

УДК 541.64:539.2:547.538.141

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРУКТУРЫ СЕТКИ МАКРОСЕТЧАТЫХ ИЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

Аскадский А. А., Литвинов В. М., Казанцева В. В.,
Цюрупа М. П., Бельчич Л. А., Даванков В. А.,
Слонимский Г. Л.

Методом ЯМР и термомеханическим методом изучены макросетчатые изопористые полимеры стирола. Показано, что при увеличении доли сшитых звеньев α подвижность звеньев цепи уменьшается и при $\alpha \approx 0,5$ достигает постоянного значения. Расчет температуры стеклования позволил определить структуру сетки и показал, что распределение узлов сшивки близко к равномерному или среднестатистическому.

Определение структуры полимерной сетки, особенно при переходе к частым сеткам, встречает известные трудности. Одна из них заключается в том, что для частых сеток уравнение классической теории высокоэластичности перестает действовать, и в него вводят так называемый фронт-фактор, который является непредсказуемой величиной. Как показано в работах [1, 2], структуру частых сеток целесообразно оценивать не по равновесному модулю высокоэластичности, а по температуре стеклования T_c сетчатого полимера, существенно зависящей не только от степени сшивки, но и от расположения узлов сетки.

Удобным объектом для такого анализа являются макросетчатые полимеры на основе ПС, синтезированные и изученные в ряде работ [3–5]. Эти полимеры выбраны нами в качестве модельного объекта для определения влияния частоты пространственной сетки на подвижность цепи и T_c , а также для расчета T_c и более точного определения структуры исследуемых образцов, имеющих большое научное и практическое значение.

Макросетчатые изопористые полимеры получали сшиванием линейных цепей ПС с $M_w = 3 \cdot 10^5$, растворенных в дихлорэтане,monoхлордиметиловым эфирем в присутствии катализатора Фриделя – Крафтса SnCl_4 . Подробно методика синтеза описана в работе [3]. В процессе сшивания весь сшивающий агент полностью расходуется на образование поперечных мостиков, в сшитых продуктах отсутствует непрореагировавший хлор. Поэтому степень сшивки образцов может быть рассчитана из состава реакционной смеси. В настоящей работе степень сшивки определяли как долю сшитых звеньев от общего числа звеньев. Изучение структуры макросетчатых изопористых ПС методами электронной микроскопии и рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами показало [4], что эти сетки гомогенны и однофазны, в них отсутствуют какие-либо надмолекулярные образования.

Измерения времени релаксации T_2 выполнены на многоимпульсном ЯМР спектрометре «SXP Bruker» при резонансной частоте протонов 88 МГц. Длительность 90°-ного импульса 2,5 мкс, мертвое время приемника 6 мкс. Температуру в ходе измерений контролировали с точностью $\pm 1^\circ$. Образцы помещены в 9-миллиметровые ампулы, ампулы вакуумированы и запаиваются. T_2 измеряли последовательностью импульсов $(2\pi - 90^\circ)_4 - \tau - 90^\circ$ [6] при $\tau = 5$ мкс. T_2 определяли как время, за которое амплитуда спада свободной индукции уменьшается в e раз от значения при максимуме эха после последнего импульса. Для улучшения отношения сигнал : шум использовали метод накопления. Значения T_c определяли по пенетрации пуансона диаметром 4 мм при нагрузке на него 1 Н, скорость роста температуры составляет 1,5 град/мин.

Для определения влияния узлов сетки в сшитых ПС на частотные характеристики движений цепи измеряли время поперечной ядерной магнитной релаксации T_2 . Метод ЯМР имеет определенные преимущества для исследования частосетчатых полимеров, так как в данном случае не предъявляются специальные требования к форме образцов и их подготовке к измерению. Анализ температурных зависимостей скорости поперечной релаксации T_2^{-1} ($T_2^{-1} \approx \gamma \Delta H$, где ΔH – ширина линий ЯМР) позво-

ляет определять частоты молекулярных движений в полимере в области 10^3 – 10^4 Гц. Размораживание в шкале частот ЯМР движений боковых групп и полимерной цепи приводит к последовательному уменьшению скорости релаксации. В области температуры стеклования полимера T_2^{-1} уменьшается до значений, близких к нулю. При этом температура, при которой T_2^{-1} уменьшается вдвое, как правило, близка к T_c полимера, определяемой традиционными методами [7].

