

тому, связано с тем, что их распад на освободные радикалы энергетически менее выгоден.

Эти выводы справедливы и для тех условий предоблучения ПЭНП и последующей прививки на него различных мономеров, которые используются на практике, ибо в том случае, когда облучение пленок ПЭНП проводили в атмосфере воздуха или кислорода при комнатной температуре, в полимере накапливались те же гидроперекисные и другие кислородсодержащие группы, но в большем количестве, чем в результате облучения при низкой температуре. При прогреве же полимера, облученного как при низкой так и при комнатной температуре, до 76° и в процессе прививки наблюдались аналогичные изменения концентрации кислородсодержащих групп.

Полученные результаты свидетельствуют об участии в процессе прививки сополимеризации, во-первых, ассоциатов гидроперекисей и, во-вторых, карбонильных групп, возникающих при окислении облученного ПЭНП.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. J. Burlant, D. H. Green, J. Polymer Sci.*, 28, 252, 1958.
2. *А. Шаниро*, Сб. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 156.
3. *J. P. Luongo, J. Polymer Sci.*, 42, 139, 1960.
4. *П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанев, А. М. Дубинская, М. У. Кисляк*, Высокомолек. соед., А10, 2265, 1968.
5. *Ф. Ф. Сузов, З. Ф. Ильичева, Н. А. Словохотова, Д. М. Марголин, В. Д. Терихов*, Химия высоких энергий, 1, 58, 1967.
6. *В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен*, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
7. *H. T. Slover, L. K. Digan, J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 35, 350, 1958.
8. *Н. М. Эмануэль*, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», 1968, стр. 319.
9. *В. Л. Антоновский, В. А. Терентьев*, Ж. общ. химии, 3, 245, 1957.
10. *Е. Т. Денисов*, Ж. физ. химии, 38, 3, 1964.

УДК 541.64:539.107

РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ДЛИНАМ МЕЖУЗЛОВЫХ ЦЕПЕЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ

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

В литературе практически не затрагивается вопрос о пространственной организации структурных элементов в сшитых полимерах, хотя, как нам кажется, именно особенности взаимного расположения в пространстве узлов и цепей сшитых полимеров и определяют в конечном счете уровень их прочностных характеристик, на фоне которого действуют остальные характеристики молекулярной структуры. По-видимому, тот факт, что прочность сшитых полимеров в области высокоэластичности значительно ниже теоретической прочности [1], обусловлен именно нерегулярным пространственным строением таких полимеров, в результате чего происходит концентрация напряжения на отдельных полимерных цепях, что даже в отсутствие дефектов в обычном понимании этого слова (свободные концы, микротрещины и т. д.) должно вести к уменьшению прочности. В работах [2, 3] уменьшение прочности резины по сравнению с теоретическими расчетными значениями прочности объясняется образованием каркаса из полимерных цепей, воспринимающего основную долю нагрузки и включающего в себя малую долю полимерных цепей. Статистические теории прочности резин [4] часто предполагают наличие так называемых напряжений второго рода, под которыми понимаются перенапряжения на отдельных полимерных цепях, возникающие вследствие неравномерного распределения напряжений по различным структурным элементам из-за нерегулярной структуры резины. Вполне понятно поэтому, что большой интерес представляет рассмотрение пространственной структуры сшитых полимеров, поиск и возможное устранение причин, ответственных за структурные неоднородности.

Для описания пространственной структуры спитых полимеров необходимо знать, в частности, распределения по длинам межузловых цепей (МВР), по расстояниям между ближайшими узлами разветвления, по числу узлов, заключенных в сфере с радиусом, равным расстоянию между двумя узлами, связанными полимерной цепью. В качестве первого шага к решению поставленной задачи в данной работе проводится расчет МВР межузловых цепей в зависимости от МВР исходного олигомера или полимера и от типа системы отверждения.

Из-за большого разнообразия систем отверждения и их принципиального отличия друг от друга практически невозможно в общем виде решить поставленную задачу. Поэтому мы рассмотрим частный случай, когда спитый полимер образуется в реакции бифункционального олигомера с концевыми группами A_1 , удлинителя бифункционального агента $V_1 \sim V_2$, разветвляющего агента с числом функциональных групп $l \geq 3$ с концевыми группами A_2 , так что группы A_1 и A_2 могут реагировать только с группами V_1 и V_2 , причем реакционные способности групп A_1 , A_2 , V_1 и V_2 не меняются по ходу реакции. Молекулярные веса молекул $V_1 \sim V_2$ и разветвляющего агента будем считать малыми и не будем учитывать их при расчете МВР межузловых цепей спитого полимера. Следует отметить, что указанные ограничения вполне допустимы, в частности, в случае целого ряда полиуретановых систем.

