

УДК 541.64:539.2

**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МОДЕЛЬНЫХ
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ СЕТОК**

*Аскадский А. А., Литвинов В. М., Жданов А. А.,
Слонимский Г. Л.*

ЯМР-спектроскопическим и термомеханическим методами изучены сетчатые полидиметилсилоксаны с фиксированными длинами отрезков цепей между циклами в узлах сетки. Найдено, что температуры, при которых частота движений звеньев цепи достигает $\sim 10^3$ и $\sim 10^8$ Гц, линейно повышаются с ростом доли спищих звеньев. Расчеты температуры стеклования показали, что вид узлового фрагмента влияет на температуру стеклования при доле спищих звеньев более 0,25. Проведенные эксперименты показали применимость разработанного ранее метода для определения M_c частосетчатых полимеров путем определения сдвига температуры стеклования при переходе от линейного полимера к сетчатому.

В настоящее время вопросам, связанным с анализом структуры сетчатых полимеров, уделяется большое внимание. В литературе появляется большое количество работ, посвященных синтезу модельных сеток и анализу применимости уравнений классической теории высокозластичности для определения молекулярной массы M_c фрагмента цепи между узлами сетки. При традиционных способах определения M_c по данным механических релаксационных измерений пользуются соотношением

$$M_c = \rho \frac{3RT}{E_\infty}, \quad (1)$$

где ρ — плотность полимера, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, E_∞ — равновесный модуль высокозластичности.

Уравнение (1) во многих случаях хорошо действует в случае сеток с большим расстоянием между узлами M_c , т. е. редких сеток. Для частых сеток, когда величина M_c мала, уравнение (1) приводит к неверным значениям M_c , которые отличаются от реальных в несколько раз. В этом случае вводят так называемый фронт-фактор γ , который является непредсказуемой величиной, и уравнение (1) переходит в соотношение

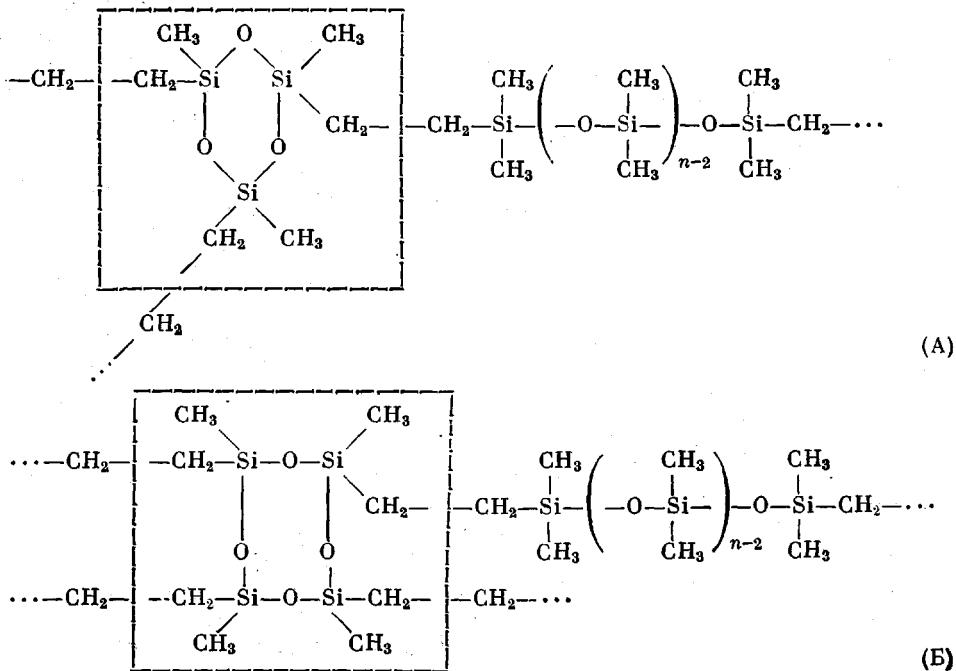
$$M_c = \gamma \frac{3\rho RT}{E_\infty} \quad (2)$$

Это соотношение может быть в случае частых сеток использовано лишь для определения фронт-фактора, если точно известна величина M_c .

