Том (А) XVII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1975 № 3

УДК 541.64:542.952

# РЕАКЦИИ ОБРЫВА ЦЕПИ РАЗВИТИЯ ТРЕХМЕРНОЙ СЕТКИ

*В. И. Иржак*

Методом теории ветвящихся процессов описано гелеобразование при трехмерной поликонденсации с учетом реакций обрыва цепи развития трехмерной сетки.

Статистическая теория гелеобразования [1, 2] основана на представлении о том, что все образующиеся связи являются «полезными» с точки зрения формирования сетчатой структуры. Исключением являются, пожалуй, реакции взаимодействия с монофункциональными мономерами, которые, однако, учитываются в рамках статистической теории [2]. В этом случае известно, как и на что расходуются функциональные группы, способные продолжать или разветвлять цепь. Конечно, существует достаточное число побочных реакций, которые могут приводить к потере реакционной способности функциональной группы в условиях проведения реакции; эти реакции должны быть учтены как реакции обрыва цепи. В общем случае можно просто рассмотреть вероятность обрыва. Например, при $f$-функциональной конденсации введем величину $\beta$, характеризующую вероятность того, что, прореагировав с вероятностью $\alpha$, функциональная группа «погибла», т. е. не дала ни продолжения цепи, ни ее разветвления.

В соответствии с общими методами теории ветвящихся процессов [2, 3] запишем производящие функции вероятностей

$$F_0(x)=[1-\alpha+\alpha\beta+\alpha(1-\beta)x]^f=[1-\alpha(1-\beta)(1-x)]^f$$
$$F_1(x)=[1-\alpha(1-\beta)(1-x)]^{f-1},$$

где $x$ — произвольная переменная.

Откуда получим условие гелеобразования в виде

$$\frac{\partial F_1(1)}{\partial x}=\alpha(1-\beta)(f-1)=1$$

и величину золь-фракции (для $f=3$)

$$S=\left[\frac{1-\alpha(1-\beta)}{\alpha(1-\beta)}\right]^3$$

Как видно, вместо вероятности реагирования функциональной группы, или глубины превращения, фигурирует величина $\alpha(1-\beta)$, вероятность «полезного» реагирования. Очевидно, что и в самом общем случае вероятность обрыва цепи будет входить в обычные формулы, определяющие параметры процесса образования трехмерных структур [2], точно таким же образом.

В качестве варианта реакции обрыва цепи следует рассматривать реакцию циклизации. Обычное рассмотрение процессов формирования сетки исключает реакцию циклизации, или внутримолекулярную реакцию [1, 2]. Флори [1] подробно проанализировал допустимость этого предположения и пришел к выводу о том, что учет реакции циклизации принципиально не меняет полученных результатов, влияя на численное значение величин

(увеличивая, например, величину точки гелеобразования по сравнению с теоретически вычисленной), но существенно усложняет математические выкладки.

Действительно, математический аппарат теории ветвящихся процессов имеет дело с вероятностями, величины которых не меняются от поколения к поколению, начиная с первого. Реакция циклизации в рамках схемы ветвящегося процесса означает взаимодействие функциональной группы, принадлежащей некоторому поколению, с группой, принадлежащей одному из предыдущих поколений. В соответствии с обычной куновской статистикой полимерных цепей [4] вероятность взаимодействия двух групп, принадлежащих одной и той же цепи, должна зависеть от контурной длины цепи между этими группами, и если каждое звено цепи можно отождествить с куновским сегментом и предположить выполнимость статистики свободносочлененной цепи, то вероятность взаимодействия между звеньями на поколениях $n$ и $k$ $\beta_{nk} \sim (n-k)^{-3/2}$.

