

УДК 541.64:539.2

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СТАТИСТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

*A. V. Подалинский*

Получены уравнения, связывающие структурные характеристики идеализированной сетки, формирующейся при статистическом спшивании макромолекул, с содержанием золь-фракции в полимере и средними значениями степени полимеризации  $P_n$  и  $P_w$  исходных цепей. Уравнения справедливы для случая, когда  $P_n$  достаточно велико, а распределение макромолекул по степени полимеризации может быть описано уравнением Шульца — Зимма.

С развитием химии и физики полимеров был достигнут большой прогресс в разработке теоретических принципов и экспериментальных методов исследования структуры индивидуальных макромолекул. Значительно хуже обстоит дело с развитием теории и методов оценки строения молекулярных сеток, наиболее важной разновидностью которых являются эластомерные вулканизаты. Обусловлено это в значительной мере тем, что полимер с внутренней сетчатой структурой является намного более сложным структурным объектом, чем обычный набор макромолекул. В общем случае такой полимер состоит из трех видов структурного материала: эластически активного, пассивного в эластическом отношении материала самой сетки и золь-фракции. Смысл этих понятий будет расшифрован ниже, здесь же целесообразно указать, что сам по себе этот факт дает основание для постановки следующих вопросов: 1) как соотносятся между собой по содержанию в полимере и по структуре эти три разновидности материала; 2) какое влияние оказывает та или иная разновидность материала и его структура на макроскопические свойства полимера.

В настоящем сообщении сделана попытка ответить на первый из поставленных вопросов. Опираясь на общую статистическую теорию сеток, развитую в работе Гордона с сотр. [1, 2], установим связь между различными структурными параметрами сетки, с одной стороны, и содержанием золь-фракции в полимере — с другой. При этом ограничимся случаем, когда сетка формируется путем статистического тетрафункционального спшивания достаточно длинных макромолекул, ММР которых описывается уравнением Шульца — Зимма [3]. Реакциями внутримолекулярного спшивания, деструкцией цепей и образованием зацеплений будем пренебрегать.

**Разновидности структурного материала в сетчатых полимерах.** Согласно современным представлениям [1, 2, 4—6], полимерную сетку можно моделировать древовидным образованием, часть ветвей которого достигает поверхности образца (в теории бесконечно удаленной), часть же обрывается, не достигнув поверхности. Те из узлов сетки, которые связаны с поверхностью по меньшей мере тремя независимыми цепями (в дальнейшем называемыми полубесконечными), являются активными в эластическом отношении, так как они способны при приложении нагрузки к поверхности образца изменять свое положение в трехмерном пространстве и сохранять вновь принятное равновесное положение фиксированным до тех пор, пока

действует нагрузка. Линейные отрезки полимерной цепи, соединяющие два таких топологически соседних узла, называют эластически активными цепями (ЭАЦ). Именно их числом в единице объема полимера определяется равновесный модуль высокоэластичности, способность сетки к набуханию, ее прочность и другие свойства.

Пассивный в эластическом отношении материал полимера существует, во-первых, в виде золь-фракции (т. е. всех не вошедших в сетку молекулярных образований) и, во-вторых, в виде части материала самой сетки, именно тех ее ветвей, которые не достигают поверхности образца. Эти ветви

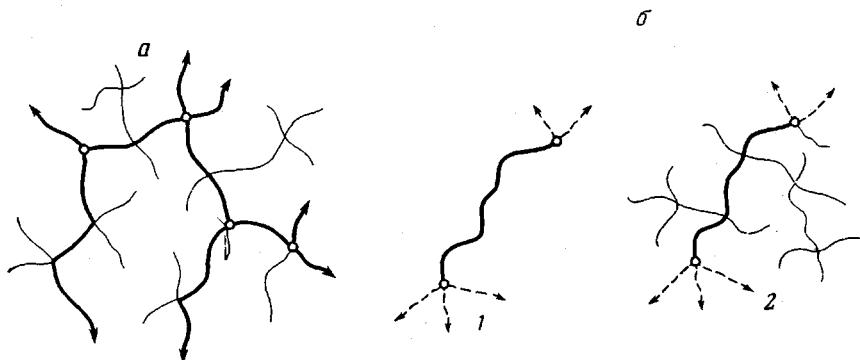


Рис. 1. Схематическое изображение сетки;

