

тиламида) образуются растворимые диацетиленовые полимеры, которые в конденсированном состоянии в зависимости от природы заместителей склонны к структурированию при различных температурах.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
8 II 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 87.
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мациян, Арм. химич. ж., 22, 858, 1969; 23, 716, 1004, 1970; Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мациян, Высокомолек. соед., Б12, 611, 1970.
3. F. Bohmann, E. Inhoffen, Chem. Ber., 89, 1276, 1956; F. Bohmann, Angew. Chemie, 69, 82, 1957.
4. G. Eglinton, A. R. Golbraith, J. Chem. Soc., 1959, 889.
5. G. Eglinton, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1953, 3052.
6. G. Eglinton, R. A. Raphael, R. G. Willis, J. A. Zabkiewicz, J. Chem. Soc., 1964, 2597.

УДК 541.64 : 542.952

### СВЯЗЬ ГУСТОТЫ СЕТКИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ УЧАСТВУЮЩИХ В ЕЕ ОБРАЗОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

*В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Прокопова,  
И. Л. Сергеева, В. Д. Сенюков*

Обычно при получении спицовых полимеров априорная густота их пространственной сетки  $n$  (число молей цепей сетки, приходящихся на единицу объема) однозначно связывают с концентрацией молекул разветвляющего агента  $c$  так, что  $n = ic / 2$  [1], где  $i$  — число функциональных групп, приходящихся на одну молекулу разветвляющего агента. Указанная формула учитывает все цепи, независимо от их длины. Вместе с тем практически во всех случаях часть цепей будет иметь длину, меньшую длины механического сегмента [2] и поэтому не будет давать вклад в высокоэластическую деформацию \*. Интересно отметить в связи с этим, что два центра разветвления, связанные цепью, которая короче механического сегмента, будут играть поэтому роль единого центра разветвления большей функциональности. Число таких цепей должно зависеть от молекуллярно-весового распределения исходного олигомера или полимера, от типа системы отверждения, от условий отверждения и от относительных реакционных способностей участующих в реакции отверждения функциональных групп.

Попытаемся найти концентрацию цепей сетки, длина которых меньше длины механического сегмента для случая, когда спицовый полимер образуется в результате реакции бифункционального олигомера с концевыми группами  $A_1$ , удлиняющего бифункционального агента  $B_1 \sim B_2$  с концевыми группами  $B_1$  и  $B_2$  и разветвляющего трифункционального агента с концевыми группами  $A_2$ ,  $A_3$  и  $A_4$  так, что каждая из групп  $A_i$  может реагировать с любой из групп  $B_j$ . Нас будут интересовать лишь такие системы, в которых длина цепи, состоящей из молекулы удлиняющего агента  $B_1 \sim B_2$  и соответствующих остатков двух молекул разветвляющего агента меньше, а длина молекул олигомера больше длины механического сегмента \*\*. Молекулу  $B_1 \sim B_2$ , непосредственно соединенную с двумя молекулами разветвляющего агента, будем обозначать через  $G$ . Нас будет ин-

\* С изменением температуры меняется и длина механического сегмента, поэтому в дальнейшем будем проводить рассуждения в предположении, что температура фиксирована.

\*\* Отметим, что практически все уретановые системы отверждения удовлетворяют вышеперечисленным условиям.

тересовать концентрация  $G$  после окончания реакции  $[G_{t \rightarrow \infty}]$ , совпадающая для нашего случая с концентрацией цепей, длина которых меньше длины механического сегмента.

Введем следующие обозначения функциональных групп. Группу  $B_2$  молекулы  $B_1 \sim B_2$  после того, как группа  $B_1$  прореагировала с группой  $A_i$  будем обозначать через  $C$ ; группу  $B_1$  молекулы  $B_1 \sim B_2$  после того, как группа  $B_2$  прореагировала с группой  $A_i$  — через  $D$ ; группу  $B_2$  молекулы  $B_1 \sim B_2$  после того, как группа  $B_1$  прореагировала с одной из групп  $A_2, A_3$  или  $A_4$  — через  $E$ ; группу  $B_1$  молекулы  $B_1 \sim B_2$  после того, как группа  $B_2$  прореагировала с одной из групп  $A_2, A_3$  или  $A_4$  — через  $F$ . Через  $B_1$  и  $B_2$  будем обозначать теперь функциональные группы только непрореагировавших молекул  $B_1 \sim B_2$ ; через  $A_1, A_2, A_3$  и  $A_4$  — функциональные группы соответствующих молекул независимо от того, прореагировали некоторые из групп этих молекул или нет.

