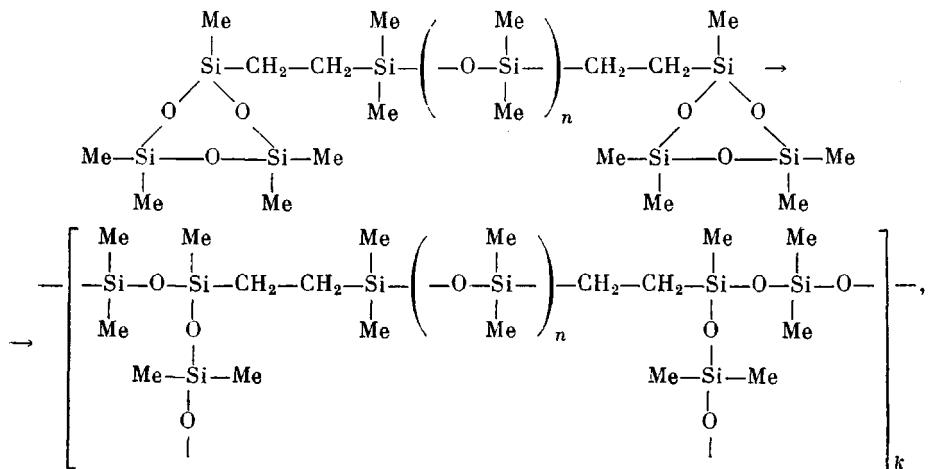


**ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ СЕТОК, ОБРАЗОВАННЫХ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОРГАНОБИЦИКЛОКАРБОСИЛОКСАНОВ,
ИЗ ИЗМЕРЕНИЯ ИХ УПРУГИХ СВОЙСТВ И РАВНОВЕСНОГО
НАБУХАНИЯ**

Роговина Л. З., Васильев В. Г., Жданов А. А.,
Котов В. М., Пряхина Т. А., Слонимский Г. Л.

При наиболее распространенных методах синтеза сетчатых полимеров трехмерной полимеризацией или поликонденсацией образуются сетки с широким ММР межузловых цепей. Одним из способов получения сеток с узким ММР межузловых фрагментов M_c является полимеризация индивидуальных силоксановых бициклических соединений, содержащих строго определенное число атомов кремния в линейной цепи между циклами (от 2 до 9), путем раскрытия шестичленных циклов, находящихся на концах молекулы. При этом M_c теоретически должна иметь строго определенное значение в отличие от более широкого ММР в сетках на основе дигидроксиолигоорганосилоксанов. Однако это может реализоваться лишь в том случае, если отсутствует макроциклизация и происходит раскрытие каждого цикла. В противном случае расстояния между узлами сетки могут быть больше или меньше, чем расстояния между циклами в исходной молекуле.

Цель данной работы — выяснить, насколько регулярна сетка, возникающая при полимеризации органобициклокарбосилоксанов, т. е. в какой мере расстояния между ее узлами M_c соответствуют заданному числу атомов кремния.



где $n=1, 3, 5$.

Полимеризацию органобициклокарбосилоксанов [1] проводили при 20° в присутствии 0,02% α,ω -бис-(тетраметиламмоний) полидиметил(метилфенил) силоксана.

Для решения поставленной задачи были измерены равновесное набухание и модули упругости G сшитых систем и вычислены из этих данных M_c по соотношениям теории высокомодульности

$$G = RT v_e^{1/3} v_0^{2/3}, \quad M_c = \frac{\rho}{v_e}, \quad M_c = \frac{\rho R T v_2^{1/3} v_0^{2/3}}{G}$$

и по уравнению Флори – Ренера

$$M_c = \frac{\rho \bar{V}_1 (v_2 - v_2^{1/3} v_0^{2/3})}{\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2},$$

где R – газовая постоянная; T – температура, v_e – число молей цепей между узлами в 1 см³, ρ – плотность сухой сетки, v_2 – объемная доля полимера в равновесно набухшем геле, v_0 – концентрация мономера в растворе, χ – параметр взаимодействия полимер – растворитель Флори – Хагганса, \bar{V}_1 – мольная доля раствора.

