

УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ИРЖАК, Л. И. КУЗУБ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ЦИКЛИЗАЦИЯ В СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

Наличие циклов в сетчатых полимерах не вызывает в настоящее время никакого сомнения ⁽¹⁾. Вопрос заключается в том, каково их количество в сформированной сетчатой структуре.

Кинетический подход к расчету степени циклизации при образовании сетчатых структур вряд ли возможен, поскольку вероятность внутримолекулярной сшивки должна зависеть от топологии цепи, т. е. от всей предшествующей истории структуры, учет которой чрезвычайно труден. Упрощенный кинетический анализ ⁽²⁾ приводит только к выводу, что степень циклизации пропорциональна разбавлению полимерного раствора. Полуколичественная оценка степени циклизации возможна на основе методов теории ветвящихся процессов, приложение которой к различным аспектам образования и свойств полимеров было продемонстрировано Гордоном ⁽³⁾. Основные теоремы теории, на которых строится весь расчет, заключаются в следующем ⁽⁴⁾:

1. Если вероятность появления r -числа «потомков» от одного «родителя» в n -поколении P_{nr} , и производящая функция вероятностей (п.ф.в.) — $F_n(\bar{x})$, так что $F_0(\bar{x})$, $F_1(\bar{x})$ — п.ф.в. в нулевом и первом поколениях соответственно, и кроме того $F_1 = F_2 = \dots = F_n = \dots$, то п.ф.в. общего числа «членов семейства» во всех поколениях есть:

$$w(x) = xF_0(u),$$

где u — меньший единицы корень уравнения $u = xF_1(u)$.

2. Необходимым и достаточным условием того, что семейство не вырождено, т. е. имеет бесконечные размеры, является выполнение неравенства

$$(\partial F_1(x) / \partial x)_{x=1} \geq 1.$$

3. Даже при выполнении условия (2) существует конечная вероятность вырождения, величина которой равна меньшему единицы корню уравнения

$$v = F_1(v).$$

При этом общее количество «членов вырожденных семейств», или, в полимерной терминологии, количество золь-фракции, определяется выражением

$$S = F_0(v).$$

Построим следующую модель ветвящегося процесса. В случайно сшитой полимерной системе выберем произвольно звено. Если средняя степень полимеризации исходного, несшитого полимера — $\bar{P}$, вероятность сшивки α — вероятность того, что это внутримолекулярная сшивка, т. е. что она образует цикл β^* , то вероятности того, что от произвольно выбранного звена

* Вообще говоря, величина β должна зависеть от номера поколения. Однако при достаточно большом числе поколений в семействе различие в ее значениях сравнительно невелико. Вместе с тем стандартный аппарат теории ветвящихся процессов применим только в случае независимости соответствующих вероятностей от номера поколения.

Вероятности числа потомков от одного родителя в нулевом поколении

Число потомков	Число сшивок	Число циклов	Вероятность	Число потомков	Число сшивок	Число циклов	Вероятность
1	1	0	$\frac{2(1-\alpha)}{P}$	3	0	3	$\frac{4\alpha}{P}\left(1-\frac{2}{P}\right)\beta^3$
2	2	0	$\left(1-\frac{2}{P}\right)(1-\alpha) + \frac{4\alpha}{P^2}(1-\beta)^2$	4	4	0	$\alpha\left(1-\frac{2}{P}\right)^2(1-\beta)^4$
2	1	1	$\frac{8\alpha}{P^2}\beta(1-\beta)$	4	3	1	$4\alpha\left(1-\frac{2}{P}\right)^2(1-\beta)^3\beta$
2	0	2	$\frac{4\alpha}{P^2}\beta^2$	4	2	2	$6\alpha\left(1-\frac{2}{P}\right)^2\beta^2(1-\beta)^2$
3	3	0	$\frac{4\alpha}{P}\left(1-\frac{2}{P}\right)(1-\beta)^3$	4	1	3	$4\alpha\left(1-\frac{2}{P}\right)^2\beta^3(1-\beta)$
3	2	1	$\frac{12\alpha}{P}\left(1-\frac{2}{P}\right)\beta(1-\beta)^2$	4	0	4	$\alpha\left(1-\frac{2}{P}\right)^2\beta^4$
3	1	2	$\frac{12\alpha}{P}\left(1-\frac{2}{P}\right)\beta^2(1-\beta)$				

отходят 1, 2, 3 или 4 звена (для случая четырехфункционального узла) запишутся так, как приведено в табл. 1.

П.ф.в. F_0 запишется

$$F_0(x_1, x_2) = \sum_i \sum_j P\{m_\alpha = i, m_\beta = j\} x_1^i x_2^j = \frac{2(1-\alpha)}{P} x_1 + \left(1 - \frac{2}{P}\right)(1-\alpha)x_1^2 + \frac{\alpha}{P^2}\{2 + (P-2)[(1-\beta)x_1 + \beta x_2]\}^2[(1-\beta)x_1 + \beta x_2]^2,$$

где x_1 и x_2 — произвольные параметры.

