

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СПИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Для спитых полимеров, получаемых на основе системы  $A \cdots A$ ,  $A \cdots B$ ,  
 $B \cdots B$ ,  $B \cdots A$ , с помощью статистического подхода получены  
аналитические выражения для параметров молекулярной структуры.

Свойства спитых полимеров определяются их молекулярной структурой, взаимным пространственным расположением полимерных цепей и узлов спивки, характером и уровнем межмолекулярного взаимодействия. В качестве характеристик молекулярной структуры спитых полимеров мы рассматриваем весовые доли геля, золя и свободных концов, концентрацию активных полимерных цепей, МВР для активных полимерных межузловых цепей. Дефекты молекулярной структуры (золь и свободные концы) появляются в спитых полимерах, получаемых из олигомеров в результате наличия монофункциональных молекул в олигомере или в составе отверждающих агентов, нарушения стехиометрического соотношения между функциональными группами, незавершенности реакции.

В настоящей работе проведено рассмотрение молекулярной структуры спитых полимеров (за исключением МВР межузловых цепей), образующихся в реакции соединений с концевыми функциональными группами А и В:  $A \cdots A$ ,  $A \cdots B$ ,  $B \cdots B$ . Возможно также присутствие и монофункциональных молекул  $A \cdots$ ,  $B \cdots$ . При этом группы А реагируют только с группами В, и наоборот, т. е. исключаются вторичные и побочные реакции.

Введем дополнительно следующие ограничения: реакционные способности всех групп А и В одинаковы и не меняются по ходу реакции, молекулярный вес олигомера  $A \cdots A$  много больше молекулярных весов всех остальных компонентов системы, поэтому при рассмотрении весовых долей золя, геля, свободных концов можно пренебречь весом всех компонентов системы кроме олигомера.

Начнем рассмотрение с системы, состоящей из следующих компонентов:  $A_d \cdots A_d$ ,  $B_m \cdots$ ,  $B_d \cdots B_d$ ,  $B_t \cdots B_t$  (подстрочные знаки д, м и т означают, что группы А или В принадлежат ди-, моно- или трифункциональному реагенту соответственно). Будем считать сначала, что соотношение между функциональными группами А и В стехиометрическое, и реакция между ними идет до конца, т. е. не остается непрореагировавших функциональных групп. Влияние нестехиометрии и незавершенности реакции будет рассмотрено ниже.

Для математического описания такой системы необходимо предварительно дать ее физическое толкование. Будем рассматривать спитый по-

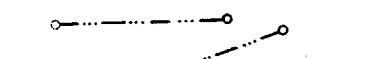
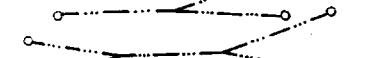
лимер, не имеющий золя и свободных концов, как единую замкнутую на себя пространственную полимерную сетку. Наличие монофункциональных агентов, незавершенности реакции, нарушения стехиометрии ведет к появлению дефектов молекулярной структуры — золя и свободных концов. Причем спитый полимер обязательно имеет две подсистемы: растворимую — золь и нерастворимую — гель. Золь в силу того, что он растворим, разумно рассматривать как набор макромолекул, по своим размерам намного меньших, чем вся система. Гель рассматривается обычно как связанная воедино подсистема, соизмеримая со всей системой, независимо от ее размера. Довольно сложным вопросом является циклизация в геле и в золе, причем под циклизацией понимается взаимодействие между функциональными группами, принадлежащими одному молекулярному образованию золя или геля. Теоретического рассмотрения циклизации на всем протяжении реакции в системах, аналогичных рассматриваемой в настоящей работе, не проводилось. Экспериментальным подтверждением того, что в таких системах циклизация в золе несущественна, может служить совпадение (или близость) экспериментально определенных значений степени превращения в точке гелеобразования с рассчитанными на основании теории гелеобразования, не учитывающей циклизацию [1, 2].

Поэтому разумно при теоретическом рассмотрении молекулярной структуры спитых полимеров, получаемых олигомерным способом, молекулярные образования золя представить в виде древообразных структур (таблица) без циклов.