На рис. 1 приведены температурные зависимости T_2^{-1} для линейного и сетчатых ПС в диапазоне температур 100–460 К. Для всех полимеров наблюдается постепенное уменьшение T_2^{-1} при повышении температуры от 100 до 370 К. Для линейного и редкосетчатых ПС в области их температуры стеклования резко уменьшается T_2^{-1} . Для объяснения формы температурных зависимостей T_2^{-1} и отнесения изменений T_2^{-1} к конкретным видам движений в ПС следует рассмотреть особенности молекулярной динамики в этом полимере.

Молекулярные движения в линейном ПС изучены достаточно подробно. В ПС выделяют четыре перехода релаксационного типа [8]. Самые низкотемпературные движения в ПС – C_3 -вращение концевых метильных групп. Частота корреляции C_3 -вращения достигает $6 \cdot 10^7$ Гц при 143 К [9]. При более высоких температурах развиваются движения фенильных групп. Они вызывают наблюдаемое для всех изученных сетчатых ПС уменьшение T_2^{-1} при увеличении температуры от 100 до 270–320 К. Примерно одинаковый характер изменения T_2^{-1} в указанном диапазоне температур для линейного и сетчатых ПС позволяет предположить, что в изученных полимерах сшивание существенно не влияет на движения фенильных групп. При температурах несколько ниже температуры стеклования ПС наблюдают β -релаксационный процесс, связанный с локальными движениями цепи [8]. На зависимостях T_2^{-1} изученных полимеров в области 270–370 К можно заметить более резкое уменьшение скорости релаксации, чем при низких температурах. На наш взгляд, это обусловлено β -релаксацией.

При дальнейшем повышении температуры происходит уменьшение T_2^{-1} , связанное, как было рассмотрено выше, с размораживанием движений цепи в области температуры стеклования полимера (α -релаксация). Проследим, как влияет частота пространственной сетки на положение α -перехода. Для линейного ПС температура половинного уменьшения T_2^{-1} составляет 410 К. При этой температуре частота корреляции движений цепи, определяемая по соотношению $v_c = 1/2\pi T_{2u}$ [11], равна $8 \cdot 10^3$ Гц (T_{2u} – значение T_2 на низкотемпературном плато зависимости T_2^{-1} от T). При увеличении частоты пространственной сетки область перехода смещается к более высоким температурам. Это иллюстрируется следующей зависимостью температуры перехода T^{per} от доли сшитых звеньев α :

α	0,095	0,2	0,4
$T^{per}, \text{К}$	428	458	~ 500

Зависимость T^{per} от доли сшитых звеньев близка к линейной (рис. 2), т. е. частота движений цепи в сетчатых ПС уменьшается симбатно увеличению доли сшитых звеньев.

Полученные методом ЯМР данные не позволяют получить сведения о характере распределения сшивок по образцу. С этой целью были проведены расчеты параметров сетчатой структуры на основе соотношений, связывающих T_c сетки с ее строением [1]

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_x + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_y}, \quad (1)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося фрагмента сетки;

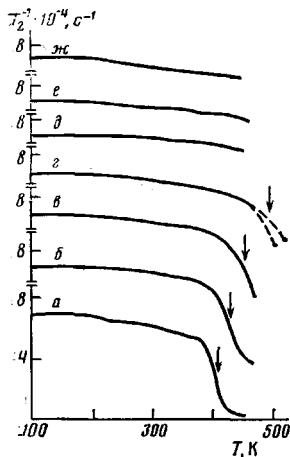


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости T_2^{-1} для линейного (а) и сетчатых ПС, доля сшитых звеньев в которых составляет 0,095 (б); 0,2 (в); 0,4 (г); 0,6 (д); 0,8 (е); 1 (ж). Зависимости смещены друг относительно друга по оси ординат. Стрелками отмечены значения температуры перехода $T_{\text{пер}}$

