

13. Beevers M. S., Crossley J., Garrington D. C., Williams J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 1482.  
14. Цветков В. Н. Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 2. С. 328.

Институт физики  
при Ленинградском государственном университете

Поступила в редакцию  
05.10.89

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

УДК 541.64 : 542.952

© 1990 г. Ю. А. Курский

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ. УЧЕТ ЦИКЛИЗАЦИИ ВНУТРИ ОДНОГО МОНОМЕРНОГО ЗВЕНА

Предложена теоретическая модель полимеризации тетрафункциональных мономеров с учетом циклизации внутри одной молекулы мономера. Мономер, вступивший в реакцию циклизации, рассматривается как бифункциональный. Приведены уравнения для расчета молекулярных характеристик разветвленного полимера до гель-точки. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

Как экспериментальные данные [1, 2], так и численное моделирование на ЭВМ [3] свидетельствуют об интенсивно протекающей циклизации уже на начальной стадии полимеризации тетрафункциональных мономеров (**ТФМ**). В общем случае учет циклизации чрезвычайно сложен, поскольку вероятность образования цикла зависит от размера и топологической структуры как самого цикла, так и растущего макрорадикала; поэтому известные аналитические описания полимеризации многофункциональных мономеров [4, 5] игнорируют циклизацию. Имеется целый ряд мономеров с двумя двойными связями, например дивинилформаль [6], диаллилизофталат (**ДАИФ**) [7], у которых циклизация протекает преимущественно внутри одной молекулы мономера. Константу скорости образования таких простейших циклов можно считать постоянной [6].

Рассмотрим свободнорадикальную полимеризацию ТФМ, у которого обе двойные связи обладают равной реакционной способностью, с учетом циклизации внутри одного мономерного звена. Каждая двойная связь может дать продолжение цепи в двух направлениях, поэтому ей соответствуют два реакционных состояния. Обозначим через  $q$  вероятность для случайно выбранного прореагировавшего состояния, не способного к реакции внутримолекулярной циклизации, присоединиться к другой двойной связи;  $r$  — относительное число прореагировавших двойных связей, за исключением тех связей, которые вступили в реакцию внутримолекулярной циклизации.

Для того чтобы могла произойти внутримолекулярная циклизация, первая связь ТФМ обязательно должна вступить в реакцию. Пусть в циклизацию с вероятностью  $s$  способно вступать только второе реакционное состояние первой реагирующей двойной связи. Тогда с вероятностью  $s$  вступившая в реакцию ТФМ становится бифункциональной. Вероятности того, что второе реакционное состояние первой прореагировавшей связи приведет к продолжению или обрыву цепи, равны соответственно  $(1-s)q$  и  $(1-s)(1-q)$ .

Предполагается, что  $s$  и  $q$  не изменяются в ходе реакции, что справедливо только до гель-точки и в начальный период реакции, когда доля прореагировавших двойных связей невелика.

Вероятность того, что любая взятая наугад молекула мономера с двумя двойными связями имеет  $l$  двойных связей, вступивших в реакцию циклизации, и  $k$  двойных связей, прореагировавших по другому пути (причем среди последних  $2k$  состояний  $i$  состояний приведут к продолжению цепи) можно записать

$$P(k, l, i) = s^i (1-s)^{i-l} \binom{2}{k} p^k (1-p)^{2-k-l} \binom{2k}{i} q^i (1-q)^{2k-i}, \quad k > 0,$$