Другая существующая методика определения M_c заключается в проведении опытов по равновесному набуханию сетчатых образцов и расчету M_c по соответствующим соотношениям. Однако входящий в эти соотношения параметр Флори-Хаггинса χ в случае частых сеток становится зависимым от частоты сетки и поэтому точность определения M_c такая же, как по соотношению (1).

С учетом изложенного выше в настоящей работе использован другой подход определения структуры сетки, основанный на изучении сегментальной подвижности сетчатых полимеров, их температур стеклования T_c и сравнении экспериментальной величины T_c с результатами ее расчета [1, 2].

В случае частых сеток удобными модельными системами для реализации и проверки справедливости данного подхода являются сетки следующего строения [3, 4]:



При малых величинах n (частая сетка) синтез основан на применении индивидуальных соединений с точно заданной величиной n , поэтому при близкой к 100%-ной конверсии величина M_c в таких сетках задана с достаточной точностью.

Для изучения влияния частоты пространственной сетки на подвижность звеньев цепи удобно применять релаксационные методики ЯМР. Указанные методики имеют определенные преимущества для исследования частосетчатых полимеров, так как в данном случае не предъявляются специальные требования к форме образцов и их подготовке к измерению. В работе [5] на основании измерений времен релаксации T_1 и T_2 получены температурные зависимости частот сегментальных движений в сетчатых ПДМС с фиксированными длинами цепи между узлами сетки (полимеры А и Б). Измерения времен релаксации T_1 и T_2 позволили определить температуры $T_{\text{пер}}$ и $T_{\text{мин}}$, при которых наиболее вероятная частота корреляции движений цепи составляет $\sim 10^3$ и $1,4 \cdot 10^3$ Гц соответственно. Зависимости указанных температур от доли спищих звеньев ($\alpha = 1/n$) близки к линейным и одинаковы для обеих сеток (рис. 1). Их можно описать следующими уравнениями: $T_{\text{пер}} = 231\alpha + 155$ К, $T_{\text{мин}} = 310\alpha + 195$ К.

Для сопоставления на рис. 1 приведены температуры стеклования сетчатых ПДМС А и Б. Значения T_c несколько ниже, чем $T_{\text{пер}}$ и $T_{\text{мин}}$, что вполне закономерно, так как процессы ядерной магнитной релаксации определяются гораздо более высокими частотами движений цепи, чем в термомеханическом методе.

Указанные зависимости представляют интересный материал для сопоставления подвижности спищих ПДМС. Из них следует, что вид узлового фрагмента в данном случае практически не влияет на сегментальную подвижность, а частоты движений цепи линейно уменьшаются с увеличением доли спищих звеньев.

Перейдем теперь к расчету температуры стеклования T_c . Уравнение, связывающее температуру стеклования T_c сетки с ее химическим строением, имеет вид [1, 2]

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i - \sum_i b_i \right)_x + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_y}, \quad (3)$$

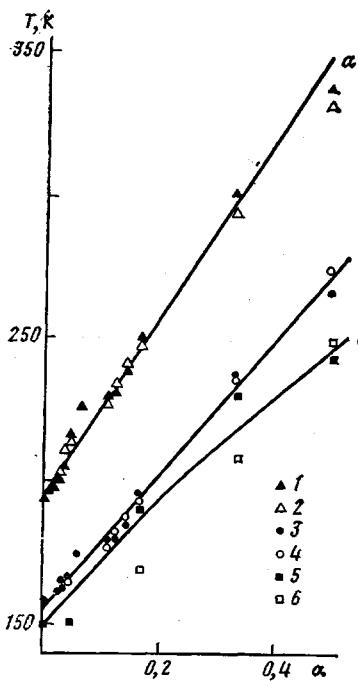


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость T_{\min} (1, 2), $T_{\text{пер}}$ (3, 4) и T_c (5, 6) от доли сшитых звеньев в трех- (1, 3, 5) и тетрафункциональных (2, 4, 6) сетчатых ПДМС (схема А и Б соответственно): а, б – результат обработки данных по методу наименьших квадратов, в – результат расчета T_c по уравнению (5)

Рис. 2. Зависимости T_c сетчатых ПДМС от n для разных узловых фрагментов. Обозначения узловых фрагментов на рисунке соответствуют их обозначениям в табл. 2 и на схемах А и Б

