

УДК 541.64:539.199:534

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ
И МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В СОПОЛИМЕРАХ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ СВОБОДНЫХ
КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Перепечко И. И., Насонов А. Д., Седов Л. Н.,
Филиппенко Д.-М. Я., Строкова Л. Д.

Методом свободных крутильных колебаний изучены вязкоупругие свойства и релаксационные процессы в сополимерах ненасыщенных полиэфиров. Установлен различный характер влияния степени спшивки на вязкоупругие параметры в стеклообразном и высокозластическом состояниях. Исследован молекулярный механизм релаксационных процессов.

Одной из важнейших характеристик сетчатых полимеров является степень поперечного спшивания $v = \rho/M_c$, где ρ — плотность полимера, M_c — средняя молекулярная масса участка цепи между двумя соседними узлами пространственной сетки, определяется гибкостью участка цепи между двумя соседними узлами, характеризуемой величиной $n = M_c/M_0$, где M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена. Действительно, при увеличении числа n повторяющихся звеньев, заключенных между двумя соседними узлами, возрастает вероятность того, что цепи сетки будут иметь складчатую конформацию. И, наоборот, уменьшение n ведет к образованию более «жесткого» каркаса пространственной сетки. В этом случае более вероятны вытянутые конформации цепей.

В настоящее время слабо изучено влияние плотности пространственной сетки на молекулярную подвижность и обусловленные ею релаксационные процессы, в том числе на релаксационные процессы локального типа. В частности, мало изучено влияние густоты пространственной сетки на интенсивность и ширину температурного интервала, в котором проявляется главный релаксационный процесс. Весьма противоречивы сведения о зависимости модуля упругости и скорости звука от степени спшивания при различных температурах и частотах. Нет данных о влиянии плотности пространственной сетки на характер надмолекулярной организации аморфных сетчатых полимеров. Одной из главных причин, препятствующих получению информации такого типа, являются экспериментальные трудности, связанные с определением M_c .

Цель настоящей работы — изучение влияния степени поперечного спшивания на релаксационные процессы и на надмолекулярную организацию сетчатых полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры ненасыщенных полиэфиров (СНП), полученные в результате сополимеризации ненасыщенного полиэфира на основе окиси пропилена и малеинового ангидрида (средняя длина гликольного остатка $\approx 2,5$) со стиролом. Соотношение полиэфира к стиролу (70:30) остава-

лось во всех образцах постоянным. Изменялась только концентрация малеинатных и фумаратных групп. Степень изомеризации и состав элементарного звена полизэфира определяли методом ЯМР высокого разрешения [2, 3]. Плотности образцов указаны в табл. 1.

Сетчатые полимеры такого типа представляли собой прекрасную модель, с помощью которой можно было изучить влияние степени поперечного сшивания на вязкоупругие свойства и молекулярную подвижность СНП, не изменяя химического строения полимера, а варьируя концентрацию малеинатных и фумаратных групп, т. е. изменяя содержание цис- и транс-изомеров.

Исследование молекулярной подвижности и релаксационных процессов в СНП проводили с помощью обратного крутильного маятника [4] на частоте $\approx 1 \text{ Гц}$ в широ-

Таблица 1
Значения плотностей и параметры сетчатой структуры полимеров

Степень изомеризации	$\rho, \text{г/см}^3$	$v \cdot 10^4, \text{моль/см}^3$	$M_c, \text{г/моль}$
0,12	1,170	13,0	900
0,26	1,187	27,6	430
0,6	1,190	34,0	350
1,0	1,160	52,7	220

ком интервале температур ($77\text{--}470^\circ \text{К}$). Относительная погрешность измерения динамического модуля сдвига G' составляла 3%, низкочастотной скорости сдвиговых волн $C_s = 1,5\%$, а тангенса угла механических потерь $\tan \delta = 5\text{--}7\%$.

Поскольку измерения охватывали достаточно широкий интервал температур, включая область плато высокоэластичности, на основе полученных результатов удалось рассчитать параметры пространственной сетки.

