

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1979

УДК 541.64:539.2

### СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТОГО ПОЛИМЕРА

*Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. П.,  
Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Берлин Ал. Ал.,  
Ениколопян Н. С.*

Рассмотрены кинетические и топологические аспекты образования и структуры плотносшитых сетчатых полимеров. Для описания взаимосвязи между химическим строением исходных веществ, реакцией образования и топологией сетки разработана статистическая модель структуры сетчатого полимера. В основу модели положено представление сетки в виде набора случайно связанных циклов с некоторым распределением по размерам. Анализ модели проводился методом математического моделирования Монте-Карло. Для описания топологической структуры введена функция распределения циклов по размерам. Изучена зависимость топологии от условий процесса сеткообразования. Показано наличие топологически предельного выхода и падение константы скорости реакции в сетке при соотношениях реагентов, близких к стехиометрическому.

Проблема изучения строения и свойств плотносшитых полимеров является чрезвычайно актуальной, так как такие полимеры составляют основу большого числа высокопрочных конструкционных материалов, без которых немыслима современная техника. Усовершенствование физико-механических характеристик этих материалов оказывается невозможным без создания адекватных структурных моделей и проведения соответствующих исследований зависимости свойств от процесса образования и структуры плотносшитых сеток.

Попытки развития аналитических методов описания подобной зависимости наталкиваются в настоящее время на значительные трудности, обусловленные в первую очередь невозможностью учесть процессы циклобразования, приводящие собственно к образованию сетки [1, 2], а также наличием большого числа эмпирических параметров, не имеющих достаточно точной молекулярной интерпретации [3, 4]. В частности, в связи с предположением об отсутствии внутримолекулярной циклизации в существующих моделях не соблюдается условие конечной плотности упаковки молекулярных цепей [5] и отсутствует учет топологических эффектов, а именно эффектов, обусловленных характером связности сетчатой структуры. Как следует из [6–8], рассмотрение сложной, циклически-связанной структуры сетчатого полимера (СП) приводит к ряду характерных закономерностей кинетики формирования, структуры и свойств сетчатых систем.

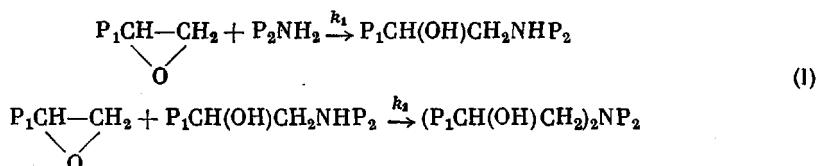
В работе рассматривается статистическая модель структуры СП, позволившая установить количественную взаимосвязь между химическим строением исходных веществ, механизмом образования, топологией и в

конечном итоге некоторыми механическими свойствами плотноспищих сеток. Особое внимание при этом уделяется топологии структуры.

**Модель структуры сетчатого полимера.** Первый вопрос, который возникает в рамках задачи о связи свойств со структурой сетки и механизмом ее образования,— это вопрос о молекулярной структуре сетки, точнее говоря, из каких структурных элементов состоит сетка, как они образуются в ходе реакции и каким образом связаны друг с другом. Значительные трудности, возникающие при описании структуры СП, а также интерпретации многочисленных экспериментальных данных связаны с большим числом переменных параметров в системе. Распределение узлов по функциональности и спивающихся цепей по длинам, наличие физических зацеплений и петель, не говоря уже о побочных реакциях и сложном механизме сеткообразования, чрезвычайно затрудняет описание элемента структуры сетки, определяющего макроскопическое поведение системы.

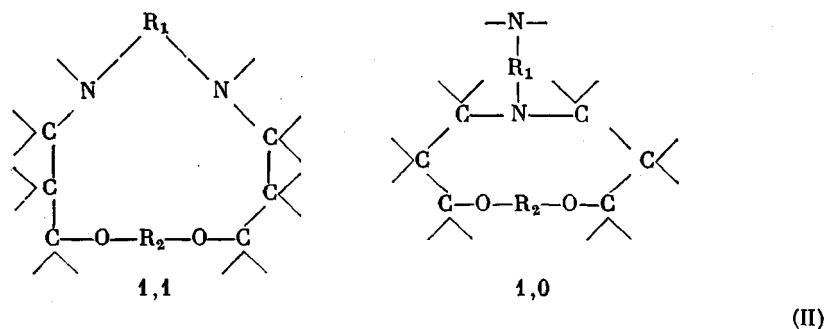
Обычно при анализе структуры сетчатых систем принято рассматривать узлы сетки (их концентрацию и функциональность) и межузловую цепь, однако свойства СП должны зависеть и от порядка, в котором узлы взаимосвязаны, т. е. от топологии молекулярной структуры сетки. В связи с этим представило интерес выделить топологию сетки, рассмотрев наиболее регулярную структуру в смысле плотности и функциональности узлов и распределения цепей по длинам. Для анализа был выбран важный класс плотноспищих СП, образующихся в результате реакции спивания диэпоксидов ароматическими диаминами. В работах [4, 9] показано, что при умеренных температурах процесс сеткообразования в такой системе протекает без образования побочных продуктов по схеме присоединения

