

УДК 541.64:539.2

СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ СЕТКИ ЗАЦЕПЛЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ С ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫМ СТРОЕНИЕМ

© 1995 г. Е. А. Сидорович

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, ул. Гансальская, 1

Поступила в редакцию 28.11.94 г.

На примере линейных эластомеров различной природы (диеновых, оксидных, акрилатных, силоксановых, фторкаучуков и др.) изучена связь между параметром сетки зацеплений M_e (определенным по динамическому модулю упругости в области плато) и строением полимерной цепи. Основное влияние на M_e оказывает суммарный размер боковых групп независимо от способов их присоединения к полимерной цепи, а также ее гибкость. Полученные данные демонстрируют топологическую природу сетки зацеплений линейных полимеров. Рассчитанные с помощью скейлинг-соотношений значения M_e удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Установлена применимость динамического метода для оценки конформационных характеристик невозмущенных полимерных цепей.

Линейные полимеры в области каучукоподобного плато ведут себя подобно сплошным полимерным системам. Значения динамического модуля упругости в этой области E_{pl} не зависят от ММ (при ее достаточно больших значениях), но существенно различаются (до 2 - 3 порядков) для полимеров различного молекулярного строения. Вязкоупругое поведение линейных полимеров в рассматриваемой области релаксационного спектра обычно связывается с наличием флуктуационной сетки зацеплений.

Основной структурный параметр сетки зацеплений – ММ отрезка цепи между двумя соседними зацеплениями M_e , которая в соответствии с известным уравнением теории высокомодульности связана с величиной E_{pl} . Применимость данного подхода для физической сетки зацеплений была показана Флори. Основное уравнение, отражающее эту связь, имеет вид

$$M_e = 3RT\rho/E_{pl},$$

где T – температура, ρ – плотность, R – универсальная газовая постоянная.

С другим параметром, используемым для характеристики сетки зацеплений M_c – критической ММ, при которой происходит переход от линейной к степенной зависимости начальной вязкости от ММ, параметр M_e связан соотношением

$$M_c \approx 2M_e \quad (1)$$

В ряде работ [1 - 4] для полимеров разных типов были установлены эмпирические соотношения между M_c и некоторыми параметрами молекулярных цепей. Так, Ван-Кревелен [3] связывает M_c с

постоянной K_0 , характеризующей невозмущенные размеры полимерного клубка. Бойером и Миллером [4] получена эмпирическая связь между M_c и эффективной площадью поперечного сечения полимерной цепи.

Хотя параметры сетки зацеплений играют большую роль в вязкоупругом поведении полимеров, лишь для некоторых из них имеются сведения (порой противоречивые) о значениях M_e (или M_c), особенно малочисленные для эластомеров. Кроме того, вопрос о природе сетки зацеплений остается дискуссионным. Учитывая сказанное, в данной работе на основе измерений динамического модуля упругости в области плато проводится определение параметра M_e линейных эластомеров различных классов и анализируется его связь со строением полимерных цепей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

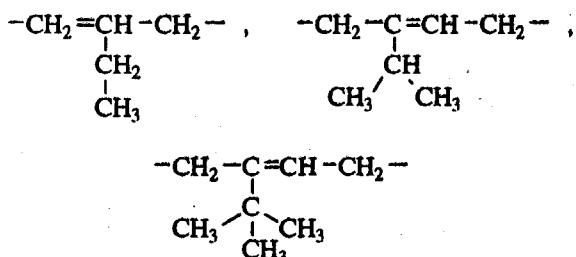
Для изучения влияния природы основных и обрамляющих цепей, длины обрамляющих групп, способов их присоединения к основной цепи, цис-транс-изомерии и др. на параметр M_e использовали эластомеры различных типов – карбоцепные (диеновые и виниловые), оксидные, кремнийорганические, акрилатные, фосфазеновые, фторкаучуки и т.д. При расчете M_e использовали высокомолекулярные каучуки ($M > 10M_e$), для которых динамический модуль упругости не зависит от ММ. Для ряда каучуков исследовали гомологические ряды (бутадиеновые, изопреновые, пропиленоксидные и фторкаучуки). С целью минимизации погрешности в определении параметров

тра M_e рассматривали только полностью аморфные полимеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

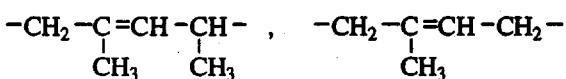
Рассмотрим ряд полиалкилбутадиенов (таблица), полученных анионной полимеризацией и содержащих примерно равное количество *цис*-*транс*-звеньев [5, 6].