При этом для того чтобы исключить трудности, возникающие при рассмотрении циклизации, допустим, что вероятности взаимодействия функциональной группы одного типа с функциональными группами другого типа пропорциональны количеству функциональных групп каждого типа, и пусть размер рассматриваемой системы стремится к бесконечности. В таком случае циклизация будет возможна только в образованиях, сравнимых по размеру со всей системой, т. е. в геле. Обычно размеры систем (по числу функциональных групп) всегда достаточно велики, так что стремление размеров системы к бесконечности является разумным допущением. Таким образом, в рассматриваемой модели наличие циклизации в молекулярном образовании равнозначно тому, что размеры образования сравнимы с размерами всей системы, т. е. это образование является гелем. Отметим, что аналогичные модели рассматривались в работах [1, 3], однако без анализа их физического смысла. Свободные концы в такой модели будут представлять собой образования, полностью аналогичные образованиям золя и связанные одной полимерной цепью с гелем. При этом гель состоит из замкнутой полимерной сетки (активная часть геля) и свободных концов (неактивная часть геля).

Такое представление об окончательной структуре спитого полимера дает нам возможность рассчитать весовые доли золя, свободных концов, геля.

**Структура молекулярных образований, составляющих золь**

Вид образования	Число разветвлений	Число полимерных цепей
	0	1
	1	3
	2	5
	3	7
	$n$	$2n+1$

нальными группами, принадлежащими одному молекулярному образованию золя или геля. Теоретического рассмотрения циклизации на всем протяжении реакции в системах, аналогичных рассматриваемой в настоящей работе, не проводилось. Экспериментальным подтверждением того, что в таких системах циклизация в золе несущественна, может служить совпадение (или близость) экспериментально определенных значений степени превращения в точке гелеобразования с рассчитанными на основании теории гелеобразования, не учитывающей циклизацию [1, 2].

Поэтому разумно при теоретическом рассмотрении молекулярной структуры спитых полимеров, получаемых олигомерным способом, молекулярные образования золя представить в виде древообразных структур (таблица) без циклов.

При этом для того чтобы исключить трудности, возникающие при рассмотрении циклизации, допустим, что вероятности взаимодействия функциональной группы одного типа с функциональными группами другого типа пропорциональны количеству функциональных групп каждого типа, и пусть размер рассматриваемой системы стремится к бесконечности. В таком случае циклизация будет возможна только в образованиях, сравнимых по размеру со всей системой, т. е. в геле. Обычно размеры систем (по числу функциональных групп) всегда достаточно велики, так что стремление размеров системы к бесконечности является разумным допущением. Таким образом, в рассматриваемой модели наличие циклизации в молекулярном образовании равнозначно тому, что размеры образования сравнимы с размерами всей системы, т. е. это образование является гелем. Отметим, что аналогичные модели рассматривались в работах [1, 3], однако без анализа их физического смысла. Свободные концы в такой модели будут представлять собой образования, полностью аналогичные образованиям золя и связанные одной полимерной цепью с гелем. При этом гель состоит из замкнутой полимерной сетки (активная часть геля) и свободных концов (неактивная часть геля).

Такое представление об окончательной структуре спитого полимера дает нам возможность рассчитать весовые доли золя, свободных концов, геля.

Состав рассматриваемой системы характеризуем следующими параметрами:

$$\rho_1 = \frac{[B_s]}{[B_t] + [B_d] + [B_m]}, \quad (1)$$

$$\xi_1 = \frac{[B_m]}{[B_t] + [B_d] + [B_m]}, \quad (2)$$

где  $[B_m]$ ,  $[B_d]$  и  $[B_t]$  — текущие концентрации групп В. В силу равенства реакционных способностей функциональных групп значения  $\rho_1$  и  $\xi_1$  будут сохраняться по ходу реакции.