Выпишем кинетические уравнения для концентраций  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$ ,  $[E]$ ,  $[F]$  и  $[G]$ , предполагая, что по ходу реакции реакционные способности функциональных групп не меняются. В дальнейшем время, концентрации и константы скорости реакций будем выражать в произвольных безразмерных единицах.

$$-\frac{d[A_i]}{dt} = [A_i](k_i^1[B_1] + k_i^2[B_2] + k_i^1[D] + k_i^1[F] + k_i^2[G] + k_i^2[E]) \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$-\frac{d[B_j]}{dt} = [B_1] \sum_{i=1}^4 k_i^1[A_i] + [B_2] \sum_{i=1}^4 k_i^2[A_i] \quad j = 1, 2$$

$$-\frac{d[G]}{dt} = -k_1^1[B_1][A_1] + [C] \sum_{i=1}^4 k_i^2[A_i]$$

$$-\frac{d[D]}{dt} = -k_1^2[B_2][A_1] + [D] \sum_{i=1}^4 k_i^1[A_i]$$

$$-\frac{d[E]}{dt} = -[B_1] \sum_{i=2}^4 k_i^1[A_i] + [E] \sum_{i=1}^4 k_i^2[A_i]$$

$$-\frac{d[F]}{dt} = -[B_2] \sum_{i=2}^4 k_i^2[A_i] + [F] \sum_{i=1}^4 k_i^1[A_i]$$

$$+\frac{d[G]}{dt} = [E] \sum_{i=2}^4 k_i^2[A_i] + [F] \sum_{i=2}^4 k_i^1[A_i],$$

где  $k_i^j$  — константы скорости взаимодействия группы  $A_i$  с группой  $B_j$ .

При помощи вычислительной машины нашли решение этой системы уравнений для различных значений констант  $k_i^j$  при следующих начальных условиях:  $t = 0$   $[A_1] = 1$ ;  $[A_i] = 1/3$ ,  $i = 2, 3, 4$ ;  $[B_j] = 1$ ,  $j = 1, 2$ ;  $[C] = [D] = [E] = [F] = [G] = 0$ .

Так как молекулы разветвляющего агента имеют по три функциональные группы, а концентрация каждой из них равна  $1/3$ , то и концентрация молекул разветвляющего агента  $[c]$  равна  $1/3$ .

В таблице приведены вычисленные значения концентраций  $[G_{t \rightarrow \infty}]$  для некоторых комбинаций констант  $k_i^j$  (безразмерные единицы).

Из таблицы видно, что если реакционные способности групп  $B_1$  и  $B_2$  равны друг другу или если равны друг другу реакционные способности всех групп  $A_i$ , то  $[G_{t \rightarrow \infty}] = 0,25$ ; если же реакционные способности групп  $B_1$  и  $B_2$  и групп  $A_1$  и  $A_2, A_3, A_4$  различны, то  $[G_{t \rightarrow \infty}] < 0,25$ .

Отметим, что некоторые из приведенных здесь значений  $[G_{t \rightarrow \infty}]$  могут быть получены с помощью простых выкладок. Рассмотрим для примера случай, когда все  $k_i^j = 1$ . Выберем произвольную непрореагировавшую молекулу  $B_1 \cdots B_2$ . Так как все  $k_i^j = 1$ , то по ходу реакции соотношения между группами  $B_1$  и  $B_2$  и между всеми группами  $A_i$  меняться не будут. Вероятность того, что с группами  $B_1$  или  $B_2$  выбранной молекулы прореагирует группа  $A_i$ , пропорциональна концентрации  $A_i$ , а так как концентрация  $A_1$  равна сумме концентраций  $A_2, A_3, A_4$ , то и вероятности того, что с данной группой  $B_1$  или  $B_2$  прореагирует либо группа  $A_1$ , либо одна

Численные значения  $[G_{t \rightarrow \infty}]$  при различных комбинациях констант  $k_i^j$

$k_i^j$						$\frac{G_t}{G_{t \rightarrow \infty}}$	$k_i^j$						$\frac{G_t}{G_{t \rightarrow \infty}}$
$k_1^1$	$k_1^2$	$k_2^1$	$k_2^2$	$k_3^1 = k_4^1$	$k_3^2 = k_4^2$		$k_1^1$	$k_1^2$	$k_2^1$	$k_2^2$	$k_3^1 = k_4^1$	$k_3^2 = k_4^2$	
1	1	1	1	1	1	0,25	1	2	10	20	10	20	0,239
1	1	10	10	10	10	0,25	1	10	10	100	2	20	0,227
1	10	1	10	1	10	0,25	1	10	1	10	10	100	0,218
1	10	1	10	2	20	0,244	1	10	2	20	10	100	0,204
1	10	10	100	1	10	0,242	1	10	10	100	10	100	0,166
1	10	2	20	2	20	0,239							

из групп  $A_2, A_3, A_4$ , равны друг другу и составляют 0,5 каждая (вероятность того, что группы  $B_1$  и  $B_2$  прореагируют с какой-либо из групп  $A_i$ , равна единице). Отсюда для вероятности найти молекулу  $B_1 \cdots B_2$ , прореагировавшую с двумя молекулами разветвляющего агента, получаем значение 0,25, а так как исходная концентрация молекул  $B_1 \cdots B_2$  равна единице (см. начальные условия), то концентрация  $[G_{t \rightarrow \infty}]$  будет равна 0,25, что равно значению, полученному с помощью решения приведенной выше системы уравнений.