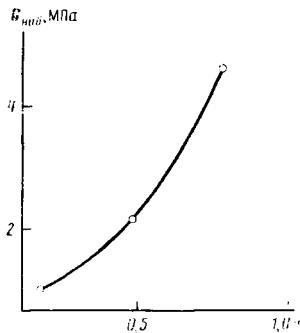


Рис. 1

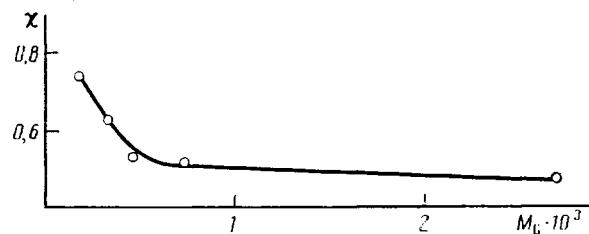


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость модуля упругости равновесно набухшего геля, полученного при полимеризации органобициклического карбосилоксана с $n=1$, от исходной концентрации мономера в растворе

Рис. 2. Зависимость параметра взаимодействия полимер – растворитель от частоты сетки

Из этих соотношений видно, что свойства гелей, а также полученных из них сухих сетчатых полимеров зависят от той концентрации в растворе (v_0), при которой они получены.

Сшивание можно было осуществить только в среде растворителя, поскольку в массе внутренние напряжения вследствие высокой частоты сетки были столь велики, что образец полностью растрескивался. В растворителе (толуоле) эти напряжения в значительной степени снимаются,

Параметры, характеризующие сетку, полученную при полимеризации органобициклического карбосилоксана в растворе

n	\bar{M}_n цепей между циклами	v_0	v_2	$G_{наб}$		χ	M_c	$\rho, \text{ кг/м}^3$
				$G_{наб}$	$G_{сух}$			
МПа								
1	188	0,2	0,425	1,04	2,1	0,733	612	1009
		0,5	0,570	2,2	13,0	0,805	600	1006
		0,8	—	4,7	—	—	400	—
3	336	0,2	0,346	0,8	2,2	0,649	735	998
		0,5	0,522	1,2	10,4	0,712	1000	988
5	484	0,2	0,211	0,14	1,8	0,548	2000	—
		0,5	0,458	0,65	8,7	0,696	2300	—

но при концентрации $<20\%$ гель вообще не образуется, очевидно, вследствие внутримолекулярной реакции. Поэтому образцы получали при концентрации 20, 50 и 80 вес.%, затем доводили их до равновесного набухания в толуоле путем отмычки в аппарате Сокслета, при этом одновременно происходило удаление золь-фракции.

При удалении растворителя из геля (в процессе высушивания) вновь возникают большие внутренние напряжения, которые не удается измерить консольным методом, поскольку при нанесении на консольную пластину покрытие растрескивается. Сухие образцы можно было поэтому получать только в условиях очень медленного высушивания в специальном режиме (покрывать образец стеклом).

Как видно из таблицы, средняя частота узлов в полученных сетках соответствует эпоксидным смолам или полизиоциануратам. При числе атомов кремния менее шести расстояние между циклами меньше, чем величина сегмента Куна A ($A=5-7$ звеньев) в полидиметилсилоxане, так что присущая силюксанам гибкость не может проявиться, и образующиеся сетки действительно по своим свойствам похожи на выше упомянутые.

Из рис. 1 видно, что даже в случае наиболее частой сетки модуль упругости равновесно набухшего геля возрастает с увеличением концентрации формирования геля, как в более редких силюксановых и других сетках. Одновременно и способность гелей к набуханию тем больше, чем меньше концентрация, при которой они получены. Это значит, что геометрия сеток, полученных в разных условиях разбавления, различна: чем больше разбавление, тем меньше число реальных химических узлов.

Вычисленные из величин модуля упругости значения M_c сетки во всех случаях больше, чем расстояние между циклами в исходном соединении. Следовательно, такие дефекты сетки, как физические узлы или зацепления, существующие в линейном полимере и «захваченные» (фиксированные) при сшивании, действующие наравне с химическими узлами [2], в данном случае отсутствуют. Это вполне естественно, поскольку физические узлы проявляются в полимерах начиная с определенной критической молекулярной массы цепей M_e , которая для силюксанов по различным данным составляет $(8-13) \cdot 10^3$ [2]. В исследуемом случае M_c гораздо меньше этой величины и зацеплений между цепями не существует.

Тот факт, что M_c получается всегда больше расстояния между концевыми циклами (в ~3 раза), свидетельствует либо о значительной доле внутримолекулярной циклизации (которая всегда возрастает с уменьшением расстояния между реагирующими функциональными группами), либо о линейном росте цепи.

Теория высокоэластичности развита только для редких сеток гибкоцепных полимеров. Однако в работе [3] показано, что в набухшем состоянии и частые сетки хорошо описываются этой теорией. Рассчитанные нами значения параметра взаимодействия полимер — растворитель для сеток с $n=1-5$ по приведенным выше соотношениям теории высокоэластичности (по предложенному в работе [3] методу, основанному на сопоставлении величин M_c , полученных из экспериментальных значений модуля упругости и равновесного набухания) хорошо соответствуют литературным данным для полидиметилсилоxана. Как видно из рис. 2, параметр χ уменьшается с уменьшением степени сетчатости вплоть до $M_c=2600$, когда он достигает неизменного значения, равного 0,454, установленного для полидиметилсилоxановой сетки с $M_c=11\,000$ [4] и для линейного высокомолекулярного полидиметилсилоxана.