Действительно, динамический модуль сдвига полимера может быть представлен в виде [4]

$$G' = G_0 + \int_0^\infty \frac{H(\tau) \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau,$$

где $H(\tau)$ — плотность спектра времен релаксации, ω — круговая частота, τ — время релаксации, G_0 — равновесный модуль. В области плато высокоэластичности для всех ω, τ , вносящих существенный вклад в спектр времен релаксации, выполняется условие $\omega, \tau \ll 1$. При этом условии основной вклад в G' вносит первый член формулы. Отсюда следует, что динамический модуль сдвига равен равновесному ($G' = G_0$). В соответствии с кинетической теорией высокоэластичности

$$G_0 = \rho R T / M_c,$$

где ρ — плотность полимера, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, $^\circ\text{К}$. Таким образом, определив экспериментально значение динамического модуля сдвига G_0 в области плато высокоэластичности, можно определить величину $M_c = \rho R T / G_0$. Значения M_c или $v = \rho / M_c$, найденные из акустических измерений в области плато высокоэластичности, как правило, хорошо согласуются с величиной $v_{\text{хим}}$, найденной химическим методом, основанным на гидролитическом расщеплении сополимера в щелочной среде [5]. Это открывает возможность исследования структуры аморфных сетчатых полимеров с помощью акустических методов.

Наши экспериментальные данные показали, что увеличение степени изомеризации (увеличение содержания фумаратных групп) ведет к возрастанию степени сшивки и уменьшению M_c в СНП.

Обращает на себя внимание, что, не изменяя химического строения звена, не добавляя новых элементов, можно регулировать плотность про-

пространственной сетки, изменения соотношение между *цис*- и *транс*-изомерами. В данном случае переход от *цис*- к *транс*-форме олигомера ведет к увеличению реакционной способности последних, в результате чего пространственная сетка становится гуще. Этот результат хорошо соглашается с известными литературными данными [6–8].

О молекулярной подвижности мы судили по изменению температурного коэффициента скорости звука $\Delta C_v / \Delta T$ и по максимумам на температурной зависимости тангенса угла механических потерь. Известно [4], что скорость звука в полимерах линейно зависит от температуры, а в тех

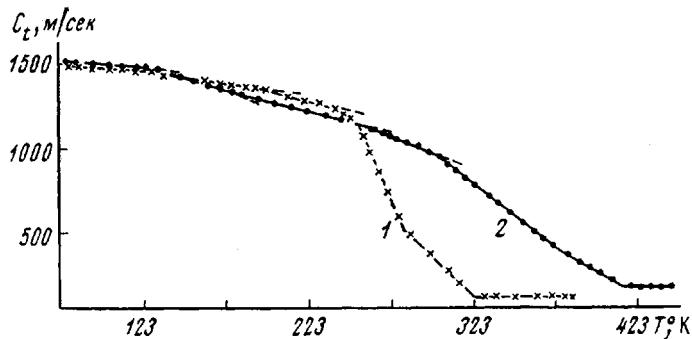


Рис. 1. Температурная зависимость низкочастотной скорости сдвиговых волн C_t в СНП с $v \cdot 10^4 = 13$ (1) и $52,7$ моль/см³ (2)

точках, где размораживается новый вид молекулярного движения, изменяется температурный коэффициент скорости звука.

В табл. 2 приведены основные температурные переходы в исследованных нами СНП, фиксируемые по изменению температурного коэффициента скорости звука. Видно, что с увеличением плотности пространственной сетки (уменьшением M_c) наблюдается существенное изменение температурных переходов. Такие изменения наблюдаются и в главной релаксационной области, где имеются два температурных перехода

Таблица 2

Температуры переходов и значения энергии активации, соответствующие этим переходам

M_c , г/моль	T_c , °К	ΔU_{c_1} , ккал/моль	T_2 , °К	ΔU_{2_1} , ккал/моль	T_3 , °К	ΔU_{3_1} , ккал/моль	T_4 , °К	ΔU_{4_1} , ккал/моль
900	253	83	238	90	195	43	113	9
430	253	92	233	92	192	38	118	10
350	258	100	228	93	184	36	123	10
220	300	120	249	128	183	35	126	11

(рис. 1). Такой двойной температурный переход в главной релаксационной области наблюдался ранее в ряде сополимеров ненасыщенных полиэфиров [4].