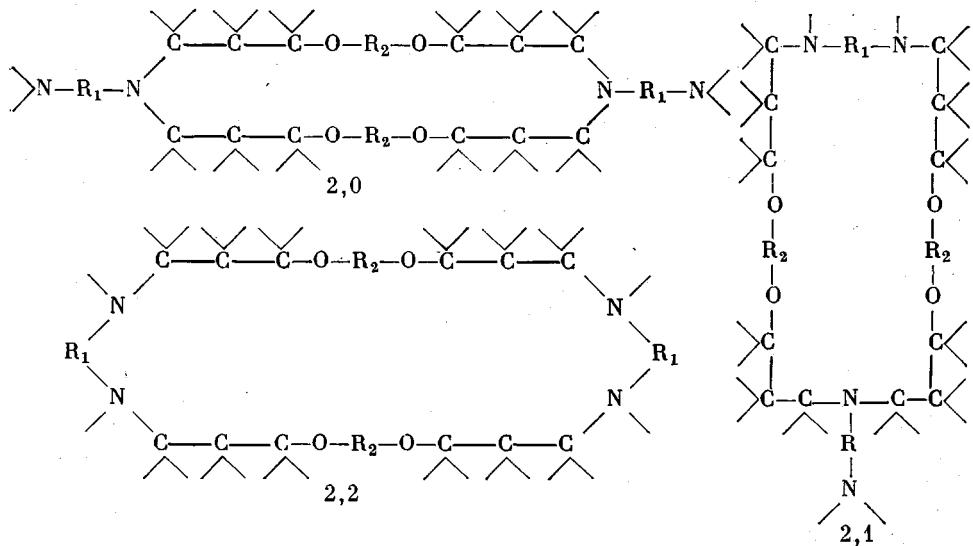
эпоксидной группы по связи  $-\bar{N}-H$  к диамину с раскрытием эпоксидного кольца



В результате образуется пространственная сетка, которую можно представить состоящей из замкнутых ячеек (циклов), неким образом связанных в макросистему, причем функциональность узлов в этой системе будет постоянна, а расстояние между ними равно длине диэпоксида заданной молекулярной массы. Рассмотрим, какие циклические микроструктуры могут реализоваться в сетчатой системе, образованной индивидуальным диэпоксидом и тетрафункциональным диамином.

Анализ различных вариантов циклических соединений с учетом схемы реакции (I) показал, что в ходе реакции полиприсоединения образуются различные по величине циклические структуры, неким образом связанные друг с другом, причем весь циклический ряд поддается простой классификации. Первые члены ряда этих структур показаны ниже.





Перечисление циклов можно вести двумя индексами  $i$  и  $j$ , где индекс  $i$  определяет количество молекул диэпоксида, образующих контур цикла, а  $j$  — равен числу молекул диамина, вошедших в цикл двумя атомами азота. Как следует из приведенных структур и условия баланса прореагировавших активных групп, количество молекул диамина и диэпоксида, образующих замкнутый контур цикла, должно быть одинаково. Ввиду тетрафункциональности диамин может входить в цикл как одним, так и двумя атомами азота, причем в последнем случае у каждого атома азота прореагирует лишь одна функциональная группа  $-\text{N}-\text{H}$ . Отсюда следует, что при данном числе молекул диэпоксида в цикле, равном  $i$ , значения  $j$  должны удовлетворять неравенству:  $0 \leq j \leq i$ . Размер цикла определим как  $r_{ij} = i+j$  или в предположении точечности молекулы диамина  $r_{ij} = i$ .

В таком случае члены ряда

$$R(N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^i n_{ij} r_{ij}, \quad (1)$$

где  $N$  — сколь угодно большое,  $n_{ij}$  — некоторые весовые коэффициенты, будут охватывать весь набор возможных циклических структур, а величины

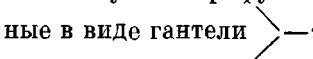
$$\bar{M}_n = \frac{R(N)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^i n_{ij}}, \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=0}^i (r_{ij})^2 n_{ij}}{R(N)} \quad (2)$$

характеризовать среднечисленный и средневесовой размер цикла в этом ряду.

