

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. А. А. Аскадский

## ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ИХ СВОЙСТВА

Проведены расчеты плотности, показателя преломления, температуры стеклования и равновесного модуля высокомодульной эластичности для полимерных сеток различной химической природы в зависимости от числа повторяющихся звеньев в межузловом фрагменте. Анализировались сетки на основе ПЭ, сополимера стирола с дивинилбензолом и полизопрена, вулканизованного серой. Для всех исследованных систем при уменьшении числа повторяющихся звеньев в межузловом фрагменте до пяти и менее наблюдается резкое изменение всех перечисленных физических характеристик, что свидетельствует о переходе от редких сеток к частым.

Вопрос о том, каким образом частота сетки влияет на ее физические свойства, неоднократно возникает в ходе исследований сетчатых полимеров. При этом упоминается об отклонениях свойств сеток, определяемых по данным о равновесном модуле высокомодульной эластичности и о равновесной степени набухания, от предсказаний, основанных на статистической теории высокомодульной эластичности. Такие отклонения наступают, как правило, при переходе от редких сеток к частым. Однако количественные связи между размером межузлового фрагмента и свойствами сеток в настоящем время практически отсутствуют, особенно для частых сеток. В связи с этим в настоящей работе сделана попытка оценить для сеток различной химической природы величину межузлового фрагмента, при котором физические свойства сеток начинают резко меняться при увеличении частоты сшивки.

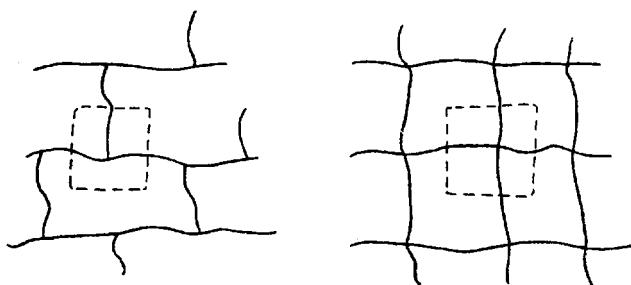
Будем рассматривать такие физические свойства сетчатых полимеров, как плотность  $d$ , показатель преломления  $n$ , температура стеклования  $T_c$ , равновесный модуль высокомодульной эластичности  $E_c$ . Все эти показатели определим расчетным путем исходя из химического строения сетки и проследим их зависимости от среднего числа повторяющихся звеньев  $t$  между соседними узлами сетки.

Расчет плотности  $d$  проведем, используя соотношение [1]

$$d = \frac{M k_{cp}}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (1)$$

где  $M$  — молекулярная масса повторяющегося фрагмента сетки;  $k_{cp}$  — средний коэффициент молекулярной упаковки, равный 0,681 для монолитных твердых полимеров;  $N_A$  — число Авогадро;  $\sum_i \Delta V_i$  — ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося фрагмента сетки.

Определение повторяющегося фрагмента сетки хорошо видно из схемы



Штриховой линией обведен повторяющийся фрагмент сетки. Если узел является трехфункциональным (т. е. из него выходит три цепи), то

$$M = M_y + 1,5M_0m \quad (2)$$

$$\sum_i \Delta V_i = \left( \sum_i \Delta V_i \right)_y + 1,5 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_0 m, \quad (3)$$

где  $M$ , и  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_y$  – молекулярная масса и ван-дер-ваальсовый объем узла сетки соответственно;  $M_0$  и  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_0$  – молекулярная масса и ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена межузлового фрагмента соответственно;  $m$  – количество повторяющихся звеньев в линейном фрагменте между соседними узлами. На понятии узла сетки с рассматриваемых позиций мы остановимся ниже.

Если узел четырехфункциональный (т. е. из него выходит четыре цепи), то

$$M = M_y + 2M_0m \quad (4)$$

$$\sum_i \Delta V_i = \left( \sum_i \Delta V_i \right)_y + 2 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_0 m \quad (5)$$

Здесь все обозначения имеют тот же смысл, что и в формулах (2) и (3).

