

Уменьшение скорости конденсации ДХЭ с карбораном-12 и изменение частного порядка реакции по ДХЭ (становится равным  $1,50 \pm 0,04$ ), наблюдавшееся при степенях превращения  $>40\%$  и невысокий выход В-( $\beta$ -хлорвинил)- $o$ -,  $m$ -карборанов, возможно, обусловлено ингибирующим действием стабильных, предположительно аллильного типа, радикалов, которые наблюдали при УФ-облучении смеси ДХЭ и  $o$ -карборана или соединения I в присутствии перекиси трет-бутила в ячейке ЭПР при  $70^\circ$ . Спектр ЭПР последних состоит из пяти хорошо разрешенных групп линий с соотношением интенсивностей  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$  ( $a_{n-a} = 10,0$  э) и сверхтонким взаимодействием с ядрами  $\beta$ -атомов ( $a_{cl} = 0,45$  э;  $a_n = 1,35$  э).

Установлено, что  $o$ - и  $m$ -карбораны проявляют практически одинаковую реакционную способность в реакциях с ДХЭ, в то время как  $n$ -карборан реагирует в 1,5 раза медленнее  $o$ -карборана. Такое различие в реакционной способности В-карбонильных радикалов связано с уменьшением электроотрицательности радикалов в ряду  $o > m > n$ -карборанов [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л., Терентьев А. Б. Радикальная теломеризация. М., 1988. 288 с.
2. Schwerling L. P., West J. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2015.
3. Кабачий Ю. А., Сидоренко В. И., Кузнецов А. И., Бабушкина Т. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 633.
4. Glen A. Russel, Preacha Ngoviwatchai, Hasan I. Tashioush, Anna Pla-Dalmau, Rajive K. Rhanna // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3530.
5. Кабачий Ю. А., Яновский А. И., Валецкий П. М., Стручков Ю. Т., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 6. С. 1390.
6. Кобелькова Н. И. Дис. .... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983. 115 с.
7. Туманский Б. Л., Кампель В. Ц., Брегадзе В. И., Бубнов Н. Н., Соловьевников С. П., Прокофьев А. И., Козлов Э. С., Годовиков Н. Н., Кабачник М. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 458.

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

Поступила в редакцию  
11.04.90

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. М. Е. Соловьев, Т. К. Ивашковская, В. И. Иржак

#### СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАБУХШЕГО ФИЗИЧЕСКОГО ГЕЛЯ

На теоретической модели проанализировано влияние селективности растворителя по отношению к основным цепям полимера и функциональным группам, способным к образованию узлов физической сетки, на температурный интервал высокомодульности и на фазовое равновесие в системе. В полимерных системах с физической сеткой температурный интервал высокомодульности в сильной степени зависит от качества растворителя по отношению к звеньям, несущим функциональные группы, способные к образованию физических узлов, а фазовое равновесие определяется качеством растворителя по отношению к основным цепям полимера.

Физические гели — полимерные системы, в которых трехмерная сетка образуется сильными межмолекулярными взаимодействиями физической природы типа водородных связей [1] или паракристаллических структур, возникающих в результате взаимодействия комплементарных последовательностей стереорегулярных звеньев [2], имеют ряд особенностей в термомеханическом поведении по сравнению с обычными химически сплошными полимерными сетками.

Первая особенность заключается в том, что с повышением температуры равновесная концентрация узлов физической сетки, а с ней и модуль упругости полимера начинают снижаться. Это приводит к тому, что полимер с физической сеткой при достаточно высокой температуре теряет свои высокоэластические свойства [3]. Таким образом, полимер с физической сеткой характеризуется вполне определенным интервалом высокоэластичности, величина которого в значительной степени зависит от типа добавляемого в систему низкомолекулярного растворителя.

Вторая особенность состоит в том, что в большинстве случаев добавление низкомолекулярного растворителя в такие системы приводит к возникновению фазового расслоения. Как было показано в работе [4], теоретически фазовое расслоение возможно даже, если растворитель является в термодинамическом смысле хорошим по отношению к основным цепям полимера. В этом случае фазы будут различаться концентрацией узлов физической сетки и соответственно степенью набухания.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы на теоретической модели проанализировать, как влияет селективность растворителя по отношению к цепям полимера и функциональным группам, образующим узлы физической сетки, на температурный интервал высокоэластичности и фазовое равновесие в системе полимер – низкомолекулярный растворитель.

Рассмотрим, как влияет качество растворителя на температурный интервал высокоэластичности. При этом будем считать, что взаимодействия между цепями полимера характеризуются возникновением низкоэнергетических межмолекулярных связей с энергией и энтропией  $E_1$  и  $S_1$ , соответственно, а взаимодействия, образующие физическую сетку, – с энергией и энтропией  $E_2$  и  $S_2$ . Для характеристики взаимодействия функциональных групп, способных к образованию межмолекулярных связей того или иного типа, с растворителем введем параметр  $\chi_2$ , аналогичный параметру  $\chi_1$ , описывающему взаимодействие звеньев основных цепей полимера с растворителем.