где  $\binom{k}{n} = k! / n! (k-n)!$

Полимеризующаяся система является двухкомпонентной, состоящей из мономера и полимера. Конверсия мономера

$$Q = \sum_{k=1}^{2} \sum_{l=0}^{2-k} \sum_{i=0}^{2k} P(k, l, i) = p(2+sp-p)$$

Полезной величиной является реальное среднее количество состояний продолжения цепи, порожденное вошедшим в полимерное множество мономером

$$R = \sum_i i P(k, l, i) / Q = 4q / (2+sp-p) \quad (1)$$

Суммирование в формуле (1) и далее во всех случаях, относящихся к среднечисленным величинам, проводится для  $1 \leq k \leq 2$ ,  $0 \leq l \leq 2-k$ ,  $0 \leq i \leq 2k$ . Величина  $R$  позволяет рассчитать среднечисленные параметры молекул полимера, например степень полимеризации

$$DP_n = 1 / (1 - R/2) = (2+sp-p) / (2+sp-p-2q)$$

Среднечисленное количество циклов в молекуле полимера

$$L_n = \sum_l l P(k, l, i) / Q (1 - R/2) = 2s / (2+sp-p-2q)$$

Среднечисленное количество двойных связей в молекуле полимера

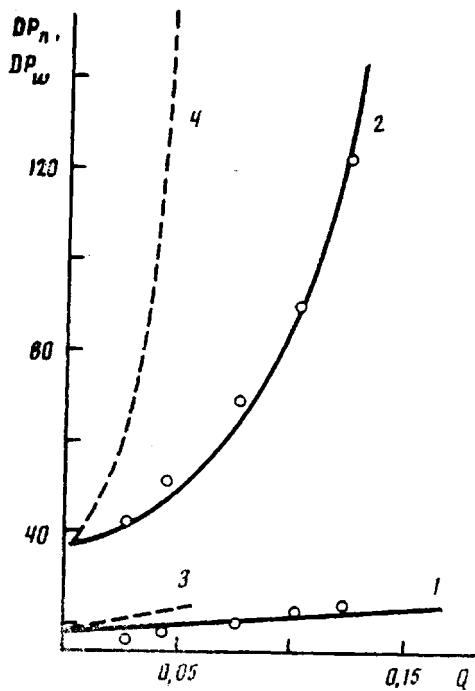
$$U_n = \sum_l (2-k-l) P(k, l, i) / Q (1 - R/2) = 2(1-s)(1-p) / (2+sp-p-2q)$$

Среднечисленное количество ветвлений в молекуле полимера

$$B_n = \sum_l (i-2) P(k, l, i) / Q (1 - R/2) = 2(1-s)pq^3(2-q) / (2+sp-p-2q)$$

Для нахождения средневесовой ММ воспользуемся рекурсивным методом, предложенным в работе [4]. Рассмотрим  $M^{in}$  и  $M^{out}$  — средние ММ по направлению в и из какого-либо образовавшего связь состояния, принадлежащего молекуле в полимерном множестве. Из определения  $q$  следует, что  $M^{out} = qM^{in}$ . Поскольку оба состояния двойной связи вступают в реакцию одновременно, величина  $M^{in}$  включает ММ мономера,  $M$ , величину ММ исходящую из второго состояния и плюс для двух состояний второй связи возможную ММ, исходящую из них, при условии, что вторая двойная связь вступила в реакцию полимеризации, избежав циклизации

$$M^{in} = M + M^{out} + 2p(1-s)M^{out}$$



Расчетные зависимости среднечисленной (1) и (3) и средневесовой (2) и (4) степени полимеризации от конверсии ТФМ. Кривые 1, 2 построены с учетом, а 3 и 4 без учета циклизации. Точки – экспериментальные данные из работы [8]

Как показано в работе [4],  $M_w = M^{in} + M^{out}$ , поэтому для средневесовой ММ получаем

$$M_w = (1+q)M / (1-q(1+2p(1-s)))$$

Следует отметить, что последнее уравнение имеет физический смысл только когда  $q(1+2p(1-s)) < 1$ . Если средневесовая ММ становится бесконечной, система образует бесконечную сетку или гель. Точка гель-образования

$$Q_{gel} = (1-q)(5q-1)/4q^2(1-s) \quad (2)$$

В таблице и на рисунке приведены расчетные характеристики золь-фракции, образующейся при полимеризации ТФМ, для рассмотренной модели с параметрами  $q=0,945$  и  $s=0,66$ .

