

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ СПИВАНИИ ПОЛИМЕРОВ

*E. N. Распопова, Л. М. Богданова, В. И. Иржак,
Н. С. Ениколопян*

Несмотря на значительное число работ, как термодинамические, так и кинетические аспекты процессов образования сетчатых полимеров далеки от решения. Основная трудность связана с отсутствием методов описания и характеристики сетчатых структур: кроме среднего числа узлов, их средней функциональности и числа сшивок на цепь оперировать нечем. Вместе с тем следует ожидать, что именно детали строения в значительной степени определяют равновесные и прочностные свойства сетчатых полимеров.

Качественной характеристикой структуры сетчатого полимера является величина и строение золь-фракции, образующейся в процессе спшивания.

Как было показано ранее [1], интенсивное протекание реакции циклизации при спшивании поливинилбутираля приводит к повышенному выходу по сравнению с исходным полимером и изменению свойств молекул золь-фракции. Процессы, протекающие в золь-фракции, идут и в сплошной части полимера. Именно поэтому особенности строения растворимого полимера отражают особенности строения сетчатой структуры.

Одним из возможных путей установления связи между строением сетки и ее свойствами, а также установления особенностей процесса спшивания является синтез модельных структур из определенных элементов, например использование плейномеров. В нашей работе в качестве исходного материала для синтеза сетчатого полимера был использован поли- α -метилстирол (ПМС), полученный при анионной полимеризации на дианионах, причем обрыв цепи осуществляли на полихлорсиланах. Благодаря этому элементами сетки служили полимерные цепи с узким МВР, имеющие активные группы, способные образовывать узлы сетки заданной функциональности на обоих концах цепи.

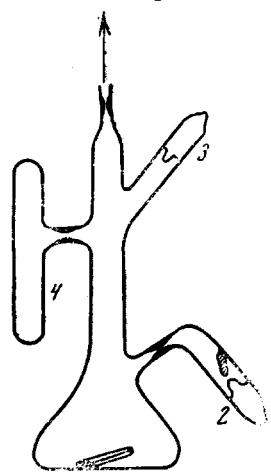


Рис. 1. Прибор для проведения полимеризации МС.

Пояснения см. текст

Экспериментальная часть

Анионную полимеризацию α -метилстирола (МС) проводили по модифицированной методике Венгера [2], в приборе, изображенном на рис. 1. Очищенный над калий-натриевым сплавом ТГФ и перегнанный над Na МС заливали в прибор, дегазировали, после чего раствор приводили в контакт с натриевым зеркалом. Получающиеся анионы МС расходовались на очищение раствора и стенок реактора от примесей. Окрашенный раствор переливали в сосуд 4, стенки реактора тщательно промывали, намораживая на них чистый ТГФ, после чего в реактор 1 перемораживали очищенный раствор, а сосуд 4 отпаивали. Раствор снова приводили в контакт с натриевым зеркалом, находящимся в сосуде 2 при -60° , после чего сосуд 2 отпаивали, а в реакторе 1 вели полимеризацию МС при -40° в течение 5–8 час. Полимеризацию обрывали полихлорсиланом, находившимся в запаянной ампуле 3. Полученный полимер высаживали в большом количестве водного метанола, отмывали до нейтральной реакции от избытка образующейся при гидролизе хлорсилановых групп HCl и сушили в аппарате Фишера при температуре кипения ацетона.

Молекулярный вес полимера определяли в толуоле при 25° по формуле $[\eta] = 7,8 \cdot 10^{-5} M^{0.73}$.

МВР полученного полимера оценивали турбидиметрическим титрованием бензольного раствора метанолом (рис. 2). M_w определяли методом светорассеяния на

приборе ФПС-2М в естественном свете при 546 нм в растворе толуола, который обесцвечивали на скоростной центрифуге при $13 \cdot 10^3$ об/мин в течение 40–60 мин. Величина инкремента показателя преломления, определенная на дифференциальном рефрактометре ИРФ-23, составляла 0,137 мл/г.