Основываясь на результатах работ [3–5], можно получить выражение для равновесной концентрации связей каждого вида:

$$\bar{n} = n \frac{(x_i + \ln v_2^* - \chi_2 v_1) e^{x_i + \ln v_2^* - \chi_2 v_1} - e^{x_i + \ln v_2^* - \chi_2 v_1} + 1}{(e^{x_i + \ln v_2^* - \chi_2 v_1} - 1)^2} \quad (1)$$

где  $x_i = \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right) v_2^{*- \frac{2}{3}} - 3 - \frac{E_i - TS_i}{kT}$ ;  $i=1, 2$  (индекс 1 относится к низкоэнергетическим связям, а индекс 2 – к высокоэнергетическим);  $v_2^* = v_2 - v_{\Phi, \text{г}}$  ( $v_2$  – объемная доля полимера;  $v_{\Phi, \text{г}}$  – объемная доля функциональных групп);  $v_1$  – объемная доля растворителя;  $\lambda$  – степень деформации;  $n_0$  – максимальная возможная концентрация связей  $i$ -го типа.

Как видно из рис. 1, каждый тип взаимодействий характеризуется своим температурным интервалом перехода, положение которого смещается в более низкотемпературную область с увеличением содержания растворителя. Температурой первого перехода будем считать точку перегиба кривой  $\bar{n}_1(T)$ , а температурой второго – точку перегиба кривой  $\bar{n}_2(T)$ . Условно назовем эти точки температурой стеклования  $T_1$  и температурой текучести  $T_2$  соответственно. Условность этих названий связана с тем, что собственно процессы стеклования и текучести полимеров, разумеется, имеют более широкий смысл, чем тот, который описывается в рамках рассматриваемой модели. Тем не менее можно утверждать, что температуры переходов  $T_1$  и  $T_2$  будут достаточно близки к экспериментально определенным термомеханическим методом температурам стеклования и текучести при соответствующем выборе режимов испытания, поскольку концентрация межмолекулярных связей очень хорошо коррелирует с модулем полимера.

Таким образом, разность между температурами  $T_2$  и  $T_1$  представляет

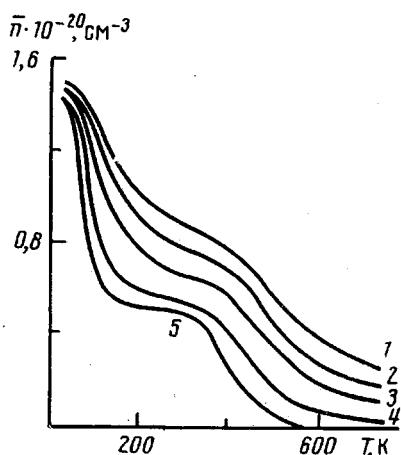


Рис. 1.

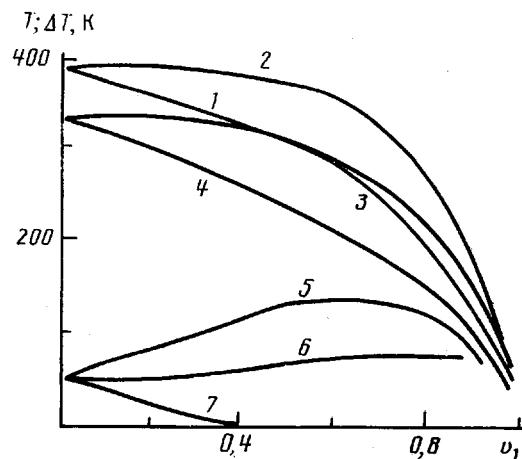


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость концентрации узлов от температуры при  $v_2=0,9$  (1); 0,7 (2); 0,5 (3); 0,3 (4); 0,2 (5).  $E_1=4$  кДж/моль;  $S_1=16$  Дж/моль·К;  $n_{01}=10^{20}$  см $^{-3}$ ;  $E_2=-50$  кДж/моль;  $S_2=100$  Дж/моль·К;  $n_{02}=5 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ ;  $\chi_{21}=-1,6$ ,  $\chi_{22}=1,5$ ,  $\lambda=1,2$