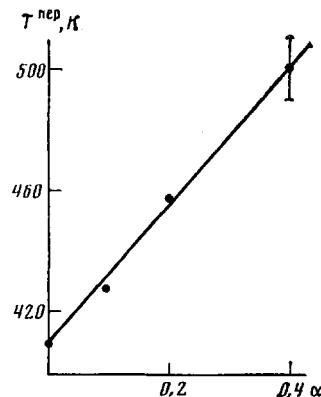
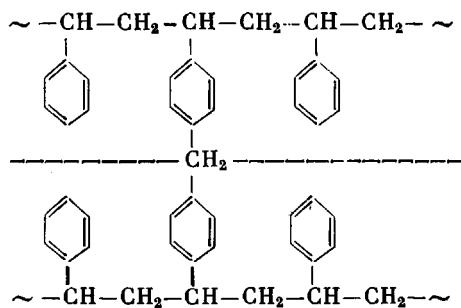


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $T_{\text{пер}}$ от доли сшитых звеньев в ПС

a_i и b_i — инкременты, характеризующие энергию слабого дисперсионного и сильного межмолекулярного взаимодействия соответственно; K_i^l — инкременты, характеризующие энергию химического взаимодействия; индекс «л» относится к линейным фрагментам сетки, заключенным между ее узлами, индекс «у» — к узлам сетки.

Как известно, строение макросетчатого полимера, полученного на основе ПС по описанной методике выглядит следующим образом:

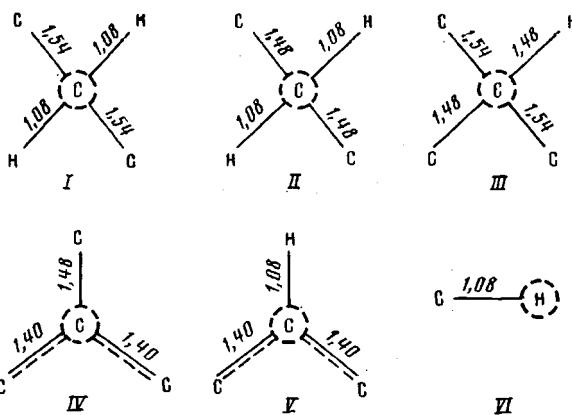


Для удобства расчетов будем рассматривать одну из двух идентичных «однотяжевых» структур, разделенных пунктиром. С целью повышения точности расчетов уточним сначала вклад фенильного кольца в сильное межмолекулярное взаимодействие. Для этого воспользуемся формулой, позволяющей рассчитывать T_c линейных полимеров

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i}, \quad (2)$$

где все параметры имеют тот же смысл, что и в уравнении (1).

Согласно проведенным экспериментам (рис. 3), величина T_c использованного в работе ПС составляет 391 К. Величины ΔV_i приведены ниже, а значения a_i и K_i^l заимствованы из работы [2].



$\Delta V_i = 13,1 \text{ \AA}^3$ (I), $12,6 \text{ \AA}^3$ (II), $8,7 \text{ \AA}^3$ (III), $8,4 \text{ \AA}^3$ (IV), $12,7 \text{ \AA}^3$ (V), $2,0 \text{ \AA}^3$ (VI). Тогда для ПС $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



$$\sum_i \Delta V_i = \Delta V_1 + \Delta V_3 + \Delta V_4 + 5\Delta V_5 + 8\Delta V_6 = 109,7 \text{ \AA}^3$$

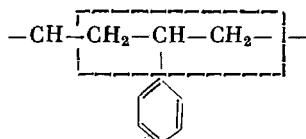
$$\sum_i a_i \Delta V_i = a_c (\Delta V_1 + \Delta V_3 + \Delta V_4 + 5\Delta V_5) + a_h 8\Delta V_6 = 321,65 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$$