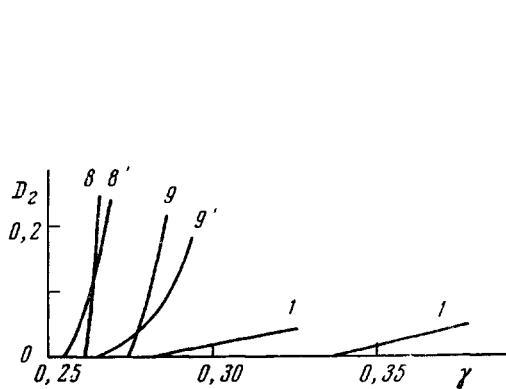


Рис. 2

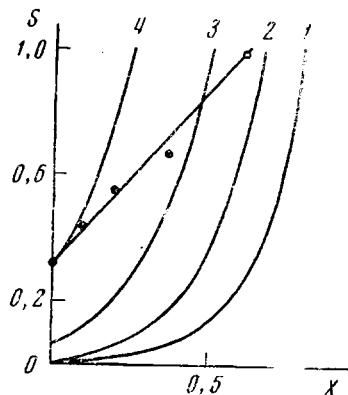
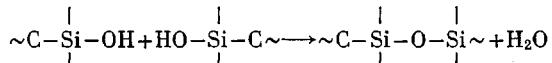


Рис. 3

Рис. 2. Турбидиметрические кривые полимеров до (1, 8, 9) и после прогревания (1', 8', 9'). Цифры у кривых – номера полимеров

Рис. 3. Зависимость выхода золь-фракции S от доли функциональности концевых групп полимера при $\beta=0,30$ (1); 0,40 (2); 0,50 (3); 0,60 (4). Точки – экспериментальные данные

Реакцию спшивания проводили нагреванием пленки полимера в вакууме при 200° в течение 5–8 час. При этом происходила конденсация по силоксановым группам



Величину золь-фракции определяли длительным отмыванием полимера бензolem в аппарате Сокслета. Полимер титровали в турбидиметре и определяли характеристическую вязкость.

Результаты и их обсуждение

Процесс спшивания полимеров сопровождается большим выходом золь-фракции. При этом, как видно из табл. 1, эта величина практически не зависит от молекулярного веса спшиваемого полимера.

Такой большой выход золь-фракции может быть обусловлен высокой степенью циклизации. Если циклизация цепи определяется куновской статистикой, то выход золя должен падать с увеличением молекулярного веса цепи, что не согласуется с данными опыта.

Большой выход золь-фракции может быть связан и с неполным протеканием реакции конденсации групп $\sim \text{SiOH}$ за время нагревания. Но, во-первых, в условиях опыта достигнуто предельное превращение по выходу гель-фракции, а во-вторых, уменьшение концентрации реагирующих групп при увеличении молекулярного веса полимера не приводит к увеличению выхода золь-фракции вследствие уменьшения скорости реакции конденсации.

Возможно, что большой выход золь-фракции обусловлен наличием неактивных концевых групп в полимерных цепях. Но этому предположению противоречат следующие факты.

Во-первых, неактивные концевые группы могут образоваться в процессе полимеризации МС в результате реакции обрыва на примесях; в этом случае полимер должен обладать широким МВР. Однако оценка МВР методом турбидиметрического титрования (рис. 2) показала, что распределение довольно узкое, по крайней мере для высокомолекулярных полимеров.

Таблица 1

Сшивание ПМС различного молекулярного веса; обрыватель — SiCl_4

Полимер, №	[η] полимера	$\bar{M}_v \cdot 10^{13}$	Выход геля, %	[η] золя	Полимер, №	[η] полимера	$\bar{M}_v \cdot 10^{13}$	Выход геля, %	[η] золя
1	0,14	30	52	0,15	5	0,34	95	60	0,33
2	0,19	40	52	0,25	6	0,53	175	65	0,25
3	0,30	80	68	0,13	7	0,90	370	55	0,84
4	0,31	80	59	0,12					

Таблица 2

Конденсация ПМС, оборванного R_2SiCl_2

Полимер, №	[η] полимера	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[η] золя	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ золя
8	0,61	215	205 ± 25	0,57	205 ± 25
9	0,54	180	180 ± 20	0,38	190 ± 20

Таблица 3

Сшивание полимеров с разной функциональностью

Содержание в смеси полимеров		[η] полимера	Выход геля, %	[η] золя	Доля монофункциональных групп X
3	8				
1,0	0,0	0,30	68	0,43	0,00
0,8	0,2	0,37	56	0,37	0,08
0,6	0,4	0,45	45	0,34	0,19
0,4	0,6	0,48	33	0,48	0,36
0,2	0,8	0,54	1	0,54	0,60
0,0	1,0	0,61	0	0,57	1,00

Кроме того, измеренный вискозиметрически молекулярный вес практически совпадает со средневесовым, полученным методом светорассеяния (табл. 2).