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования  $T_1$  (1, 2), температуры текучести  $T_2$  (3, 4) и температурного интервала высокоэластичности  $\Delta T$  (5-7) от объемной доли растворителя.  $E_1=13$  кДж/моль;  $S_1=37$  Дж/моль·К;  $E_2=25$  кДж/моль;  $S_2=-63$  Дж/моль·К;  $\chi_{21}=-1,6$  (1); 1,5 (2);  $\chi_{22}=1,3$  (3); -1,6 (4);  $\chi_{21}=1,5$ ,  $\chi_{22}=-1,6$  (5);  $\chi_{21}=-1,6$ ,  $\chi_{22}=-1,6$  (6);  $\chi_{21}=-1,6$ ,  $\chi_{22}=1,3$  (7)

собой температурный интервал высокоэластичности  $\Delta T$ . На рис. 2 приведены зависимости температур переходов для каждого вида взаимодействий от объемной доли растворителя при различных  $\chi_{21}$  и  $\chi_{22}$ .

Если значения  $\chi_{21}$  и  $\chi_{22}$  близки между собой, т. е. растворитель не проявляет селективности по отношению к какому-либо виду взаимодействий, то температуры переходов с увеличением  $v_1$  снижаются с одинаковой скоростью, и температурный интервал высокоэластичности сохраняется неизменным до достаточно больших значений  $v_1$  (кривые 1, 4 и 6 для хорошего растворителя и кривые 2, 3 и 6 — для плохого). Если растворитель является плохим по отношению к узлам, образующим физическую сетку, и хорошим по отношению к цепям полимера, то с увеличением его содержания температурный интервал высокоэластичности заметно расширяется (кривые 2, 4 и 5). Экспериментально этот случай наблюдается, например, при пластификации ПВХ эфирами фталевых кислот [6].

И наконец, в последнем случае, когда растворитель является селективным по отношению к функциональным группам, образующим физическую сетку (кривые 1 и 3), с увеличением его содержания температурный интервал высокоэластичности быстро сужается и при определенном содержании растворителя может исчезнуть совсем (кривая 7). Это может быть возможно, например, при добавлении воды к сополимерам акриловой кислоты [7], в которых гель формируется в результате образования водородных связей.

Теперь рассмотрим, как селективность растворителя по отношению к цепям и функциональным группам, образующим физические узлы, влияет на фазовое равновесие. Используя ранее развитый подход [4] для вычисления равновесного распределения числа узлов физической сетки в системе полимер — растворитель, можно получить выражение для химического потенциала растворителя для случая, когда имеются два параметра взаимодействия  $\chi_1$  и  $\chi_2$

$$\mu_1 = kT \left\{ \ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2 v_2^* + \frac{\bar{N}V_1}{N_A} \left[ \frac{2}{3} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) v_2^{*\eta_1} - v_2^* - \chi_2 v_2^{*\eta_2} \right] \right\},$$

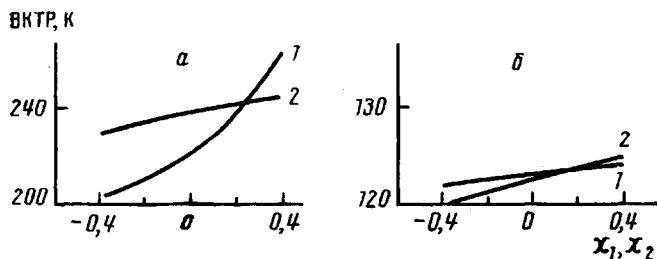


Рис. 3

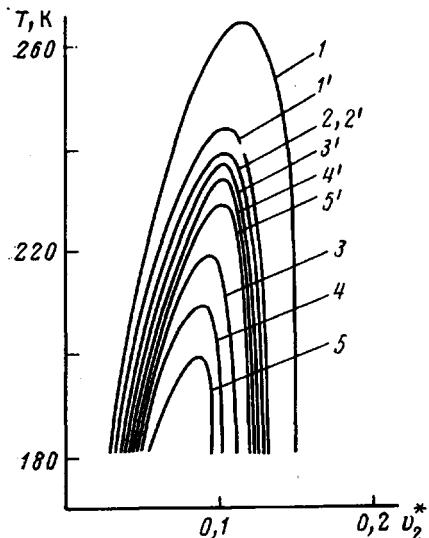


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость ВКТР от параметра взаимодействия  $\chi_2$  при постоянном  $\chi_1$  (1) и от параметра взаимодействия  $\chi_1$  при постоянном  $\chi_2$  (2).  $E=20$  кДж/моль;  $S=25$  Дж/моль·К;  $n_0=10^{19}$  см<sup>-3</sup>;  $v_{\Phi, \text{г.}}/v_2=0,1$  (а), 1 (б)

Рис. 4. Фазовые диаграммы при разных значениях параметра взаимодействия  $\chi_1$  и  $\chi_2$ :  $\chi_1=0,4$  (1), 0,2 (2), 0 (3), -0,2 (4), -0,4 (5),  $\chi_2=0,2$ ;  $\chi_1=0,2$ ,  $\chi_2=0,4$  (1'), 0,2 (2'), 0 (3'), -0,2 (4'), -0,4 (5').  $E=20$  кДж/моль,  $S=25$  Дж/моль·К,  $n_0=10^{19}$  см<sup>-3</sup>,  $v_{\Phi, \text{г.}}/v_2=0,1$

где  $\bar{n}$  — концентрация физических узлов, определяемая выражением (1).

