

тем, что  $A \cdot \bar{v}$  может зависеть от  $M$ , быть положительной или отрицательной, и для количественного определения величин  $A$  формулы (3) являются недостаточными. Литературные данные показывают, что  $A$  описывается соотношением

$$A = C_1 + C_2/n,$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — полуэмпирические константы [6, 7], причем величина  $C_2$  учитывает наличие химической неоднородности в цепи.

Для полиоксипропиленполиолов [8] величина  $A$  меняет знак в зависимости от числа гидроксильных групп. Значения величин  $A$  для других систем полимер — растворитель можно найти в работах [8—10].

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
26 I 1973.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Retpp, J. Polymer Sci., 23, 83, 1957.
2. C. Sadron, P. Retpp, J. Polymer Sci., 29, 133, 1958.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. В. П. Будтоев, Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970.
5. В. П. Будтоев, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., A16, 622, 1974.
6. A. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1031, 1471, 1951.
7. О. Ф. Безруков, В. П. Будтоев, В. П. Фоканов, Сборник ЯМР, IV, Изд-во ЛГУ, 1971, стр. 83.
8. В. П. Будтоев, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., A14, 2485, 1972.
9. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965; 8, 1908, 2041, 1966.
10. О. Ф. Безруков, В. П. Будтоев, Б. П. Николаев, Вестник ЛГУ, 1972, № 16, 60.

---

УДК 541.64:532.77

#### ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРЕ

*Л. И. Кузуб, В. И. Иржак, Л. М. Богданова,  
Н. С. Ениколопян*

Известно, что процесс гелеобразования сопровождается внутримолекулярной циклизацией, и по мере разбавления системы реакции внутримолекулярного спшивания играют все большую роль. При концентрациях полимера, соответствующих разбавленному раствору, когда клубки полимера отделены друг от друга, спшивание идет только внутримолекулярно, и сетка образоваться не может [1]. При умеренных концентрациях обычно представляют себе раствор полимера в виде сплошной лабильной сетки, концентрация сегментов данной цепи в каждом элементе объема существенно ниже средней концентрации полимера, и поэтому, как предполагают, процесс спшивания должен протекать в соответствии со статистической теорией [2].

На основании изучения вязкости умеренно концентрированных растворов полимеров [3] и процессов спшивания [4] была предложена «ячеистая» модель структуры полимерных растворов, которая предполагает, что концентрация сегментов, принадлежащих одной и той же цепи, в каждом элементе объема близка к средней концентрации полимера.

На факт аномально высокой вероятности циклизации при спшивании поливинилбутираля дизоцианатами в растворе было обращено внимание в работе [5]. В данной статье рассматриваются причины этого явления с точки зрения структуры раствора полимера.

## Экспериментальная часть

Сшивание поливинилбутираля (ПВБ) производства Ереванского завода «Поливинилацетат» ( $\bar{M}_w=5\cdot10^5$ ,  $\eta=1,25$ ), содержащего  $0,5\cdot10^4$  звеньев поливинилового спирта на цепь, проводили в растворе диоксана и пиридина при концентрациях полимера  $0,5-5,0 \text{ г/дл}$ . В качестве сивающего агента использовали  $4,4'$ -дифенилметандизоцианат (ДФДИ) в количестве  $(0,5-5,0)\cdot10^{-4} \text{ моль/г}$  полимера. Реакцию проводили в присутствии катализатора — дигидрилдилаурината олова ( $1\cdot10^{-4} \text{ моль/л}$ ) при  $25^\circ$ .

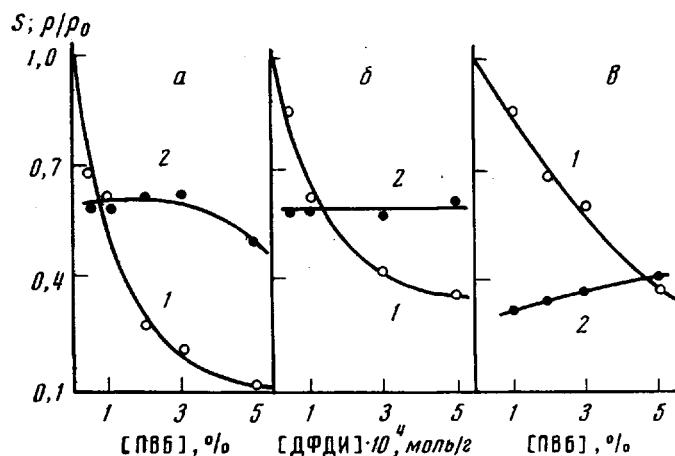
Гель- и золь-фракции разделяли экстракцией метиловым спиртом в аппарате Сокслета.