Положение олигомерной молекулы  $A_d \cdots A_d$  в окончательной структуре полимера полностью определяется параметрами  $\rho_1$  и  $\xi_1$ . По окончании реакции произвольная группа А окажется связанный с группами  $B_m$ ,  $B_d$  или  $B_t$  с вероятностями  $\xi_1$ ,  $(1 - \xi_1 - \rho_1)$  или  $\rho_1$  соответственно. Отсюда найдем вероятности того, что произвольно выбранная молекула олигомера входит в различные структурные образования, составляющие золь. Сумма всех таких вероятностей равна вероятности того, что олигомерная молекула принадлежит золю и, следовательно, равна весовой доле золя  $W_3$ .  $W_3$  представим в виде суммы ряда, каждый член которого представляет собой вклад в золь образований определенной структуры

$$W_3 = \sum_{n=0}^{\infty} F_n \cdot p_n, \quad (3)$$

где  $n$  — число разветвлений в образовании,  $F_n$  — число возможных расположений  $n$  разветвлений относительно зафиксированной полимерной цепи,  $p_n$  — вероятность того, что молекула олигомера находится в цепи, принадлежащей образованию с  $n$  разветвлениями при фиксированном положении разветвлений относительно полимерной цепи (одно из  $F_n$  положений). При  $n=0$  следует принять, что

$$F_0 = 1, \quad (4)$$

$p_0$  равно сумме вероятностей того, что молекула олигомера находится в цепочках, состоящих из различного числа молекул  $A_d \cdots A_d$  и заканчивающихсяmonoфункциональными молекулами

$$p_0 = \sum_{n=1}^{\infty} n \xi_1^n (1 - \xi_1 - \rho_1)^{n-1} = \xi_1^2 / (\rho_1 + \xi_1)^2 \quad (5)$$

Для  $p_1$  получим следующее выражение:

$$p_1 = \frac{\xi_1}{(\xi_1 + \rho_1)^2} \rho_1 \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (1 - \xi_1 - \rho_1)^{n-1} \right]^2 \xi_1^2 = \xi_1^3 \cdot \rho_1 / (\xi_1 + \rho_1)^4, \quad (6)$$

где сумма в квадратных скобках описывает вероятность присоединения после разветвления произвольного числа олигомерных молекул. Так как молекула разветвляющего агента может находиться справа или слева от выбранной полимерной цепи, то  $F_1 = 2$ .

Аналогично

$$p_2 = \frac{\xi_1^4 \rho_1^2}{(\rho_1 + \xi_1)^6}, \quad (7)$$

а  $F_2 = 5$ .

Нетрудно получить выражение для  $p_n$

$$p_n = \frac{\xi_1^{n+2} \rho_1^n}{(\rho_1 + \xi_1)^{2n+2}} \quad (8)$$

Для величины  $F_n$  может быть составлено рекуррентное соотношение

$$F_n = \sum_{i=0}^n F_{n-i-1} \cdot F_{i-1}, \quad (9)$$

где  $F_0=1$ ,  $F_{-1}=1$ . Решение этого соотношения получено в работе [1]

$$F_n = \frac{(2n+2)!}{(n+1)!(n+2)!} \quad (10)$$

Подставляя выражения (8) и (10) в уравнение (3), получим выражение для весовой доли золя

$$W_s = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+2)!}{(n+1)!(n+2)!} \cdot \frac{\xi_1^{n+2} \rho_1^n}{(\rho_1 + \xi_1)^{2n+2}} \quad (11)$$

Вычисляя эту сумму аналогично тому, как это было сделано в работе [1], можно показать, что при  $\xi_1 > \rho_1$

$$W_s = 1, \quad (12)$$

а при  $\xi_1 < \rho_1$ ,

$$W_s = (\xi_1 / \rho_1)^2 \quad (13)$$

Соответственно, весовая доля геля равна

$$W_r = 1 - (\xi_1 / \rho_1)^2 \quad (14)$$

Как уже отмечалось, гель состоит из активной и неактивной частей и соответственно из активных и неактивных полимерных цепей. Активными являются цепи, расположенные между двумя разветвлениями, причем все три цепи, исходящие из каждого разветвления, ведут к гелю, а не к образованиям, приведенным в таблице. Если к гелю ведут только две выходящие из разветвления цепи, то такое разветвление является удлиняющим бифункциональным элементом. Если же к гелю ведет только одна выходящая из разветвления цепь, то такое разветвление входит в состав свободного конца. Исходя из изложенного, можно заключить, что весовая доля неактивной части геля представляет собой вероятность того, что молекула олигомера, с одной стороны, связана с одним из образований таблицы, а с другой — с гелем. Пусть вероятность того, что функциональная группа олигомера непосредственно связана с одним из образований таблицы, равна  $S_1^A$ . Тогда вероятность того, что функциональная группа олигомера связана с гелем, равна  $(1 - S_1^A)$ . Связем величину  $S_1^A$  с весовой долей золя. Вероятность того, что олигомерная молекула принадлежит золю и, следовательно, весовая доля золя равна

