

7. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. 240 с.
8. Carmona F. // Physica. A. 1989. V. 157. № 1. P. 461.
9. Волынский А. Л., Уколова Е. И., Шматок Е. А., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 380.
10. Москвина М. А., Волков А. В., Гроговская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2369.
11. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.04.90

УДК 541.64 : 536.7

© 1990 г. М. Е. Соловьев, А. Р. Басаев, А. Н. Привалов,
Г. В. Королев, Л. И. Махонина, Н. А. Буданов,
Ю. Е. Шапиро

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ УЗЛОВ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ СПИТАХ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

На основании теоретических и экспериментальных данных проведена оценка термодинамических параметров узлов физической сетки (энергии и энтропии) спицового сополимера нонилакрилата и акриловой кислоты. При увеличении концентрации акриловой кислоты в сополимере растет микроблоочность сополимера и появляются высокоэнергетические узлы со степенью блочности больше двух. Отмечено явление «замораживания» физических узлов, вызванное наложением химической сетки. Оценена зависимость прочности сополимера при одностороннем растяжении от параметров структуры сетки.

Сетчатые эластомеры, имеющие помимо химических углерод-углеродных связей физическую сетку, образованную локальными межмолекулярными взаимодействиями, обладают рядом особенностей механических свойств [1] и набухания [2]. Создание сетки физических связей может быть осуществлено введением в состав сополимера групп, способных к образованию сильных межмолекулярных связей типа водородных. Ранее [3] были исследованы термодинамические параметры физической сетки линейных сополимеров нонилакрилата (НА) с акриламидом. Поскольку в отсутствие химической сетки полимеры не обладают равновесной упругостью, для определения концентрации узлов в этой работе был предложен специальный метод, основанный на анализе кривых стационарной ползучести полимера в условиях обратимого разрушения межмолекулярных связей.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование физической сетки спицового сополимера нонилакрилата с акриловой кислотой (АК).

Возможность создания физических узлов определяется способностью звеньев АК к образованию сильных водородных связей (с энергией ~50 кДж/моль). Сополимеры НА и АК с содержанием АК 0; 5; 6,15; 8,48 и 10,1 вес.% получали по ранее разработанной методике [4, 5].

Исследованные сополимеры имеют $\bar{M}_n \approx 5,5 \cdot 10^5$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,5$.

Для получения химической сетки сополимеры подвергали γ -облучению (^{60}Co) с дозой 2; 3,3; 5; 6 и 8 Мрад. Образцы в форме колец прямоугольного сечения испытывали на растяжение с постоянной скоростью 10^{-4} с^{-1} на малоинерционном динамометре. На основании предварительных результатов исследования релаксационных свойств эластомеров, не подвергнутых облучению, установлено, что данная скорость деформации

Таблица 1

Зависимость термодинамических параметров узлов физической сетки и концентрации химических связей от содержания АК в сополимере

[АК], %	Доза облучения, Мрад	Максимально возможная концентрация физической сетки, моль/м ³	Концентрация химической сетки, моль/м ³	Энергия физических узлов, кДж/моль	Энтропия, Дж/К·моль
0	6	0	2	—	—
5	6	348	3	9	140
6,2	6	428	5	12	146
8,5	6	590	7	20	147
10,1	6	703	10	23	148

Таблица 2

Химические сдвиги сигналов карбонильных углеродов НА и АК

[АК], %	C=O в НА, м. д.	C=O в АК, м. д.	Δ C=O, м. д.
5	174,59	178,77	4,18
20	175,34	180,56	5,22
50	174,47	180,10	5,63

является достаточно малой по сравнению со скоростью релаксации межузловых цепей, и деформация протекала в квазиравновесных условиях.

Уравнение для расчета средней равновесной концентрации узлов при деформировании полимера в высокоэластическом состоянии согласно работе [3] имеет вид

$$g = \varphi(D)n_{\Phi} + n_x, \quad (1)$$

где $\varphi(D) = \frac{De^D - e^D + 1}{(e^D - 1)^2}$; $D = \frac{2f - E}{kT} + \frac{S}{k}$; E — энергия разрушения узлов; S — энтропия узлов; f — свободная энергия одной цепи при заданном деформированном состоянии образца; k — постоянная Больцмана; T — температура, К; n_{Φ} — максимально возможная концентрация физических узлов, определяемая структурой полимера; n_x — концентрация химических узлов.

В работе [3] для f было использовано гауссово приближение. Поскольку в настоящей работе деформация одноосного растяжения при определении концентрации узлов достигала существенно больших значений ($\lambda = 2-3$), для расчета использовали выражение, учитывающее первую поправку к гауссовому приближению, связанную с ограниченной растяжимостью цепей

$$\begin{aligned} f = kT & \left[\left(1 - \frac{2(\varphi(D)n_{\Phi} + n_x)M_c}{\rho} \right) \cdot \frac{1}{2} (\lambda^2 + 2/\lambda - 3) + \frac{3}{20} \times \right. \\ & \times \frac{2(\varphi(D)n_{\Phi} + n_x)M_c}{\rho} \left(1 - \frac{2}{5} \cdot \frac{2(\varphi(D)n_{\Phi} + n_x)M_c}{\rho} \right) \times \\ & \left. \times (\lambda^4 + \frac{8}{3}\lambda^2 + \frac{4}{3}\lambda - 5) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где M_c — ММ сегмента, ρ — плотность полимера.

Определение термодинамических параметров узлов физической сетки проводили путем сравнения экспериментальных кривых напряжение — деформация при 290, 310, 330, 350, 370, 390 и 410 К с рассчитанными теоретически с использованием уравнений (1), (2) и последующей мини-

мизацией суммы квадратов отклонений по трем параметрам E , S и n_x .

