

УДК 541.64:539.199

**О ВЛИЯНИИ РАЗНОЗВЕННОСТИ, ВЫЗВАННОЙ  
ДЕЙТЕРИРОВАНИЕМ, НА СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА**

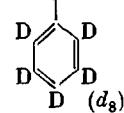
*Козырева Н. М., Кирилин А. И., Казанцева В. В.,  
Усатая Т. Ю., Журавлева И. В., Аскадский А. А.,  
Слонимский Г. Л., Коршак В. В.*

Проанализировано влияние разнозвенности, вызванной дейтерированием, на ряд физических характеристик исходного и дейтерированного ПС: плотность, прочность, температуру стеклования, температуру начала интенсивной термодеструкции. В зависимости от исследуемых характеристик разнозвенность может приводить как к аддитивному изменению их свойств, так и к усиливающему или ослабляющему действию. Все зависимости параметров свойств от состава проанализированы с помощью теоретических соотношений и показано хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных.

Известно, что разнозвенность полимеров оказывает существенное влияние на все их свойства [1], причем, как показано в работе [2], это влияние может быть как аддитивным, так и неаддитивным. В первом случае зависимость параметра какого-либо свойства от состава системы носит аддитивный характер и никакого специфического влияния разнородных звеньев на исследуемые характеристики не наблюдается. Во втором случае появление разнородных звеньев приводит помимо прочих изменений к увеличению или ослаблению межмолекулярного взаимодействия. В этом случае зависимости параметров изучаемых свойств от состава отклоняются от аддитивных в сторону больших или меньших значений соответственно.

В связи со всем этим представляло интерес проследить, как влияет разнозвенность, вызванная таким фактором, как дейтерирование, на различные свойства полимеров.

Исследовали ПС и его дейтерированные аналоги, причем дейтерирование проводилось либо только в основной цепи полимера  $-CD_2-CD-(d_3)$ , либо во всем повторяющемся звене  $-CD_2-CD-$ .



Сополимеры стирола и дейтеростиролов получали методом блочной сополимеризации в запаянных ампулах в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора при  $80^\circ$  в течение 50 ч. После окончания полимеризации сополимеры растворяли в бензole, высаждали в этиловый спирт и сушили в вакууме при остаточном давлении 3–4 мм рт. ст.

ММ сополимеров определяли вискозиметрическим методом в растворе в толуоле при  $25^\circ$ .

В работе использовали полимеры и сополимеры ПС и дейтеростирола различных соотношений с  $M=230\,000 - 300\,000$  для  $d_3$ , и  $M=300\,000 - 560\,000$  для  $d_8$ , а также  $M=1\,000\,000$ . Все исследования проводили на пленочных образцах, полученных из раствора в бензole, при медленном испарении растворителя и последующем высыпывании пленок в вакууме при  $60-80^\circ$ .

**Определение плотности.** Как известно, плотность полимеров определяется в первую очередь ММ повторяющегося звена и ван-дер-ваальсовым

объемом этого звена [3]. Плотность может быть рассчитана по уравнению

$$\rho = \frac{Mk}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (1)$$

где  $M$  – ММ повторяющегося звена;  $N_A$  – число Авогадро;  $\Delta V_i$  – ван-дер-ваальсов объем  $i$ -го атома, входящего в повторяющееся звено;  $k$  – коэффициент молекулярной упаковки. Для полистирола  $M=104$ ,  $N_A \Sigma \Delta V_i = 66,0 \text{ см}^3/\text{моль}$  и

$$k = \frac{\rho N_A \sum \Delta V_i}{M} = \frac{1,046 \cdot 66,0}{104} = 0,664$$

При замене атомов водорода на дейтерий ван-дер-ваальсов объем не меняется, а изменяется только масса атомов. Для полностью дейтерированного полистирола  $M=112$ , тогда  $\rho = (112 \cdot 0,664) / 66,0 = 1,127$ . Эта величина с большой точностью совпадает с экспериментальным значением.

Подробные расчеты были проведены и для всех остальных сополимеров, содержащих расчетное количество дейтерированных звеньев. Результаты эксперимента и расчета приведены на рис. 1, из которого видно, что расчетные зависимости плотности от состава хорошо совпадают с экспериментом, а сами зависимости линейны.