*a* — эластически активный (толстые линии) и пассивный (тонкие линии) материалы сетки (кружками обозначены эластически активные узлы); *б* — эластически активная цепь (1) и основной структурный элемент (2) сетки

представляют собой конечные по размеру линейные и разветвленные структуры различной степени сложности, присоединенные к эластически активным цепям лишь одним концом и поэтому способные релаксировать в условиях действующей нагрузки (рис. 1, *a*). Фрагмент сетки, состоящий из эластически активной цепи и всех ее пассивных боковых ответвлений, включая те, которые могут быть присоединены к концам цепи, будем называть основным структурным элементом сетки (ОСЭС) (рис. 1, *б*). Число ОСЭС при таком их определении, очевидно, равно числу ЭАЦ.

По мере протекания процесса структурирования за гель-точкой, которой соответствует появление первых количеств сетчатого полимера, происходит как увеличение содержания такого полимера, так и непрерывная перестройка структуры возникшей сетки. Количественный анализ этой перестройки дан в работе [1], где основные параметры сетки выражены в самом общем виде как функции различных вспомогательных статистических величин (например, уравнения (12) и (15)). Эти величины, однако, могут быть связаны с массовой долей золь-фракции в полимере и параметрами ММР исходных цепей. Это позволяет получить в явном виде зависимость структурных характеристик сетки от содержания золь-фракции.

**Вспомогательные статистические величины и их связь с содержанием золь-фракции.** Пусть  $\alpha$  — общая доля спищих мономерных звеньев в полимере,  $\gamma$  — среднее число спищих мономерных звеньев, приходящихся на одну исходную полимерную молекулу (индекс спшивания).  $\gamma$  и  $\alpha$  связаны между собой очевидным уравнением

$$\gamma = \alpha P_n, \quad (1)$$

где  $P_n$  — среднечисленная степень полимеризации исходных макромолекул.

Следуя работе [1], воспользуемся представлениями теории разветвленных процессов и введем вероятность  $v$  того, что любая, выбранная наугад спшивка, порожденная данным звеном, не является частью полубесконечной

цепи, исходящей из этого звена и продолжающейся до поверхности образца. Для дальнейшего анализа необходима также так называемая производящая функция  $F(v)$  для вероятности образования спивки в произвольно выбранной исходной макромолекуле. Аналитический вид и смысл этой функции разобран в работе [1].

Рассмотрим, каким образом связаны  $\gamma$ ,  $v$  и  $F(v)$  с массовой долей золь-фракции в полимере  $S$ . Можно показать [7], что для любого типа ММР и произвольного значения  $P_n$  исходных цепей справедливо уравнение

$$S = (1 - \alpha + \alpha v)v, \quad (2)$$

которое в случае ММР типа Шульца – Зимма может быть преобразовано к виду [7]

$$v = S e^{\frac{1}{P_n \left( \frac{P_w}{P_n} - 1 \right)} \left( S^{\frac{P_n}{P_w}} - 1 \right)} \quad (3)$$

Из уравнений (1) и (2) получаем для  $\gamma$

$$\gamma = P_n \frac{v - S}{v(1 - v)} \quad (4)$$

Дальнейшее рассмотрение ограничим случаем, когда  $P_n \rightarrow \infty$ . Упрощая уравнение (3) для этого случая, получаем

$$v \cong S \quad (5)$$

$$v - S = \frac{S^{\frac{P_n}{P_w}} - S}{P_n \left( \frac{P_w}{P_n} - 1 \right)} \quad (6)$$

После подстановки формул (5) и (6) в уравнение (4) имеем

$$\gamma = \frac{S^{(P_n/P_w)-1} - 1}{\left( \frac{P_w}{P_n} - 1 \right) (1 - S)} \quad (7)$$