Показатель преломления  $n$  определяется из соотношения [1]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{k_{ep} \sum_i R_i}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (6)$$

где  $\sum_i R_i$  – молекулярная рефракция, которая складывается из рефракций  $R_i$ , присущих каждому атому и типу связи (двойная, тройная и т. п.). При этом в случае трехфункционального узла

$$\sum_i R_i = \left( \sum_i R_i \right)_y + 1,5 \left( \sum_i R_i \right)_0 m \quad (7)$$

и в случае четырехфункционального узла

$$\sum_i R_i = \left( \sum_i R_i \right)_y + 2 \left( \sum_i R_i \right)_0 m, \quad (8)$$

где  $\left( \sum_i R_i \right)_y$  и  $\left( \sum_i R_i \right)_0$  – соответственно молекулярная рефракция для узла сетки и для повторяющегося звена межузлового фрагмента.

Температура стеклования рассчитывается по соотношению [1]

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_x + \left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_y} \quad (9)$$

Здесь  $a_i$  — инкременты, характеризующие вклад каждого атома в слабое дисперсионное взаимодействие;  $b_i$  — инкременты, связанные с энергией сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи); индексы «л» и «у» указывают на принадлежность соответственно к линейным фрагментам и узлам сетки.

Равновесный модуль высокоэластичности  $E_c$  рассчитывается по соотношению [2]

$$E_c = (E_n)_0 \cdot \frac{2(m+\beta)}{\Phi m^2}, \quad (10)$$

причем

$$(E_n)_0 = \frac{3dR\Phi T_0}{2M_0}, \quad (11)$$

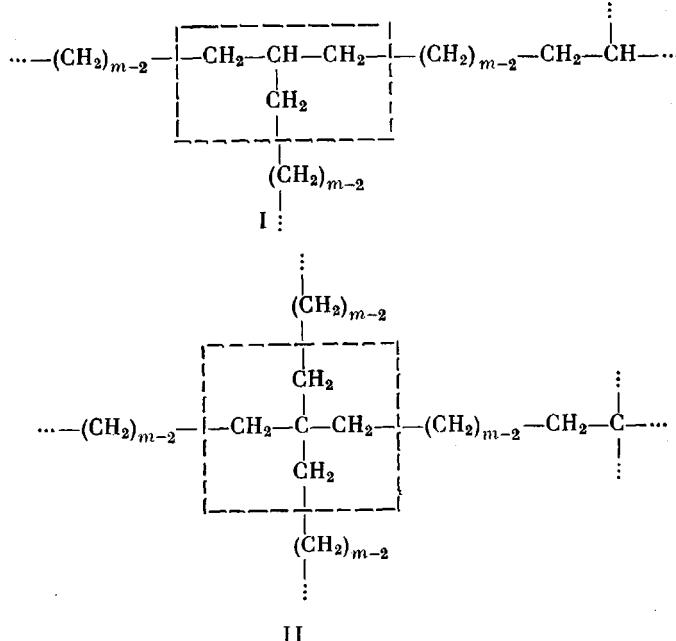
где  $d$  — плотность полимера;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\Phi$  — функциональность узла сетки;  $T_0$  — температура, для которой рассчитывается модуль;  $M_0$  — молекулярная масса повторяющегося звена линейного фрагмента сетки;  $m$  — число повторяющихся звеньев в линейном фрагменте между соседними узлами,

$$\beta = \frac{\left( \sum_i \Delta V_i \right)_y}{\left( \sum_i \Delta V_i \right)_0} \quad (12)$$

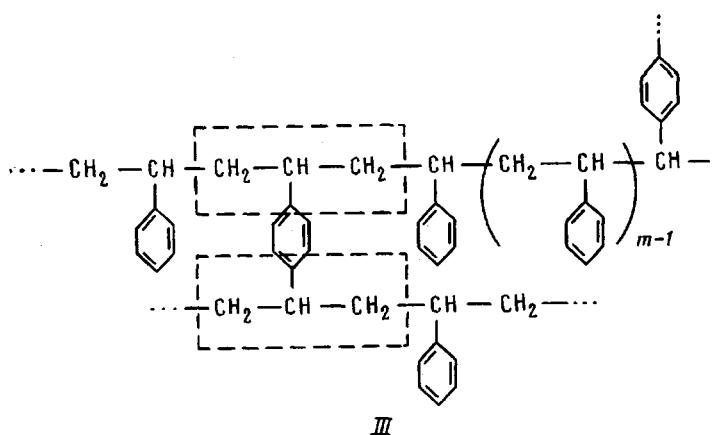
Здесь  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_y$  — ван-дер-ваальсовый объем узла сетки,  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_0$  —

ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена линейного фрагмента<sup>1</sup>.