Во-вторых, как правило, $[\eta]$ золь-фракции меньше, чем у исходного полимера, и в то же время, как видно из кривых турбидиметрического титрования, растворимость хуже. Таким образом, золь-фракция не может представлять собой просто непрореагировавшие полимерные цепи. Кроме того, была исследована конденсация полимера, оборванного R_2SiCl_2 (табл. 2). Это приводило к образованию монофункциональных концевых групп, так что сетки получиться не могло, а могли образоваться линейные и циклические цепи. Опыт показал, что молекулярный вес полимера после конденсации не увеличился, а $[\eta]$ упала.

Все эти результаты свидетельствуют о том, что в системе интенсивно протекает реакция циклизации.

Статистическую оценку вероятности циклизации можно провести, используя математический аппарат теории ветвящихся процессов [1], из соотношения выхода золь-фракции и средней функциональности концевых групп, которую можно выразить, смешивая в различном соотношении полимеры с разной функциональностью концевых групп, например полимеры 3 и 8 (табл. 3).

Модель ветвящегося процесса построим следующим образом. Пусть система имеет всего M звеньев, из которых N_f — концевых с функциональ-

ностью f . Производящая функция вероятностей числа потомков от произвольно выбранного звена в нулевом поколении будет

$$F_0(q) = \frac{M - \sum N_f}{M} q^2 + \sum \frac{N_f}{M} q^{f+1},$$

где q — произвольный параметр.

Если β — вероятность того, что одна функциональность расходуется на циклизацию, т. е. не продолжает цепь, то производящая функция вероятностей для звена в первом и дальнейших поколениях будет

$$F_1(q) = \frac{M - \sum N_f}{M} q + \sum \frac{N_f}{M} [\beta + q(1-\beta)]^f$$

Допущения, сделанные при выводе соответствующих вероятностей, те же, что и в работе [1].

Отсюда получаем выражение для выхода золь-фракции

$$S = F_0(V),$$

где V — корень уравнения

$$V = F_1(V)$$

В данном случае

$$V = \frac{1}{2(1-\beta)} \left\{ \sqrt{\frac{1-3\beta-X(1-\beta)}{(1-X)(1-\beta)}} - 1 - 2\beta \right\}$$

Как видно из рис. 3, расчет не может удовлетворительно описать результаты опыта. Это обстоятельство, а также упомянутое выше отсутствие зависимости выхода золь-фракции от молекулярного веса спицаемых цепей показывают, что статистический подход к описанию циклизации полимеров в данном случае неприменим.

Возможно, объяснение полученным результатам следует искать в отказе от модели перепутанных клубков в концентрированных системах и предположить, что полимерные клубки имеют размеры, существенно меньшие по сравнению с θ -условиями. Хотя блок полимера в энергетическом отношении близок к θ -системе, однако минимум свободной энергии системы не соответствует θ -конформации цепи. В разбавленном растворе изменение свободной энергии системы зависит только от изменения конформации данной цепи, поскольку перемещение молекул растворителя вследствие изменения конформации данной цепи не меняет свободной энергии системы. Если же средой являются полимерные цепи, то каждое изменение конформации данной цепи приводит к перемещению сегментов других цепей и тем самым к изменению конформации других цепей. Следовательно, свободная энергия системы не сводится только к свободной энергии данной цепи и, следовательно, минимуму свободной энергии должна соответствовать иная конформация цепи, отличная от конформации в θ -растворителе.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
30 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 201, 1382, 1971.
2. F. Wanger, Makromolek. Chem., 37, 143, 1960.