

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 9

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

#### СТРУКТУРА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СЕТОК, ОБРАЗОВАННЫХ СПИВАНИЕМ МОЛЕКУЛ ПЛЕЙНОМЕРА ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

Ю. Г. Сбытов, В. З. Ванькович

Одним из значительных достижений в области химии полимеров является разработка методов синтеза жидких плейномеров, содержащих различные концевые функциональные группы [1]. Эти группы способны взаимодействовать с полифункциональными органическими веществами, что дает возможность создания пространственной сетки с достаточно устойчивыми связями. Подобные жидкие продукты рассматриваются как весьма перспективные материалы для разработки более прогрессивной технологии производства резиновых изделий. Можно ожидать также улучшения некоторых свойств резин, поскольку пространственные сетки, полученные спшиванием плейномера с достаточно узким МВР, являются более совершенными, чем обычные вулканизационные сетки. Характеристики плейномерных сеток, необходимые для анализа свойств резин и нахождения путей управления синтезом сетчатых структур, могут быть получены статистическим методом.

В данной работе к изучению изменения параметров системы, состоящей из молекул плейномера и низкомолекулярного трифункционального агента, применяется статистический подход. В системе могут происходить только реакции присоединения функциональных групп агента к концам плейномера, причем предполагается, что реакционная способность всех функциональных групп агента одинакова, так же как и реакционная способность обоих концов плейномера. Поликонденсация такого рода уже рассматривалась Флори [2], который показал, что на некоторой стадии протекания реакции образуется сетка, и получил условия гелеобразования. Основной результат данной работы состоит в получении зависимостей параметров сетки от глубины реакции. Кроме того, несколько подробнее анализируются соотношения для золя и геля применительно к случаю спшивания трифункциональными агентами и в зависимости от концентрации реагирующих веществ.

Предполагается, что образование разветвленных комплексов в процессе спшивания плейномера можно рассматривать как рост «деревьев», не содержащих замкнутые циклы. Сетка с этой точки зрения представляет собой «дерево» бесконечно большого молекулярного веса [2].

Пусть  $p$  и  $q$  — соответственно доли прореагировавших функциональных групп и концов плейномера. Для них имеют место следующие соотношения:

$$q = n'/2n_{\Pi}; \quad p = q\omega, \quad \omega = 2n_{\Pi}/3n_a \quad (1)$$

Здесь  $n_{\Pi}$  и  $n_a$  — числа молекул плейномера и спивающего агента в единице объема;  $n'$  — число связей плейномера со спивающим агентом в единице объема.

Предполагается, что реакции происходят случайно, и поэтому величинам  $p$  и  $q$  можно придать вероятностный смысл:  $p$  — вероятность при-

соединения плейномера к функциональной группе спивающего агента,  $q$  — вероятность присоединения функциональной группы к плейномеру. В дальнейшем нам понадобятся еще следующие вероятности:  $s_1$  — вероятность того, что соединение плейномера со спивающим агентом будет несеткообразующим, т. е. молекула плейномера через этот агент не связана с сеткой;  $s_2$  — вероятность того, что соединение функциональной группы спивающего агента с молекулой плейномера несеткообразующее. Более точно понятие связаннысти с сеткой означает [3], что имеется возможность неограниченного продолжения из данной точки комплекса через данное соединение. Уравнения для  $s_1$  и  $s_2$  таковы

$$s_1 = (1 - p + ps_2)^2; \quad s_2 = 1 - q + qs_1 \quad (2)$$

Вероятность  $w_{\text{пп}}$  того, что молекула плейномера входит в золь, равна

$$w_{\text{пп}} = (1 - q)^2 + 2q(1 - q)s_1 + q^2s_1^2 = (1 - q + qs_1)^2 = s_2^2 \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) получим окончательное выражение для  $w_{\text{пп}}$

$$\sqrt{w_{\text{пп}}} = 1 - 2/p + \omega/p^3 \quad (4)$$

Физические значения  $\sqrt{w_{\text{пп}}}$  удовлетворяют неравенству  $\sqrt{w_{\text{пп}}} \leq 1$ ; причем  $\sqrt{w_{\text{пп}}} = 1$  дает точку гелеобразования. Глубина характеризуется параметром  $p$ , значение которого в точке гелеобразования равно

$$p_r = \sqrt{\omega/2} \quad (5)$$

Гель может образоваться только при значениях  $\omega$ , лежащих в интервале

$$1/2 < \omega < 2 \quad (6)$$

Минимальное значение  $\sqrt{w_{\text{пп}}}$  равно  $(1/\omega - 1)^2$  при  $\omega \leq 1$  и  $(\omega - 1)$  при  $\omega \geq 1$ . Только при  $\omega = 1$  вероятность вхождения плейномера в золь становится равной нулю при максимальной глубине реакции. В этом случае и величина золь-фракции равна нулю. В остальных случаях золь будет присутствовать в той или иной степени даже при максимальных глубинах реакции.

