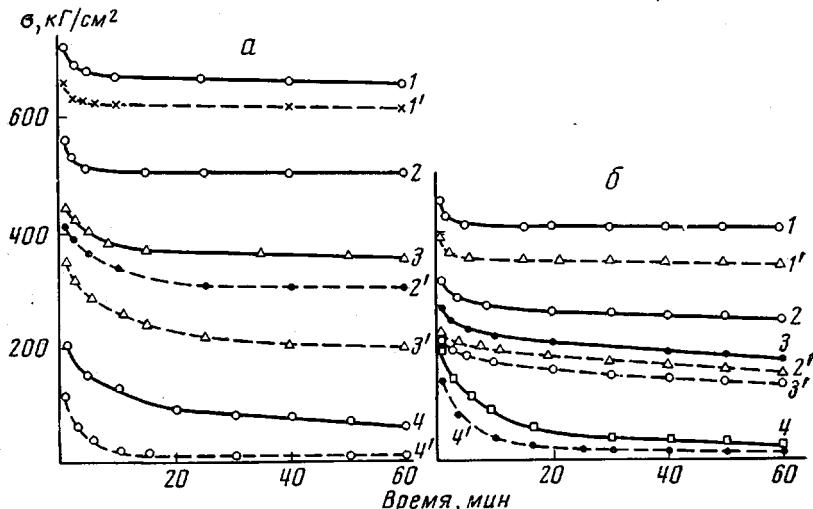


Рис. 3. Релаксация напряжения для полимеров, содержащих олигоариленсульфоноксиды (а) и олигоарилаты (б) с $n=1$ (1-4) и 3 (1'-4') в качестве межузлового фрагмента при деформации сжатия $\varepsilon=4\%$ и температурах:

а: 1, 1' — 20; 2 — 60; 2', 3 — 100; 3' — 125, 4, 4' — 150°; б: 1, 1' — 20; 2, 2' — 100; 3 — 120; 3' — 130; 4, 4' — 150°

полимера на основе олигоариленсульфоноксидного дицианата кривая находится в области более высоких напряжений по сравнению с полимером, содержащим олигоарилат в межузловом фрагменте. Это различие свидетельствует о том, что полимеры с ароматическими простыми олиго-

Таблица 1
Параметры уравнения Кольрауша для сетчатых полимеров

Исследуемые полимеры	Содержание гель-фракции, %	ε , %	E_∞	E_0	τ_p , мин.	k	$\eta \cdot 10^{-7}$, пуззы
			кГ/см ²	кГ/см ²			
Полимер Ia							
$n=5$	96	20	16,0	5,50	23	0,70	6,3
$n=25$	95	50	2,3	0,12	18	0,52	1,88
$n=50$	95	50	1,7	0,12	14	0,42	0,51
$n=70$	92	50	1,0	0,08	8	0,33	0,41
Полимер II							
$n=1$	96	30	19,3	9,17	32	0,83	$5,11 \cdot 10^9$
$n=3$	95	30	13,2	3,84	28	0,17	$6,03 \cdot 10^9$

эфирными межузловыми фрагментами представляют собой более жесткие системы по сравнению с полимерами на основе дицианатов ароматических сложных олигоэфиров.

По теории высокомодульности концентрация эффективных цепей в единице объема идеальных сеток связана с равновесными деформацион-

ными характеристиками полимера следующим соотношением [10]:

$$E_{\infty} = \frac{3\rho RT}{M_c} = 3(v_c/v)RT,$$

где ρ — плотность полимера, T — абсолютная температура, v_c/v — концентрация активных цепей в единице объема спицового полимера.

Исходя из значения равновесного модуля высокомодульности при растяжении E_{∞} , нами были определены экспериментальные значения M_c и

Таблица 2
Параметры сетчатой структуры полимеров

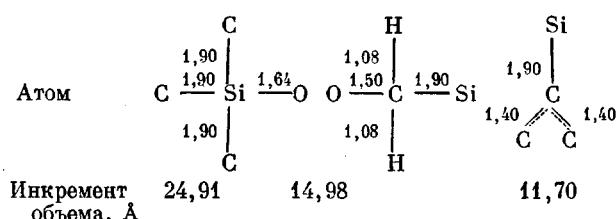
Исследуемые полимеры	$M_{c\theta}$, г/моль	M_{ct} , г/моль	$(v_c/v)_\theta \cdot 10^4$	$(v_c/v)_T \cdot 10^4$	$\frac{(v_c/v)_\theta}{(v_c/v)_T}$
			моль/см ³	моль/см ³	
Полимер Ia					
$n=5$	500	800	21,00	13,86	1,50
$n=25$	3300	2280	3,00	4,39	0,70
$n=50$	4400	4130	2,24	2,36	0,98
$n=70$	7300	5610	1,30	1,23	0,74
Полимер II					
$n=1$	700	690	16,34	17,35	0,94
$n=3$	1100	1350	11,09	8,87	1,25

$(v_c/v)_\theta$. В табл. 2 представлены экспериментальные и теоретические значения M_c и величина (v_c/v) .

Столь близкое совпадение экспериментально определенных величин с теоретически рассчитанными (табл. 2) свидетельствует о том, что, независимо от природы исходных олигомерных дицианатов, степень завершенности реакции полициклической полимеризации имеет достаточно высокое значение, а образующаяся полимерная сетка представляет собой регулярно спицую структуру, M_c которой определяется величиной молекулярной массы исходного олигомерного дицианата.