**Термомеханические свойства и температура стеклования.** Для оценки влияния состава сополимера на температуру стеклования  $T_c$  был применен термомеханический метод. Испытывали пленки при одноосном растяжении. Определения проводили на приборе, обеспечивающем поддержание постоянного напряжения за все время проведения эксперимента. Измерения были сделаны при различных напряжениях.

На рис. 2 приведена термомеханическая кривая для сополимера ПС и дейтеростирола  $d_8$  с содержанием последнего в количестве 40 %. Термомеханическая кривая состоит из двух отчетливо выраженных участков медленного и быстрого развития деформации с ростом температуры. Температуру стеклования определяли по пересечению касательных к двум ветвям термомеханической кривой. Такие эксперименты и оценки были проведены для всех изученных гомо- и сополимеров в широком интервале механических напряжений. Последнее особенно важно, так как  $T_c$  существенно зависит от величины механического напряжения. В результате проведенных экспериментов удалось в деталях выявить влияние разновидности на термомеханические характеристики. На рис. 3 показаны зависимости  $T_c$  от механического напряжения для сополимеров различного состава, но одинаковой ММ и ММР, судя по данным гель-хроматографии. Хорошо видно закономерное снижение  $T_c$  с ростом механической нагрузки. Однако эти зависимости различны для сополимеров разного состава. При дейтерировании только в основной цепи в области малых напряжений происходит увеличение  $T_c$  при небольшой степени дейтерирования (40 %). С увеличением степени дейтерирования  $T_c$  вновь понижается, приближаясь к  $T_c$  гомополистирола. В области больших напряжений картина меняется на обратную.

Несколько иной характер зависимости наблюдается при дейтерировании как в основной цепи, так и в боковом фенильном радикале. В этом случае температура стеклования также закономерно снижается с ростом механического напряжения. При малых напряжениях с увеличением степени дейтерирования  $T_c$  сначала заметно падает, после чего меняется мало. В области больших напряжений  $T_c$  значительно растет с увеличением степени дейтерирования. Все это подтверждает рис. 4, на котором показаны зависимости  $T_c$  от состава сополимера. В случае сополимеров стирола и дейтеростирола  $d_3$  они экстремальны, а в случае сополимеров стирола и дейтеростирола  $d_8$  монотонны. Инверсия зависимости  $T_c$  от механического напряжения проявляется в достаточно узком интервале напряжений.

По нашему мнению, объяснить ход зависимости  $T_c$  от состава сополимеров можно следующим образом. Как известно,  $T_c$  зависит от интенсив-

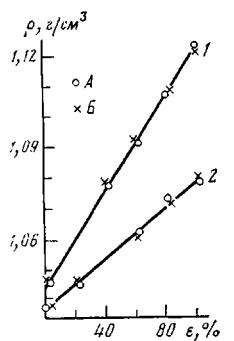


Рис. 1

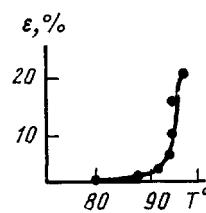


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость плотности сополимера от его состава: 1 – для сополимера стирол – дейтеростирол ( $d_8$ ), 2 – для сополимера стирол – дейтеростирол ( $d_3$ ); А – экспериментальные, Б – расчетные значения

Рис. 2. Термомеханическая кривая для сополимера стирол (60%) – дейтеростирол ( $d_8$ ) (40%)

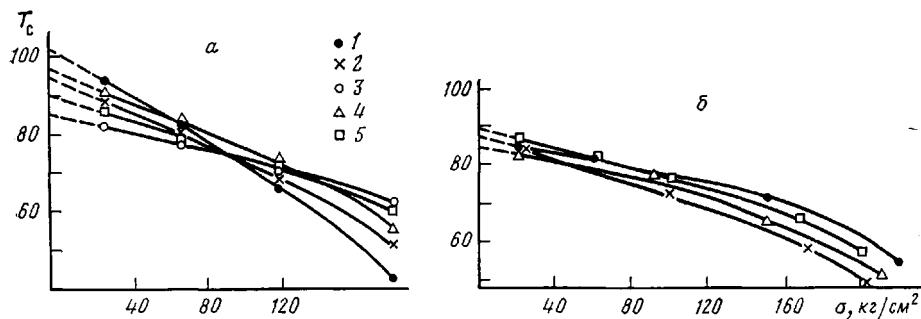


Рис. 3. Зависимость  $T_c$  от напряжения для сополимеров ( $M=360\,000$ ) стирол – дейтеростирол ( $d_8$ ) (а) и стирол – дейтеростирол ( $d_3$ ) (б). а: 1 – стирол+ $d_8$  (0%), 2 – стирол+ $d_8$  (40%), 3 – стирол+ $d_8$  (60%), 4 – стирол+ $d_8$  (80%), 5 – стирол+ $d_8$  (100%)