Качественный анализ этого выражения показывает, что химический потенциал растворителя существенным образом зависит от соотношения звеньев основных цепей полимера и звеньев, несущих функциональные группы, способные к образованию узлов физической сетки. Если для системы характерно наличие небольшого количества функциональных групп, образующих физические узлы ( $v_{\Phi, \text{г.}}/v_2 < 1$ ), то члены, содержащие параметр  $\chi_2$ , характеризующий взаимодействие функциональных групп с растворителем, будут давать меньший вклад, нежели члены, в которые входит параметр  $\chi_1$ , характеризующий взаимодействие звеньев основных цепей полимера, и, следовательно, фазовое равновесие в такой системе будет сильнее зависеть от качества растворителя по отношению к цепям  $\chi_1$ . На рис. 3, а представлена зависимость верхней критической температуры растворения (ВКТР) от качества растворителя: здесь и на рис. 3, б кривая 1 описывает зависимость ВКТР от  $\chi_1$  при постоянном  $\chi_2$ , а кривая 2 — зависимость ВКТР от  $\chi_2$  при постоянном  $\chi_1$ . Видно, что более сильное изменение положения ВКТР происходит при изменении качества растворителя по отношению к основным цепям полимера.

В том случае, если в системе количество звеньев, несущих функциональные группы, сравнимо с количеством звеньев основных цепей ( $v_{\Phi, \text{г.}}/v_2 \sim 1$ ), изменение качества растворителя как по отношению к функциональным группам, так и по отношению к цепям полимера одинаково слабо влияет на ВКТР (рис. 3, б).

Необходимо отметить, что большое количество функциональных групп, способных к образованию физических узлов, приводит к тому, что цепи

между узлами образующейся физической сетки перестают быть гауссовыми, и теория высокоэластичности в этом случае не может быть применена. В реальных полимерных системах, как правило,  $v_{\text{ф.р.}}/v_2 < 1$ . Фазовые диаграммы для этого случая при различных значениях параметров взаимодействия  $\chi_1$  и  $\chi_2$  представлены на рис. 4.

Таким образом, если температурный интервал высокоэластичности в реальных полимерных системах с физической сеткой зависит от качества растворителя по отношению к функциональным группам, образующим узлы физической сетки, то фазовое равновесие в такой системе зависит от селективности растворителя по отношению к звеньям основных цепей полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Гембицкий Л. С., Серова Е. А., Григорьева В. А., Губенкова В. А., Губенкова Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1256.
2. Koltisko B., Keller A., Litt M., Baer E., Hiltner A. // Macromolecules. 1986. № 19. Р. 1207.
3. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
4. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. 1988. Б. Т. 30. № 2. С. 144.
5. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Махонина Л. И., Королев Г. В., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 485.
6. Каргин В. А., Малинский Ю. М. // Докл. АН СССР. 1950 Т. 73. № 5. С. 967.
7. Tanaka T. // Polymer. 1979. V. 20. P. 1404.

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию:  
16.04.90

Отделение Института химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541(64+515):542.952

© 1991 г. Б. В. Ревнов

#### ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В УСЛОВИЯХ ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЙ ПО МЕХАНИЗМУ БИРАДИКАЛЬНОГО ОБРЫВА В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Приведены данные о ММР и полидисперсности мгновенно образующегося полимера в условиях глубоких конверсий при радикальной изотермической полимеризации стирола и метилметакрилата. Условия проведения полимеризации обуславливают определяющее влияние процессов бирадикального обрыва макрорадикалов в механизме формирования ММР полимера в области малых и глубоких конверсий. На основе анализа данных, полученных методом ГПХ, установлено, что образующийся полимер характеризуется унимодальным ММР. Полидисперсность образующегося полимера в области глубоких конверсий изменяется в пределах 2–3,5. Зависимость константы обрыва макрорадикала от ММ оказывает заметное влияние на процесс формирования ММР, величина показателя степени в зависимости этой константы от ММ предположительно должна быть  $\leq 2$ .

Механизм процесса формирования ММР полимера в условиях глубоких конверсий характеризуется рядом особенностей, связанных с зависимостью константы обрыва макрорадикала  $k_0$  от его ММ [1–3]. Известно, что величина ММ мгновенно образующегося полимера определяется реак-