Для синтезированных полимеров были рассчитаны также коэффициенты упаковки K . Известно [11], что величины K для монолитных образцов большого числа аморфных и слабо закристаллизованных линейных полимеров самого разнообразного строения, а также полицианатов на основе различных арилдицианатов [2] в первом приближении одинаковы и составляют $K_{cp}=0,681$.

В настоящей работе представлены результаты расчетов величин K 16 полимеров на основе различных олигомерных дицианатов (табл. 3). При этом были использованы данные инкрементов объемов атомов и групп атомов, приведенные в работе [11], а недостающие инкременты были рассчитаны нами на основе данных по межмолекулярным радиусам и длинам связей.



Из полученных данных видно, что большинство (полимеры Iб, II и III, табл. 3) синтезированных нами полимеров (за исключением полимеров, содержащих в качестве межузловых фрагментов диметилсилоxановые звенья различной длины) имеют значения $K=0,682-0,688$ и близки к ранее определенному среднему значению для линейных аналогов ($K_{cp}=$

=0,681 [11]). Это дает основание полагать, что спирты полимеры на основе указанных олигомерных дицианатов, независимо от структуры и длины цепи межузлового фрагмента, упакованы так же плотно, как и линейные плавкие, растворимые полимеры.

Из табл. 3 видно, что полимеры на основе диметилсилоксановых дицианатов различной длины характеризуются аномально низкими значениями K , причем увеличение содержания диметилсилоксановых групп в цепи межузлового фрагмента от 1 до 25 вызывает значительное снижение ве-

Таблица 3
Значения коэффициентов упаковки сетчатых полимеров

Исследуемые полимеры	Содержание гель-фракции, %	Плотность при 25°, г/см³	ММ повторяющегося звена	Объем повторяющегося звена, Å	K
Полимер II					
$n=1$	96	1,190	1908	1830	0,688
$n=3$	95	1,200	4056	3870	0,689
$n=5$	93	1,210	6194	6096	0,689
Полимер III					
$n=1$	97	1,215	2160	2067	0,684
$n=3$	97	1,226	4812	4350	0,685
$n=5$	96	1,231	6414	6105	0,687
Полимер Iб				0	
$n=3$	91	1,178	2508	2394	0,688
$n=5$	90	1,175	3324	3204	0,682
$n=10$	89	1,171	5364	5229	0,687
Полимер Iа					
$n=0$	97	1,177	1284	1179	0,651
$n=5$	97	1,106	2394	1259	0,630
$n=10$	96	1,012	3507	3342	0,621
$n=25$	96	1,002	6840	6585	0,581
$n=50$	95	0,976	12396	11994	0,569
$n=70$	91	0,972	16842	16320	0,567
$n=100$	90	0,971	23511	22809	0,567

личины K . Дальнейшее же увеличение содержания этих групп практически не оказывается на величине коэффициента упаковки.

Можно было предположить, что низкие значения K полимеров с диметилсилоксановыми межузловыми фрагментами связаны с пористостью получаемых нами пленок. Однако специально проведенный анализ показал, что пористость наших систем при использовании даже самых малых молекул сорбента (Не) равна нулю, т. е. они представляют собой монолитные тела *. Это дает возможность утверждать, что снижение значения коэффициента упаковки для данного ряда полимеров вызвано рыхлой упаковкой макромолекул, обусловленной, по-видимому, высокой гибкостью цепей, являющейся следствием небольшого потенциального барьера вращения относительно связи Si—O и малого межмолекулярного взаимодействия. Этими же причинами объясняется большое значение коэффициента диффузии и вызванная им высокая газопроницаемость полидиметилсилоксана [12].

Таким образом, из изложенного выше видно, что для полимеров с диметилсилоксановыми звеньями в межузловом фрагменте на величину K сильное влияние оказывает величина M_c , т. е. частота сетки.

Проведенное исследование показало перспективность сетчатых полимеров, полученных полициклотримеризацией олигомерных дицианатов и со-

* Измерения пористости были выполнены на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета под руководством А. А. Тагер, за что мы выражаем нашу искреннюю признательность.

держащих в качестве узлов сетки *s*-триазиновые циклы, а в качестве межузловых фрагментов — блоки различной длины и жесткости на основе полисилоксанов и ароматических теплостойких полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. A. Pankratow, W. W. Korschak, S. W. Winogradowa, A. G. Putschin, Plaste und Kautschuk, 20, 481, 1973.*
2. *B. V. Коршак, В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, А. Г. Пучин, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A16, 981, 1974.*
3. *Г. А. Дубов, В. Р. Регель, Ж. техн. физики, 25, 2542, 1955.*
4. *F. Kohlrausch, Pogg. Ann., 119, 337, 1863.*
5. *А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.*
6. *Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., 8, 1342, 1966.*
7. *J. M. Mills, J. Polymer Sci., 19, 93, 585, 1956.*
8. *С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 2725, 1969.*
9. *Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 9, 1719, 1939.*
10. *Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 58.*
11. *Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.*
12. *С. А. Рейтлингер, Успехи химии и технологии полимеров, сб. 3, Госхимиздат, 1960, стр. 184.*