

жения были поставлены специальные опыты по изучению кристаллизации модельных образцов СКД-1, в которых разветвленность создавалась путем структурирования и последующего вальцевания каучука (табл. 3). Видно, что структурирование незначительно изменило максимальную скорость, но в два раза уменьшило полупериод кристаллизации. Вальцевание структурированного образца существенно увеличило скорость и привело к небольшому возрастанию полупериода.

Повышение скорости кристаллизации СКТ и СКД при ограниченном нарушении регулярности их молекулярной структуры за счет введения функциональных групп, а также в результате образования редкой пространственной сетки или разветвленности макромолекул, по-видимому, не связано со спецификой молекулярной структуры этих полимеров, а обусловлено во всех случаях возникновением участков макромолекул, обладающих относительно малой кинетической энергией. Они стимулируют образование кристаллических зародышей, подобно частицам примесей при кристаллизации низкомолекулярных веществ. Таким образом, увеличение скорости кристаллизации в рассмотренных случаях происходит за счет интенсивного зародышеобразования, о чем свидетельствует резкое уменьшение индукционного периода кристаллизации.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
24 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Г. Т. Ткаченко, 16-я Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1966.
2. Г. Е. Новикова, А. И. Марей, М. А. Беркович, Высокомолек. соед., Б11, 502, 1969.
3. Г. Е. Новикова, А. И. Марей, М. А. Беркович, 17-я Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.
4. В. Ю. Левин, В. А. Москаленко, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А12, 2588, 1970.
5. М. Ф. Бухина, М. В. Воеводская, Б. П. Карапашов, Высокомолек. соед., А13, 775, 1971.
6. А. И. Марей, Н. П. Кузнецова, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.
7. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
8. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, 5-я конференция по замене натурального каучука на синтетический, Ярославль, 1964.
9. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 6, 64, 1964.

УДК 541(64+24)

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖУЗЛОВЫХ ЦЕПЕЙ В СПИТЫХ ПОЛИМЕРАХ

В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй

Физико-механические свойства спищих полимеров зависят от целого комплекса характеристик их молекулярной структуры, в частности, от густоты пространственной сетки или среднечисленного молекулярного веса межузловых цепей, функциональности узлов пространственной сетки, количества различных функциональных групп, их полярности и способности к межмолекулярному взаимодействию, микроструктуры основной цепи, ее гибкости и т. д. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию влияния вышеуказанных па-

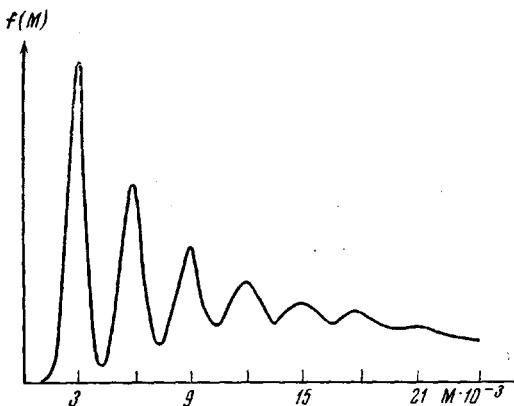
раметров на свойства сшитых полимеров. В то же время лишь в нескольких работах в той или иной степени затрагивается вопрос о влиянии МВР межузловых цепей пространственных полимеров на их свойства [1–4]. О возможности такого влияния указывается в работах Флори [5] и Гехмана [6]. Гехман считает, например, что уменьшение доли коротких полимерных цепей должно приводить к повышению прочности сшитых полимеров. Какие-либо экспериментальные данные, свидетельствующие о прямой связи МВР межузловых цепей в сшитых полимерах с их свойствами, нам не известны. Надежные экспериментальные методы определения МВР межузловых цепей отсутствуют; можно сослаться лишь на две работы, в которых указывается на взаимосвязь МВР межузловых цепей с видом зависимости давления набухания от объемной доли полимера [7] и с видом временной зависимости доли неразорванных полимерных цепей в образцах, релаксирующих при постоянном удлинении [8].