Пусть исходные концентрации групп A_1 , A_2 , V_1 и V_2 , выраженные в произвольных безразмерных единицах, удовлетворяют условию $[A_1]_0 + [A_2]_0 = 2[V_1]_0 = 2[V_2]_0 = 1$. Соотношения между текущими концентрациями функциональных групп обозначим через

$$\rho = \frac{[A_2]}{[A_1] + [A_2]} \quad \text{и} \quad \eta = \frac{[B_2]}{[B_1] + [B_2]} = \frac{[B_2]}{[B]};$$

$$\rho(t=0) = \rho_0; \quad \eta(t=0) = 1/2.$$

Предположим, что взаимодействие между функциональными группами A_i и V_j следует общему второму порядку и первому порядку по каждому из реагентов. Тогда кинетические уравнения расхода групп A_i и V_j будут выглядеть следующим образом:

$$-d[A_i]/dt = k_{i1}[A_i][V_1] + k_{i2}[A_i][V_2] = k_{i1}[A_i] \left([B_1] + \frac{1}{\nu}[B_2] \right), \quad i=1, 2;$$

$$-d[V_j]/dt = k_{1j}[A_1][V_j] + k_{2j}[A_2][V_j] = k_{1j}[V_j] \left([A_1] + \frac{1}{\lambda}[A_2] \right), \quad j=1, 2;$$

$$\text{где } \lambda = k_{1j}/k_{2j}, \quad \nu = k_{i1}/k_{i2}.$$

С помощью этих кинетических уравнений можно выписать соотношения между изменениями концентраций A_i , V_j и V за время dt в произвольный момент времени t от начала реакции

$$d[A_1] = \frac{\lambda(1-\rho)}{\rho + \lambda(1-\rho)} d[B], \quad d[A_2] = \frac{\rho}{\rho + \lambda(1-\rho)} d[B],$$

$$d[B_1] = \frac{\nu(1-\eta)}{\eta + \nu(1-\eta)} d[B], \quad d[B_2] = \frac{\eta}{\eta + \nu(1-\eta)} d[B].$$

В дальнейшем нам понадобятся соотношения между ρ и η и $[B]$. Из определения ρ следует, что

$$\rho([B]) = \frac{[A_2]}{[A_1] + [A_2]} = \frac{\rho_0 - \int_{[A_2]}^{[A_2]_0} d[A_2]}{[B]} = \frac{\rho_0 - \int_{[B]}^{[B]_0} \frac{\rho}{\rho + \lambda(1-\rho)} d[B]}{[B]}$$

Решая это уравнение, получим

$$\frac{\rho^\lambda}{1-\rho} = \frac{\rho_0^\lambda}{1-\rho_0} [B]^{1-\lambda} \quad (1)$$

Аналогично

$$\frac{\eta^v}{1-\eta} = \frac{\eta_0^v}{1-\eta_0} [B]^{1-v} \quad (2)$$

Рассмотрим теперь процесс образования шпигота полимера, предполагая, что реакции функциональных групп идут до конца.

За промежуток dt в произвольный момент времени t прореагирует $d[B_1]$ групп B_1 . Из них

$$\frac{d[A_1]}{d[A_1]+d[A_2]} d[B_1] = \frac{\lambda(1-\rho)}{\rho+\lambda(1-\rho)} d[B_1]$$

прореагирует с группами A_1 , а $\frac{d[A_2]}{d[A_1]+d[A_2]} d[B_1] = \frac{\rho}{\rho+\lambda(1-\rho)} d[B_1]$

прореагирует с группами A_2 . Разделив эти выражения на исходную концентрацию групп B_1 $[B_1]_0=1/2$, получим вероятности того, что группа B_1 прореагирует за время dt с группами A_1 или A_2

$$\frac{2\lambda(1-\rho)}{\rho+\lambda(1-\rho)} d[B_1] = \frac{2\lambda(1-\rho)}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{v(1-\eta)}{\eta+v(1-\eta)} d[B] \quad \text{и}$$

$$\frac{2\rho}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{v(1-\eta)}{\eta+v(1-\eta)} d[B].$$

соответственно.