Вероятность  $w_a$  того, что спивающий агент входит в золь, равна

$$w_a = (1 - p + ps_2)^3 \quad (7)$$

Используя уравнения (3), (4) и (7), найдем весовую долю золь-фракции  $S$

$$S = \frac{n_{\text{пп}}m_{\text{пп}}w_{\text{пп}} + n_am_aw_a}{n_{\text{пп}}m_{\text{пп}} + n_am_a} = \left(1 + \frac{2m_a}{3\omega m_{\text{пп}}}\right)^{-1} \left[ \left(1 - \frac{2}{p} + \frac{\omega}{p^3}\right)^2 + \right. \\ \left. + \frac{2m_a}{3\omega m_{\text{пп}}} \left(\frac{\omega}{p^2} - 1\right)^3 \right] \quad (8)$$

Здесь  $m_{\text{пп}}$  и  $m_a$  — молекулярные веса плейномера и спивающего агента. Предполагается, что плейномер монодисперсен. В противном случае в формуле (8) под  $m_{\text{пп}}$  следует понимать среднечисленный молекулярный вес.

Одной из наиболее важных характеристик сетки является число активных цепей  $N_a$  в единице объема, которое непосредственно связано с модулем материала. Для трифункциональной сетки активной цепью называется цепь, соединяющая два узла, каждый из которых связан с сеткой по всем трем направлениям. Используя это определение, получим выражение для  $N_a$

$$N_a = \frac{3}{2} n_ap^3 (1 - s_2)^3 = \frac{3}{2} n_ap^3 (1 - \sqrt{w_{\text{пп}}})^3 = \frac{n_p}{\omega} (2 - \omega/p^2)^3 \quad (9)$$

Очевидно, что число активных цепей не зависит от МВР плейномера.

Выражение (9) показывает, что свойства сетки, образующейся при спшивании плейномера трифункциональными агентами, очень сильно зависят от  $p$ . Так, при эквимольном соотношении ( $\omega = 1$ ) предельно возможное число активных цепей достигается при  $p = 1$  и равно  $n_p$ . При значениях  $p$ , немного отличающихся от единицы,  $N_a$  все еще гораздо меньше  $n_p$ . Например, отношение  $N_a/n_p$  равно 0,45 при  $p = 0,9$ ; 0,7 при  $p = 0,95$  и 0,93 при  $p = 0,99$ . Иными словами, получение таким способом резин со стабильными свойствами затруднительно.

Рассматриваемая сетка обладает преимуществом, связанным с тем, что длина активной цепи в ней не может быть меньше длины молекулы плейномера. Вследствие этого уровень концентрации напряжений в сетках из плейномера ниже, чем в сетках, полученных обычной вулканизацией, поскольку в последних возможны и даже наиболее вероятны короткие цепи, содержащие всего несколько звеньев. Вероятность же разрыва коротких цепей по крайней мере в условиях, близких к равновесным, больше, чем длинных цепей, так как даже небольшие деформации материала приводят к значительным напряжениям на коротких цепях.

Функция распределения активных цепей по числу молекул плейномера в скелете активной цепи может быть получена на основе следующих соображений. Активная цепь, содержащая  $n$  молекул, имеет  $n - 1$  узлов, в которых продолжение цепи происходит только в одном направлении с вероятностью  $p$ , а в другом — с вероятностью  $1 - p + ps_2 = \sqrt{s_1}$  либо не присоединена молекула плейномера, либо висит конечный «привесок». Общая вероятность образования такого узла равна  $2qp\sqrt{s_1}$ . Тогда нормированная вероятность  $v(n)$  того, что в скелете активной цепи содержится  $n$  молекул плейномера, равна

$$v(n) = (1 - 2qp\sqrt{s_1}) (2qp\sqrt{s_1})^{n-1} = (2p^2/\omega - 1) (2 - 2p^2/\omega)^{n-1} \quad (10)$$

Среднее число молекул плейномера в активной цепи равно

$$\bar{n} = \omega (2p^2 - \omega)^{-1} \quad (11)$$

Из формулы (10) видно, что с увеличением глубины реакции сетка становится все более регулярной. Так, например, при  $\omega = 1$  и  $p = 0,95$  доля цепей, состоящих из одной молекулы плейномера, составляет 80%.