$$W_s = (S_1^A)^2, \quad (15)$$

т. е. олигомерная молекула принадлежит золю, если оба ее конца связаны с образованиями, приведенными в таблице. Сравнивая выражение (15) с соотношением (13), получим

$$S_1^A = \xi_1 / \rho_1 \quad (16)$$

Отсюда для весовой доли свободных концов  $W_{cs}$  получим выражение

$$W_{cs} = 2S_1^A(1 - S_1^A) = 2 \frac{\xi_1}{\rho_1} (1 - \xi_1 / \rho_1) \quad (17)$$

Получим теперь выражение для среднечисленного молекулярного веса активных цепей геля. Отметим, что для данной системы  $S_1^A = S_1^B$ , где  $S_1^B$  — вероятность того, что группа В связана с одним из образований таблицы. Действительно, в рассматриваемой системе группа В с вероятностью, равной единице, взаимодействует с молекулой  $A_d \dots A_d$ , вторая груп-

на которой с вероятностью  $S_1^A$  ведет к одному из образований таблицы. Поэтому вероятность того, что группа В ведет к гелю, равна  $(1-S_1^B) = (1-S_1^A) = (1 - \frac{\xi_1}{\rho_1})$  и, следовательно, вероятность  $\tau$  того, что все три цепи разветвления ведут к гелю, равна

$$\tau = (1-S_1^B)^3 = \left(1 - \frac{\xi_1}{\rho_1}\right)^3 \quad (18)$$

Количество активных цепей в единице объема системы равно  $\frac{3}{2} \tau c$ , где  $c$  – количество молекул разветвляющего агента в единице объема системы. Доля разветвлений, две цепи которых ведут к гелю, а одна – нет, равна

$$\tau' = 3 \frac{\xi_1}{\rho_1} \left(1 - \frac{\xi_1}{\rho_1}\right)^2 \quad (19)$$

А общее количество цепей в активной части геля в единице объема системы равно  $(\tau' + \frac{3}{2} \tau) \cdot c$ . Можно показать, что в среднем между любыми двумя разветвлениями в системе, независимо от того, являются они активными или нет, будет расположено  $\bar{n}$  олигомерных молекул, где

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n \rho_1^n (1 - \xi_1 - \rho_1)^{n-1}}{\sum_{n=1}^{\infty} \rho_1^n (1 - \xi_1 - \rho_1)^{n-1}} = \frac{1}{\rho_1 + \xi_1} \quad (20)$$

Теперь легко получить выражение для среднего числа олигомерных молекул, приходящихся на одну активную цепь

$$\bar{n}_{\text{акт}} = \bar{n} \frac{\frac{3}{2} \tau + \frac{3}{2} \tau}{\frac{3}{2} \tau} = \bar{n} \frac{\rho_1 + \xi_1}{\rho_1 - \xi_1} = \frac{1}{\rho_1 - \xi_1} \quad (21)$$

Если исходный олигомер имеет среднечисленный молекулярный вес  $\bar{M}_n$ , то среднечисленный молекулярный вес активных межузловых цепей будет равен

$$\bar{M}_{n_{\text{акт}}} = \bar{n}_{\text{акт}} \cdot \bar{M}_n = \frac{\bar{M}_n}{\rho_1 - \xi_1} \quad (22)$$

Таким образом, для случая, когда дефекты обусловлены наличием монофункциональных низкомолекулярных молекул  $B_m$ , получены выражения (13), (14), (17), (21), (22) для соответствующих параметров молекулярной структуры спитого полимера.