Подставляя эти значения в формулу (2), получаем

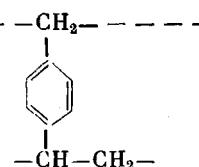
$$0,391 = \frac{109,7}{321,65 + b}$$

$$b = -41,4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$$

Теперь рассмотрим однотяжевую структуру сетки. Согласно определению, данному в работе [1], узлом сетки является атом, от которого происходит разветвление, и связанные с ним соседние атомы со своими ближайшими заместителями. Тогда в состав узла будут входить атомы, обведенные штриховой линией



Для фрагмента сетки, изображенного ниже,



$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_1 = a_c \left(4\Delta V_5 + \frac{1}{2} \Delta V_2 + \Delta V_4 \right) + a_h 5\Delta V_6 + b + K_c (\Delta V_1 + \Delta V_3) + K_c^d \Delta V_4 + K_h 3\Delta V_6 = 215,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град.}$$

$$\sum_i \Delta V_i = 4\Delta V_5 + \frac{1}{2} \Delta V_2 + 2\Delta V_4 + 8\Delta V_6 + \Delta V_1 + \Delta V_3 = 111,7 \text{ \AA}^3$$

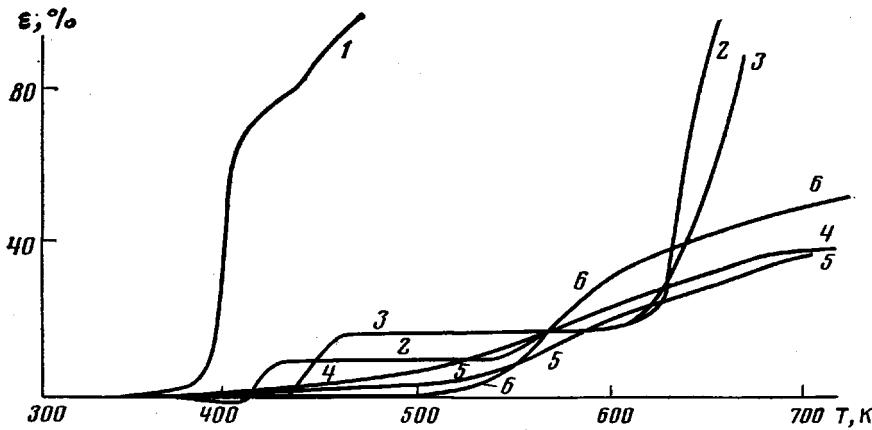


Рис. 3. Термомеханические кривые линейного ПС (1) и сеток на его основе со степенью сшивки α 0,095 (2); 0,2 (3); 0,6 (4); 0,8 (5); 1 (6)

Кроме того, необходимо учитывать, что при образовании узла сетки в примыкающем к нему фрагменте ПС группы $-\text{CH}_2-$ также входят в состав узла. Для такого фрагмента имеем

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_2^* = a_C (\Delta V_3 + \Delta V_4 + 5\Delta V_5) + a_H \Delta V_6 + \\ + b_{\text{benzene}} + K_C \Delta V_1 + K_H 2 \Delta V_6 = 224,6 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3/\text{град}$$

Для «нормального» звена ПС получаем

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_2 = a_C (\Delta V_1 + \Delta V_3 + \Delta V_4 + 5\Delta V_5) + a_H 8 \Delta V_6 + \\ + b_{\text{benzene}} = 280,5 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3/\text{град}$$

Допустим сначала, что все узлы сшивки в сетчатой структуре расположены равномерно. Тогда с учетом сделанных расчетов уравнение (1) приобретает вид

$$T_c = \left[\alpha \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1-\alpha) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] / \\ / \left[\alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_1 + \right. \\ \left. + \alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_2 + (1-2\alpha) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_2 \right], \quad (3)$$

где α — степень сшивки (доля связанных фенильных групп). Подставляя численные значения всех инкрементов в уравнение (3) получаем

$$T_c = \frac{\alpha 111,7 + (1-\alpha) 109,7}{\alpha 215,1 + \alpha 224,6 + (1-2\alpha) 280,5} \cdot 10^3 \quad (4)$$

Расчеты, проведенные по формуле (4), приводят к зависимости температуры стеклования T_c от степени сшивки α , показанной на рис. 4 (кривая 1). При увеличении α от 0 до 0,5 T_c существенно возрастает, но дальнейшее повышение степени сшивки приводит лишь к слабому росту T_c .