Ввиду изложенного, нам представляется интересной и важной задача по расчету МВР межузловых цепей в зависимости от МВР исходного полимера или олигомера и от типа системы отверждения. Из-за большого разнообразия систем отверждения, их принципиального отличия друг от друга практически невозможно в общем виде решить поставленную задачу. Поэтому мы рассмотрим частный случай, когда сшитый полимер образуется в реакции бифункционального олигомера с концевыми группами A_1 , удлиняющего бифункционального агента $B \sim B$ и разветвляющего агента с функциональностью $i \geq 3$ с концевыми группами A_2 , так что группы A_1 и A_2 могут реагировать с группами B и имеют при этом равные реакционные способности, не изменяющиеся по ходу реакции. Молекулярные веса молекул $B \sim B$ и разветвляющего агента будем считать малыми и не будем учитывать их при расчете МВР сшитого полимера. Следует отметить, что указанные ограничения вполне допустимы, в частности, в случае целого ряда полиуретановых систем.

Пусть исходные концентрации групп B , A_1 , A_2 , выраженные в произвольных безразмерных единицах, удовлетворяют условию $[B]_0 = [A_1]_0 + [A_2]_0 = 1$. Введем параметр $\rho = [A_2] / [A_1] + [A_2]$. При этом ввиду равенства реакционных способностей функциональных групп соотношения между их концентрациями будут сохраняться по ходу реакции, т. е. $\rho = \text{const}$ и $[A_2]_0 = \rho$, $[A_1]_0 = 1 - \rho$.

Найдем вероятность того, что данная олигомерная молекула войдет в полимерную цепь, соединяющую два центра разветвления и состоящую из n олигомерных молекул. При условии, что реакция взаимодействия групп A_2 и A_1 с группами B прошла до конца, вероятность того, что данная группа A_1 будет соединена через молекулу $B \sim B$ с группой A_1 или A_2 , пропорциональна исходной концентрации этих групп $(1 - \rho)$ или ρ соответственно. Отсюда для вероятности образования межузловых цепей, состоящих из $1, 2 \dots n$ олигомерных молекул, получим значения $P_1 = \rho^2$, $P_2 = 2\rho^2(1 - \rho)$, \dots , $P_n = n\rho^2(1 - \rho)^{n-1}$. Множитель n в выражении для P_n объясняется тем, что выбранная олигомерная молекула может n различными способами войти в полимерную цепь из n олигомерных молекул. Видно, что выражение для P_n удовлетворяет нормировке на 1, что соответствует условию: каждая произвольно выбранная олигомерная молекула обязательно войдет в пространственную полимерную сетку.

Так как, согласно начальным условиям, исходная концентрация олигомерных молекул равна $1/2(1 - \rho)$, то концентрация таких молекул, вошедших в полимерные цепи, состоящие из n олигомерных молекул, равна $1/2(1 - \rho) P_n = 1/2(1 - \rho)^n \cdot \rho^2 n$. Соответственно концентрация полимерных цепей, содержащих n олигомерных молекул, равна $1/2(1 - \rho)^n \cdot \rho^2$. Суммируя это выражение по n от 1 до ∞ , получим концентрацию цепей содержащих не меньше одной олигомерной молекулы, равную $1/2\rho(1 - \rho)$. С целью проверки получим это значение другим способом. Концентрация цепей, включая случаи $n = 0$, равна [9] $k = i/2[c]$, где $[c]$ — концентрация разветвляющего i -функционального агента, равная в нашем случае ρ/i ; отсюда $k = \rho/2$. Найдем теперь концентрацию цепей с $n = 0$. Вероятность того,



МВР межузловых цепей сшитого полимера
 $(M_n^{(1)} = 3000, \beta^{(1)} = 1,025; \rho = 1/7)$

МВР межузловых цепей выпишем в виде суммы $f(M) = \sum_{n=1}^{\infty} W_n(M)$, где $W_n(M)$ — МВР межузловых цепей, состоящих из n олигомерных молекул. Пусть МВР исходного олигомера может быть описано часто используемым в таких случаях распределением

что произвольно выбранная молекула $B \rightsquigarrow B$ прореагирует с двумя группами A_2 , равна ρ^2 . А так как согласно начальным условиям концентрация молекул $B \rightsquigarrow B$ равна $1/2$, то концентрация межузловых цепей с $n = 0$ равна $\rho^2/2$. Таким образом, для концентрации цепей с $n \geq 1$, получаем выражение $\rho/2 - \rho^2/2 = \rho(1 - \rho)/2$, что совпадает с приведенным выше и полученным другим способом выражением.