Сопоставление величин M_e для полимеров ряда



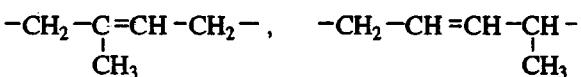
показывает, что увеличение числа метильных групп у вторичного углеродного атома также приводит к закономерному возрастанию M_e (от 5.5×10^3 до 10.8×10^3).

Аналогичное влияние на M_e наблюдается при увеличении концентрации метильных групп, присоединенных к основной цепи, как в случае полидиметилбутадиена и полизопрена:



Сопоставление значений M_e для полидиметилбутадиена и полиэтилбутадиена (полимеров с одинаковой суммарной длиной обрамления) свидетельствует, что несущественно, к какому числу атомов основной цепи присоединяются радикалы с одинаковой суммарной длиной – к одному или двум: величины M_e двух сравниваемых полимеров близки, хотя их температуры стеклования T_g различаются на 66°C .

Для полизопрена и полипиперилена



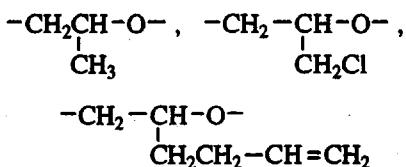
с различным присоединением метильной группы (в α - и β -положении) характеристики сетки зацеплений близки (температуры стеклования различаются почти на 20°C).

Как следует из таблицы, изомерия бокового звена не оказывает влияния на параметр M_e . Для поли-*i*-пропилбутадиена и поли-*n*-пропилбутадиена величины M_e практически совпадают; аналогичное наблюдается для поли-*i*-бутилбутадиена и для поли-*n*-бутилбутадиена. (Заметим, что температура стеклования полимеров с изомерным строением резко возрастает – в случае поли-*i*-бутилбутадиена это повышение достигает почти 100°C .)

Сопоставление параметра зацеплений *цис*-*транс*-полибутадиена и полизопрена (полученных анионной полимеризацией) [7, 8] с соответствующими полимерами с высоким содержанием *цис*-звеньев (полученных с помощью алюминиево-органических катализаторов) [9] позволяет заключить, что увеличение содержания *цис*-звеньев приводит к возрастанию параметра M_e (таблица).

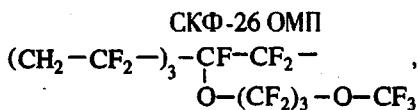
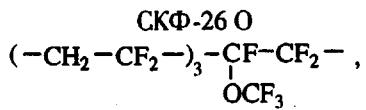
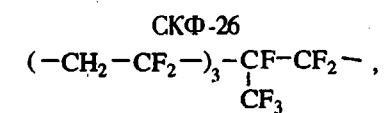
Влияние строения основной цепи на параметр M_e можно рассмотреть на примере пары полизобутилен (ПИБ) и ПДМС, для которых общим является наличие двух метильных групп у каждого второго атома основной цепи. Из таблицы следует, что M_e для ПДМС, у которого свобода вращения вокруг связи Si–O менее заторможена, выше, чем для ПИБ. Этот вывод аналогичен полученному для полиалкилбутадиенов.