Полная вероятность реакции циклизации для функциональной группы, принадлежащей $n$-ному поколению

$$\beta_n = \sum_{k=0}^{n-1} \beta_{nk} \sim \sum_{k=0}^{n-1} (n-k)^{-3/2} = \sum_{i=1}^{n} i^{-3/2} \tag{1}$$

Таким образом, вероятность продолжения цепи

$$\alpha(1-\beta) = \alpha(1-\beta_n)$$

оказывается зависящей от номера поколения. Но в настоящее время не существует математического аппарата, описывающего такие процессы, хотя для такого сорта процессов можно найти критические условия, т. е. условие гелеобразования [5].

Если $F_n$ — производящая функция вероятностей числа «полезных» связей для звена, принадлежащего $n$-ному поколению, то $\partial F_n(1)/\partial x = m_n$ — среднее число звеньев, которые производит (с которыми связано) одно звено $n$-ного поколения. Общее среднее число звеньев в $n$-ном поколении

$$M_n = m_n m_{n-1} \ldots\ldots m_1 m_0$$

или общее число звеньев в макромолекуле (в сумме во всех поколениях)

$$\bar{P}_w = \sum_{n=0} M_n \tag{2}$$

Критические условия для ветвящегося процесса сводятся к условию сходимости ряда (2); но, согласно признаку Даламбера, ряд сходится, если

$$\lim_{n\to\infty} (M_n/M_{n-1}) < 1$$

Таким образом, условием гелеобразования является

$$\lim_{n\to\infty} (M_n/M_{n-1}) = \lim_{n\to\infty} m_n = m_\infty = 1$$

Но

$$m_\infty = \frac{\partial F_\infty(1)}{\partial x}$$

Если

$$F_n(x) = [1-\alpha(1-\beta_n)(1-x)]^{f-1},$$

то

$$m_\infty = (f-1)\alpha(1-\beta_\infty)$$

и

$$\alpha_{кр}=\frac{1}{(f-1)\left(1-B\sum\limits_{1}^{\infty} i^{-3/2}\right)},$$

$B$ — коэффициент пропорциональности.

Подобный результат был получен Килбом [6].

Однако условие (1), применимое к обычным поликонденсационным процессам, нельзя использовать для нахождения условия гелеобразования в процессах вулканизации. Это связано с тем, что в этом случае размер цикла определяется не только и не столько номером поколения, сколько размером

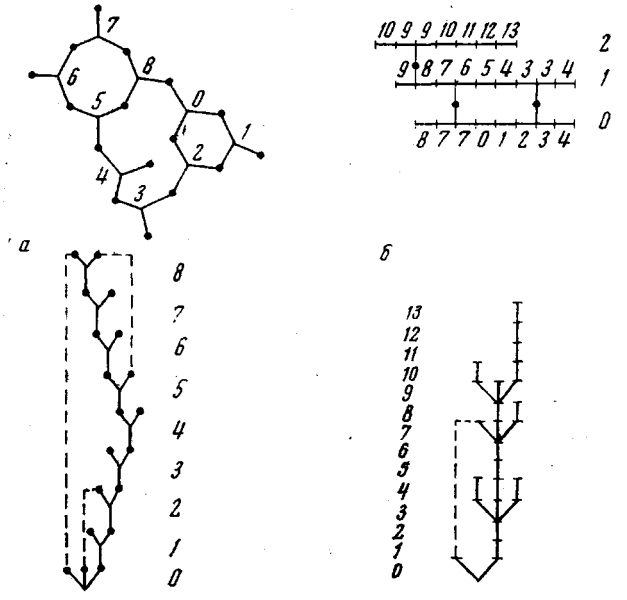


Рис. 1. Разветвленные молекулы с циклами в виде ветвящегося процесса:

*а* — молекула, образовавшаяся поликонденсацией трифункционального мономера, и ее изображение как ветвящийся процесс; *б* — сшитые полимерные цепи в виде ветвящегося процесса, причем в качестве индивидуальных единиц, из которых состоит поколение, могут быть цепи (вверху) или звенья (внизу) цепи; цифрами обозначены номера поколений; пунктиром показана связь поколений в циклах