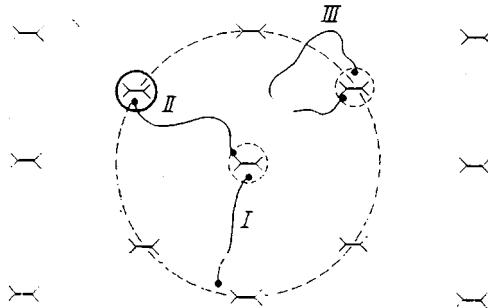
Циклы с  $i=1$ , приведенные на схеме II, впоследствии будут называться единичными или моноциклами, а реакция, приводящая к их образованию, моноциклизацией.

В основу модели структуры сетчатого полимера положено представление о сетке, как о совокупности случайно связанных циклов с некоторым распределением по размерам. Цикл, т. е. минимально замкнутый контур в сетчатой структуре, был принят за элементарную структурную единицу. Такой подход позволил конкретизировать задачу об описании топологии

сетчатой структуры и свести ее к нахождению функции распределения циклов по размерам или ее моментов — среднечисленного и средневесового размера цикла. Следует отметить, однако, что прямые физические и физико-химические методы исследований, а также существующие аналитические подходы не позволяют в настоящее время определить, какой набор циклов реализуется в данном материале. Поэтому для описания процесса образования и структуры СП разработана решеточная модель на основе метода математического моделирования Монте-Карло, который позволяет детально имитировать различные процессы в сложных полимерных системах [10]. Рассмотрим основные положения решеточной модели.

Молекулы тетрафункционального соединения (диамина), представленные в виде гантеля , жестко связывали с узлами трехмерной или двумерной периодической решетки. Такой диаминный каркас как бы погружается в жидкость из равномерно распределенных по объему свободно проникающих в решетку молекул диэпоксида. Образование сетчатой структуры происходило в результате полиприсоединения бифункциональных молекул диэпоксида к молекулам диамина, моделируемого методом Монте-Карло. При этом исключалась гетерогенность или структурирование в ходе всей реакции. Случайным образом в решетке выбирался свободный (активный) конец гантеля, причем вероятность выбора данного положения была линейной функцией концентрации около него свободных эпоксидных групп и зависела от того, свободен или занят ближайший к гантели активный центр. В случае занятости ближайшего к гантели конца вероятность выбора данного положения учитывалась с весом  $\gamma$ , который фактически характеризовал отношение констант первичного и вторичного присоединения к диамину. В случае равной реакционной способности первичной и вторичной аминогрупп  $\gamma$  приравнивали единице.

Различали три элементарные акты присоединения эпоксидной группы к выбранному активному узлу, каждому из которых приписывалась своя вероятность



### I. Присоединение свободного диэпоксида с вероятностью

$$\omega_1 = \frac{2N_d}{mnl} \beta \frac{4}{3} \pi r^3, \quad (3)$$

где  $N_d$  — количество свободных диэпоксидов в системе,  $mnl$  — размер решетки,  $\beta$  — реакционная способность свободного диэпоксида по отношению к частично-связанному (связанному с решеткой одной эпоксидной группой),  $4/3\pi r^3$  — эффективный объем, в котором идет реакция.

II. Присоединение диэпоксида, ранее связанного с одним из ближайших соседей, у которого осталась одна свободная эпоксигруппа

$$\omega_2 = \frac{L_i}{4/3\pi R^3} \frac{4/3\pi r^3}{2}, \quad (4)$$

где  $L_i$  — число частично прореагировавших диэпоксидов, связанных с соседями данного узла;  $4/3 \pi R^3$  — объем, в котором может находиться активный конец.

### III. Присоединение эпоксидной группы с образованием единичного цикла

$$\omega_3 = \frac{\alpha M_i}{4/3 \pi R^3} \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (5)$$

Здесь  $\alpha$  — вероятность моноциклизации,  $M_i$  — количество диэпоксида, частично-связанного с данным узлом ( $M_i \leq 3$ ).

Интерес при расчете представляли лишь относительные вероятности того или иного события, что позволило исключить общий для выражений (2)–(5) параметр  $r$ . Кроме того, было положено, что  $R=1$ , т. е. рассматривались решетки с единичным расстоянием между узлами. Для каждого узла вычисляли массив вероятностей  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ . Суммарная вероятность  $W = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ , взятая с весом  $B$ , характеризовала относительную вероятность выбора данного узла. Полную вероятность реакции одного из активных узлов вычисляли суммированием  $c_i = W_i B_i$  по всем вакансиям

$$C_{N_j} = \sum_{i=1}^{N_j} W_i B_i, \quad (6)$$

где  $N_j$  — число вакантных концов в решетке,

$$B_i = \begin{cases} 1 & \text{если конец первичный} \\ \gamma & \text{если конец вторичный} \end{cases}$$