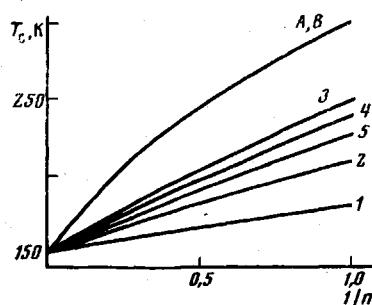


Рис. 2

где ΔV_i – ван-дер-ваальсовы объемы атомов, входящих в повторяющее звено полимера; a_i и b_i – инкременты, характеризующие вклад соответственно слабых дисперсионных и сильных межмолекулярных взаимодействий (диполь-дипольное, водородные связи); K_i^t – инкременты, характеризующие энергию химических связей, зависящую как от природы взаимодействующих атомов, так и от наличия полярных групп; индексы «л» и «у» обозначают принадлежность инкрементов соответственно к линейным фрагментам цепей и узлам сетки. Значения ΔV_i для разнообразных комбинаций атомов, требуемых для расчета объектов исследования, приведены в табл. 1. Величины a_i , b_i и K_i^t приведены в работе [2].

Согласно работам [1, 2], с точки зрения химического строения узлом сетки является атом, от которого происходит разветвление, плюс соседние химически связанные с ним атомы со своими ближайшими заместителями (при этом другой конец ответвления также должен входить в узел, в противном случае это будет просто разветвление). Тогда для рассматриваемых сеток узлы имеют строение, показанное штрихом на схемах А и Б.

Определим для этих систем все значения инкрементов¹, входящие в уравнение (3)

$$\begin{aligned} \sum_i \Delta V_i &= 3\Delta V_2 + 3\Delta V_4 + 3\Delta V_1 + \frac{3}{2}[4\Delta V_2 + 2(n-2)\Delta V_2] + 21\Delta V_4 + \\ &+ \frac{3}{2}[12\Delta V_4 + 6(n-2)\Delta V_4] + 3\Delta V_3 + \frac{3}{2}[\Delta V_3 + (n-2)\Delta V_3] + \\ &+ 3\Delta V_6 + \frac{3}{2}[2\Delta V_5 + (n-2)\Delta V_6] = 239,85 + 108,15n \end{aligned}$$

$$\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i = a_c \left\{ 3\Delta V_1 + [4\Delta V_2 + 2(n-2)\Delta V_2] \frac{3}{2} \right\} +$$

¹ Индексы при ΔV_i соответствуют номерам в табл. 1.

$$+a_n \left\{ 6\Delta V_4 + [12\Delta V_4 + 6(n-2)\Delta V_4] \frac{3}{2} \right\} + a_{0,0} [\Delta V_3 + (n-2)\Delta V_3] \frac{3}{2} + \\ + a_{s1} [2\Delta V_5 + (n-2)\Delta V_6] \frac{3}{2}$$

Величины a_c , a_n , $a_{0,0}$, a_{s1} приведены в работе [2]. Подстановка их в данное соотношение приводит к значению $\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i = (176,0 + 721,5n) \cdot 10^{-3}$ (при этом $\sum_i b_i = 0$, так как полимер не содержит отдельных полярных групп, приводящих к сильному межмолекулярному взаимодействию).

При расчете величины $\sum_i K_i \Delta V_i$ для узлов сетки необходимо прежде всего определить значение K_{Si}^r , отсутствующее в литературе. С этой целью воспользуемся соотношением, которое связывает температуру начала интенсивной термодеструкции T_d с параметрами химического строения повторяющегося звена линейного полимера [6]

Таблица 1
Ван-дер-ваальсовы объемы ряда атомов

АТОМ, №	Тип атома	$\Delta V_i, \text{A}^3$	АТОМ, №	Тип атома	$\Delta V_i, \text{A}^3$
1	C H — 1,08 — C — 1,08 — H 1,54 1,88 Si	12,0	6	O C — 1,88 — Si — 1,88 — C 1,64 1,64 O	27,6
2	H H — 1,08 — C — 1,08 — H 1,08 1,88 Si	16,0	7	O O — 1,64 — Si — 1,64 — O 1,64 1,64 O	32,7
3	Si O — 1,64 — Si 1,64	0,5	8	C O — 1,64 — Si — 1,64 — O 1,88 1,64 O	30,2
4	C — 1,08 — H	2,0	9	C O — 1,6 — Si — 1,64 — O 1,88 2,32 Si	26,8
5	C C — 1,88 — Si — 1,88 — C 1,88 1,64 O	25,7	10	Si — 1,08 — C — 1,08 — H 1,88 Si	10,9

$$T_d = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i^r \Delta V_i} \quad (4)$$