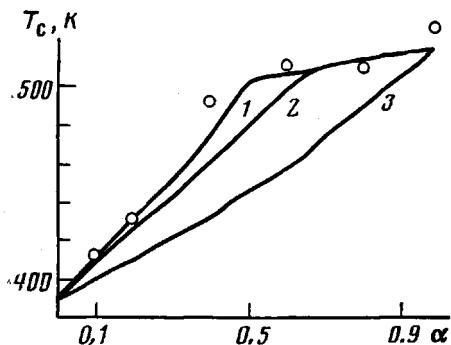


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость T_c от степени сшивки α для сеток со строго равномерным (1), статистическим (2) и наиболее неравномерным (3) распределением сшивок. Точки – экспериментальные значения T_c

Рис. 5. Схематическое изображение гипотетического случая наиболее неравномерного распределения сшивок

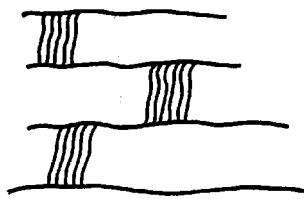


Рис. 5

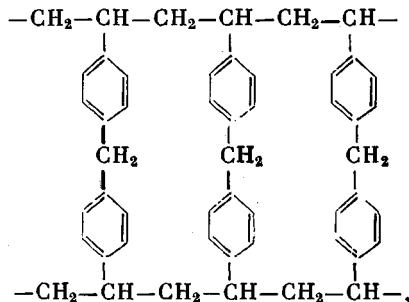
Теперь рассмотрим случай, когда узлы в сетке распределены произвольно. Известно, что функция распределения по расстояниям для случайногополя точек, распределенных на оси, имеет вид

$$F(l) = 1 - e^{-l/l_{cp}} \quad (l \geq 0), \quad (5)$$

где l – расстояние между соседними точками (узлами), l_{cp} – среднее расстояние. Выразим l через степень полимеризации стирола n фрагмента цепи между узлами: $l = n l_0$ и $l_{cp} = n_{cp} l_0$, где l_0 – проекция длины повторяющейся единицы. Тогда

$$F(n) = 1 - e^{-n/n_{cp}} \quad (6)$$

Величина $F(n)$ характеризует долю фрагментов цепей между узлами, степень полимеризации которых лежит между 1 и n . Если узлы располагаются рядом, как это схематически изображено ниже



то количество групп $-\text{CH}_2-$, входящих в состав узла и принадлежащих остаткам стирола, будет меньше, чем в том случае, когда узлы не расположены рядом. В результате значение $\alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i \Delta V_i \right)$

уменьшается на величину, пропорциональную количеству таких рядом расположенных сшивок. Соответственно на это же количество увеличивается значение $(1-\alpha) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)$. Поскольку в данном случае нас

интересуют только узлы, расположенные рядом, $F(n)$ при $n=1$ составляет $F(1) = 1 - e^{-1/n_{cp}}$. Учитывая, что $n_{cp} = 1/\alpha$ из выражения (6), имеем

$$F(1) = 1 - e^{-\alpha} \quad (7)$$

Тогда, учитывая изложенное, в формулу (3) во втором слагаемом в знаменателе вместо α нужно подставить $\alpha - \alpha(1-e^{-\alpha}) = \frac{\alpha}{e^\alpha}$, а во втором слагаемом — вместо $(1-2\alpha)$ нужно подставить $1-2\alpha+\alpha(1-e^{-\alpha})=1-\alpha-\frac{\alpha}{e^\alpha}$.