Величину  $C_{N_j}$  представляли в виде отрезка  $[0, C_{N_j}]$  на числовой оси и разыгрывали генерированное ЭВМ случайное число  $X$ , при котором  $0 < X \leq C_{N_j}$ . Затем подбиралось такое  $c_k$ , что

$$c_{k-1} < X \leq c_k, \quad (7)$$

где  $K$  соответствовало кодовому номеру выбранного вакантного узла. Второй датчик случайных чисел разыгрывал число  $Y$  на полуотрезке  $(0, W)$  и в зависимости от выполнения одного из неравенств

$$0 < Y \leq \omega_1; \quad \omega_1 < Y \leq \omega_1 + \omega_2; \quad \omega_1 + \omega_2 < Y \leq W \quad (8)$$

происходило либо присоединение к узлу свободного диэпоксида, либо он связывался с ближайшим соседом или же образовывался моноцикл. После акта присоединения исправлялся массив вероятностей  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  для всех узлов решетки и разыгрывалось очередное событие по схеме, описанной выше.

Для каждого акта присоединения вычисляли среднее время ожидания элементарного события  $\Delta t_j = E/C_{N_j}$  ( $E$  — некоторая постоянная), что позволяло ввести временной параметр в процесс и рассчитывать кинетическую кривую и константу скорости реакции в сетке.

Процесс полиприсоединения прекращали при исчерпании доступных вакансий или свободных эпоксигрупп в системе. Остановка процесса могла проводиться также при достижении определенной степени конверсии, что позволяло следить за кинетикой образования сетчатой структуры.

В итоге получали топологические характеристики сетки в виде диаграммы связности, степени завершенности реакции по диэпоксиду (включая оставшийся свободным диэпоксидом) и кинетические параметры в функции конверсии.

Отметим, что описанная статистическая модель позволяла учитывать реакции циклообразования, что недоступно существующим теориям, и рас-

смотреть влияние на кинетику образования и топологию сетки таких факторов, как: моноциклизация, различные соотношения исходных реагентов, различие реакционной способности как первичных и вторичных амино-групп, так и свободного и частично-связанного диэпоксида; присутствие монофункционального агента. В последнем случае часть бифункциональных молекул заменялась соответствующим количеством монофункциональных единиц.

В процессе сеткообразования учитывали только реакции узла с ближайшими соседями, т. е. топологически ближайший сосед (соединенный с данным узлом связью) являлся одновременно и пространственно ближайшим. Это предположение, неверное для сеток с длинной межузловой цепью [4], подтвердилось при сопоставлении рассчитанного среднеквадратичного расстояния между концами цепи реального диэпоксида  $\sqrt{\langle r^2 \rangle_0} = 8,7 \text{ \AA}$  с средним расстоянием между узлами эпоксидной сетки  $R_{cp} = 7,3 \text{ \AA}$ . Алгоритм расчета позволял варьировать число ближайших соседей. В данной работе проводили анализ сеток с 4 и 6 ближайшими соседями в плоском случае (квадратная и гексагональная решетка) и с 14 в объемном варианте.

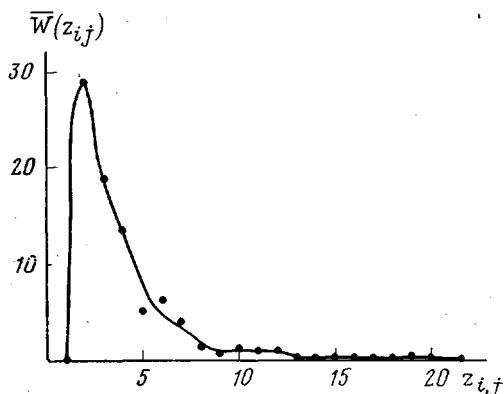


Рис. 1. Функция распределения циклов по размерам для сетки Э: А=2 и  $\alpha=0$

**Зависимость структурно-топологических характеристик от условий процесса сеткообразования.** На основании полученных при моделировании топологических диаграмм сетчатых структур строили функции распределения циклов по размерам  $W(r_{ij})$ . Из значений функции  $W(r_{ij})$ , которые определяют количество в сетчатой структуре циклов данного размера  $r_{ij}$ , рассчитывали первый и второй моменты распределения, а именно среднечисленный и средневесовой размер цикла в сетке. Следует отметить, что возможности описанного выше метода статистического моделирования ограничены моделями, состоящими из сравнительно малого числа узлов, от сотен до нескольких тысяч, что определяется мощностью используемой при расчетах ЭВМ. В то же время реальные материалы включают, естественно, макроскопическое число частиц. Для уменьшения масштабного эффекта анализировали сетки с периодическими граничными условиями (цилиндрические, либо торообразные поверхности), причем в каждом случае усредненные численные функции  $W(r_{ij})$  строили на основе обсчета нескольких однотипных структурных диаграмм (рис. 1). Проведено сопоставление величины статистического разброса с изменением ММР циклов в зависимости от масштаба сетки. Различие в ММР циклов, вызванное увеличением числа узлов в модели в 2–4 раза, лежало в пределах статистического разброса. Разброс составлял не более 4–7% от средних величин  $M_n$  и  $M_w$ .