Приведенные в таблице значения  $[G_{t \rightarrow \infty}]$  представляют концентрации цепей сетки (в сплитых полимерах), длина которых меньше длины механического сегмента. Концентрации всех цепей в каждом из рассмотренных случаев составляют  $n = \frac{3}{2} [c] = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{2}$ , а концентрация цепей, дающих вклад в высокоэластическую деформацию равна  $n_{\text{эфф}} = 0,5 - [G_{t \rightarrow \infty}]$ . Подставляя сюда значения  $[G_{t \rightarrow \infty}]$  из таблицы, для  $n_{\text{эфф}}$  получаем для ряда случаев значение 0,25, что в два раза меньше концентрации всех цепей. Как видно из таблицы, существенное различие между  $n_{\text{эфф}}$  и концентрацией всех цепей наблюдается даже для случая, когда реакционные способности групп  $B_1$  и  $B_2$  и групп  $A_1$  и  $A_2, A_3, A_4$  отличаются в 10 раз. Отметим, что полученные результаты справедливы и в случае, когда каждая молекула разветвляющего агента имеет больше трех функциональных групп. Расчеты показывают также, что при всех  $k_i^j = 1$  и при  $[A_i(t = 0) / \sum_{i=2}^4 [A_i(t = 0)]]$ , равном 1, 2, 3 и 10 доля цепей, дающих вклад в высокоэластическую деформацию, составляет 0,5; 0,67; 0,75; 0,91 соответственно от общего числа цепей. Результаты работы [3], показывающие, что в случае пространственных полиуретанов концентрация цепей сетки, дающих вклад в высокоэластическую деформацию, обычно имеет значения меньше рассчитанных по формуле  $n = 0,5 i [c]$  (это различие в пределе достигает двух раз), находятся в соответствии с полученными нами результатами.

Таким образом, в рассмотренных нами случаях концентрация цепей пространственной сетки, дающих вклад в высокоэластическую деформацию сплитых полимеров, может существенно отличаться от общего числа цепей. Экспериментально можно определить только число цепей, внося-

щих вклад в высокоэластическую деформацию, которое в общем случае не равно вычисляемому по формуле  $n = 0,5 i$  [с] числу всех цепей.

Отметим, что такое же положение может иметь место и в случае других типов пространственных полимеров, что вызывает необходимость в каждом конкретном случае для расчета числа цепей, дающих вклад в высокоэластическую деформацию, делать оценки, аналогичные приведенной в настоящей работе.

### Выводы

1. Для случая спицых полимеров, образующихся в результате реакции олигомера разветвляющего и удлиняющего агентов с концевыми функциональными группами, рассчитано число цепей, длина которых меньше длины механического сегмента; доля таких цепей уменьшается с уменьшением содержания разветвляющего агента.

2. Число цепей пространственной сетки, дающих вклад в высокоэластическую деформацию спицых полимеров, в рассмотренном случае может существенно отличаться от числа всех цепей.

Поступила в редакцию  
5 II 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 34.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
3. T. Smith, A. Magnusson, J. Polymer Sci., 140, 391, 1960.

---

УДК 541(64+148)

## ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛЦИННАМАТА

*М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, В. Н. Цветков*

В работе [1] в результате исследований двойного лучепреломления в потоке разбавленных растворов фракций поливинилциннамата (ПВЦ) было показано, что введение в боковые группы сопряженных связей значительно увеличивает их равновесную жесткость. Это свойство проявляется в большой величине оптической анизотропии мономерных звеньев в макромолекулах ПВЦ. Представляет интерес выяснить, в какой мере указанные молекулярные особенности сохраняются при переводе макромолекул ПВЦ из разбавленных растворов в условия сильных межмолекулярных взаимодействий, имеющих место в конденсированном (блочном) полимере. С этой целью в данной работе проводили изучение фотоупругости пленок ПВЦ в интервале температур, охватывающем области стеклообразного и высокоэластического состояний полимера.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Пленки для изучения двойного лучепреломления приготовляли из нефракционированного образца ПВЦ,  $M_{SD} = 2,2 \cdot 10^5$ , исследованного в работе [1]. Формование пленок проводили из растворов в хлороформе на ртутной и стеклянной подложках. Пленки, отлитые на ртути, опалесцировали, отлитые на стекле — были прозрачными. Существенного различия в фотоупругих свойствах тех и других пленок не наблюдалось, экспериментальные точки ложатся на одну зависимость.

Для каждой заданной температуры и растягивающего напряжения  $P$  определяли «равновесные» значения двойного лучепреломления  $\Delta n$  с учетом временных зависимостей  $\Delta n$ . В высокоэластическом состоянии двойное лучепреломление (отрицательное по знаку) устанавливалось в пленках ПВЦ практически мгновенно и было постоянно во времени. В области температур перехода зависимости  $\Delta n$  от времени  $t$  имели вид релаксационных кривых  $\Delta n = f(t)$ .