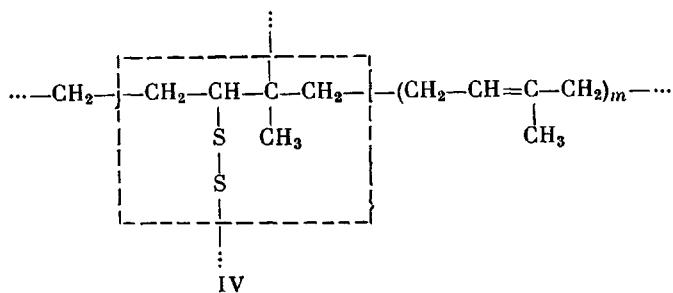
Рассчитывались физические характеристики  $d$ ,  $n$ ,  $T_c$  и  $E_c$  сеток I—IV различной природы:



<sup>1</sup> В работе [2] в выражении для  $\beta$  вместо  $\sum_i \Delta V_i$  следует читать  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_0$ .



III



IV

Сетки I и II образованы в результате спшивания ПЭ. Сетка I имеет трехфункциональный узел разветвления, сетка II – четырехфункциональный. Сетка III представляет собой спицый дивинилбензолом ПС, сетка IV – полизопрен, вулканизованный серой [3].

Под химическим узлом, согласно работе [1], подразумевается атом, от которого происходит разветвление, плюс соседние, химически связанные с ним атомы со своими ближайшими заместителями. Строение такого узла обведено штриховой линией.

Проанализируем в деталях ход расчета свойств сетки I с трехфункциональными узлами разветвления. Для такой сетки в расчете на повторяющийся фрагмент согласно формуле (2) и с учетом того, что группы  $\text{CH}_2$ , примыкающие непосредственно к группе  $\text{CH}$ , входят в состав узла, имеем

$$M = (12 + 3 \cdot 12 + 1 + 6 \cdot 1)_v + 1,5(12 + 2)(m - 2) = 13 + 21m$$

Ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося фрагмента сетки согласно соотношению (3) равен<sup>2</sup>

$$\sum_i \Delta V_i = (\Delta V_{\text{C},6} + 3\Delta V_{\text{C},10} + \Delta V_{\text{H},120} + 6 \cdot \Delta V_{\text{H},120}) + 1,5(\Delta V_{\text{C},10} + 2\Delta V_{\text{H},120}) \times \\ \times (m - 2) = 11 + 25,65m (\text{\AA}^3).$$

Подставляя эти данные в формулу (1), получаем зависимость плотности  $d$  от количества  $m$  групп  $\text{CH}_2$  между соседними узлами

$$d = \frac{0,681(13 + 21m)}{0,6023(11 + 25,65m)}$$

Теперь рассмотрим величину молекулярной рефракции  $\sum_i R_i$  согласно соотношению (7)<sup>3</sup>

<sup>2</sup> Индексы при  $\Delta V_i$  соответствуют номерам атомов в таблице на с. 104 в монографии [1].