участка полимерной цепи между реагирующими функциональными группами, как это следует из рис. 1. Поэтому необходимо изменить схему ветвящегося процесса так, чтобы номер поколения однозначно определял размер цикла. Это можно делать следующим образом [7]. В качестве корня дерева выберем произвольно звено макромолекулы. Для простоты предполагаем, что сшивающий агент прореагировал полностью, т. е. в терминах схемы [2] $\alpha_в=1$. Тогда в системе имеются звенья трех типов: концевые, которые дают одного «потомка»; серединные, дающие двух «потомков»; разветвляющие, которые дают трех «потомков», если связаны с концевым звеном; и четырех — если связаны с серединным звеном. Если $\alpha$ — вероятность того, что звено разветвляющее, $p$ — вероятность того, что звено концевое, то

$$F_0(x)=p(1-\alpha)x+(1-p)(1-\alpha)x^2+p\alpha x^3+(1-p)ax^4=$$
$$=x[1-\alpha+\alpha x^2][p+(1-p)x]$$
$$(p=2/\overline{P}_n),$$

где $\overline{P}_n$ — среднечисленная степень полимеризации сшиваемого полимера.

Соответствующим образом должны быть записаны вероятности образования данного числа связей (от 0 до 3 при рассматриваемой схеме сшивания) и в последующих поколениях, причем отсчитываются поколения не по сшивкам, как в работе [2], а по звеньям основной цепи. Таким образом, число поколений совпадает с длиной цепи, и вероятность образования цикла в данном поколении однозначно будет определяться номером поколения.

Вероятности образования соответствующего числа связей для звена в $n$-ном поколении приведены в таблице (обозначения снабжены индексом

**Вероятность продолжения цепи и образования цикла в поколении $n$**

| Общее число связей | Число циклов | Число полезных связей | Вероятность |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | $p_n(1-\alpha)$ |
| 1 | 1 | 0 | $p_n^2\alpha\beta_n$ |
| 2 | 2 | 0 | $p_n(1-p_n)\alpha\beta_n^2$ |
| 1 | 0 | 1 | $(1-p_n)(1-\alpha)+p_n^2\alpha(1-\beta_n)$ |
| 2 | 1 | 1 | $p_n(1-p_n)\alpha\beta_n+p_n(1-p_n)\alpha 2\beta_n(1-\beta_n)$ |
| 3 | 2 | 1 | $(1-p_n)^2\alpha\beta_n^2$ |
| 2 | 0 | 2 | $p_n(1-p_n)\alpha(1-\beta_n)+p_n(1-p_n)\alpha(1-\beta_n)^2$ |
| 3 | 1 | 2 | $(1-p_n)^2\alpha 2\beta_n(1-\beta_n)$ |
| 3 | 0 | 3 | $(1-p_n)^2\alpha(1-\beta_n)^2$ |

«$n$»). Вероятности образования хотя бы одного цикла ($\beta_n$) и того, что данное звено — концевое ($p_n$), действительно зависят от номера поколения. $\beta_n$ — по обсужденным уже причинам, $p_n$ — поскольку выбор одного из звеньев цепи в качестве корня дерева влияет на вероятность встречи в данном поколении с концевым звеном, причем эта вероятность зависит как от номера поколения, так и от длины цепи, а в случае полидисперсного полимера — от МВР. Например, для неразветвленной цепи

$$p_n=\sum_{i=n}^{\infty} w_i \frac{2}{i},$$

где $w_i$ — весовая функция МВР.