Для получения вероятности $P_{B_1A_1}$ того, что указанные акты произойдут в течение всего процесса, надо полученные выражения проинтегрировать по $[B]$ от 0 до $[B]_0$.

$$P_{B_1A_1} = \int_0^{[B]_0} \frac{2\lambda(1-\rho)}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{v(1-\eta)}{\eta+v(1-\eta)} d[B] = 2I_{11},$$

$$P_{B_1A_2} = \int_0^{[B]_0} \frac{2\rho}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{v(1-\eta)}{\eta+v(1-\eta)} d[B] = 2I_{12},$$

Аналогичные выражения можно записать и для вероятностей $P_{B_2A_1}$ и $P_{B_2A_2}$

$$P_{B_2A_1} = \int_0^{[B]_0} \frac{2\lambda(1-\rho)}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{\eta}{\eta+v(1-\eta)} d[B] = 2I_{21},$$

$$P_{B_2A_2} = \int_0^{[B]_0} \frac{2\rho}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{\eta}{\eta+v(1-\eta)} d[B] = 2I_{22}.$$

Для вероятностей того, что группа A_1 или A_2 прореагируют в течение процесса с группами B_1 или B_2 аналогичным образом можно получить следующие выражения:

$$P_{A_1B_1} = \int_0^{[B]_0} \frac{1}{1-\rho_0} \cdot \frac{\lambda(1-\rho)}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{\nu(1-\eta)}{\eta+\nu(1-\eta)} d[B] = \frac{1}{1-\rho_0} \cdot I_{11},$$

$$P_{A_1B_2} = \int_0^{[B]_0} \frac{1}{1-\rho_0} \cdot \frac{\lambda(1-\rho)}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{\eta}{\eta+\nu(1-\eta)} d[B] = \frac{1}{1-\rho_0} \cdot I_{21},$$

$$P_{A_2B_1} = \int_0^{[B]_0} \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\rho}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{\nu(1-\eta)}{\eta+\nu(1-\eta)} d[B] = \frac{1}{\rho_0} \cdot I_{12},$$

$$P_{A_2B_2} = \int_0^{[B]_0} \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{\rho}{\rho+\lambda(1-\rho)} \cdot \frac{\eta}{\eta+\nu(1-\eta)} d[B] = \frac{1}{\rho_0} \cdot I_{22}.$$

Так как мы предполагаем, что каждая функциональная группа обязательно прореагирует в ходе реакции, то каждая из сумм $P_{B_1A_1} + P_{B_1A_2}$, $P_{B_2A_1} + P_{B_2A_2}$, $P_{A_1B_1} + P_{A_1B_2}$, $P_{A_2B_1} + P_{A_2B_2}$ равна единице. Поэтому $I_{11} + I_{12} = 1/2$, $I_{12} + I_{22} = 1/\rho_0$, $I_{11} + I_{21} = 1/(1-\rho_0)$, $I_{21} + I_{22} = 1/2$.

Используя вероятности $P_{B_iA_i}$ и $P_{A_iB_i}$ выпишем выражения для вероятностей P_i того, что произвольно выбранная олигомерная молекула войдет в межузловые цепи, состоящие из $i=1, 2, \dots, n$ олигомерных молекул. Из рассмотрения различных возможных комбинаций молекул $B_1 \dots B_2$ и $A_1 \dots A_i$ в межузловой цепи, состоящей из одной олигомерной молекулы и двух молекул $B_1 \dots B_2$, можно получить следующее выражение для P_1 : $P_1 = P_{A_1B_1} \cdot P_{B_1A_2} \cdot P_{A_1B_1} \cdot P_{B_2A_2} + P_{A_1B_1} \cdot P_{B_2A_2} \cdot P_{A_1B_1} \cdot P_{B_2B_2} + P_{A_1B_2} \cdot P_{B_1A_2} \cdot P_{A_1B_2} \cdot P_{B_1A_2} + P_{A_1B_2} \cdot P_{B_2A_2} \cdot P_{A_1B_2} \cdot P_{B_1A_2} = \frac{4}{(1-\rho_0)^2} (I_{11}I_{22} + I_{12}I_{21})^2$.

Выражение для P_n выглядит следующим образом:

$$P_n = nP_1 \left(\frac{4}{1-\rho_0} I_{21}I_{11} \right)^{n-1},$$

где множитель n появляется из-за того, что молекула олигомера может занимать в цепи n различных положений. Умножая P_n на концентрацию олигомерных молекул $(1-\rho_0)/2$ и деля на n , получим выражение для концентрации c_n межузловых цепей, состоящих из n олигомерных молекул

$$c_n = \frac{1-\rho_0}{2} \frac{P_n}{n} = \frac{2}{1-\rho_0} (I_{11}I_{22} + I_{12}I_{21})^2 \left(\frac{4}{1-\rho_0} I_{21}I_{11} \right)^{n-1}$$

Для случая $\lambda=\nu=1$ $I_{11}=(1-\rho_0)/2$, $I_{22}=\rho_0/2$, $I_{12}=\rho_0/2$, $I_{21}=(1-\rho_0)/2$.