Полученные данные указывают на эффективность наложения периодических граничных условий и позволяют ограничиться анализом относительно малых элементов структуры (в данной работе рассматривались в основном плоские решетки размером  $10 \times 20$  узлов и объемные  $10 \times 10 \times 8$ ).

В результате численных модельных экспериментов было исследовано влияние отношения констант первого и вторичного присоединения к амину. Как следует из рис. 2, варьирование  $k_2/k_1$  от 0,1 до 10 практически не влияло на топологию сеток с эквимольным соотношением реагентов. В дальнейших расчетах было принято  $k_2/k_1=1$ , что соответствовало имеющимся в литературе данным для исследуемых систем [4, 11, 12].

Напротив, отклонения от эквимолекулярности и разбавление исходной системы монофункциональным агентом приводило к уменьшению связности сетки и возрастанию  $\bar{M}_w$ , причем тем более значительному, чем более высокие исходные значения монοциклизации предполагались (рис. 3). При избытке диэпоксида для сетчатой структуры наряду со слабой связностью характерно наличие большого количества частично прореагировавшего диэпоксида. Введение реакций монοциклизации факти-

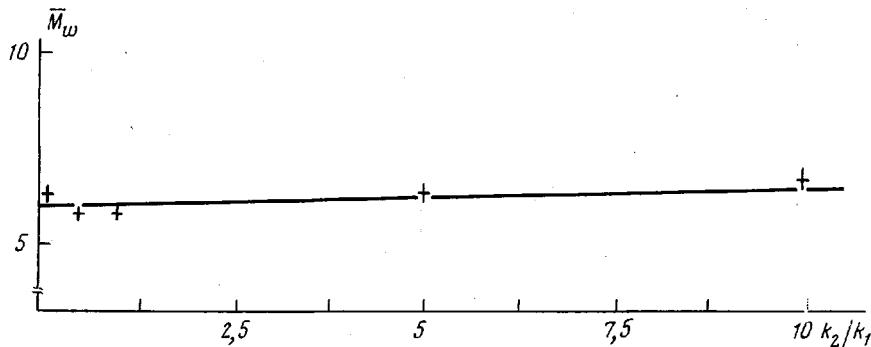
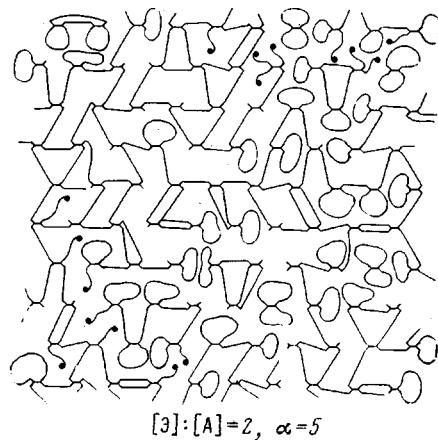


Рис. 2. Зависимость средневесового размера цикла от отношения констант скоростей реакции вторичной и первичной аминогруппы

чески открывало еще один канал разрыхления, а именно образование в структуре сетки неэффективных петель



На основании численного расчета и статистической обработки результатов получен аналитический вид поверхности, характеризующей зависимость ММР циклов от начальных условий процесса сеткообразования. Приведенные ниже интерполяционные многочлены (9), (10) позволяли получать численные значения средневесового размера цикла в сетчатой структуре для произвольных исходных значений  $\alpha$  и  $[\mathcal{E}]:[A]$ , не прибегая к моделированию на ЭВМ ( $[\mathcal{E}]$ ,  $[A]$  — мольные концентрации диэпоксида и диамина)

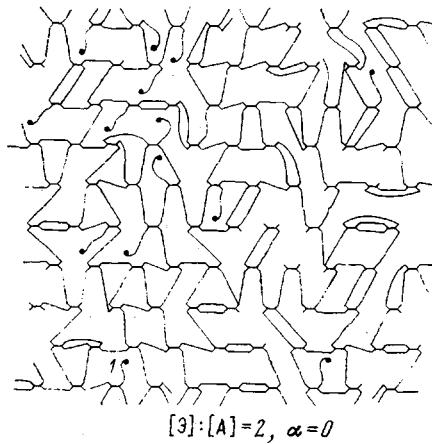
$$\bar{M}_w = (a_2\alpha^2 + c_2) + [\mathcal{E}]:[A](a_1\alpha^2 + c_1) \quad (9)$$