<sup>3</sup> Значения  $R_i$  и всех других необходимых для расчета инкрементов для каждого атома приведены в монографии [1].

$$\sum_i R_i = (4R_c + 7R_H) + 1,5(R_c + 2R_H)(m-2) = 3,518 + 6,927m$$

В результате получаем зависимость показателя преломления  $n$  от числа  $m$  групп  $\text{CH}_2$  согласно соотношению (6) в виде

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{0,681(3,518 + 6,927m)}{0,6023(11 + 25,65m)}$$

Для определения температуры стеклования  $T_c$  найдем значение

$$\left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_n + \left( \sum_i K_i \Delta V_i \right)_y = 1,5 [ (a_c \Delta V_{c,10} + 2a_H \Delta V_{H,120})(m-2) + 2a_H \Delta V_{H,120}(m-2)]_n + [1,15(\Delta V_{c,6} + 3\Delta V_{c,10}) + 2,307(\Delta V_{H,120} + 6 \cdot \Delta V_{H,120})]_y = = (120,293m - 152,74) \cdot 10^{-3} \text{A}^3 \cdot \text{K}^{-1}.$$

Эта зависимость действует при  $m \geq 2$ .

$$\text{При } m=1 \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i = 0, \text{ а } \sum_i K_i \Delta V_i = 1,15(\Delta V_{c,6} + 1,5\Delta V_{c,10}) + + 2,307(\Delta V_{H,120} + 1,5 \cdot 2\Delta V_{H,120}) = 51,4 \cdot 10^{-3} \text{A}^3 \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\text{При } m=0 \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i = 0, \text{ а } \sum_i K_i \Delta V_i = 1,15\Delta V_{c,6} + 2,307\Delta V_{H,120} = = 14,964 \cdot 10^{-3} \text{A}^3 \cdot \text{K}^{-1}.$$

Подставляя эти значения в формулу (9), получаем зависимость  $T_c$  от  $m$ , действующую при  $m \geq 2$

$$T_c = \frac{11 + 25,65m}{120,29m - 152,74} \cdot 10^3 \text{K}$$

При  $m=1$  или  $m=0$  температура стеклования  $T_c$  совпадает с температурой начала интенсивной термической деструкции  $T_d$ , и поэтому размягчение полимера будет происходить вследствие термического распада сетки.

При  $m=1$   $T_d = 36,65/51,4 \cdot 10^3 = 713 \text{K}$ , а при  $m=0$   $T_d = 11/14,964 \cdot 10^3 = 735 \text{K}$ .

Для оценки равновесного модуля высокоэластичности  $E_c$  по формуле (10) необходимо сначала найти величину  $\beta$  согласно соотношению (12)

$$\beta = \frac{\Delta V_{c,6} + 3\Delta V_{c,10} + \Delta V_{H,120} + 6\Delta V_{H,120}}{\Delta V_{c,10} + 2\Delta V_{H,120}} = 2,43$$

Затем необходимо найти значение  $(E_n)_0$  по формуле (11)

$$(E_n)_0 = \frac{3 \cdot 0,977 \cdot 82 \cdot 473}{2 \cdot 14} = 12\,180 \text{ кГ/см}^2 = 1218 \text{ МПа}$$

За температуру  $T_0$  выбрана величина 473 К из того расчета, чтобы она превышала  $T_c$  сетки при любой величине  $m \geq 3$ . Таким образом, значение  $E_c$  ниже рассчитывается для сеток с разной величиной межузлового фрагмента при 473 К.

Подставляя все значения в формулу (10), получаем

$$E_c = 1218 \frac{2(m-2+2,43)}{3(m-2)^2}, \quad m \geq 3$$

Аналогично были получены формулы для расчета величин  $d$ ,  $n$ ,  $T_c$  и  $E_c$  для всех остальных сеток. В результате получаем зависимости этих величин от  $m$ , представленные в табл. 1. На рис. 1 показаны зависимости  $d$ ,  $n$ ,  $T_c$  от  $m$  для сеток различной химической природы. Хорошо видно, что при достаточно большом размере межузлового фрагмента зависимости этих физических характеристик от  $m$  становятся весьма слабыми. Однако при снижении  $m$  до  $m \approx 4$  или 5 наблюдается резкое возрастание плотности, тем-

Таблица 1

Зависимости  $d$ ,  $n$ ,  $T_c$ ,  $E_c$  для сеток различной природы от числа звеньев в межузловом фрагменте  $m$