Рассмотрим оксидные каучуки, содержащие в основной цепи атомы кислорода и углерода – полипропиленоксид (ППО), полиэпихлоргидрин (ПЭХГ) и полиаллилглицидиловый эфир (ПАГЭ) с одинаковой основной цепью [10 - 12]



Из таблицы видно, что замена атома водорода на атом хлора в боковой цепи приводит к резкому повышению M_e : для ПЭХГ $M_e = 10.2 \times 10^3$, по сравнению с ППО, у которого $M_e = 4.5 \times 10^3$. Сопоставление M_e для ППО и ПАГЭ подтверждает результаты, полученные для рассмотренных эластомеров, о росте параметра M_e при увеличении обрамляющей цепи.

Аналогичная закономерность наблюдается для фторкаучуков – сополимеров на основе винилиденфторида и перфторированных мономеров [13]

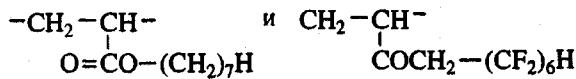


для которых с увеличением длины обрамляющих групп наблюдается закономерный рост параметра M_e , а также для полифтораллоксифосфазенов [14] и полиакрилатов [15], для которых M_e достигают нескольких десятков тысяч (таблица).

Характеристики сетки зацеплений и невозмущенных размеров полимерного клубка полимеров различных классов, полученные на основании измерений $E_{\text{пл}}$ и из уравнений (2) и (3)

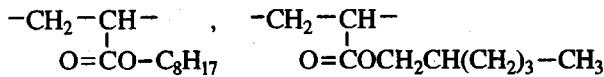
Полимер	$E_{\text{пл}}$, МПа	$M_e \times 10^{-3}$			K_θ , дл/г	$\sqrt{r_\theta^2/M} \times 10^4$, нм	c_∞	T_c , °C
		экспе- римент	расчет по уравнению (3)	расчет по уравнению (2)				
Цис-транс-полибутадиен	3.20	2.3	2.4	2.7	205	950	5.6	-95
Цис-транс-полиизопрен	1.70	3.9	3.95	4.1	159	830	5.4	-69
Полиэтилбутадиен	1.15	5.5	5.9	5.6	130	760	5.6	-73
Полипропилбутадиен	0.84	8.0	8.2	7.6	110	680	4.9	-77
Полибутилбутадиен	0.60	10.8	10.4	9.6	98	620	4.9	-82
Поли-i-пропилбутадиен	0.82	8.0	8.2	7.6	110	710	4.9	-56
Поли-i-бутилбутадиен	0.80	10.8	10.4	9.6	98	580	4.9	23
Цис-полибутадиен	2.40	3.5	3.4	3.1	170	850	4.6	-105
						840 - 880*	4.2 - 4.7*	
Цис-полиизопрен	1.45	4.5	5.0	4.5	130	780	4.7	-70
						800*	4.7 - 5.0*	
Полидиметилбутадиен	1.70	4.4	4.0	5.0	159	810	5.8	-7
Полипиперилен	2.00	3.6	3.65	3.9	166	850	5.4	-51
Бутадиен-стирольный каучук СКС-25	2.10	3.45	3.2	3.5	177	870	5.8	-63
Бутадиен-пропиленовый каучук (чредующийся)	2.40	2.4	2.35	2.9	206	1000	7.1	-65
Этиленпропиленовый каучук	3.70	2.1	2.6	2.5	194	1000	7.0	-65
Фторкаучук СКФ-26	3.20	5.1				810	11.7	-20
Фторкаучук СКФ-260	2.40	6.2	3.8	5.4	110*	750	10.4	-40
Фторкаучук СКФ-260 МП	1.30	10.5	12.5	12.5	60*	640	11.3	-50
Полипропиленоксид	1.40	4.5	6.1	4.4	116*	770	5.1	-72
						750*	4.8 - 5.7*	
Политетраметиленоксид		2.0	1.55	2.1	231*	980	5.8	-85
						950*	5.3 - 5.8*	
Полиэпихлоргидрин	1.10	10.2				630	5.5	-29
Полиаллилглицидиловый эфир		19.0				530	5.0	-72
Поли-бис-(хлорметил)пропиленоксид		20.0				510	5.2	25
1,2-полибутадиен	2.10	3.9				920	7.5	-25
Полизобутилен	0.60	8.0	8.0	8.0	112	735	6.2	-69
						700 - 780*	5.8 - 7.2*	
Полидиметилсиликсан	0.55	11.0	13.0	11.0	85	690	5.3	-125
						720*	5.5 - 6.1	
Поли-бис-(пентафторпентокси)fosфазен	0.38	35.0				660	22	-62
Поли-бис-(нонафторпентокси)fosфазен	0.32	42.0				624	32	-72
Полиэтилакрилат	1.06	9.8	10.0	12.0		720	11.5	-23
Полибутилакрилат	0.48	19.3				670	12.7	-52
Полиоктилакрилат	0.28	26.5				680	17.0	-69
Полигептилакрилат	0.32	26.0				670	15.0	
Полиэтилгексилакрилат	0.28	26.5				680	17.0	-69
Полигексафторметилен-гептилакрилат		53.0				546	24.0	