При этом

$$c_n = \frac{1}{2} \rho_0^2 (1-\rho_0)^n, \text{ а } P_n = n\rho_0^2 (1-\rho_0)^{n-1}.$$

Видно, что выражение для P_n удовлетворяет нормировке на единицу, что соответствует условию: каждая произвольно выбранная олигомерная молекула обязательно войдет в пространственную полимерную сетку.

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 олигомерных молекул

кул. Пусть МВР исходного олигомера может быть описано часто используемым в таких случаях распределением

$$W_0 = \frac{\gamma^\alpha (1-\rho_0)}{2\Gamma(\alpha)} M^{\alpha-1} e^{-\gamma M},$$

тогда

$$W_1 = a_1 M^{\alpha-1} e^{-\gamma M}; \quad W_2 = \int_0^M W_1(x) W_1(M-x) dx = a_2 M^{2\alpha-1} e^{-\gamma M};$$

$$W_3 = \int_0^M W_1(x) W_2(M-x) dx = a_3 M^{3\alpha-1} e^{-\gamma M}$$

$$W_n = \int_0^M W_1(x) W_{n-1}(M-x) dx = a_n M^{n\alpha-1} e^{-\gamma M}$$

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

$$\int_0^\infty W_n(x) dx = c_n = \frac{2}{1-\rho_0} (I_{11}I_{22} + I_{12}I_{21})^2 \left(\frac{4}{1-\rho_0} I_{21}I_{11} \right)^{n-1},$$

откуда

$$a_n = \frac{4}{1-\rho_0} (I_{11}I_{22} + I_{12}I_{21})^2 \left(\frac{4}{1-\rho_0} I_{21}I_{11} \right)^{n-1} \frac{\gamma^{n\alpha}}{\Gamma(n\alpha)}$$

В результате для МВР межузловых цепей получаем выражение

$$f(M) = \frac{4(I_{11}I_{22} + I_{12}I_{21})^2}{1-\rho_0} e^{-\gamma M} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{4}{1-\rho_0} I_{21}I_{11} \right)^{n-1} \frac{\gamma^{n\alpha}}{\Gamma(n\alpha)} M^{n\alpha-1}$$

Анализ полученного выражения показывает, что форма МВР межузловых цепей может существенно отличаться от формы МВР исходного олигомера. При достаточно узком МВР исходного олигомера образующийся на его основе сшитый полимер имеет полимодальное МВР межузловых цепей (рис. 1). Следует ожидать, что такой характер МВР межузловых цепей может сказаться на некоторых свойствах сшитых полимеров и может быть обнаружен экспериментально.

При широком МВР исходного олигомера ($\alpha < 10$) МВР межузловых цепей образующегося на его основе сшитого полимера мономодально и может быть охарактеризовано шириной МВР, выраженной в виде отношения среднечисленного и средневесового молекулярных весов межузловых цепей $\beta^{(2)} = M_w/M_n$.

Из $f(M)$ с учетом соотношений между I_{ij} следует, что

$$\beta^{(2)} = \frac{\alpha+1}{\alpha} + \frac{4}{1-\rho_0} \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) \left(\frac{1}{2} - I_{22} \right) \left(\frac{1}{2} - \rho_0 + I_{22} \right).$$

Ширина МВР исходного олигомера $\beta^{(1)} = (\alpha+1)/\alpha$.

Ввиду того, что ширина МВР межузловых цепей влияет, по-видимому [5, 6], на свойства сшитых полимеров, представляет интерес рассмотрение зависимости $\beta^{(2)}$ от ρ_0 , λ , ν , α . Из выражения для $\beta^{(2)}$ видно, что при $\alpha \rightarrow 1$, т. е. при $\beta^{(1)} \rightarrow 2$, $\beta^{(2)}$ также, независимо от ρ_0 , λ , ν , стремится к 2. При равных реакционных способностях функциональных групп $\beta^{(2)} = (1+\alpha)/\alpha + (1 - \frac{1}{\alpha})(1-\rho_0)$, причем при $\beta^{(1)} < 2$ $\beta^{(1)} < \beta^{(2)} < 2$, а при $\beta^{(1)} > 2$ $2 < \beta^{(2)} < \beta^{(1)}$, т. е. при переходе к сшитому полимеру достаточно узкое МВР олигомера ($\beta^{(1)} < 2$) уширяется, а широкое ($\beta^{(1)} > 2$) — сужается.