МВР межузловых цепей выпишем в виде суммы $f(M) =$

$$W_0 = \frac{\gamma^\alpha (1-\rho)}{2(\alpha-1)!} M^{\alpha-1} e^{-\gamma M} \quad (1)$$

Тогда

$$W_1 = \rho^2 W_0 = a_1 M^{\alpha-1} e^{-\gamma M}; \quad W_2 = \int_0^M W_1(x) W_1(M-x) dx = \\ = a_2 M^{2\alpha-1} e^{-\gamma M}; \quad W_3 = \int_0^M W_1(x) W_2(M-x) dx = a_3 M^{3\alpha-1} e^{-\gamma M} \quad \text{и т. д.}$$

Коэффициенты a_n находим, нормируя выражения W_n к соответствующим концентрациям полимерных цепей:

$$\int_0^{\infty} W_n(x) dx = \frac{1}{2}\rho^2(1-\rho)^n, \quad \text{откуда} \quad a_n = \frac{1}{2}\rho^2(1-\rho)^n \frac{\sqrt{n\alpha}}{(n\alpha-1)!}$$

В результате для МВР межузловых цепей получаем такое выражение

$$f(M) = \frac{1}{2} \rho^2 e^{-\gamma M} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho)^n}{(n\alpha - 1)!} \gamma^{n\alpha} M^{n\alpha - 1} \quad (2)$$

Рассмотрим теперь чисто формально связь ширины распределений (1) и (2), выраженных в виде отношений средневесового и среднечисленного молекулярных весов $\beta = M_w / M_n$. В случае (1) $M_n^{(1)} = \alpha / \gamma$; $M_w^{(1)} =$

$= (\alpha + 1) / \gamma; \beta^{(1)} = (\alpha + 1) / \alpha$. Отсюда $\alpha = 1 / (\beta^{(1)} - 1)$. В случае (2)
 $\gamma = \alpha / \gamma \rho; M_w^{(2)} = 1 / \gamma + \alpha / \gamma (2 - \rho / \rho); \beta^{(2)} = \rho / \alpha + (2 - \rho)$.

Подставив в выражение для $\beta^{(2)}$ значение $\alpha = 1 / \beta^{(1)} - 1$, получим выражение $\beta^{(2)} = 2(1 - \rho) + \rho \beta^{(1)}$, непосредственно связывающее ширины исходного МВР олигомера и МВР межузловых цепей образующегося на его основе спитого полимера. Из этого выражения видно, что $\beta^{(2)}$ и $\beta^{(1)}$ связаны линейно.

При переходе от олигомера к спитому полимеру кроме изменения ширины распределения изменяется и его форма. Так, для случая, когда $\alpha / \gamma = 3000$ при $\alpha > 20$ мономодальное МВР исходного олигомера переходит в полимодальное МВР межузловых цепей (рисунок). Следует ожидать, что такой характер МВР межузловых цепей может оказаться на некоторых свойствах спитых полимеров и может быть обнаружен экспериментально.

Отметим, что сделанные выводы полностью справедливы и для случая, когда спитый полимер образуется в реакции бифункционального олигомера с концевыми группами A_2 и удлиняющего и разветвляющего низкомолекулярных агентов с концевыми группами B .

Таким образом, полученные результаты позволяют связать для частного рассмотренного случая МВР исходного олигомера с МВР межузловых цепей образующегося на его основе спитого полимера, что дает возможность изучать зависимость свойств спитых полимеров от МВР межузловых цепей.

Поступила в редакцию
31 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. McCormick, F. M. Brower, L. Kin, J. Polymer Sci., **39**, 87, 1959.
2. A. V. Tobolsky, R. Schaffhauser, R. Böhme, J. Polymer Sci., **B2**, 103, 1964.
3. A. V. Tobolsky, K. Murakami, J. Polymer Sci., **47**, 55, 1960.
4. K. Ninomiya, J. D. Ferry, Y. Oyanagi, J. Phys. Chem., **67**, 2297, 1963.
5. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., **11**, 512, 1943.
6. S. D. Gehman, Rubber Chem. and Technol., **42**, 659, 1969.
7. S. D. Gehman, Rubber Chem. and Technol., **40**, 532, 1967.
8. A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **B2**, 637, 1964.
9. А. Тобольский, Структура и свойства полимеров, «Химия», 1964