Данное уравнение связывает важную характеристику сетчатых полимеров – индекс спшивания – с содержанием золь-фракции и полидисперсностью исходных цепей. Из него следует ряд известных соотношений [8, 9]

$$\gamma|_{S=1} = P_n / P_w \text{ – условие гелеобразования} \quad (8)$$

$$\gamma|_{P_w/P_n=1} = -\ln S / (1 - S) \quad (9)$$

$$\gamma|_{P_w/P_n=2} = 1 / (S + \sqrt{S}) \quad (10)$$

Уравнение, связывающее  $F(v)$  и  $S$ , получено в работе [7]

$$F(v) = S^{P_n/P_w} \quad (11)$$

**Зависимость структурных параметров сетки от содержания золь-фракции.** В качестве таких параметров рассмотрим следующие величины: отношение общего числа  $N$  ЭАЦ к общему числу спищих мономерных звеньев в образце  $N^*$ ; содержание эластичности активного материала в образце  $W$ , выраженное долей мономерных единиц, образующих эластически активные цепи; отношение среднего числа мономерных звеньев  $P_{\text{ЭАЦ}}$ , образующих одну эластически активную цепь, к среднечисленной степени полимеризации исходных макромолекул, а также отношение  $P_{\text{Осэс}}/P_{\text{ЭАЦ}}$  (где  $P_{\text{Осэс}}$  – средняя «степень полимеризации» основного структурного элемента сетки); отношение содержания в образце пассивного материала сетки  $\sigma$  к содержанию золь-фракции  $S$ .

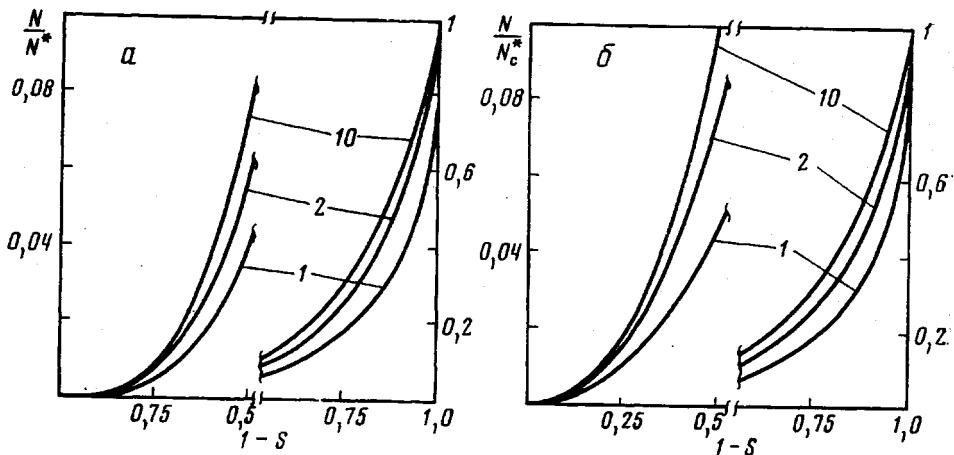


Рис. 2. Графики зависимости  $N/N^*$  (а) и  $N/N_c^*$  (б) от  $(1-S)$  (здесь и далее цифры у кривых – значения  $P_w/P_n$ )

Проанализируем сначала случай произвольного значения  $P_w/P_n$ . Общее уравнение зависимости  $N/N^*$  от  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $v$  и  $F(v)$ , которое можно получить путем незначительного преобразования уравнения (31) работы [1], имеет вид

$$\frac{N}{N^*} = \frac{\{\gamma(1-v^2) - 2[1-F(v)]\}\{\gamma(1-v)(1-2v) + 1-F(v)\}}{\gamma^2(1-v)^2} \quad (12)$$

После подстановки в уравнение (12) уравнений (5), (7) и (11) получаем

$$\begin{aligned} \frac{N}{N^*} = & \left[ 1+S - \frac{2\left(\frac{P_w}{P_n}-1\right)(1-S^{P_n/P_w})}{S^{(P_n/P_w)-1}-1} \right] \times \\ & \times \left[ 1-2S + \frac{\left(\frac{P_w}{P_n}-1\right)(1-S^{P_n/P_w})}{S^{(P_n/P_w)-1}-1} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