ности межмолекулярного взаимодействия и от гибкости или жесткости цепи. В нашем случае при замене атомов водорода на дейтерий скелет цепи полимера остается одним и тем же, но при этом меняется кинетическая жесткость цепи, поскольку она определяется заторможенностью внутреннего вращения и связана с тепловым движением ароматического кольца. Замена атомов водорода в этом кольце на более тяжелые атомы дейтерия должна привести к увеличению кинетической жесткости. По этой причине  $T_c$  должна возрастать в результате дейтерирования. Однако известно [4], что замена атомов водорода на дейтерий в органических веществах приводит к снижению энергии межмолекулярного взаимодействия и, как следствие этого, к уменьшению температуры плавления  $T_{пл}$ . В случае полимеров должно наблюдаться то же самое: уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия должно приводить к понижению  $T_c$ .

Следовательно, в данном случае мы имеем два конкурирующих процесса: рост  $T_c$  в результате увеличения кинетической жесткости цепи полимера и снижение  $T_c$  в результате уменьшения энергии межмолекулярного взаимодействия. Проявление обоих факторов зависит от приложенного механического напряжения. Когда механические напряжения малы, основную роль играет межмолекулярное взаимодействие, и в этом случае должен наблюдаться спад  $T_c$  при увеличении доли дейтерированных звеньев. Приложение большого механического напряжения приводит к разрушению межмолекулярных связей и снижению энергии активации процесса релаксации. Тогда кинетическая жесткость цепи начинает играть большую роль, и  $T_c$  будет повышаться с увеличением количества дейтерия в сополимерах, что и наблюдается из экспериментальных данных.

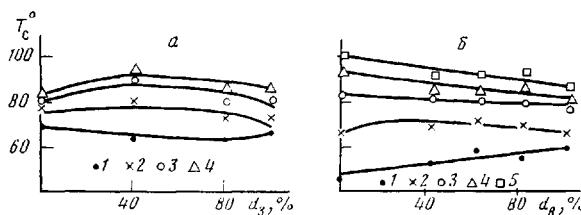


Рис. 4. Зависимость  $T_c$  от состава сополимера при различных напряжениях для сополимеров ( $M=360\,000$ ) стирол — дайтеростиrol ( $d_3$ ) и стирол — дайтеростиrol ( $d_8$ ). а: 1 — 150, 2 — 100, 3 — 40, 4 — 0 кг/см<sup>2</sup>; б: 1 — 180, 2 — 120, 3 — 70, 4 — 30, 5 — 0 кг/см<sup>2</sup>

Как было отмечено выше, появление разнозвенности может приводить как к аддитивному изменению свойств полимера, так и к неаддитивному, причем в последнем случае отклонения могут быть как в большую так и в меньшую сторону. Для количественного анализа влияния разнозвенности на  $T_c$  применим подход, развитый нами в работе [2]. Если  $T_c$  меняется с составом разнозвенного полимера аддитивно, то ее зависимость от состава имеет вид

$$T_c = \frac{nA + B}{nC + D}, \quad (2)$$

где  $A = (\sum_i (\Delta V_i)_1 - (\sum_i \Delta V_i)_2)$ ;  $B = (\sum_i \Delta V_i)_2$ ;

$$C = \left[ \frac{(\sum_i \Delta V_i)_1}{T_{c1}} - \frac{(\sum_i \Delta V_i)_2}{T_{c2}} \right]; \quad D = \frac{(\sum_i \Delta V_i)_2}{T_{c2}}$$