Тип сетки	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	$T_c$ , К	$E_c$ , МПа	$T_0$ , К
I	$0,681(13+21m)$	$0,681(3,518+6,927m)$	$\frac{11 + 25,65m}{120,3m - 152,7} \cdot 10^3$ , $m \geq 2$	$1218 \frac{2(m-2+2,43)}{3(m-2)^2}$ , $m \geq 3$	473
	$0,6023(11+25,65m)$	$0,6023(11+25,65m)$			
II	$0,681(12+28m)$	$0,681(2,418+9,236m)$	$\frac{5,0 + 34,2m}{160,4m - 217,9} \cdot 10^3$ , $m \geq 2$	$1500 \frac{2(m-2+2,15)}{4(m-2)^2}$ , $m \geq 3$	423
	$0,6023(5+34,2m)$	$0,6023(34,2m+5,0)$			
III	$0,681(65+104m)$	$0,681(20,189+33,343m)$	$\frac{65,6 + 109,7 m}{73,1 + 290,2 m} \cdot 10^3$ , $m \geq 1$	$270 \frac{2(m+0,437)}{4m^2}$ , $m \geq 1$	523
	$0,6023(65,6+109,7m)$	$0,6023(65,6+109,7m)$			
IV	$0,681(132+68m)$	$0,681(36,89+22,623m)$	$\frac{111,1 + 81,5 m}{172,8 + 413,3 m} \cdot 10^3$	$290 \frac{2(m+1,363)}{4m^2}$ , $m \geq 1$	343
	$0,6023(111,1+81,5m)$	$0,6023(111,1+81,5m)$			

Таблица 2

Значения равновесных модулей высокой эластичности  $E_c$  и  $E_\infty$  для сеток различной природы

Тип сетки	$\beta$	$E_c$	$E_\infty$	$E_c$	$E_\infty$	$E_c$	$E_\infty$										
		$m=1$		$m=2$		$m=3$		$m=4$		$m=5$		$m=10$		$m=15$		$m=20$	
I	2,43					2785	812	899	406	490	271	132	101	74	62	51	45
II	2,45					2362	750	779	375	429	250	119	94	67	58	47	42
III	0,437	194	135	82	67	51,5	45	37	34	29	27	14,1	13,5	9,2	9,0	6,9	6,7
IV	1,363	313	145	122	72,5	70	48	49	36	37	29	16,5	14,5	10,5	9,7	7,7	7,3