Однако каждый акт разветвления будет вносить неопределенность в эту формулу, поскольку после разветвления подключаются новые цепи с новыми возможностями их ограничения. Полный учет этого обстоятельства весьма затруднителен. Поэтому в первом приближении можно считать, что $p_n$ от $n$ не зависит, т. е.

$$p_n \cong p_1=\sum_{i=1}^{\infty} w_i \frac{2}{i}=2/\bar{P}_n$$

В таком случае $F_n(x)$ принимает вид

$$\begin{aligned}F_n(x)=&p(1-\alpha)+p^2\alpha\beta_n+p(1-p)\alpha\beta_n+x[(1-p)(1-\alpha)+p^2\alpha(1-\beta_n)+\\&+p(1-p)\alpha\beta_n+2p(1-p)\alpha\beta_n(1-\beta_n)+(1-p)^2\alpha\beta_n]+\\&+x^2[p(1-p)\alpha(1-\beta_n)+p(1-p)\alpha(1-\beta_n)^2+\\&+2(1-p)^2\alpha\beta_n(1-\beta_n)]+x^3(1-p)^2\alpha(1-\beta_n)^2\end{aligned}$$

Условие гелеобразования

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\partial F_n(1)}{\partial x}=1-p+\alpha(2-p)(1-\alpha_\infty)=1$$

$$\alpha_{кр}=\frac{p}{(2-p)(1-\beta_\infty)}=\frac{1}{(\bar{P}_n-1)(1-\beta_\infty)}$$

Как видно, условие гелеобразования при $\beta_\infty=0$ совпадает с ранее полученным [2] с той разницей, что вместо $\bar{P}_w$ фигурирует $\bar{P}_n$. Таким образом, сделанное приближение ($p_n \cong p_1 = 2/\bar{P}_n$) оказывается справедливым с точностью до молекулярно-весового распределения.

Как и в случае $f$-функциональной поликонденсации, условие гелеобразования совпадает с ранее полученным, если вместо вероятности разветвления оперировать с вероятностью «полезного» разветвления $\alpha(1-\beta_\infty)$.

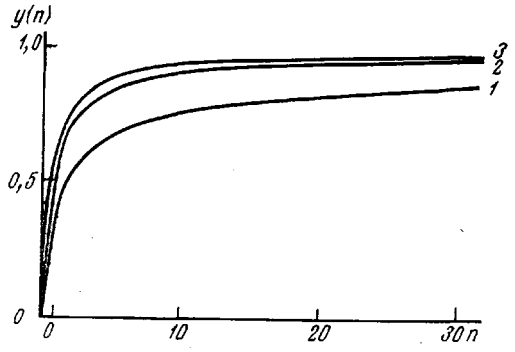


Рис. 2

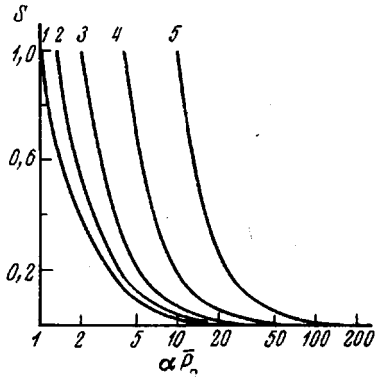


Рис. 3

Рис. 2. Графическое изображение функции $y(n)=\sum_{i=1}^{n} i^{-\gamma} \Big/ \sum_{1}^{\infty} i^{-\gamma}$ при $\gamma$ 1,5 (*1*); 1,83 (*2*); 2,0 (*3*)

Рис. 3. Зависимость выхода золь-фракции от степени сшивания при различной вероятности циклизации при $\beta=0$ (*1*); 0,4 (*2*); 0,6 (*3*); 0,8 (*4*); 0,9 (*5*)

Гораздо сложнее обстоит дело с нахождением величины золь-фракции. Решить этот вопрос аналитически в рамках теории ветвящихся процессов возможно только приближенно, положив, что $\beta_n$ от $n$ не зависит (возможно, это не такое уж грубое приближение). Действительно, зависимость $\beta_n$ от $n$ определяется рядом $\sum_{1}^{n} i^{-3/2}$, который достаточно быстро сходится, особенно если учесть, что для реальных полимерных цепей показатель степени ряда практически равен двум [8, 9] (рис. 2).