Ранее было установлено [4, 9], что такие мультиплетные переходы в области стеклования соответствуют размораживанию сегментального движения на разных уровнях надмолекулярной организации аморфного сетчатого полимера. Было показано, что низкотемпературный переход T_2 обусловлен размораживанием сегментального движения в неупорядоченной области полимера, а высокотемпературный переход $T_1 = T_c$ – размораживанием сегментального движения в упорядоченных областях. Температура T_1 в данном случае совпадает с температурой стеклования T_c .

Интересно, что с увеличением плотности пространственной сетки T_c возрастает (табл. 2), что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [10].

Следует заметить, что ограничение гибкости полимерных цепей, обусловленное увеличением густоты пространственной сетки, проявляется на температурной зависимости тангенса угла механических потерь. Из рис. 2 видно, что с увеличением плотности пространственной сетки высота пика $\text{tg } \delta$ уменьшается, а температура, соответствующая максимуму $\text{tg } \delta$, смещается в сторону более высоких температур.

На рис. 2 виден также пик тангенса угла механических потерь (он накладывается на низкотемпературную ветвь главного релаксационного мак-

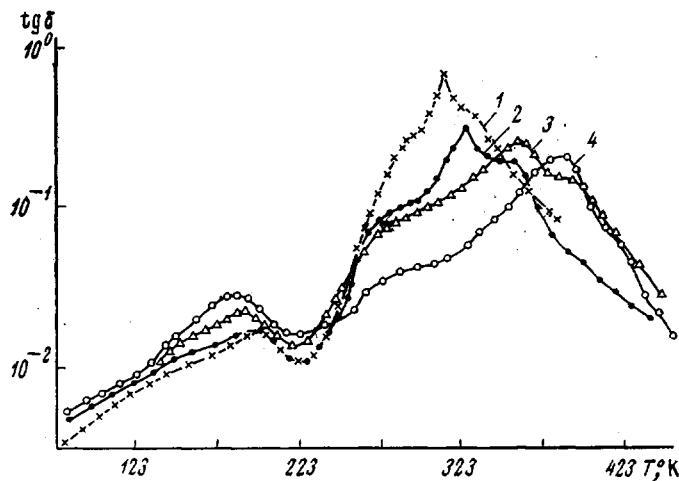


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta=f(T)$ для СНП с $v \cdot 10^4=13$ (1), 27,6 (2), 34 (3) и $52,7 \text{ моль}/\text{см}^3$ (4)

симума), который соответствует размораживанию сегментального движения в неупорядоченных областях.

Нами было установлено, что температурный коэффициент скорости звука при температурах, больших температуры стеклования, уменьшается по абсолютной величине от $23 \text{ м/сек} \cdot {}^\circ\text{K}$ ($v=13 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$) до $8 \text{ м/сек} \cdot {}^\circ\text{K}$ ($v=52,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$) при возрастании степени поперечного сшивания. Одновременно с этим увеличивается ширина переходной зоны, т. е. интервал температур, заключенный между температурой стеклования и температурой, при которой начинается плато высокоэластичности, на зависимости $G'=f(T)$ изменяется от 75°K ($v=13 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$) до 113°K ($v=52,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$). Оба эти экспериментальных факта, а также уменьшение интенсивности главного релаксационного максимума с ростом степени сшивки указывают на то, что возрастание степени сшивки приводит к уменьшению кооперативности процесса стеклования. На основании этого можно сделать вывод, что с увеличением плотности пространственной сетки уменьшаются размеры и возрастает дефектность упорядоченных областей, которые, возможно, существуют в сетчатом полимере.

Кроме двух температурных переходов в главной релаксационной области наблюдаются переходы T_3 и T_4 в низкотемпературной части графика $C_t=f(T)$.

Несколько странно ведет себя переход T_3 (рис. 1, табл. 1) и соответствующий ему пик тангенса угла механических потерь (рис. 2). С увеличением густоты пространственной сетки температура перехода T_3 и соответствующая ему энергия активации ΔU_3 становятся меньше (табл. 2), а величина пика возрастает, смещаясь в сторону низких температур. Этот

эффект можно объяснить, если предположить, что данный релаксационный процесс обусловлен движением элементов основной цепи полизэфира, заключенных между соседними поперечными мостиками, образованными спивающим агентом (стиролом).