для  $[\mathcal{E}]:[A] \leq 2$ , где  $a_1 = -4,8 \pm 0,6$ ,  $c_1 = -7,9 \pm 0,3$ ,  $a_2 = 12,0 \pm 1,0$ ,  $c_2 = -22,0 \pm 0,6$  и

$$\bar{M}_w = (c_2' + b_2'\alpha + a_2'\alpha^2) + [\mathcal{E}]:[A](a_1'\alpha^2 + c_1') \quad (10)$$

для  $[\mathcal{E}]:[A] \geq 2$ , где  $a_1' = 2,5 \pm 0,3$ ,  $c_1' = 6,3 \pm 0,2$ ,  $a_2' = -5,0 \pm 1,7$ ,  $b_2' = -5,0 \pm 2,7$ ,  $c_2' = -6,7 \pm 0,6$ . Ошибка в определении  $\bar{M}_w$  из формул (9) и (10) могла составлять 10–15%.

Важный результат этой части работы – существенное отличие связанности сетки от регулярной при стехиометрическом соотношении реагентов и отсутствии моноциклизации



В сетке реализуется довольно широкое распределение циклов по размерам, хвост функции распределения  $W(r_{ij})$  (рис. 1) составляют значительные по размерам циклы ( $r_{ij} > 15$ ).

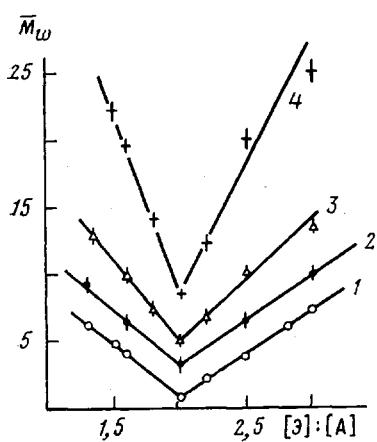


Рис. 3. Зависимость средневесового размера цикла от условий процесса сеткообразования,  $\alpha=0$   
(1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4)

Несмотря на стехиометрию имеются свободные эпоксидные концы 1. Эти особенности структуры являются наглядными топологическими эффектами, которые должны определенным образом сказаться на свойствах сетчатого полимера. Анализ зависимости ММР циклов в сетке от числа ближайших соседей, проведенный для квадратных и гексагональных решеток, показал, что для всех соотношений исходных реагентов соблюдается зависимость  $\bar{M}_w^4 = \bar{M}_w^6 + \text{const}$ . Возрастание  $\bar{M}_w$  могло быть обусловлено самой топологией связывания квадратной решетки, когда исключалась возможность образования циклов с нечетным числом молекул в контуре, т. е.  $r_{ij} \neq 3, 5, 7$  и т. д., и соответственно увеличивался вес больших циклов в ММР. Существенным здесь является результат, что при переходе от одной решетки к другой наклон зависимости  $\bar{M}_w([\mathcal{E}]:[A])$  не изменялся.

**Описание связанности структуры сетки числом независимых путей, соединяющих границы системы.** При рассмотрении объемных сетчатых систем трудность описания топологической структуры сетки существенно возрастает. Связано это с тем, что при объемном моделировании не совсем ясен вопрос, как выделять минимальный замкнутый контур (цикл), в трехмерной сетке и, следовательно, построение функции распределения циклов по размерам наталкивается на серьезные трудности. Поэтому при анализе объемных сеток был введен статистический параметр  $\xi$ , характеризующий степень связанности сетчатой структуры, помимо ММР циклов в ней, числом независимых путей, связывающих границы системы.

Естественно предположить, что чем более связана сетка, т. е. чем больше в ней эффективных цепей, тем больше должно быть независимых путей, соединяющих ее границы. Под термином «путь» понимается последовательность связанных между собой узлов, ведущая от одной границы системы к другой. Независимыми называются пути, не имеющие ни одной общей межузловой связи. Такая корреляция между количеством независимых путей и связанностью системы в некоторой степени следует из принятого в литературе определения эффективной цепи, а именно эффективной называется цепь, из концов которой исходит не менее трех независимых путей к границам сетки [4, 13].

При нахождении независимых путей использовали аналогию с непересекающимися полуслучайными блужданиями в трехмерной решетке. Случайные блуждания моделировали методом Монте-Карло на ЭВМ. В каждом случае анализировали статистический результат, получаемый варьированием параметров блуждания на серии однотипных сеток.

Было найдено число независимых путей, соединяющих границы объемных сеток с 14 ближайшими соседями, полученных при различных исходных вероятностях моноциклизации и различных соотношениях реагентов. Во всех случаях с предположительным уменьшением связанности системы (отклонение от эквимольности, увеличение доли моноциклов) число независимых путей уменьшалось. На рис. 4 приведена зависимость числа независимых путей от средневесового размера цикла в соответствующих плоских сетках. Видно, что на одну прямую ложатся данные для сеток, генерированных как в избытке, так и в недостатке диэпоксида. Линейный характер зависимости свидетельствует о вполне определенной взаимосвязи между ММР циклов в плоских сетках и числом независимых путей в их объемном варианте.