Проделав это, получаем

$$T_c = \left[\alpha \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1-\alpha) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] / \\ / \left[\alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_1 + \right. \\ \left. + \frac{\alpha}{e^\alpha} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_2 + \right. \\ \left. + \left(1-\alpha - \frac{\alpha}{e^\alpha} \right) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right) \right] \quad (8)$$

Подставляя все численные значения всех инкрементов в уравнение (8) имеем

$$T_c = \frac{\alpha \cdot 111,7 + (1-\alpha) 109,7}{\alpha \cdot 215,1 + \frac{\alpha}{e^\alpha} 224,6 + \left(1-\alpha - \frac{\alpha}{e^\alpha} \right) 280,5} \cdot 10^3 \quad (9)$$

Наконец, рассмотрим гипотетический случай, когда узлы сшивки располагаются рядом. В этом случае множество узлов образуют непрерывные последовательности, связанные линейными фрагментами цепей полистирола, как это изображено на рис. 5. Тогда связь между T_c и α выразится соотношением

$$T_c = \frac{\alpha \left(\sum_i \Delta V_i \right) + (1-\alpha) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{\alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_1 + (1-\alpha) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_2} \quad (10)$$

или

$$T_c = \frac{\alpha 111,7 + (1-\alpha) 109,7}{\alpha 215,1 + (1-\alpha) 280,5} \cdot 10^3 \quad (11)$$

Эта зависимость показана на рис. 4 (кривая 3). При таком формировании структуры сетки T_c будет минимальной.

Для оценки реальной структуры полученных сеток на основе ПС необходимо сравнить экспериментальные и расчетные значения T_c . С этой целью были определены термомеханические кривые образцов различного состава (рис. 3). Экспериментальные значения T_c всех сетчатых образцов с различной степенью сшивки наложены на расчетные зависимости на рис. 4. Видно, что расчетные зависимости хорошо передают ход экспериментальных значений T_c в зависимости от α ; с ростом степени сшивки T_c быстро возрастает, но после достижения $\alpha=0,5$ практически не меняется. При этом экспериментальные точки ложатся на те расчетные зависимости, которые получены при условии равномерного или среднестатистического распределения узлов сшивки. Данные, свидетельствующие в пользу такого распределения узлов сшивки, были получены также методом ГПХ [5].

Представляет интерес сопоставление результатов термомеханического метода и ЯМР. Из рис. 2 и 4 видно, что зависимости T_c от степени сшивки, определенные термомеханическим методом и методом ЯМР, симбатны. То, что методом ЯМР получаются несколько большие значения T_c , вполне закономерно, поскольку частота движений цепи, определяющая процесс поперечной релаксации, гораздо выше, чем в термомеханическом методе.

Таким образом, полученные в данной работе значения T_c двумя независимыми методами можно считать надежными, что позволило охарактеризовать не только степень сшивки, но и расположение узлов, т. е. структуру сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Шеголевская 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.
3. Tsyrupa M. P., Volynskaya A. V., Belchich L. A., Davankov V. A. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 2, p. 685.
4. Davankov V. A., Tsyrupa M. P. Angew. Makromolek. Chemie, 1980, v. 91, p. 127.
5. Tsyrupa M. P., Davankov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 1399.
6. Schneider H., Schmiedel H. Phys. Letters A, 1969, v. 30, № 9, p. 298.
7. Маклаков А. И., Пименов Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 107.
8. Törmälä P., Weber G., Lindberg T. T. Molecular Motion in Polymer by ESR. Chur — L. — N. Y. Harwood Acad. Publ., 1980, v. 1, p. 81.
9. Crist B. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 9, p. 1719.
10. Odajima A., Saner J. A., Woodward A. E. J. Polymer Sci., 1962, v. 57, № 165, p. 107.
11. McBrierty V. J., Douglass D. C. Macromolec. Rev., 1981, v. 16, p. 295.

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

Поступила в редакцию
31.V.1984

ON DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF THE NETWORK OF MACRONETWORK ISOPOROUS POLYMERS OF STYRENE

Askadskii A. A., Litvinov V. M., Kazantseva V. V., Tsyrupa M. P.,
Bel'chich L. A., Davankov V. A., Slonimskii G. L.

Summary

Macronetwork isoporous polymers of styrene have been studied by NMR and thermomechanical methods. With increase of the fraction of crosslinked units α the mobility of the units of the chain is shown to be decreased and to attain the constant value for $\alpha \approx 0.5$. The calculation of the glass transition temperature permits to determine the structure of the network and shows that the distribution of crosslinks is close to the average-statistical one.