Отношение  $N/N^*$  характеризует число ЭАЦ, приходящихся на одно спицтое мономерное звено, независимо от того, находится ли оно в самой сетке или же в золь-фракции. Для выяснения особенностей строения сетки целесообразно рассмотреть также несколько иную величину – отношение  $N/N_c^*$  (где  $N_c^*$  – число спицтых звеньев, входящих в сетку). Доля этих звеньев среди общего числа спицтых звеньев равна  $1-v^2=1-S^2$ . Тогда для  $N/N_c^*$  получаем

$$\frac{N}{N_c^*} = \frac{N}{N^*} (1-S^2) \quad (14)$$

Представленные на рис. 2 графики зависимости отношений  $N/N^*$  и  $N/N_c^*$  от содержания связанного в сетку материала  $(1-S)$  в образце свидетельствуют о том, что число эластически активных цепей, приходящихся на одно спицтое мономерное звено во всем образце и даже в самой сетке,  $\ll 1$  в широком интервале значений  $(1-S)$ . При  $S \rightarrow 1$  обе величины стремятся к 0 и лишь при  $S \rightarrow 0$  они резко возрастают, стремясь к своему предельному значению, равному 1. Таким образом, малая концентрация эластически активных цепей вблизи гель-точки является следствием не только и не столько малого содержания сетчатого материала в полимере, сколько того, что в самой сетке содержание эластически активного материала ничтожно.

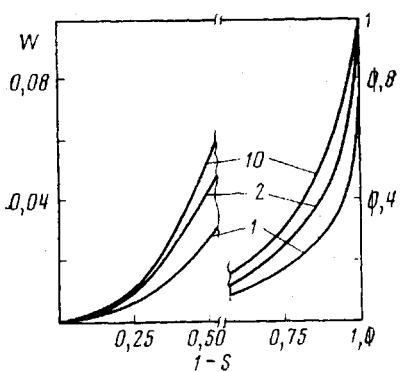


Рис. 3

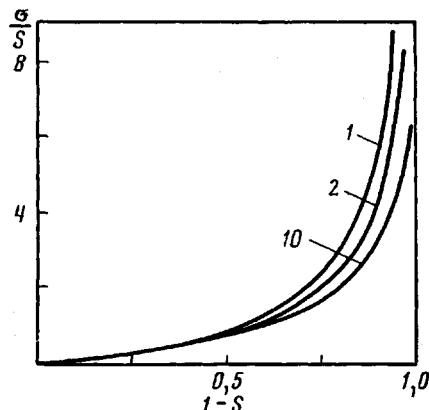


Рис. 5

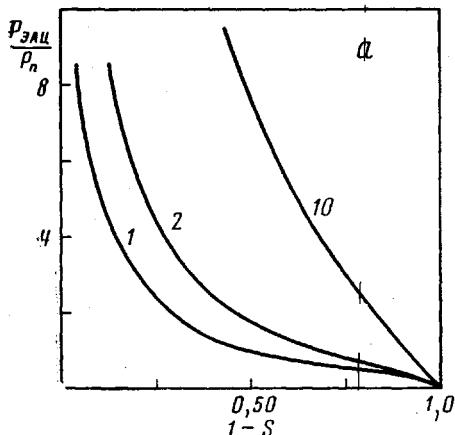


Рис. 4

Рис. 3. График функции  $W=\varphi(1-S)$

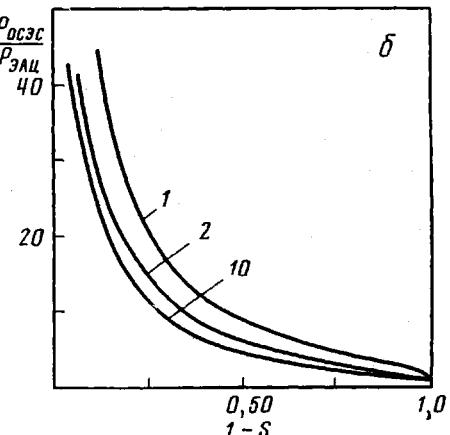


Рис. 4. График зависимости отношений  $P_{\text{ЭАП}}/P_n$  (а),  $P_{\text{ОСЭС}}/P_{\text{ЭАП}}$  (б) от  $(1-S)$

