

ТОПОЛОГИЯ СЕТЧАТОГО ПОЛИМЕРА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТАТИСТИКИ

Озоль-Калнин Б. Г., Гравитис Я. А.

Обычно при получении алкидных смол, полиакрилатов, полизэфиров, полиуретанов, полизепоксидов и др. образуется циклическая неравномерно слитая структура; лишь с помощью специально подобранных методов [1] удается получить гомогенный сетчатый полимер с постоянной плотностью сегментов и поперечных сшивок. В перечисленных выше полимерах найдены негомогенности в виде плотно сшитых участков — микрогелей, соединенных между собой [2, 3]. К таким системам относится также биополимер — лигнин [4–6], который играет важную роль при образовании оптимальной полимерной композиции клеточных стенок высших растений [7]. Следует отметить, что микрогелевая структура полимера соответствует случаю, когда на бесконечном дереве подвешены участки с группировками циклов малого размера. Моделирование с использованием метода Монте-Карло показало [8], что даже при стехиометрическом соотношении исходных реагентов связность сетки существенно отличается от регулярной.

Существующие статистические методы расчета характеристик сетчатых полимеров [9–14] довольно далеки в модельном представлении от реальной структуры сетчатого полимера, так как не учитывают процессы циклизации.

Обычно неоднородность сшивания полимеров объясняется характером межмолекулярных взаимодействий или кинетическими факторами [15–21]. В данной работе вопрос о неравномерном сшивании полимеров рассмотрен с точки зрения конформационной энтропии. Основные результаты получены на основе представления циклических структур в виде графа. Известно, что теория графов в сочетании с другими подходами позволила успешно решить многие проблемы полимерной химии и физики [22–25].

Мы рассмотрели конечные связные корневые графы. Пусть для корневого графа (G, a) множество вершин $A(G, a) = \{a_1, \dots, a_n\}$, где $a=a_i$ для некоторого $i (1 \leq i \leq n)$. Множество ребер $E(G, a) = \{e_1, \dots, e_m\}$. Рассмотрим трехмерную кубическую решетку $Z^3 \subset R^3$. Отображение $f: A(G, a) \rightarrow Z^3$ для связного корневого графа назовем доступными, если $f(a) = (0, 0, 0)$ и для любых двух смежных вершин a_i, a_j графа их образы $f(a_i)$ и $f(a_j)$ находятся в соседних узлах решетки. Заметим, что необязательно разные вершины графа отображаются в разные узлы решетки, т. е. рассматривается свободносочлененная цепь и разрешаются самопересечения. Множество $F(G, a)$ всех допустимых отображений f конечно, элементы этого множества назовем конформациями, их число обозначим через $\text{card } F(G, a)$. Множество $F(G, a)$ непусто, только если длина каждого замкнутого маршрута графа G четна. В дальнейшем рассмотрим только такие графы, для которых $F(G, a)$ — непустое множество. Заметим, что $\text{card } F(G, a)$ не зависит от выбора корневой вершины a , поэтому будем просто писать $\text{card } F(G)$.

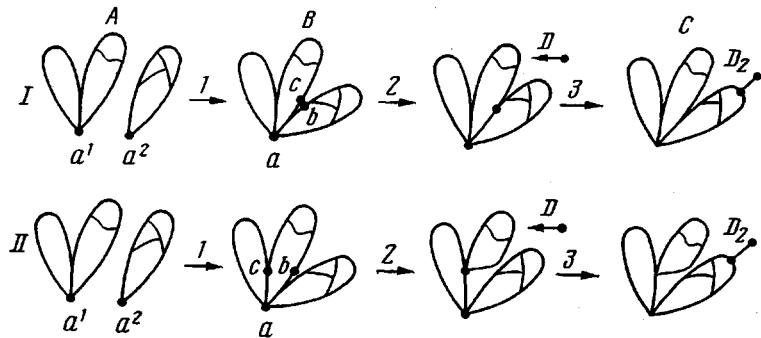
Отображение $f: A(G, a) \rightarrow Z^3 \subset R^3$ единственным образом продолжается до симплексиального отображения $\bar{f}: G \rightarrow R^3$, которое линейно отображает ребра графа (G, a) в R^3 . В дальнейшем с каждой конформацией f будем ассоциировать соответствующее отображение \bar{f} .

Букетом графов $(G^1, a^1), \dots, (G^k, a^k)$ назовем граф (G, a) , полученный склеиванием вершин a^1, \dots, a^k в одну корневую вершину a (рисунок). Запишем это так

$$(G, a) = \bigvee_{i=1}^k (G^i, a^i)$$

Графы (G^i, a^i) будем называть компонентами букета с корнем a .