Для рассматриваемых разнозвенных полимеров  $(\sum_i \Delta V_i)_1 = (\sum_i \Delta V_i)_2 = 109,9 \text{ \AA}^3$ . Следовательно, параметр  $A=0$ . Проведенные нами расчеты показали, что в ряде случаев соотношение (2) хорошо передает ход экспериментальных зависимостей  $T_c$  от состава. В других случаях, как, например, на рис. 4, а, соотношение (2) не выполняется вследствие того, что ход зависимостей  $T_c$  от состава не аддитивный. Для того чтобы учесть специфическое влияние разнозвенности в исходное выражение для зависимости  $T_c$  от состава, вводится дополнительный член, учитывающий усиление или ослабление межмолекулярных взаимодействий, вызванных разнозвенностью [2]. Тогда зависимость  $T_c$  от состава имеет вид

$$T_c = \frac{A + \frac{B}{n}}{C + \frac{D}{n} + (n-1)\alpha n^{m-1}}, \quad (3)$$

где  $A, B, C$  и  $D$  — имеют те же значения, что и в выражении (2);  $\alpha$  и  $m$  — параметры системы;  $n$  — доля одной из составных частей сополимера.

В преобразованном виде соотношение (3) имеет вид

$$\lg \frac{E}{(n-1)T_c} = \lg \alpha + (m-1) \lg n, \quad (4)$$

где

$$E = A + \frac{1}{n}(B - T_c D) - T_c C$$

Если выражения (3) и (4) правильно передают ход экспериментальных зависимостей  $T_c$  от состава, то в координатах  $\lg \frac{E}{(n-1)T_c} - \lg n$  должна получиться прямая, наклон которой представляет  $m-1$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат,  $-\lg \alpha$ . Проведенные нами расчеты показали, что

Рис. 5. Зависимость  $\lg \frac{E}{(n-1) T_c}$  от

$\lg n$  для сополимера ( $M=360\ 000$ ) стирол — дейтеростирол ( $d_3$ ) при  $\sigma=150$  (1), 100 (2), 40 (3), 0 кг/см<sup>2</sup> (4)

Рис. 6. Зависимость  $T_c$  от состава сополимеров ( $M=10^6$ ) стирол — дейтеростирол ( $d_8$ ) (а) и стирол — дейтеростирол ( $d_3$ ) (б) при  $\sigma=11,5$  (1); 24,5 (2); 60 (3) и 96 кг/см<sup>2</sup> (4)

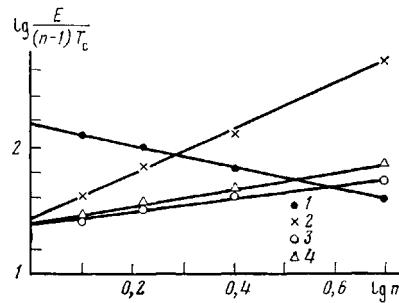


Рис. 5

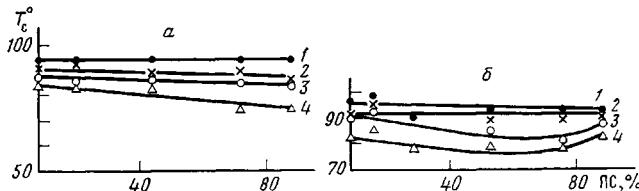


Рис. 6

эти зависимости хорошо выполняются в случае сополимеров на основе стирола и дейтеростирола ( $d_3$ ), что и показано на рис. 5. Полученные нами параметры представлены ниже и характеризуют усиливающее или ослабляющее действие разнозвенности на  $T_c$ : при малых напряжениях это влияние является усиливающим, при больших ослабляющим.

$\sigma, \text{ кг/см}^2$	0	40	100	150
$\alpha$	0,0399	40	0,0355	0,0066
$m$	1,67	1,50	2,73	-0,84

В целом уравнение (3) хорошо передает ход экспериментальных зависимостей  $T_c$  от состава. Из рис. 4, а видно, что экспериментальные точки группируются около расчетных кривых.

Все изложенное выше относилось к гомо- и сополимерам с  $M=360\ 000$ .

Представляло интерес изучить те же зависимости для тех же сополимеров с большей ММ ( $10^6$ ).