Подставляя в соотношение (4) величину $T_d=773$ К для ПДМС, взятую из литературы [7], и все остальные значения K_i^r [2], находим, что $K_{Si}^r=1,044 \cdot 10^3$ К⁻¹. Теперь можно определить величину $\sum_i K_i^r \Delta V_i$ для узла сетки

$$\sum_i K_i^r \Delta V_i = K_c^r (3\Delta V_2 + 3\Delta V_4) + K_h^r 15\Delta V_4 + K_o^r 3\Delta V_3 + K_{Si}^r 3\Delta V_6 = \\ = 252,3 \cdot 10^{-3}, \text{ К}^{-1} \cdot \text{А}^3$$

Подстановка значений $\sum_i \Delta V_i$, $\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i$, $\sum_i K_i^r \Delta V_i$ в

уравнение (3) приводит к следующей зависимости температуры стеклования T_c сетки от степени полимеризации n :

$$T_c = \frac{239,8 + 108,1n}{428,3 + 721,5n} \cdot 10^3 \quad (5)$$

Графически эта зависимость показана на рис. 1, на нее хорошо укладываются экспериментальные точки, соответствующие температурам стеклования, определенным термомеханическим методом (пенетрация пуансона диаметром 4 мм при нагрузке на него 100 г и скорости нагревания 1,5 град/мин). Для сеток с четырехфункциональными узлами (схема Б) легко показать, что расчетная зависимость T_c от степени полимеризации n такая же, как и соотношение (5), поскольку каждая величина в числителе и знаменателе этого соотношения умножается на одно и то же число $-4/3$. В полном соответствии с этим экспериментальная зависимость T_c от n для сетки А такая же, как и для сетки Б.

Таким образом, развитый ранее [1, 2] подход для анализа структуры частосетчатых полимеров путем сравнения расчетных и экспериментальных значений температуры стеклования оказался плодотворным и применительно к сеткам с кремнийорганическими межузловыми фрагментами.

Приведенные на рис. 1 зависимости, полученные термомеханическим методом, методом ЯМР и путем расчета температуры стеклования, можно использовать для оценки частоты пространственной сетки в частосетчатых ПДМС типа А и Б.

В заключение рассмотрим влияние строения узла сеток ПДМС на их температуру стеклования. Исходя из химических соображений, возможные узлы ПДМС-сеток можно изобразить так, как это представлено в табл. 2. Для расчета T_c сеток, содержащих различные узлы, целесообразно определить сначала величины $\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i$ и $\sum_i \Delta V_i$ для одного линейного фрагмента сетки, заключенного между двумя соседними узлами

$$\sum_i \Delta V_i = 2\Delta V_6 + 4\Delta V_2 + \Delta V_6(n-2) + 2\Delta V_2(n-2) + \Delta V_3 + \Delta V_3(n-2) + \\ + 12\Delta V_4 + 6\Delta V_4(n-2); \quad \sum_i \Delta V_i = 72,4n - 0,5$$

$$\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i = a_c [4\Delta V_2 + 2\Delta V_2(n-2)] + a_{o,o} [\Delta V_3 + \Delta V_3(n-2)] + \\ + a_h [12\Delta V_4 + 6\Delta V_4(n-2)] + a_{Si} [2\Delta V_6 + \Delta V_6(n-2)]$$

$$\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i = 481n - 11,5$$

Найденные значения $\sum_i \Delta V_i$ и $\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i$ для всех рассматриваемых сеток одинаковы. Теперь необходимо найти величины $(\sum_i \Delta V_i)_y$ и $(\sum_i K_i^T \Delta V_i)_y$ для узлов сеток, которые будут различны в зависимости от химического строения узла. Расчеты $(\sum_i \Delta V_i)_y$ и $(\sum_i K_i^T \Delta V_i)_y$ и численные значения этих величин