Рис. 5. График функции  $\sigma/S=\varphi'(1-S)$

Чтобы рассчитать зависимость  $W$  от  $S$ , воспользуемся уравнением работы [1]

$$W = 1 + v - 2\alpha v(1-\psi) - 2[1-\alpha(1-v)][1-F(v)]/\gamma(1-v) \quad (15)$$

Упрощая его для случая  $P_n \rightarrow \infty$  и подставляя уравнения (5), (7) и (11), имеем окончательно

$$W = 1 + S - \frac{2 \left( \frac{P_v}{P_n} - 1 \right) (1 - S^{P_n/P_v})}{S^{(P_n/P_v)-1} - 1} \quad (16)$$

Подобно отношениям  $N/N^*$  и  $N/N_c^*$  значение  $W$  остается  $\ll 1$  для довольно широкого интервала значений  $(1-S)$  и резко возрастает, приближаясь к 1 при  $S \rightarrow 0$  (рис. 3).

Следует отметить, что с увеличением полидисперсности исходных макромолекул рассмотренные выше структурные параметры сетки возрастают. Можно показать, что это обусловлено преимущественным включением в сетку наиболее высокомолекулярных цепей.

Относительная длина эластически активных цепей, выраженная средним числом исходных макромолекул, может быть рассчитана по уравнению

$$\frac{P_{\text{ЭАЦ}}}{P_n} = \frac{W}{\gamma N/N^*} \quad (17)$$

Эта величина наиболее чувствительна к полидисперсности исходного полимера (рис. 4, а). Для отношения  $P_{\text{ОСЭС}}/P_{\text{ЭАЦ}}$  имеем

$$\frac{P_{\text{ОСЭС}}}{P_{\text{ЭАЦ}}} = \frac{W}{1-S} \quad (18)$$

Соответствующий график представлен на рис. 4, б. Обратная величина  $P_{\text{ЭАЦ}}/P_{\text{ОСЭС}}$  равна, очевидно, массовой доле эластически активного материала в сетке.

Наконец, для отношения доли пассивного материала сетки в полимере  $\sigma/S$  справедливо уравнение

$$\frac{\sigma}{S} = 2 \left[ (1 - S^{P_n/P_w}) \left( \frac{P_w}{P_n} - 1 \right) \right] / (S^{P_n/P_w} - S) - 1 \quad (19)$$

Это отношение мало чувствительно к  $P_w/P_n$ , особенно в области  $(1-S) < 0,5$  (рис. 5). о становится больше  $S$ , начиная с  $(1-S) \approx 0,6$  и затем различие между  $\sigma$  и  $S$  быстро нарастает при  $(1-S) \rightarrow 1$ . Таким образом, в типичном вулканизате имеющийся в небольшом количестве пассивный материал представлен не столько в виде золь-фракции, сколько в виде пассивных цепей самой сетки.

Следует подчеркнуть, что  $N/N^*$ ,  $N/N_A^*$ ,  $P_{\text{ЭАЦ}}/P_n$  и  $P_{\text{ОСЭС}}/P_{\text{ЭАЦ}}$  — относительные величины, поэтому при  $P_n \rightarrow \infty$  они инвариантны по отношению к молекулярной массе и при данном значении  $S$  определяются только коэффициентом полидисперсности  $P_w/P_n$ . Абсолютное же число эластически активных цепей в единице объема полимера  $N_0$ , а также их длина и размеры основных структурных элементов сетки зависят не только от полидисперсности исходных макромолекул, но и от их средней степени полимеризации. В случае  $N_0$  имеем

$$N_0 = \frac{\gamma N N_A d}{P_n N^* m_0} = \frac{\gamma P_w N N_A d}{P_w P_n N^* m_0} \quad (20)$$

где  $d$  — плотность полимера,  $m_0$  — молекулярная масса мономерного звена,  $N_A$  — число Авогадро, значения же  $\gamma$  и  $N/N^*$  даются уравнениями (7) и (13).