Таким образом, видимо, не будет допущено очень большой ошибки, если вместо $\beta_n$ в расчет будет введена $\beta_\infty \equiv \beta$. Но в этом случае модель ветвящегося процесса дает возможность получить и золь-характеристики процесса сшивания. Например, в рассматриваемом случае, как обычно

$$S=F_0(u)=u(1-\alpha-\alpha u^2)[p+(1-p)u]$$

или, учитывая, что обычно $p \ll 1$, $\alpha \ll 1$,

$$S=u^2$$

Величина $u$ определяется из решения уравнения

$$u=F_1(u)$$

В данном случае

$$u=\frac{1+\beta+p(1-2\beta)}{2(1-p)(1-\beta)}\left\{\sqrt{1-\frac{4p\left[(1-\beta)(1+\beta-\beta p)-\frac{1}{\alpha}\right]}{[1+\beta+p(1-2\beta)]^2}}-1\right\}$$

На рис. 3 показана зависимость выхода золь-фракции от степени сшивания ($\alpha\bar{P}_n$) для разных значений $\beta$.

С учетом сделанного относительно вероятности циклизации приближения можно воспользоваться той моделью ветвящегося процесса для сшивания полимерных цепей, которая была использована ранее [2]. В этом случае автоматически учитывается МВР исходного полимера.

Следует подчеркнуть следующее обстоятельство. Рассматриваемая модель учитывает возможность того, что разветвляющее звено может порождать два звена, принадлежащих следующему (продолжение цепи) или одному из предыдущих (циклизация) поколений. Первая же модель была построена так, что разветвляющее звено порождало только одно звено, автоматически принадлежащее целой цепи. Ясно поэтому, что в этой модели учет обрыва может быть осуществлен просто введением «полезной» вероятности разветвления. В рассматриваемой в данной работе модели эта вероятность — более сложное выражение, поскольку учитывает более сложное событие: возможность образования как одного, так и двух циклов, имеющих общие точки (рис. 1). Это уточнение ввести в предыдущую модель невозможно, поскольку каждое новое поколение, порождаемое одним звеном, состоит из одной полимерной цепи.

Экспериментальная оценка влияния реакции циклизации на процесс образования трехмерных структур была проделана Гордоном [10, 11] на основе литературных данных [12, 13]. Однако вопрос о золь-фракции затронут не был.

Попытка сопоставить выход золь-фракции с оценкой вероятности циклизации была осуществлена при исследовании сшивания поливинилбутираля диизоцианатом в умеренно концентрированных растворах [7, 14] и полифункционального поли-α-метилстирола в блоке [15].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. *В. И. Иржак*, Высокомолек. соед., *Б17*, 535, 1975.
3. *J. J. Good*, Proc. Roy. Soc., *A272*, 54, 1963.
4. *М. В. Волькенштейн*, Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, 1959.
5. *В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., *Б16*, 51, 1974.
6. *R. W. Kilb*, J. Phys. Chem., *62*, 969, 1958.
7. *В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян*, Докл. АН СССР, *201*, 1382, 1971.
8. *M. E. Fischer*, Phys. Rev., *114*, 45, 1959.
9. *B. L. Hiley, M. F. Sykes*, J. Chem. Phys., *34*, 1531, 1961.
10. *M. Gordon, G. R. Scantlebury*, Proc. Roy. Soc., *A292*, 380, 1966.
11. *M. Gordon, W. B. Temple*, Makromolek. Chem., *160*, 263, 1972.
12. *L. C. D. Groenweghe, J. H. Payne, J. R. Van Wazer*, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 5305, 1960.
13. *R. F. T. Stepto, D. R. Waywell*, Makromolek. Chem., *152*, 263, 1972.
14. *Л. И. Кузуб, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., *Б16*, 431, 1974.
15. *Е. Н. Распопова, Л. М. Богданова, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян*, Высокомолек. соед., *Б16*, 434, 1974.