На основании анализа связанности сеток с различным соотношением исходных реагентов определены критические соотношения, приводящие к образованию полностью несвязанной системы. Для условий сеткообразования получена область возможных вариаций соотношения реагентов:  $0,7 < [\mathcal{E}] : [A] < 6$ . Следует отметить, что границы области соответствуют точкам гелеобразования для рассматриваемых систем, рассчитанным по классическим теориям [1, 5].

**Особенности кинетики реакций в плотносшитых СП.** При анализе реакций в плотносшитых СП следует иметь в виду два фактора: во-первых, диффузионные трудности, особенно после перехода системы через точку стеклования, во-вторых, фактически полное отсутствие трансляционной подвижности молекул и реакционных групп, «пришитых» к каркасу СП [7]. Разработанная модель позволила оценить влияние второго фактора на кинетику реакции в плотносшитых сетках.

Согласно изложенному выше, время, в течение которого глубина реакции достигнет данного процента превращения  $\eta = \mathcal{E}/2\mathcal{E}_0$ , запишется в виде

$$t_\eta = \sum_{j=1}^3 \Delta \tau_j = E \sum_{j=1}^3 (C_{N_j})^{-1}, \quad (11)$$

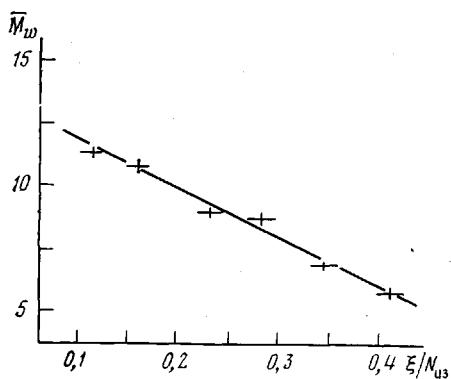


Рис. 4. Зависимость числа независимых путей от средневесового размера цикла

где  $\mathcal{E}$  — количество прореагировавших эпоксидных групп,  $\mathcal{E}_0$  — исходное количество молекул диэпоксида. Учитывая уравнение (11), можно рассчитать эффективную константу скорости реакций в сетке по отношению к идеальному бимолекулярному закону. Для стехиометрического соотношения исходных реагентов она будет иметь вид

$$k = \frac{[x]}{2[\mathcal{E}]_0 t (2[\mathcal{E}]_0 - [x])} \quad (12)$$

где  $[\mathcal{E}]_0 = \mathcal{E}_0 / mn l$  ( $mnl$  — объем решетки),  $[x] = x / mn l$  — концентрация прореагировавших групп в единице объема,  $t$  — время, в течение которого глубина реакции достигнет процента превращения  $\eta = x / 2\mathcal{E}_0$ .

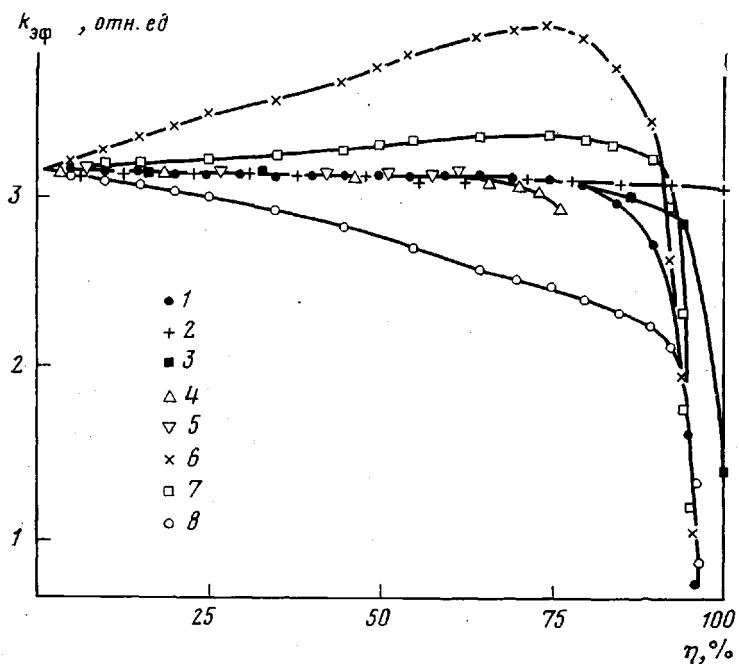


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции в сетке от конверсии:  $[\mathcal{E}] : [A] = 2$  (1, 6–8); 1,3 (2); 1,6 (3); 2,4 (4); 4,5 (5);  $\alpha = 0$  (1–5, 8); 5 (6); 2 (7);  $N_{\text{сосед}} = 6$  (1–7); 4 (8)