Результаты измерений представлены на рис. 6 в виде зависимости  $T_c$  от состава полученных при разных напряжениях. Эти зависимости, как правило, являются аддитивными. При больших механических напряжениях зависимость  $T_c$  от состава приблизительно такая же, как и для образцов с меньшей степенью полимеризации. Следовательно, увеличение ММ сополимера до очень больших значений уменьшает специфическое влияние разнозвенности на  $T_c$ .

**Механические свойства.** Теперь рассмотрим прочностные свойства гомо- и сополимеров с высокой ММ ( $10^6$ ). На рис. 7 показаны зависимости разрушающего напряжения при растяжении от состава системы. Для этих систем дейтерированием не приводит к существенному изменению прочностных характеристик. В области температур 40–60° дейтерирование только в основной цепи приводит к некоторому снижению разрушающего напряжения, в области сравнительно высоких температур (80°) зависимость носит экстремальный характер и проходит через минимум (рис. 7, а). Для систем с дейтеростиролом ( $d_8$ ) в области температур 20–60° дейтерирование практически не влияет на разрушающее напряжение. Представляло также интерес проанализировать влияние дейтерирования на термическую устойчивость сополимера стирола и дейтеростирола. С этой целью нами были получены термогравиметрические кривые для исходного и дейтерированных образцов типа  $d_8$ . Измерения проводили на дериватографе фирмы МОМ в среде аргона со скоростью подъема температуры 5 град/мин. С помощью термогравиметрических кривых по пересечению

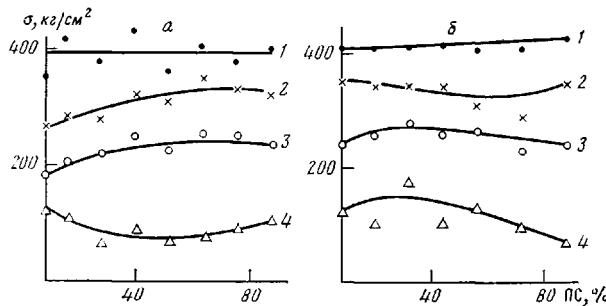


Рис. 7. Зависимость прочности образцов от состава сополимеров стирол – дейтеростирол ( $d_3$ ) (а) и стирол – дейтеростирол ( $d_8$ ) (б) при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4).

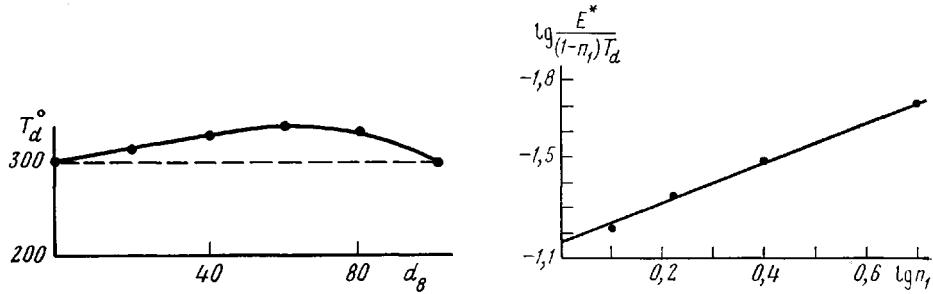


Рис. 8

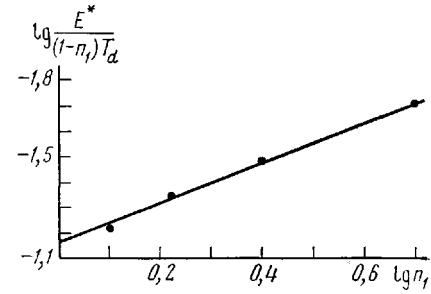


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость  $T_d$  от состава (пояснения в тексте) для системы  $d_8$ : 1 – аддитивная, 2 – расчетная зависимость, полученная по уравнению (6); точки – экспериментальные данные

Рис. 9. Зависимость  $\lg \frac{E^*}{(1-n_1)T_d}$  от  $\lg n_1$  для системы  $d_8$  (пояснения в тексте)