Таблица 2

Структура узла и параметры для расчета T_c

Узел, №	Структура узла	$(\sum_i \Delta V_i)_y$	$(\sum_i K_i^T \Delta V_i)_y$	Зависимость T_c от n	T_{c0} , К
1		$\Delta V_2 + 4\Delta V_3$	$K_{Si}^T \Delta V_2 + 4K_O^T \Delta V_3$	$\frac{144,2n + 33,7}{962n + 41,3} \cdot 10^3$	985
2		$\Delta V_2 + 3\Delta V_4 + \Delta V_8 + 3\Delta V_9$	$K_C^T \Delta V_2 + 3K_H^T \Delta V_4 + K_{Si}^T \Delta V_8 + 3K_O^T \Delta V_9$	$\frac{108,15n + 52,9}{721,5n + 46,5} \cdot 10^3$	840
3		$\Delta V_2 + \Delta V_1 + 5\Delta V_4 + \Delta V_6 + 2\Delta V_9$	$K_C^T (\Delta V_2 + \Delta V_1) + 5K_H^T \Delta V_4 + K_{Si}^T \Delta V_6 + 2K_O^T \Delta V_9$	$\frac{72,1n + 66,1}{481n + 72,6} \cdot 10^3$	790
4		$\Delta V_2 + \frac{1}{2}\Delta V_{10} + 4\Delta V_4 + \Delta V_6 + 2\Delta V_9$	$K_C^T (\Delta V_2 + \frac{1}{2}\Delta V_{10}) + K_H^T \Delta V_4 + K_{Si}^T \Delta V_6 + 2K_O^T \Delta V_9$	$\frac{72,1n + 58,1}{481n + 61,2} \cdot 10^3$	800
5		$\Delta V_2 + 3\Delta V_4 + \Delta V_6 + 2\Delta V_9$	$K_C^T \Delta V_2 + 3K_H^T \Delta V_4 + K_{Si}^T \Delta V_6 + 2K_O^T \Delta V_9$	$\frac{72,1n + 49,3}{481n + 48,8} \cdot 10^3$	820

чин приведены в табл. 2. Подстановка значений $(\sum_i \Delta V_i)$, $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i)$, $(\sum_i \Delta V_i)$ и $(\sum_i K_i \Delta V_i)$ в формулу (3)

приводит к соотношениям для расчета температуры стеклования сеток, представленным также в табл. 2. Согласно этим соотношениям, зависимости T_g сеток от числа n ПДМС-звеньев представлены на рис. 2. Хорошо видно, что строение узла оказывает существенное влияние на T_g только при значениях $n=1-4$ ($\alpha=1-0,25$). С ростом расстояния между узлами роль последних быстро понижается и уже при $n=10$ температура стеклования для всех сеток приближается к T_g ПДМС (150 К).

Другой крайний случай, представляющий интерес, заключается в оценке температуры стеклования сетчатых систем, состоящих только из одних узлов и не содержащих линейные межузловые фрагменты. Значения T_{co} , рассчитанные для таких сеток, приведены в табл. 2. Таким образом, регулированием структуры узла и величины межузлового фрагмента можно получить большой набор сеток с существенно различными температурами стеклования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Щеголевская Н. А., Маршалкович А. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 56.
2. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
3. Жданов А. А., Андрианов К. А., Малыхин А. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1765.
4. Малыхин А. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1974. 164 с.
5. Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А., Андрианов К. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2031.
6. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А., Журавлева И. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2013.
7. Андрианов К. А., Папков В. С., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Якушкина С. Е. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 2030.

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

Поступила в редакцию
17.IV.1984

ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF MODEL POLYDIMETHYL-SILOXANE NETWORKS

*Askadskii A. A., Litvinov V. M., Zhdanov A. A.,
Slonimskii G. L.*

Summary

Network polydimethylsiloxanes having fixed chain fragments between cycles of the network have been studied by NMR and thermomechanical methods. The temperatures corresponding to frequencies of the motion of chain units being equal to $\sim 10^3$ and $\sim 10^8$ Hz are shown to be increased linearly with enhancing of the fraction of crosslinked units. For the fraction of crosslinked units >0.25 the type of the crosslink fragment affects T_g . These experiments confirm the possibility to use the method worked out earlier for determination of M_n of dense network polymers from the change of T_g at transition from the linear polymer to the network one.