В ходе полимеризации ДАИФ [7, 8] происходят изменения, качественно совпадающие с приведенными выше. Из рисунка следует, что расчетные данные можно согласовать с экспериментальными [8] только при учете циклизации. Гель-точка, рассчитанная без учета циклизации и равная 5,7%, лежит значительно ниже экспериментальной (~17%), хотя при конверсии, близкой к нулю, обе модели совпадают.

#### Расчетные характеристики золь-фракции, образующейся при полимеризации тетрафункционального мономера

$Q$	$M_w/M_n$	$U_n$	$U_n/DP_n$	$L_n$	$L_n/DP_n$
0	1,95	6,18	0,340	12	0,660
0,05	2,55	6,53	0,333	13,01	0,663
0,1	4,04	6,96	0,326	14,22	0,668
0,15	13,84	7,47	0,318	15,70	0,669
0,165	83,18	7,65	0,316	16,21	0,670

Предельный случай — полимеризация ТФМ, обладающего большой вероятностью внутримолекулярной циклизации. Из формулы (2) следует, что при  $s \geq (3q-1)^2/4q^2$  гельфракция не образуется даже при полной конверсии мономера. В работе [9] показана возможность получения растворимого полимера ТГМ-3, когда высокая вероятность циклизации достигалась разбавлением раствора мономера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. 248 с.
2. Dušek K., Galina H., Mikes J. // Polymer Bull. 1980. V. 3. № 1/2. P. 19.
3. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2618.
4. Macosko C. W., Miller D. R. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 199.
5. Durand D., Bruneau C.-M. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 6. P. 527.
6. Minoura Y., Mitoh M. // Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 6. P. 2149.
7. Киреева С. М., Павлова О. В., Берлин А. А., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1791.
8. Колегов В. И., Храмушина М. И., Кронман Р. В., Лысова М. А., Харитонова Н. Е., Этлис В. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1253.
9. Больбит Н. М., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1621.

Поступила в редакцию  
27.10.89

УДК 541.64 : 539.3

© 1990 г. Г. П. Петрова, М. А. Васильева, Н. В. Понина,  
С. К. Курлянд

#### ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА

Получены данные по упрочнению вулканизатов *цис*-1,4-полибутидена с использованием принципов ориентационного структурообразования. Методом ИК-спектроскопии показано, что повышение прочности в ~7 раз определяется увеличением средней степени ориентации макромолекул эластомера в результате предварительного растяжения вулканизата при температуре ниже  $T_{\max}$  и выше  $T_c$ .

Одним из подходов к решению вопроса упрочнения гибкоцепных полимеров является применение метода регулирования ориентационной кристаллизации [1, 2].

Повышение прочности полимера обеспечивается увеличением количества проходных цепей в аморфных областях за счет образования в процессе деформации кристаллических структур из развернутых цепей (КРЦ) [1]. Например, высокие значения прочности вулканизатов *цис*-1,4-полиизопрена до 100–120° определяются образованием КРЦ при растяжении [3, 4].

Способность *цис*-1,4-полибутидена к кристаллизации по механизму КРЦ чрезвычайно мала, что обуславливает низкую температурную границу прочности вулканизатов [5]. Низкая способность *цис*-1,4-полибутидена к ориентационной кристаллизации с образованием КРЦ обусловлена повышенной по сравнению с *цис*-1,4-полиизопреном линейностью его макромолекул, влияющей на образование флюктуационных узлов пространственной сетки и степень ориентации при растяжении. При низких температурах образование КРЦ в *цис*-1,4-полибутидене затруднено вследствие высокой скорости образования кристаллов из сложенных цепей (КСЦ), которая на несколько порядков выше, чем для *цис*-1,4-полиизопрена.