Если ввести допущение, что вероятность появления любого из типов звеньев не зависит от предшествующих выборов, но только от средних характеристик системы, что, строго говоря, неверно, то, очевидно, вероятности для числа потомков в первом и последующих поколениях будут иметь аналогичный вид, а п.ф.в. F_1 будет

$$F_1(x_1, x_2) = \frac{2(1-\alpha)}{P} + \left(1 - \frac{2}{P}\right)(1-\alpha)x_1 + \frac{\alpha}{P^2}[(1-\beta)x_1 + \beta x_2]\{2 + (P-2)[(1-\beta)x_1 + \beta x_2]\}^2.$$

В соответствии с теоремой 1 получаем, что средний молекулярный вес сшитого полимера определяется как

$$\bar{P}_w = (\partial w(x_1, x_2) / \partial x_1)_{x_1, x_2=1} = P(2 - \alpha\beta) / (2 - \alpha[(1-\beta)(3P-4) - P + 2]);$$

$$\bar{P}_w = P / (1 - \alpha(P-1)) \quad \text{при } \beta = 0.$$

Из этого выражения видно, что сделанное предположение допустимо, поскольку получается правильная формула с той разницей, что вместо средневесовой степени полимеризации стоит среднечисловая.

Выражение для количества золь-фракции определяется в соответствии с теоремой 3.

На рис. 1 представлена зависимость выхода золь-фракции от числа сшивок на цепь (n) и вероятности циклизации.

Для экспериментальной оценки величины β мы провели сшивку поливинилбутирала гексаметилендиизоцианатом в растворе пиридина.

Пиридин очищали по стандартной методике и сушили над гидридом кальция; поливинилбутираль содержал около 50 мол. % гидроксильных групп, его средний молекулярный вес составлял 10^6 ; гексаметилендиизоцианат очищали перегонкой в вакууме. Реакцию проводили в 10% растворе полимера, концентрацию изоцианата варьировали от 0,1 до 5 мол. % по отношению к полимеру. Калориметрически было показано, что реакция изоцианата с гидроксильными группами полимера протекает количественно, поэтому число молекул диизоцианата, приходящихся на полимерную цепь, принимали за число поперечных связей. Выход золь-фракции определяли длительным вымыванием полимера в аппарате Сокслета.

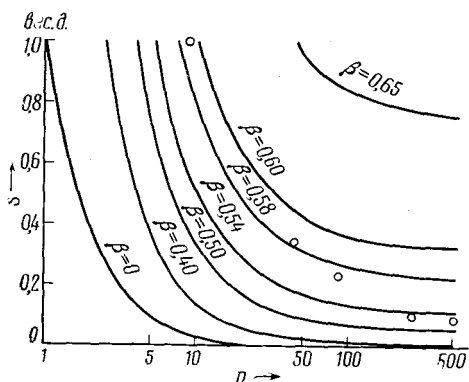


Рис. 1. Зависимость выхода золь-фракции от числа сшивок (n) и вероятности циклизации (β)

Полученные данные приведены на рис. 1. Видно, что для изученной системы характерна высокая степень циклизации (от 0,54 до 0,60). О значительной циклизации свидетельствуют свойства золя, приведенные в табл. 2 и 3: значительное падение характеристической вязкости без уменьшения среднего молекулярного веса *.

Таблица 2
Зависимость свойств золя от степени сшивки

Изоцианат, мол. %	n	Выход	$[\eta]$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$
0,1	10	1,00	1,00	—
0,5	50	0,37	0,50	—
1,0	100	0,22	0,33	2,0
5,0	500	0,14	0,10	—
0	—	—	1,00	1,0

Таблица 3
Зависимость свойств золя от степени разбавления раствора

Концентрация раствора полимера, вес. %	Выход	$[\eta]$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$
5	0,30	0,68	2,1
10	0,26	0,38	—
20	0,29	0,60	1,9

Можно думать, что высокая степень циклизации связана со сравнительно высокой степенью разбавления системы. Однако, как видно из табл. 3, разбавление практически не влияет на результаты процесса сшивания.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
28 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Dušek, W. Prins, Adv. Polymer Sci., 6, 1 (1969). ² H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600 (1950); H. Jacobson, C. O. Beckman, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1607 (1950). ³ M. Gordon, Proc. Roy. Soc. A, 268, 240 (1962); 292, 380 (1966); 295, 29 (1966). ⁴ Т. Харрис, Теория ветвящихся случайных процессов, М., 1966; В. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, 1, М., 1964, стр. 295.

* Все измерения молекулярных весов полимеров методом светорассеяния выполнены Е. М. Сапожниковым.