При $\lambda=1$, $\nu \neq 1$ или $\lambda \neq 1$, $\nu=1$ $\beta^{(2)}$ имеет тот же вид, что и при $\lambda=\nu=1$. Рассмотрение влияния соотношения реакционных способностей на $\beta^{(2)}$ проведем для случая $\rho_0=1/2$, $\lambda=\nu$. При этом используя уравнения (1) и (2), можно получить зависимость I_{22} от $\lambda=\nu$ (рис. 2). На основании этой зависимости можно сделать вывод, что при $\beta^{(1)} < 2$ при одновременном увеличении λ и ν $\beta^{(2)}$ уменьшается, т. е. с увеличением различия реакционных способностей групп A_1 и A_2 , B_1 и B_2 МВР межузловых цепей сужается. И наоборот, при $\beta^{(1)} > 2$ с увеличением различия реакционных способностей групп A_1 и A_2 , B_1 и B_2 МВР межузловых цепей уширяется.

Ввиду отсутствия экспериментальных методов оценки формы и ширины МВР межузловых цепей в шитых полимерах проведенные расчеты должны представить интерес при оценке влияния МВР межузловых цепей на свойства шитых полимеров.

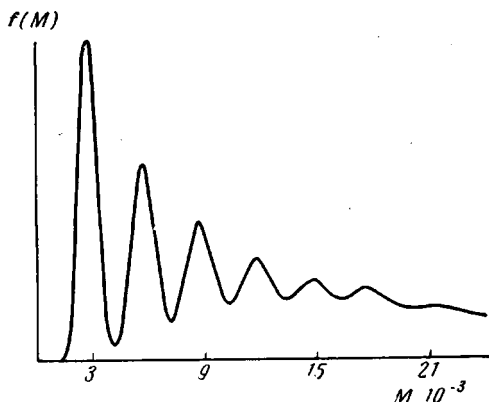


Рис. 1. МВР межузловых цепей шитого полимера при $M_n^{(1)}=3000$, $\beta^{(1)}=1,025$ и $\rho_0=1/7$

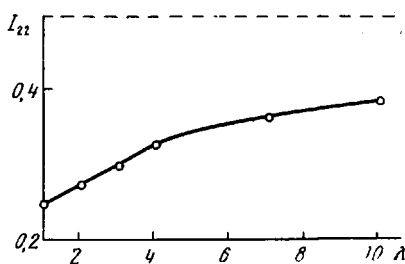


Рис. 2. Зависимость I_{22} от $\lambda=\nu$ при $\rho_0=1/2$ (при $\lambda=\nu \rightarrow \infty$, $I_{22} \rightarrow 1/2$)

Для завершения картины распределения по длинам межузловых цепей вычислим для рассмотренного случая число цепей, не содержащих олигомерных молекул и состоящих лишь из одной молекулы $B_1 \sim B_2$, связывающей два центра разветвления. Вероятность того, что произвольно выбранная молекула $B_1 \sim B_2$ будет связывать два центра разветвления, составляет $P_{B_1 A_1} P_{B_1 A_2} = 4I_{22}I_{12}$. Умножая это выражение на исходную концентрацию молекул $B_1 \sim B_2$, получим концентрацию цепей, состоящих из одной молекулы $B_1 \sim B_2$ $G=2I_{22}I_{12}$. Используя соотношение $L_{23}+I_{12}=\rho_0$, получим $G=2(\rho_0-I_{22})I_{22}$. Отметим, что если длина цепи, состоящей из молекулы $B_1 \sim B_2$ и соответствующих остатков молекулы разветвляющего агента, меньше длины механического сегмента (это часто имеет место в случае полиуретановых систем), то такая цепь не будет участвовать в высокоэластической деформации образца, а связанные ею узлы разветвления будут играть роль единого узла разветвления большей функциональности.

Московский физико-технический институт

Поступила в редакцию
11 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Патрикеев, Докл. АН СССР, 120, 339, 1958.
2. Г. А. Патрикеев, Докл. АН СССР, 120, 562, 1958.
3. Г. А. Патрикеев, Механика полимеров, 1971, 221.
4. Г. М. Баргенов, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, 1964, стр. 157.
5. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 512, 1943.
6. S. D. Gehman, Rubber Chem. and Technol., 42, 659, 1969.