Из соотношения (20) следует, что влияние полидисперсности на  $N_0$  (при данном  $S$ ) будет различным в зависимости от того, фиксируется ли при ее изменении  $P_w$  или же фиксируется  $P_n$ . Можно показать, что в первом случае  $N_0$  возрастает с ростом полидисперсности, во втором же случае влияние полидисперсности на  $N_0$  оказывается значительно более сложным. Подробное обсуждение этих существенных вопросов остается, однако, за рамками настоящей статьи.

**Частный случай  $P_w/P_n=2$ .** Приведенные выше уравнения для этого распространенного случая принимают вид

$$N/N^* = (1 - \sqrt{S})^3 (1 + 2\sqrt{S}) \quad (21)$$

$$N_0 = \frac{(1 - \sqrt{S})^3 (1 + 2\sqrt{S}) N_A d}{(S + \sqrt{S}) P_n m_0} \quad (22)$$

$$W = (1 - \sqrt{S})^2 \quad (23)$$

$$P_{\text{ЭАЦ}}/P_n = (S + \sqrt{S}) / [(1 - \sqrt{S}) (1 + 2\sqrt{S})] \quad (24)$$

$$P_{\text{ОСЭС}}/P_{\text{ЭАЦ}} = (1 + \sqrt{S}) / (1 - \sqrt{S}) \quad (25)$$

$$\sigma/S = 2(1 - \sqrt{S})/S \quad (26)$$

Уравнения (13), (14), (16) – (26) выражают структурные параметры сетки как функцию содержания золь-фракции в полимере. Тем самым создается теоретическая основа для экспериментального определения различных структурных характеристик сетчатых полимеров методом золь-гель анализа, простейший вариант которого был разработан ранее в работах Присса [4] и Лыкина [10] в форме, алгебраически эквивалентной уравнению (21) \*. Полученные соотношения могут быть использованы для полукачественной или даже количественной оценки таких структурных параметров сетки, методы определения которых вообще отсутствуют (длина ЭАЦ в случае рыхлых сеток, доля эластически активного материала, содержание пассивного материала сетки и т. д.). Что касается концентрации эластически активных цепей, которую приближенно определяют по значению модуля высокой эластичности либо по степени равновесного набухания сеток, то с выводом уравнения (20) открывается возможность третьего независимого способа ее оценки. Наконец, опираясь на уравнения (7), (13), (14), (16) – (20), можно количественно оценить влияние ширины ММР исходных макромолекул на структуру сетчатого полимера.

Следует, конечно, иметь в виду, что эффективность практического применения полученных соотношений зависит от того, в какой мере условия формирования реальной сетки и ее структура отличаются от описанных выше.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
26 VIII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Dobson, M. Gordon, J. Chem. Phys., **43**, 795, 1965.
2. Труды международной конференции по каучуку и резине, 1969, «Химия», 1971, стр. 23.
3. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., **B43**, 25, 1939.
4. Л. С. Присс, Коллоидн. ж., **19**, 607, 1957.
5. I. Scanlan, J. Polymer Sci., **43**, 501, 1960.
6. L. C. Case, J. Polymer Sci., **43**, 397, 1960.
7. M. Gordon, S. Kucharek, T. C. Ward, Collect. Chechosl. Chem. Com., **35**, 3252, 1970.
8. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953.
9. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
10. А. С. Лыкин, Коллоидн. ж., **26**, 697, 1964.

---

\* Широко используемое уравнение Присса  $V_a = (1-S)^2(1-2\gamma S)(1+\gamma S)$  при подстановке в него равенства (10) превращается в соотношение (21). При этом «доля эластически активных цепей»  $V_a$  по определению равна  $N/N^*$ .