Распределение активных цепей по длинам (по числу звеньев в них) в случае монодисперсного плейномера полностью определяется выражением (10). Если плейномер имеет МВР  $\varphi(x)$ , где  $x$  — степень полимеризации, то функция распределения  $w(x)$  активных цепей по длинам получается согласно формуле

$$w(x) = \sum_{n=1}^{\infty} v(n) \sum_{\{x_i\}} \varphi(x_1) \varphi(x_2) \dots \varphi(x_{n-1}) \varphi(x - x_1 - \dots - x_{n-1}) \quad (12)$$

При больших глубинах реакции функция  $w(x)$  стремится к функции  $\varphi(x)$ .

## Выводы

Показано, что концентрация активных цепей в сетке, образованной спшиванием молекул плейномера трифункциональными агентами, стремится, но достаточно медленно, к предельному значению концентрации молекул плейномера (при эквимольном содержании спивающего агента).

Показано также, что с увеличением глубины реакции сетка становится все более регулярной.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
5 X 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. F r e n c h, Rubber Chem. and Technol., 42, 70, 1969.
2. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 3091, 1941.
3. G. R. Dobson, M. Gordon, J. Chem. Rhys., 43, 705, 1965.

УДК 541.64 : 542.952 : 547.313

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛУЧЕННОГО СОПОЛИМЕРА

*Н. М. Сеидов, Т. И. Гусейнов, А. И. Абасов, К. Г. Касумов,  
Г. Н. Юрьева, В. М. Мамедова*

Большинство работ по синтезу этилена —  $\alpha$ -олефиновых эластомеров относится в основном к получению полимеров с использованием в качестве сомономеров пропилена, бутена-1 и пентена-1.

Установлено, что с увеличением молекулярного веса  $\alpha$ -олефинов улучшаются эластомерные свойства сополимеров [1, 2].

Продолжением указанных работ является изучение сополимеризации этилена с гексеном-1 и свойств образующихся эластомеров.

### Методика эксперимента

Исходные вещества. Применяемый гексен-1 имел 99,9% чистоты. Характеристика используемого этилена описана в [3]. В качестве катализатора использовали металлоорганическую систему, состоящую из триацетилацетоната ванадия ( $C_5H_7O_2$ )<sub>3</sub>V и дизобутилалюминийхлорида (ДИБАХ).

Сополимеризацию проводили под давлением путем растворения определенного количества этилена в гексене-1 (рис. 1). Характеристическую вязкость сополимеров определяли в декалине при 135°. Образцы для снятия ИК-спектров были изготовлены в специальной пресс-форме при 40° и давлении 100–150 кГ/см<sup>2</sup>. Толщина пленки, полученной таким образом, составляла ~ 70–80 мк. Спектры были сняты на спектрометре UR-20, а дифрактограммы — на приборе УРС-50-ИМ.

### Результаты и их обсуждение

Показано, что при сополимеризации этилена с гексеном-1 на указанной катализитической системе гомополимеры не образуются [4].

Результаты сополимеризации этилена с гексеном-1 сведены в табл. 1, из которой следует, что с повышением концентрации этилена в жидкой фазе выход и характеристическая вязкость сополимера увеличиваются.

Для определения состава сополимера был использован метод ИК-спектроскопии, основанный на определении оптических плотностей аналитических полос. За меру содержания связанного гексена-1 в сополимере была принята оптическая плотность полосы 1378 см<sup>-1</sup>, интенсивность которой пропорциональна количеству бутильных ответвлений и, следовательно, числу звеньев гексена-1 (рис. 2).

В качестве стандарта толщины выбрана полоса 4310 см<sup>-1</sup>, которая является комбинацией полос 2926 и 1465 см<sup>-1</sup>, принадлежащих колебаниям связей C—H [5, 6].