Рассмотрим теперь влияние нестехиометрического соотношения между функциональными группами, незавершенности реакции и наличия монофункциональных олигомерных молекул  $A_m$  на параметры молекулярной структуры спитых полимеров. Для характеристики рассматриваемой системы  $A_d \sim A_d, A_m \sim, B_m \sim, B_d \sim B_d, B_t \sim B_t$ , кроме параметров  $\rho_1$  и  $\xi_1$ , определенных выражениями (1) и (2), введем параметр

$$\xi_2 = \frac{[A_m]}{[A_d] + [A_m]}, \quad (23)$$

где  $[A_m]$  и  $[A_d]$  — текущие концентрации групп А. Причем в силу равенства реакционных способностей функциональных групп значения  $\rho_1$ ,  $\xi_1$  и  $\xi_2$  не будут меняться по ходу реакций. Через  $P_a$  и  $P_b$  обозначим степени превращения функциональных групп А и В:  $P_a = ([A]_0 - [A]) / [A]_0$  и  $P_b = ([B]_0 - [B]) / [B]_0$ , где  $[A]_0$  и  $[B]_0$  — начальные концентрации групп А и В соответственно. Соотношение между  $P_a$  и  $P_b$  определяется соотношением между начальными концентрациями групп А и В:  $P_a = k \cdot P_b$ , где  $k = [B]_0 / [A]_0$ . В силу равенства реакционных способностей значения  $P_a$  и  $P_b$  одинаковы для групп А<sub>d</sub>, А<sub>m</sub> и В<sub>m</sub>, В<sub>d</sub>, В<sub>r</sub> соответственно.

Вероятность того, что молекула В<sub>d</sub> ~ В<sub>d</sub> окажется в золе, выпишем в виде, аналогичном выражению (3)

$$Q^b = \sum_{n=0}^{\infty} F_n' p_n' \quad (24)$$

Значения  $F_n'$  здесь имеют тот же смысл и те же значения, что и в соотношении (5). Вычислим  $p_n'$ . В нашей системе обрыв может произойти либо в результате реакций с А<sub>m</sub> или В<sub>m</sub>, либо в результате того, что какая-либо из групп А или В останется непрореагировавшей. Вероятность того, что группа В<sub>d</sub> связана с агентом обрыва, складывается из вероятности прореагировать с группой А<sub>m</sub>, равной  $P_b \cdot \xi_2$ , вероятности прореагировать с группой А<sub>d</sub> с тем, чтобы вторая группа А<sub>d</sub> этой же молекулы прореагировала с группой В<sub>m</sub>, равной  $P_b (1 - \xi_2) \cdot P_a \cdot \xi_1$ , вероятности прореагировать с группой А<sub>d</sub> с тем, чтобы вторая группа А<sub>d</sub> этой молекулы осталась непрореагировавшей, равной  $P_b \cdot (1 - \xi_2) \cdot (1 - P_a)$ , и вероятности того, что группа В<sub>d</sub> останется непрореагировавшей, равной  $(1 - P_b)$ . Вероятность того, что группа В<sub>d</sub> окажется связанный с агентом разветвления, равна  $P_b \cdot (1 - \xi_2) \cdot P_a \cdot \rho_1$ . Используя эти вероятности и поступая так же, как и при выводе формулы (8), получим следующее выражение для  $p_n'$ :

$$p_n = \frac{[1 - P_b + \xi_2 P_b + P_b (1 - \xi_2) (1 - P_a) + P_a P_b \xi_1 (1 - \xi_2)]^{n+2} [P_a P_b \rho_1 (1 - \xi_2)]^n}{[1 - P_b + \xi_2 P_b + P_b (1 - \xi_2) (1 - P_a) + P_a P_b \xi_1 (1 - \xi_2) - P_a P_b \rho_1 (1 - \xi_2)]^{2n+2}} \quad (25)$$