Представление графа (G, a) в виде букета компонент назовем максимальным, если для любого представления $(G, a) = \bigvee_{j=1}^t (H^j, a^j)$ выполняется неравенство $t \leq k$. Тогда компоненты (H^j, a^j) являются букетами компонент максимального представления, причем каждая компонента используется только один раз. Максимальное представление существует и единственно. Оно строится следующим образом: из графа (G, a) , рассматриваемого как симплициальный комплекс, выкидывается точка a . Топологическое про-



Схематическое изображение двух вариантов склейки; I – число конформаций не меняется; II – число конформаций увеличивается. 1 – образование букета, 2 – склеивание, 3 – добавление высвобожденной вершины при использовании функциональности вершины (обозначена стрелкой) и функциональности любой вершины графа

пространство $G \setminus a$ распадается на связные компоненты B^1, \dots, B^k . Тогда графы $G^i = B^i \cup \{a\}$ представляют собой компоненты максимального представления.

Пусть $(G, a) = \bigvee_{i=1}^k (G^i, a^i)$ – максимальное представление (b и c –

вершины графа, смежные с вершиной a). Склейм вершины b и c , склеим ребра $\{a, b\}$ и $\{a, c\}$ (рисунок). Затем возьмем букет полученного графа G с графом D_2 , имеющим только две вершины. Обозначим полученный граф через (H, a) . Заметим, что у графов (G, a) и (H, a) одинаковое число вершин и одинаковое число ребер.

Лемма. Если вершины b и c принадлежат разным компонентам максимального представления, то

$$\text{card } F(H) = \text{card } F(G), \quad (1)$$

в противном случае

$$\text{card } F(H) > \text{card } F(G) \quad (2)$$

Доказательство случая (1) тривиально. Рассмотрим случай (2).

Нам достаточно рассмотреть случай, когда $k=1$. Итак, пусть график (G, a) таков, что если выкинуть точку a , то топологическое пространство графа остается связным. Пусть M_1 – множество конформаций, что $f(b) = f(c) = (1, 0, 0)$. При конформациях (G, a) из M_2 – $f(b) = (1, 0, 0)$, $f(c) = (0, 1, 0)$ соответственно для $f \in M_3$, $f(b) = (1, 0, 0)$, $f(c) = (-1, 0, 0)$, тогда

$$\text{card } F(G) = 6 \text{ card } M_1 + 24 \text{ card } M_2 + 6 \text{ card } M_3 \quad (3)$$

$$\text{card } F(H) = 36 \text{ card } M_1$$

Докажем, что

$$\text{card } M_1 > \text{card } M_2 \quad (4)$$

Проведем плоскость X через точки $(0, 0, 0)$, $(1, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$. Пусть $f \in M_2$. Пусть Y_c — компонента связности точки c в топологическом пространстве $Y = G \setminus \bar{f}^{-1}(\bar{f}(G) \cap X)$. Пусть T — отражение относительно плоскости X . Определим $\bar{f} \in M$ следующим образом:

$$\bar{f}_*|_{a \setminus Y_c} = \bar{f}|_{a \setminus Y_c}; \quad f|_{Y_c} = T\bar{f}|_{Y_c},$$

если $f_1 \neq f_2$ ($f_1, f_2 \in M_2$), то и $f_1 \neq f_2$. Заметим, что операция $*$ устанавливает взаимно-однозначное соответствие между множеством M_2 и подмножеством $N_2 \subseteq M_1$.

Покажем, что N_2 — собственное подмножество M_1 . В самом деле, операция $*$, переводящая вершину a графа в точку $(0, 0, 0)$ и все остальные вершины графа в точки $\{(1, 0, 0), (2, 0, 0)\}$, не принадлежит множеству N_2 . Это вытекает из следующего замечания: компонента связности Y_c построенной конформации совпадает с G , в то время как для конформаций из N_2 это не так.

Неравенство

$$\text{card } M_1 > \text{card } M_2 \quad (5)$$

доказывается точно так же, с единственным различием: плоскость проводится через точки $\{(0, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)\}$. Равенство (1) и неравенство (4) и (5) доказывает случай (2). Было бы интересно установить континуальный аналог леммы, например такой: расстояние между соседними вершинами графа $r(a_i, a_j)$ удовлетворяет неравенствам $\alpha_{ij} \leq r(a_i, a_j) \leq \beta_{ij}$, и при этих условиях операция «склеивания» обладает теми же свойствами. Нами доказано более слабое утверждение: континуальная лемма верна, когда $0 \leq r(a_i, a_j) \leq \beta_{ij}$. Идея доказательства заключается в исполнении строгой выпуклости конфигурационного пространства.