На акрилатных каучуках на примере полигептилакрилата и полигексафторметиленгептилакрилата



можно наглядно проследить, как влияет замена атомов водорода в метиленовой группе у шести атомов углерода в полигептилакрилате на фтор. Как следует из таблицы, такая замена приводит к повышению параметра M_e с 26×10^3 до 53×10^3 .

Сопоставление M_e для полиоктилакрилата и полииэтилгексилакрилата



подтверждает вывод, полученный для полиалкилбутадиенов, о независимости параметра M_e от того, является ли боковая цепь нормальной или изомерной.

Представленные данные показывают, что на параметр M_e основное влияние оказывает суммарный размер боковых групп безотносительно способа их присоединения к основной цепи полимера – в α - или β -положении, к одному или нескольким атомам боковой или основной цепи, а также к их нормальному или изо-строению; замена атомов водорода на атомы с большим ван-дер-ваальсовым радиусом существенно повышает параметр M_e ; к росту параметра M_e приводит также увеличение свободы вращения вокруг атомов основной цепи. В то же время рассмотренные данные свидетельствуют об отсутствии связи параметра M_e с когезионными силами.

Очевидно, что комплекс полученных результатов является наглядной демонстрацией топологической природы флуктуационной сетки зацеплений линейных полимеров в высокозластическом состоянии.

В связи со сказанным представляло интерес провести сопоставление параметров M_e , полученных из измерений динамического модуля упругости в области плато для эластомеров различного строения, с расчетными величинами, полученными на основе представлений о топологической природе сетки зацеплений.

Так, в работе [16] Грессли и Эвардс, исходя из рассмотрения плотности среды, заполненной цепями со взаимонепересекаемыми контурами, получили следующее скейлинг-соотношение:

$$\frac{r_0^2 M_e \rho}{M m_0} = \frac{1}{N_A K_1 l_0}, \quad (2)$$

где $\sqrt{r_0^2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами полимерного клубка в невозмущенном состоянии; m_0 – средняя ММ атома основной цепи;

пи; l_0 – средняя длина связи основной цепи; N_A – постоянная Авогадро; K_1 – константа, равная 0.0049.

В работе [17] Чи получил уточненное, по сравнению с работой [4], соотношение между параметром K_0 и M_e

$$K_0 M_e^{1/2} \rho^{1/2} = K_2, \quad (3)$$

где $K_2 = 12.9$. В этой работе было показано, что связь между K_0 и M_e отражает корреляцию, существующую между зацеплением цепей и критической концентрацией перекрывания клубков.

В таблице приведены расчетные величины M_e , полученные при использовании скейлинг-соотношений (2)¹ и (3). При расчете исходили из параметра K_0 , полученного из групповых вкладов в соответствии с работой [4], а также из экспериментальных (литературных) данных, которые в таблице отмечены звездочкой.

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что для полимеров разных классов существует удовлетворительное согласие между величинами M_e , полученными экспериментально и рассчитанными по уравнениям (2) и (3). Эти данные показывают также, что уравнение Грессли–Эвардса более полно учитывает молекулярные параметры полимеров.