На рис. 5 приведены зависимости константы скорости модельной реакции в плоской сетке от конверсии эпоксидгрупп в системах с различным соотношением реагентов, числом ближайших соседей и вероятностями моноциклизации. Аналогичные зависимости получены и при моделировании кинетики реакций в объемных сетках. Следует отметить, что независимо от числа ближайших соседей (4, 6, 14) и вероятностей моноциклизации для соотношений реагентов, близких к эквимолярному (избыток менее 50%), наблюдается падение константы скорости реакции в сетке на глубоких стадиях. При этом имеет место снижение выхода реакции ( $\eta < < 100\%$ , рис. 6). Как следует из рис. 6, для 100%-ной конверсии диэпоксида необходим  $\sim 20\%$ -ный избыток диамина.

На основании приведенных зависимостей (рис. 5, 6) можно заключить, что отсутствие трансляционной подвижности пространственно разделенных реакционных групп, подвешенных к жесткому каркасу сетчатой системы, вызывает падение константы скорости реакции на глубоких стадиях. Отклонение от бимолекулярного закона тем сильнее, чем меньше

область трансляционной диффузии реакционной группы (меньше число соседей). По той же причине при стехиометрии в системе присутствует ~4% непрореагировавших реакционных групп, что свидетельствует о наличии топологически предельного выхода реакции.

В заключение следует отметить, что рассмотренная модель являлась, конечно, лишь первым приближением истинной, существенно более сложной картины образования СП. Спорной, например, является возможность жесткого закрепления узлов в решетке, пренебрежения гетерогенностью процесса, что может быть принято лишь в ряде конкретных случаев. Вопрос об адекватности модели при описании структуры и некоторых механических свойств реальных эпоксидных сеток явится темой последующих публикаций.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. В. И. Иржак, Высокомолек. соед., A17, 606, 1975.
3. K. Dusek, W. Prins, *Advances Polymer Sci.*, 6, 11, 1969.
4. L. Schecter, I. Wynstra, R. P. Kurkij, *Industr. and Engng Chem.*, 48, 94, 1956.
5. M. Gordon, G. R. Scantlebury, *IUPAC Symposium on Macromolecular Chemistry*, Prague, 1965.
6. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, А. А. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 225, 1124, 1975.
7. А. А. Берлин, В. Г. Ошмян, Высокомолек. соед., A18, 2282, 1976.
8. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, А. В. Добродумов, А. М. Ельяшевич, Э. В. Прут, А. Н. Зеленецкий, А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 226, 880, 1976.
9. Н. С. Веденяпина, В. П. Кузнецова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1956.
10. А. М. Ельяшевич, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1976.
11. J. Eicher, J. Klaban, *Collect. Czechos. Chem. Commun.*, 40, 10, 1975.
12. Н. С. Козарко, В. А. Тополкараев, Г. М. Трофимова, В. В. Иванов, А. А. Берлин, Д. Д. Новиков, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A20, 756, 1978.
13. G. R. Dobson, M. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 43, 705, 1965.

A STATISTICAL MODEL FOR THE STRUCTURE OF CROSSLINKED POLYMER  
*Topolkaraev V. A., Oshmyan V. G., Nistchenko V. P., Zelenetsky A. N.,  
 Prut E. V., Berlin Al. Al., Enikolopyan N. S.*

#### Summary

The kinetic and topological aspects of the formation and structure of highly-crosslinked polymers are considered. For the description of interrelation between the chemical structure of initial substances, the formation reactions and network topology a statistical model of crosslinked polymer structure is elaborated. The model is based on a representation of a network in the form of a set of incidentally related cycles with a certain distribution according to dimensions. The analysis of the model is carried out by the method of the Monte-Carlo mathematical simulation. For the description of topological structure, a function of the distribution of cycles according to dimensions is introduced. The dependence of topology on the conditions of the network formation process is studied. The presence of topologically ultimate output and the decrease of the reaction rate constant in a network are shown at the relations of reagents, close to the stoichiometric one.

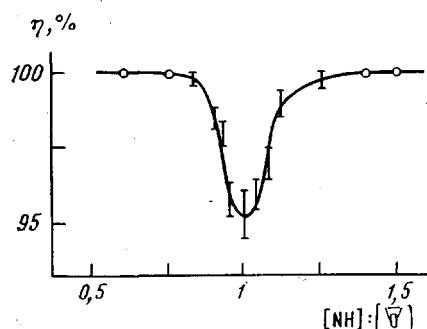


Рис. 6. Зависимость предельной глубины превращения от соотношения исходных компонентов