которое совпадает с (8), если ввести следующие параметры:

$$\xi_{\text{экв}} = 1 - P_b + \xi_2 P_b + P_b (1 - \xi_2) (1 - P_a) + P_a P_b \xi_1 (1 - \xi_2) = 1 - P_a P_b (1 - \xi_1) (1 - \xi_2) \quad (26)$$

$$\rho_{\text{экв}} = P_a P_b \rho_1 (1 - \xi_2) \quad (27)$$

Следовательно, по аналогии с выводом (12) и (13) получим при  $\xi_{\text{экв}} \geq \rho_{\text{экв}}$

$$Q^b = 1, \quad (28)$$

а при  $\xi_{\text{экв}} < \rho_{\text{экв}}$

$$Q^b = \left( \frac{\xi_{\text{экв}}}{\rho_{\text{экв}}} \right)^2, \quad (29)$$

откуда при  $\xi_{\text{экв}} < \rho_{\text{экв}}$  получим выражение для вероятности того, что группа В непосредственно связана с одним из образований таблицы (см. вывод формулы (16))

$$S_1^B = \xi_{\text{экв}} / \rho_{\text{экв}} = \frac{1 - P_b P_a (1 - \xi_1) (1 - \xi_2)}{P_a P_b \rho_1 (1 - \xi_2)} \quad (30)$$

Найдем теперь выражение для  $S_1^A$ . Так как функциональная группа В ведет к одному из образований таблицы либо в результате взаимодействия с молекулой А<sub>m</sub> ~ (вероятность этого акта равна  $\xi_2 \cdot P_b$ ), либо в резуль-

тате того, что группа  $B_d$  останется непрореагировавшей, вероятность чего равна  $(1-P_b)$ , либо в результате взаимодействия с молекулой  $A_d \sim A_d$ , вторая группа которой с вероятностью  $S_1^A$  ведет к образованию золя, то  $S_1^B = 1 - P_b + P_b \xi_2 + S_1^A (1 - \xi_2) P_b$ , откуда получим

$$S_1^A = \frac{S_1^B - (1 - P_b) - P_b \xi_2}{(1 - \xi_2) P_b} \quad (31)$$

Вероятность того, что монофункциональная олигомерная молекула находится в золе, равна  $S_1^A$ . Вероятность того, что в золе находится бифункциональная олигомерная молекула, равна  $(S_1^A)^2$ . Если известна весовая доля  $S_1^A$  монофункциональных олигомерных молекул, то весовая доля золя  $W_3$  определится следующим выражением:

$$W_3 = \gamma_1^A \cdot S_1^A + (1 - \gamma_1^A) (S_1^A)^2 \quad (32)$$

С помощью уравнения (17) для весовой доли свободных концов получим выражение

$$W_{cb} = \gamma_1^A (1 - S_1^A) + 2 (1 - \gamma_1^A) \cdot S_1^A (1 - S_1^A) \quad (33)$$

Аналогично тому, как было получено выражение (22), можно выписать выражение для  $\bar{M}_{n_{акт}}$  в рассматриваемом случае

$$\bar{M}_{n_{акт}} = \bar{M}_n / (\rho_{экв} - \xi_{экв}) \quad (34)$$

Выражения для  $S_1^A$  и  $S_1^B$  позволяют выписать формулу для весовой доли золя в общем случае, когда учитываются все компоненты системы

$$W_3 = \gamma_1^A \cdot S_1^A + \gamma_2^A (S_1^A)^2 + \gamma_1^B S_1^B + \gamma_2^B (S_1^B)^2 + \gamma_3^B (S_1^B)^3, \quad (35)$$

где  $\gamma_1^A$ ,  $\gamma_2^A$ ,  $\gamma_1^B$ ,  $\gamma_2^B$  и  $\gamma_3^B$  – весовые доли молекул  $A_m \sim A_d$ ,  $A_d \sim A_d$ ,  $B_m \sim B_d$  и  $B_d \sim B_t$  от общего веса системы соответственно. Из соотношения (35) как частные случаи могут быть получены формулы (13) и (32).

Таким образом, полученные выражения позволяют находить значения весовых долей золя, геля и свободных концов, число активных цепей полимерной сетки, средний вес межузловых цепей в сплитых полимерах при наличии незавершенности реакций, нарушения стехиометрического соотношения между функциональными группами, наличие монофункциональных молекул.

Поступила в редакцию  
15 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
2. D. M. French, R. A. H. Strecker, J. Macromolec. Sci., A5, 893, 1971.
3. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45, 1943.