Для всех исследуемых эластомеров по измеренному динамическому модулю с помощью уравнения (2) рассчитали среднеквадратичное расстояние между концами цепей в невозмущенном состоянии и характеристическое отношение C_∞ , которые также даны в таблице. Там же приведены соответствующие значения, полученные экспериментальным путем в θ -растворителе методами вискозиметрии и светорассеяния (со значком *).

Таблица показывает существование вполне удовлетворительного согласия между экспериментальными параметрами невозмущенных полимерных клубков в θ -растворителе и значениями, рассчитанными по уравнению (2) из данных динамического модуля упругости, что свидетельствует о подобии конформаций макромолекул в θ -растворителе и в твердом состоянии и еще раз подтверждает вывод, полученный методом нейтронографии под малыми углами [18].

Эти результаты показывают, что использованный метод исследования позволяет относительно простым путем оценивать конформационные параметры невозмущенных полимерных цепей аморфных линейных гибкоцепных полимеров. Метод может оказаться особенно плодотворным для нерастворимых полимеров, а также, если возникают сложности в подборе θ -растворителя.

¹ Принято, что $K_1 = 0.004$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porter R.S., Johnson J.F. // Chem. Rev. 1966. V. 66. № 1. P. 1.
2. Fox T.G., Allen V.R. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 2. P. 344.
3. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 264.
4. Boyer R.F., Miller R.L. // Rubb. Chem. and Technol. 1978. V. 51. № 4. P. 718.
5. Сидорович Е.А., Павлов Г.Н. // Каучук и резина. 1981. № 5. С. 15.
6. Лифшиц И.А., Коробова Л.М., Сидорович Е.А. // Механика полимеров. 1967. № 4. С. 596.
7. Сидорович Е.А., Марей А.И., Павлов Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 859.
8. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Yanovsky Yu.G. // J. Polym. Sci. A-2. 1972. V. 10. № 6. P. 1061.
9. Marei A.I., Sidorovich E.A. // Rubb. Chem. and Technol. 1967. V. 40. № 1. P. 517.
10. Горин Ю.А., Галкина Г.И., Сидорович Е.А., Марей А.И. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 26. № 11. С. 2492.
11. Марей А.И., Сидорович Е.А., Новикова Г.Е., Родина Э.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 542.
12. Сидорович Е.А., Родина Э.И., Суркова Н.С. // Каучук и резина. 1990. № 7. С. 11.
13. Сидорович Е.А., Фомичева М.М., Котлева Н.С. // Физические и механические свойства новых эластомеров. М.: ЦНИИЭНефтехим, 1978. С. 149.
14. Суркова Н.С., Сидорович Е.А., Иванова Т.А., Королько В.В. // Каучук и резина. 1981. № 1. С. 34.
15. Будовская Л.Д., Сидорович Е.А., Иванова В.Н., Суркова Н.С., Ткачева Н.И. // Химия и физика высокомолек. соед. Л., 1983. С. 74.
16. Graessly W.W., Edwards S.F. // Polymer. 1981. V. 22. № 10. P. 1329.
17. Chee K.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 33. № 4. С. 1067.
18. Hayashi H., Flory P.J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 234.

Correlation Between the Parameters of the Networkof Entanglements and Molecular Structure of Various Linear Elastomers

E. A. Sidorovich

*Lebedev Institute of Synthetic Rubber
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

Abstract – For a variety of linear elastomers (diene, oxide, acrylate, siloxane, fluorine-containing rubbers, etc.), a correlation between the parameter of the network of entanglements M_e^* (estimated from the experimental values of dynamic storage modulus at a rubbery plateau) and the structure of polymer chains was studied. Network parameter M_e^* was shown to be primarily controlled by the total size of side groups, independently of the way of their attachment to polymer backbone, as well as by the flexibility of polymer chains. Topological origin of entanglement networks in various linear elastomers was proved. The values of M_e^* , as calculated from scaling relationships, were found to correlate well with experimental data. Reliability of dynamic mechanical method for estimation of conformational characteristics of unperturbed polymer chains was demonstrated.