Очевидно, что при увеличении плотности пространственной сетки возрастает количество поперечных стирольных мостиков, которые будут препятствовать уменьшению расстояния между кинетическими элементами соседних цепей при понижении температуры. Это приводит к тому, что в образцах СНП, имеющих большую плотность пространственной сетки, эффективность межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии окажется меньше. Поэтому молекулярная подвижность локального типа, обусловленная движением фрагментов полизэфирных цепей, будет размораживаться при более низкой температуре и проявляться в СНП, имеющих более высокую степень спшивки.

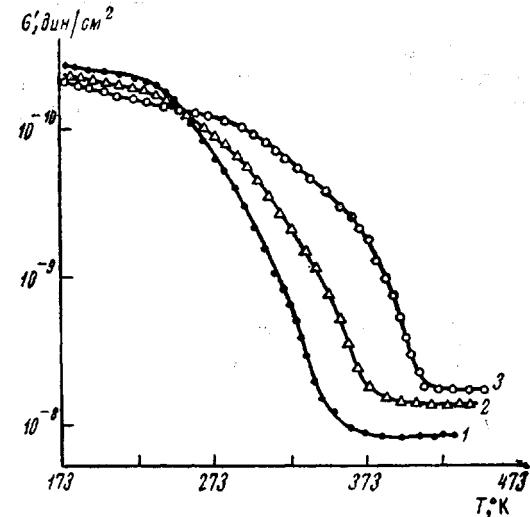


Рис. 3. Зависимость $G' = f(T)$ для СНП с $v = 27,6$ (1), 34 (2) и $52,7$ моль/см 3 (3)

находящихся в стирольном звене. На это указывает и величина энергии активации, равная 9–11 ккал/моль (табл. 2). Из рис. 2 видно, что пик, соответствующий размораживанию движения C_6H_5 -групп, сливаются с пиком, обусловленным движением полизэфирных цепей, накладываясь на его низкотемпературную ветвь.

При исследовании температурной зависимости динамического модуля сдвига можно отметить увеличение величины динамического модуля сдвига в плато высокоэластичности при увеличении плотности пространственной сетки (рис. 3). В стеклообразном же состоянии ($T < 253^\circ\text{K}$) наблюдается иная картина при увеличении степени поперечного спшивания величина G' убывает. Можно ожидать, что уменьшение динамического модуля сдвига в стеклообразном состоянии ($T < 253^\circ\text{K}$) с увеличением плотности пространственной сетки объясняется тем, что увеличение числа поперечных химических связей препятствует уменьшению расстоянию между кинетическими элементами соседних цепей при понижении температуры. Это ведет к уменьшению эффективности межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего уменьшается динамический модуль сдвига.

В высокоэластическом состоянии подвижность элементов цепей увеличивается, поэтому возрастание густоты пространственной сетки препятствует удалению соседних цепей друг от друга. Это будет способствовать увеличению эффективности межмолекулярного взаимодействия, в результате чего будет увеличиваться величина G' с ростом v .

Московский областной педагогический
институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию
25 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Акустич. ж., 22, 749, 1976.
2. R. J. Kern, J. J. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6, 1967.
3. Д.-М. Я. Филиппенко, Е. А. Хромова, Л. Н. Седов, С. Г. Алексеева, Пласт. массы, 1975, № 8, 11.
4. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
5. Н. Ф. Пугачевская, Л. Н. Седов, Пласт. массы, 1969, № 1, 17.
6. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
7. Г. В. Бениг, Ненасыщенные полизэфиры, «Химия», 1968.
8. Л. Н. Седов, З. В. Михайлова, Ненасыщенные полизэфиры, «Химия», 1977.
9. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Высокомолек. соед., Б15, 321, 1973.
10. G. Ammon, W. Funke, Pechold W., Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 206, 9, 1965.

STUDY OF A THREE-DIMENSIONAL NETWORK AND MOLECULAR MOTION IN THE COPOLYMERS OF UNSATURATED POLYESTERS USING THE METHOD OF FREE TORSION OSCILLATIONS

Perepechko I. I., Nasonov A. D., Sedov L. N.,
Filippenko D.-M. Ya., Strokova L. D.

Summary

The visco-elastic properties and relaxation processes in the copolymers of unsaturated polyesters (UPC) have been studied using the method of free torsion oscillations. It has been found that the effect of the degree of crosslinking on visco-elastic parameters in the glass and high-elastic states could be of different character. The molecular mechanism of relaxation processes has been investigated.