Физический смысл полученных выше результатов заключается в следующем. Так как энтропия системы равна

$$S = R \ln W,$$

где W — число конформаций (размещений), осуществляющих данное состояние системы, то доказанную лемму можно переписать следующим образом (рисунок):

$$\ln W_B^I = \ln W_C^I < \ln W_C^{II},$$

где неравенство эквивалентно случаю

$$\text{card } F(G) < \text{card } F(H)$$

Энтропийная запись леммы показывает, что при одинаковых прочих условиях разные циклические структуры одного и того же полимера, содержащие одинаковое количество мономерных звеньев, связей и циклов, будут обеспечивать разный энтропийный вес макромолекулы. По-видимому, склеивание циклов с одновременным высвобождением мономеров в разветвлениях дерева геля обеспечивает более высокую энтропию системы, чем равномерно сплита система с более высоким размером циклов. Следовательно, кроме энергетических и кинетических факторов (ассоциация мономеров, гетерогенный характер синтеза полимеров и т. д.) неравномерность сетки может порождаться топологическими факторами сеток, обеспечивающими разный энтропийный вес системы, особенно если энергетические факторы приблизительно постоянны. Интересно то,

что неравномерность сшивания должна увеличиваться с увеличением густоты сшивок.

Отметим, что в статье не делается никаких заключений по поводу типа распределения по циклам (уни- или полимодальным). Содержание статьи относится к рассмотрению фрагмента сетки в равновесных условиях. Никаких заключений о наличии или отсутствии фазового перехода или о существовании двух или нескольких фаз нами не делается. Эти интересные и пока не решенные вопросы требуют дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Herz J. E., Rempp P., Borchard W.* Advances Polymer Sci., 1978, v. 26, p. 105.
2. *Funke W.* Chimia, 1968, B. 22, № 3, S. 111.
3. *Андреанов К. А., Емельянов В. Н.* Успехи химии, 1976, т. 45, вып. 10, с. 1817.
4. *Goring D. A. I., Rezanowich A. J.* Colloid Sci., 1960, v. 15, № 5, p. 472.
5. *Гравитис Я. А., Эриньш П. П., Цините В. А.* Химия древесины, 1976, № 2, с. 19.
6. *Erins P., Cinite V., Jakobsons H., Gravitis J.* Appl. Polymer Symp., 1976, № 28, p. 1117.
7. *Эриньш П. П., Гравитис Я. А., Цините В. А., Якобсон М. К., Озоль-Калнин В. Г., Лиепиньш М. Г.* В кн.: Тезисы кратких сообщений международного симпозиума по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978, т. 6, с. 144.
8. *Тополкаров В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. П., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Берлин А. А., Ениколопян Н. С.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1515.
9. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1953. 672 р.
10. *Gordon M., Ross-Murphy S. B.* Pure Appl. Chem., 1975, v. 43, № 1—2, p. 1.
11. *Dušek K., Prins W.* Advances Polymer Sci., 1969, v. 6, № 1, p. 1.
12. *Иржак В. И.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 535.
13. *Кучанов С. И.* Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: 1978. 367 с.
14. *Гравитис Я. А., Озоль-Калнин В. Г.* Химия древесины, 1977, № 3, с. 24.
15. *Берлин А. А., Творогов Н. Н., Коралев В. Г.* Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 5, с. 1073.
16. *Карякина М. И., Могилевич М. М., Майорова Н. В., Удалова А. В.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 466.
17. *Lipatova T. E.* Pure Appl. Chem., 1975, v. 43, № 1—2, p. 27.
18. *Душек K.* В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 14.
19. *Богданова Л. М., Домашнева Г. С., Иржак В. И., Сапожников Е. М., Розенберг Б. А.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1100.
20. *Берлин А. А.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
21. *Липатова Т. Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974, 208 с.
22. *Gordon M., Temple W. B.* In: Chemical Applications of Graph Theory. London — New York — San Francisko: Academic Press, 1976, p. 299.
23. *Eichinger B. E.* J. Polymer Sci., 1976, № 54, p. 127.
24. *Forsman W. C.* J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 10, p. 4111.
25. *Ерухимович И. Я.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 114.

Институт химии
древесины АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
25.IX.1980

УДК 541.64:543.422.23:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ МЕТОДОМ ЯМР

*Евдокимов А. М., Москалев В. В., Дорутина Т. С.,
Дрейзеншток Г. С., Таланов В. Т., Колонистов В. И.,
Перепелкин К. Е.*

Метод ЯМР¹⁹F широко применяют для исследования структуры и свойств волокон на основе фторопластов [1—5]. Однако большинство работ в этом направлении посвящено исключительно ПТФЭ. Между тем в последнее время растет интерес к практическому использованию других видов фторополимеров, в том числе к применению в различных областях