Концентрацию сивающего агента в золе определяли спектрофотометрически в области  $250 \text{ нм}$ ; характеристическую вязкость — в вискозиметре Уббелоде в диоксане при  $40^\circ$ .

Молекулярный вес ПВБ определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-2М в естественном свете при  $546 \text{ нм}$ ; величину инкремента показателя преломления растворов ПВБ в спирте — на рефрактометре ИРФ-23;  $d_{10}/d_c=0,120$ . Растворы полимеров обеспыливали центрифугированием на скоростной центрифуге в течение 1 часа при  $13\,000 \text{ об/мин}$ . Кривые турбидиметрического титрования снимали на приборе ФЭТ-1 в системе метиловый спирт — вода.

### Результаты и их обсуждение

В соответствии с предыдущими работами [5, 6], выход золь-фракции при сшивании намного превышает статистически возможный и имеет тенденцию к запределиванию с увеличением количества сивающего агента, причем этот предел растет с уменьшением концентрации раствора полимера (табл. 1, рисунок).



Выход золь-фракции  $S$  (1) и содержание сивающего агента в золе (2) при сшивании поливинилбутираля  $4,4'$ -дифенилметандизоцианатом в диоксане (а, б) и в пиридине (с)

Фракционирование полимера, происходящее в процессе сшивания, по-видимому, не является основной причиной высокого выхода золь-фракции, поскольку МВР исходного полимера довольно узкое (по данным светорассеяния  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 3$ ) и качественно сохраняется для золя (по данным турбидиметрического титрования). Молекулярный вес золя, хотя и ниже  $\bar{M}_w$  исходного полимера, достаточно высок для вхождения в гель при данном количестве сивающего агента.

Поэтому наблюдаемые эффекты можно связать с высокой степенью внутримолекулярной циклизации.

Как видно из табл. 1 и рисунка, а, в, выход золя падает с увеличением концентрации раствора полимера. Этот факт вполне согласуется с представлением о структуре раствора как системе перепутанных цепей.

Однако выход золь-фракции аномально высок и зависит от природы растворителя. Кроме того, содержание спивающего агента в золь-фракции  $\rho/\rho_0$  (величина, которая служит мерой вероятности циклизации) не падает с увеличением концентрации раствора. Вместе с тем модель перепутанных цепей предполагает, что с повышением концентрации

Таблица 1  
Зависимость выхода золь-фракции  
от концентрации ПВБ и ДФДИ

[ДФДИ] · 10 <sup>4</sup> , моль/г	Выход золя (%) при концентра- циях ПВБ		
	0,5% *	1,0% *	10,0% **
0,5	—	86,0	37
1,0	68,0	62,0	22
3,0	60,5	41,5	10
5,0	56,5	35,6	3

\* Сшивание в растворе диоксана.

\*\* Сшивание в растворе пиридина.

соотношение сегментов, принадлежащих данной и другим цепям, меняется в пользу чужих цепей. Следовательно, вероятность межмолекулярных реакций должна расти, а вероятность циклизации — падать.

Кроме того, «ячеистая» модель структуры предполагает, что относительная концентрация сегментов, принадлежащих данной цепи, существенно не меняется с увеличением концентрации раствора полимера, поскольку взаимопроникновение клубков минимально. Но это означает, что вероятность внутримолекулярной реакции, т. е. циклизации, не будет существенно меняться с увеличением концентрации раствора.

Из табл. 2 видно, что с увеличением концентрации полимера характеристическая вязкость молекул золь-фракции падает.

Если учесть, что  $\bar{M}_w$  существенно не меняется, а количество спивок на цепь золя остается практически постоянным (рисунок), трудно понять этот факт с точки зрения модели перепутанных цепей. Вместе с тем введение большого числа спивок в цепь полимера ( $\sim 50$  спивок/цепь) должно фиксировать его конформацию. Падение характеристической вязкости означает, что с увеличением концентрации полимера объем клубка макромолекулы должен сильно падать, в соответствии с представлениями о «ячеистой» структуре концентрированных систем полимеров.

Таким образом, основной причиной высокого выхода золь-фракции при сшивании поливинилбутираля дизоцианатами в растворе следует считать реакцию циклизации, протекающую внутри сильно свернутого по сравнению с  $\theta$ -конформацией клубка макромолекулы.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 I 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, G. Balmer, J. Polymer Sci., 57, 311, 1962.
2. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953, p. 347.
3. S. H. Maron, N. Nakajima, I. M. Krieger, J. Polymer Sci., 37, 1, 1959.
4. B. Vollmert, H. Stutz, Angew. Makromolek. Chem., 20, 71, 1971.
5. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 201, 1382, 1971.
6. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Всесоюзная конференция по полигуретанам, Киев, 1972.