касательных к двум основным ветвям кривой были получены значения температур, при которых начинается интенсивная потеря в весе образца  $T_d$ . Зависимость  $T_d$  от состава сополимера показана на рис. 8. Можно видеть, что дейтерирование приводит к повышению температуры начала интенсивной термической деструкции  $T_d$ . Зависимость  $T_d$  от состава носит неаддитивный характер и лежит выше штриховой прямой, соединяющей величины  $T_d$  для исходного и полностью дейтерированного ПС. Для описания этой зависимости воспользуемся соотношением (2), согласно которому

$$T_d = \frac{n_1 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - n_1) \left( \sum_i \Delta V_i \right)_2}{\left( \sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_1 n_1 + (1 - n_1) \left[ \left( \sum_i K_i^x \Delta V_i \right)_2 + \left( \sum_i K_i^n \Delta V_i \right)_2 - \alpha^* n_1^{m*} \right]}, \quad (5)$$

где  $K_i^T$  – инкременты, характеризующие вклад химических связей  $\sum_i K_i^x$  и сильного межмолекулярного взаимодействия  $\sum_i K_i^n$ , возникающего за счет наличия полярных групп.

При этом

$$\sum_i K_i^T = \sum_i K_i^x + \sum_i K_i^n$$

параметры  $\alpha^*$  и  $m^*$  характеризуют влияние разновенности на усиление межмолекулярного взаимодействия, причем

$$\left( \sum_i K_i^n \Delta V_i \right)_2^* = \left( \sum_i K_i^n \Delta V_i \right)_2 + \alpha^* n_1^{m*}$$

Уравнение (5) преобразуется к виду

$$T_d = \frac{A + \frac{B}{n_1}}{C^* + \frac{D^*}{n_1} - (1 - n_1) \alpha^* n_1^{m^*-1}}, \quad (6)$$

которое можно переписать, как

$$\lg \frac{E^*}{(1 - n_1) T_d} = \lg \alpha^* + (m^* - 1) \lg n_1, \quad (7)$$

$$\text{где } E = A + \frac{1}{n_1} (B - T_d D^*) - T_d C^*, \quad D^* = \frac{(\sum_i \Delta V_i)_2}{T_{d2}},$$

$$C^* = \left[ \frac{(\sum_i \Delta V_i)_1}{T_{d1}} - \frac{(\sum_i \Delta V_i)_2}{T_{d2}} \right].$$

Если уравнения (5) или (6) правильно передают ход экспериментальной зависимости  $T_d$  от состава, то в координатах  $\lg \frac{E^*}{(1 - n_1) T_d} - \lg n_1$  должна получиться прямая, на которую укладываются экспериментальные точки.

Проведенные нами расчеты показали, что это условие хорошо соблюдается (рис. 9). Вычисленные по этому графику значения параметров составляют  $\alpha^* = 0,0676$  и  $m^* = 1,757$ .

Следовательно, учет усиливающего действия разнозвенности на термостойкость изученной нами системы позволяет правильно описать зависимость термических характеристик от состава. Таким образом, проведенные нами исследования показали, что появление разнозвенности, вызванной дейтерированием, изменяет физические характеристики полимерных тел (плотность, прочность, температуру стеклования, температуру начала интенсивной термической деструкции). При этом изменение может носить как аддитивный, так и неаддитивный характер, что выражается в усиливающем и ослабляющем влиянии разнозвенности на различные физические характеристики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. В кн.: Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 301.
2. Коршак В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Ковредов А. И., Бычко К. А., Антилова Б. А., Шаугумбекова Ж. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2051.
3. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
4. Рабинович И. Б., Волхова З. В. Докл. АН СССР, 1958, т. 122, № 5, с. 844.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
6.VI.1983

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

#### ON INFLUENCE OF REPEAT-UNIT HETEROGENEITY CAUSED BY DEUTERATION ON PROPERTIES OF POLYSTYRENE

*Kozyreva N. M., Kirilin A. I., Kazantseva V. V., Usataya T. Yu.,*

*Zhuravleva I. V., Askadskii A. A., Slonimskii G. L., Korshak V. V.*

#### S u m m a r y

Influence of repeat-unit heterogeneity caused by deuteration on some physical characteristics of initial and deuterated PS (density, strength, glass transition temperature, temperature of beginning of intensive thermodegradation) has been studied. Repeat-unit heterogeneity can result in the additive change of their properties, strengthening or attenuating action. All dependences of parameters of properties on composition are analysed with the aid of theoretical relations and the good coincidence of calculation and experimental data is shown.