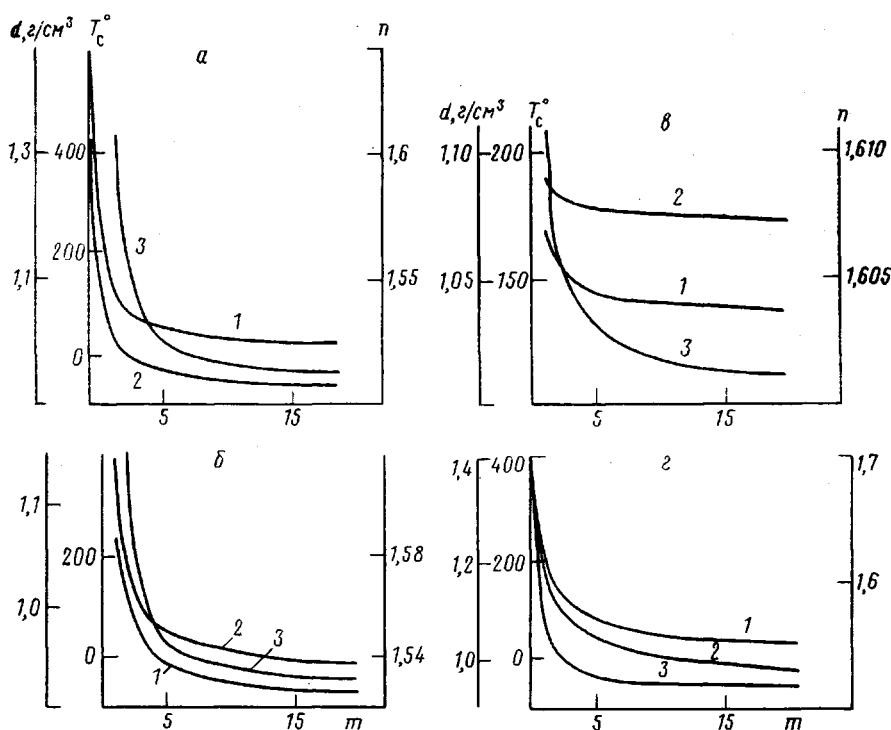


Рис. 1. Зависимости показателя преломления  $n$  (1), плотности  $d$  (2) и температуры стеклования  $T_c$  (3) от числа повторяющихся звеньев в межузловом фрагменте для сеток I (а), II (б), III (в), IV (г)

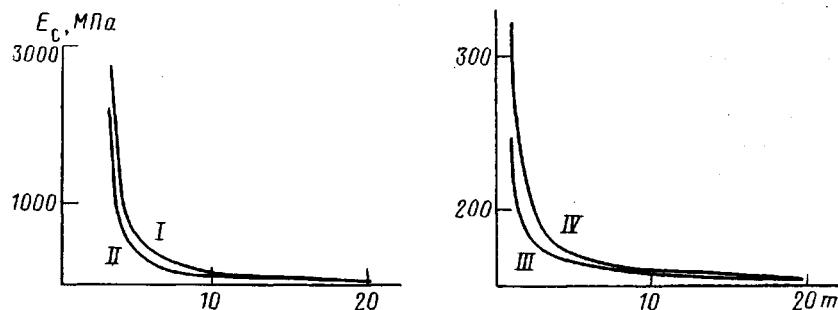


Рис. 2. Зависимость равновесного модуля высокомодульности  $E_e$  от  $m$  для сеток I–IV

пературы стеклования и показателя преломления. Особенно резко эти характеристики увеличиваются при переходе к сильно сплошным полимерам, когда расстояние между узлами соответствует одному звену. Если же сетки построены только из одних узлов ( $m=0$ ), то возрастание этих характеристик чрезвычайно резкое, что приводит к появлению нового качества для данных сеток; особенно характерно это для температуры стеклования  $T_c$ . Таким образом, для приведенных выше структур переход от редких сеток к частым наблюдается в районе  $m=4$  или 5.

Рассмотрим влияние частоты сетки на равновесный модуль высокомодульности  $E_e$ . На рис. 2 и в табл. 2 представлены результаты расчетов  $E_e$  для всех сеток. При этом в табл. 2 приведены значения  $E_\infty$ , рассчитанные по классической статистической теории высокомодульности согласно соотношению

$$E_\infty = \frac{3dRT}{M_e} \quad (13)$$

Из рис. 2 видно, что при уменьшении числа повторяющихся звеньев в линейном фрагменте между узлами до пяти и ниже модуль высокомодульности чрезвычайно резко возрастает. Это является признаком перехода к

частой сетке. Одновременно становится очевидным, что при малых  $m$  статистическая теория высокомодульности в ее классическом варианте дает заниженные значения модулей высокомодульности, причем расхождение может быть в несколько раз. Это особенно важно учитывать при анализе частных сеток, когда линейный фрагмент между узлами содержит одно повторяющееся звено или даже только часть повторяющегося звена. Такая ситуация характерна, например, для отверженных эпоксидных смол на основе диэпоксидных эфиров, поскольку часть атомов данного мономера входит в состав узла сетки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
2. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Матвеева Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2542.
3. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1014.

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

Поступила в редакцию  
26.09.89

A. A. Askadskii

#### INFLUENCE OF CROSSLINKING DENSITY ON PROPERTIES OF POLYMER NETWORKS

#### Summary

Density, refractive index, glass transition temperature and equilibrium modulus of high elasticity have been calculated for polymer networks of various chemical nature with various numbers of monomer units in the chain fragment between crosslinks. Networks on the basis of PE, copolymer of styrene with divinyl benzene and polyisoprene vulcanized with sulfur are analysed. For all systems under study a decrease of the number of monomer units between crosslinks below five is accompanied by the sharp change of all calculated physical characteristics. That points out the transition from low- to high-crosslinked networks.