Из сопоставления данных по равновесному набуханию, приведенных в таблице, видно, что сетки, полученные при малой концентрации, отбухают до равновесного для данного числа узлов состояния системы полимер — растворитель в тем большей степени, чем чаще сетка, что соответствует теории формирования сеток в растворе, предложенной Душеком [5]. Это выражается в том, что равновесная концентрация геля, полученного в избытке растворителя (при $v_0=0,2$), существенно возрастает по сравнению с заданной при синтезе. Зависимость равновесного содержания растворителя в сетке от концентрации при синтезе сетчатых

полимеров указывает на резкое уменьшение числа узлов сетки, формирующейся при более низкой концентрации, что видно также и из изменения модуля упругости.

Сетки, полученные при больших концентрациях ($v_0=0,5$), сохраняют при набухании в избытке растворителя то количество растворителя, которое вошло в них при синтезе ($v_2 \approx 0,5$). Следовательно, для образующегося при указанной концентрации фактического числа узлов заданное количество растворителя соответствует равновесному состоянию. Сетки, полученные в значительно меньшем количестве растворителя ($v_0=0,8$), добухают до равновесного состояния. Это отличает частые силоксановые сетки от изученных ранее более редких сеток, которые, будучи полученными в растворе, всегда добухают (тем больше, чем меньше концентрация [4]). Из таблицы видно, что и изученные нами сетки (начиная с $n=5$) проявляют ту же тенденцию. Однако полизиоцианураты, как показано в работе [4], с малым расстоянием между узлами, наоборот, при всех концентрациях сохраняют то количество растворителя, которое введено при синтезе, и не добухают. По-видимому, это определяется жесткостью цепи и частотой сетки, которая при определенных ее значениях препятствует изменению конформации межузловых цепей.

С увеличением n модуль упругости набухшего геля, а также сетки после удаления из него растворителя уменьшается вследствие увеличения M_c , т. е. уменьшения частоты сетки. Однако в области очень частых сеток наблюдается некоторое возрастание модуля упругости (2,1 МПа при $n=1$ и 2,2 МПа при $n=3$). Обращает на себя внимание резкое повышение модуля упругости сухой сетки при всех n с увеличением концентрации ее формирования в растворе v_0 от 0,2 до 0,5, являющееся следствием возрастания реального числа узлов. Однако плотность изученных сухих сеток возрастает, как видно из таблицы, с уменьшением концентрации их получения в растворе. Следовательно, явление, обнаруженное ранее для более редких сеток [4] и состоящее в большей плотности упаковки макромолекул при удалении большого количества растворителя,— общее для всех полимерных сеток, формирующихся в растворе.

Таким образом, из приведенных выше экспериментальных данных следует, что в полученных гелях расстояния между узлами сетки M_c в 2–3 раза больше заданной величины. Это соответствует литературным данным [6], согласно которым экспериментально найденный показатель плотности узлов сетки практически всегда является завышенным по сравнению с теоретически ожидаемым. Это связано с тем, что теоретические предположения применимы к идеальным сеткам, а в реальной полимеризационной системе проходят циклизация и передача цепи, приводящие к дефектам образующейся структуры. Кроме того, гелеобразование в растворе осложняется взаимодействием полимера с растворителем, а также стерическими препятствиями, возникающими на завершающей стадии формирования часто спицых полимеров. Однако, несмотря на указанную дефектность, в результате полимеризации органобициклокарбосилоксанов образуются сетчатые структуры, имеющие очень высокую и легко регулируемую частоту сшивания. Расстояния между узлами сетки в полученных полимерах возрастают с увеличением n в мономере, поэтому, изменения длину карбоксилоксановой цепи в исходном бицикле, можно регулировать частоту образующейся сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов А. А., Лаврухин Б. Д., Свищунов В. С., Котов В. М., Пряхина Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 572.
2. Grassley W. W. Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. 179 p.
3. Rietsch F., Froelich D. // Polymer. 1975. V. 16. № 12. P. 873.
4. Vasiliev V. G., Rogovina L. Z., Slonimsky G. L. // Polymer. 1985. V. 26. № 10. P. 1667.
5. Dusek K. // J. Polymer Sci. C. 1967. V. 16. P. 1289.
6. Тростянская Е. Є., Бабаевский П. Г. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 1. С. 117.

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

Поступила в редакцию
19.I.1988.