В табл. 1 приведены вычисленные значения параметров узлов исследованных эластомеров. Как видно, энтропия узлов практически не зависит от содержания акриловой кислоты. В то же время энергия узлов с увеличением концентрации АК в сополимере возрастает. Помимо этого возрастает также и концентрация узлов химической сетки, хотя доза облучения в данной серии опытов оставалась постоянной. Увеличение энергии узлов с увеличением концентрации АК, очевидно, связано с увеличением вероятности образования диад, триад и т. д., что подтверждается анализом спектров ЯМР ^{13}C сополимеров НА и АК при различном их соотношении. В табл. 2 приведены хим. сдвиги (относительно гексаметилдисилоксана) сигналов карбонильных углеродов НА и АК, а также разница хим. сдвигов этих углеродов. При максимальной блочности сополимеров хим. сдвиги сигналов карбонильных углеродов должны приближаться к соответствующим значениям для чистых полимеров. При увеличении альтернативности сополимеров в карбонильном сигнале повышается доля сигнала от диад чередования, расположенных между сигналами блочных диад, и увеличение этой составляющей приводит к изменению общего хим. сдвига карбонильного углерода, а следовательно и к разности хим. сдвигов $^{13}\text{C} = \text{O}$ НА и АК.

Из табл. 2 видно, что напротив, при увеличении содержания АК разность хим. сдвигов увеличивается, что свидетельствует об увеличении микроблочности сополимеров. Возможно, что кажущееся увеличение концентрации химических связей при увеличении содержания АК связано с появлением физических узлов со степенью блочности больше двух функциональных групп от каждой цепи. В этом случае энергия таких

Таблица 3

Зависимость термодинамических параметров узлов физической сетки и концентрации химических связей от дозы облучения образцов *

Доза облучения, Мрад	Концентрация химической сетки, моль/м ³	Энергия физических узлов, кДж/моль	Энтропия, Дж/К·моль
2	7,2	25	148
3,3	8	25	147
5	11	25	147
6	10	23	145
8	9,5	20	140

* Во всех случаях $[\text{АК}] = 10,1\%$ и максимально возможная концентрация физической сетки 703 моль/м³.

Таблица 4

Зависимость предела прочности сшитых эластомеров от температуры испытания, дозы облучения и энергии разрушения физических узлов

Энергия разрушения физических узлов, кДж/моль	Доза облучения, Мрад	Предел прочности (МПа) при Т°						
		20	40	60	80	100	120	140
0	6	44±4	35±3	31±3	41±3	32±3	17±1	9±1
9	6	116±10	84±7	37±3	38±3	20±2	36±3	22±2
12	6	114±10	90±8	63±5	28±2	33±3	32±3	28±2
20	6	127±11	96±8	80±7	41±3	60±5	47±4	39±3
23	6	792±67	289±24	167±14	129±11	126±11	109±9	103±9
25	2	622±52	242±20	173±14	113±9	111±9	113±9	72±6
25	5	688±58	280±24	179±15	148±12	87±7	88±7	84±7
23	6	792±67	289±24	167±14	129±11	126±11	109±9	103±9
20	8	842±71	281±24	179±15	141±15	118±10	102±9	90±8

узлов приближается к энергии химической связи. Помимо этого следует иметь в виду такой фактор, как «замораживание» физических узлов, образованных акриловой кислотой, расположенных в зоне действия химического узла. При этом узлы большего объема будут в большей степени подвержены этому явлению.

В табл. 3 приведены данные, характеризующие влияние дозы облучения на концентрацию узлов химической сетки и термодинамические параметры узлов физической сетки. Видно, что корреляция между дозой облучения и параметрами структуры сетки довольно слабая. Это подтверждается также и данными табл. 4, где приведены прочностные свойства образцов с различной концентрацией АК в сополимере и разной дозой облучения.

При всех температурах прочность слабо зависит от дозы облучения, однако имеет сильную зависимость от энергии узлов физической сетки. С увеличением энергии физических узлов, способных к обратимому разрушению в процессе деформации, прочность полимеров возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
2. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 628.
3. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Махонина Л. И., Королев Г. В., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 485.
4. Афанасьев Н. А., Березин М. П., Грачев М. П., Дракин Н. В., Дубовицкий Ф. И., Королев Г. В., Махонина Л. И., Смирнов Б. Р. А. с. 732285 СССР // Б. И. 1980. № 17. С. 95.
5. Афанасьев Н. А., Батурина А. А., Березин М. П., Грачев М. П., Дракин Н. В., Дубовицкий Ф. И., Копылов Е. П., Королев Г. В., Космодемьянский А. В., Крейцберг Г. Н., Махонина Л. И., Смирнов Б. Р., Цайлингольд В. Л., Коршунов М. А., Кузовлева Р. Г. А. с. 833995 СССР // Б. И. 1981. № 20. С. 108.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
27.04.90

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. И. И. Воинцева, И. И. Евстифеева, Т. А. Ларина

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРИМЫХ ИНТЕРПОЛИМЕРОВ ПРИ СПИВАНИИ ДВУХ РАЗНОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

На примере интерполимерной реакции Фриделя — Крафтса между поли-1,1,2-трихлорбутадиеном и ПС показано, что для получения растворимых интерполимеров необходимо, чтобы объемная доля полимеров в растворе в ходе интерполимерной реакции не превышала порога перекрывания макромолекулярных клубков.

Ранее было показано, что необратимая интерполимерная реакция в растворе в зависимости от условий ее проведения может приводить к образованию либо сшитых, либо полностью растворимых гибридных полимеров, названных интерполимерами [1].

В качестве модельной реакции для изучения необратимой интерполимерной реакции была выбрана реакция Фриделя — Крафтса между поли-