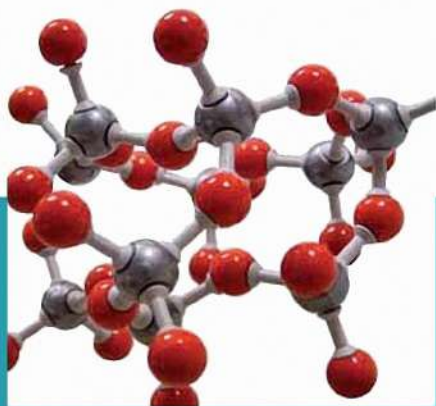


СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ



В. И. Иржак



ЛАНЬ

E.LANBOOK.COM



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2020

В. И. ИРЖАК

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2020

УДК 678
ББК24.7я723

И 77 Иржак В. И. Основы кинетики формирования полимеров : учебное пособие для СПО / В. И. Иржак. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 440 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-5828-8

Изложены основы кинетики формирования высокомолекулярных соединений, включая методы количественного и качественного описания химического, топологического и надмолекулярного уровней структуры.

Пособие предназначено для студентов старших курсов, обучающихся в колледжах и техникумах химического и химико-технологического профиля по направлению «Химические технологии».

УДК 678
ББК24.7я723

Рецензенты:

Р. Я. ДЕБЕРДЕЕВ — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Казанского национального исследовательского технологического университета;

М. Е. СОЛОВЬЕВ — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии биологически активных и высокомолекулярных соединений Ярославского государственного технического университета;

А. А. ИЛЬИН — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии органических покрытий Ярославского государственного технического университета.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© В. И. Иржак, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Химическое превращение, химическая реакция есть главный предмет химии. Изучение различных свойств... дает, в сущности, вспомогательный материал, облегчающий главную задачу, задачу рационального управления химическим превращением».

Эта мысль нобелевского лауреата академика Н. Н. Семенова из его монографии «Цепные реакции» побудила меня к написанию предлагаемой книги. Являющийся ее содержанием кинетический подход к процессам синтеза полимеров сформировался в результате многолетней работы в Институте проблем химической физики РАН. Действительно, направление и саму возможность химической реакции определяет термодинамика. С термодинамических позиций существо процесса заключается в превращении мономера или олигомера в звено полимерной цепи. Однако это обстоятельство не может объяснить существования многообразных структурных форм, в которых реализуются полимерные материалы и которые в значительной степени определяют их свойства, следовательно, области их применения.

Как известно, и я попытался это продемонстрировать, структура полимера зависит от механизма химической реакции, от кинетических ее особенностей. Перефразируя известную пословицу, можно сказать, что *термодинамика предполагает, а кинетика располагает*.

Изложению собственно кинетики формирования полимеров посвящено не так много книг, и все они имеют почтенный возраст. Можно указать на монографии: К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онъон «Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений», ИЛ, Москва, 1961; С. И. Кучанов «Методы кинетических расчетов в химии полимеров» Химия, Москва, 1978; Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколопян «Кинетика полимеризационных процессов», Химия, Москва, 1978.

Конечно, кинетические вопросы рассматриваются в различных монографиях, освещающих общие проблемы науки о высокомолекулярных соединениях, посвященных синтезу отдельных полимеров или определенным полимерным структурам, а также в учебниках по химии полимеров. Среди них видное место занимают: классический труд П. Флори — P. Flory «Principles of Polymer Chemistry», Cornell University Press, Ithaca, 1953 и монография Одиана — G. Odian «Principles of Polymerization», 4-th Ed., J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004. Из учебников я бы отметил книгу Ю. Д. Семчикова «Высокомолекулярные соединения», ННГУ им. Н. И. Лобачевского, издательский центр «Академия», Москва, Нижний Новгород, 2003.

Однако в этих и аналогичных монографиях и учебных пособиях основное внимание обращено на химические аспекты формирования полимеров. Безусловно, также затрагиваются и структурные проблемы, но далеко не в той степени, которая необходима для понимания перспектив оптимизации процессов не только в отношении технологии, но и по свойствам получающихся материалов. Смею надеяться, что предлагаемое учебное пособие в какой-то мере восполнит этот пробел.

В недавно изданной монографии «Архитектура полимеров» много места отведено вопросам структурной кинетики, однако акценты расставлены на структурных проблемах, а кинетика играет служебную роль. В предлагаемой книге все наоборот: кинетике уделено основное внимание, а структурные аспекты затрагиваются только как следствие

кинетических особенностей формирования полимеров. Я сознательно ограничился вопросами образования полимеров и не касался важных и интересных проблем модификации и деструкции сформированных макромолекул.

Книга состоит из введения, двух частей и заключения. Во введении определяется понятие структурной кинетики как предмета исследования. Часть I посвящена изложению основ химической кинетики, а также кинетических аспектов химических процессов образования полимеров: механизмы реакций, реагенты и активные центры. По существу, речь идет о формировании химической структуры. Кинетика в широком смысле подразумевает описание не только собственно химической реакции, но и сопутствующее ей изменение других структурных параметров системы. А это требует более изощренных методов характеристики процесса, чем предлагает формальная кинетика химических реакций. В части II рассмотрены вопросы кинетики формирования структуры полимеров, главным образом, топологического уровня.

При изложении я использовал материалы, опубликованные в энциклопедии полимеров, справочнике по химии полимеров и в некоторых монографиях¹, авторам которых я приношу искреннюю благодарность, а также брал некоторую информацию из Интернета. Полагаю, что читатель знаком с основными понятиями и терминами, принятыми в науке о полимерах, с номенклатурой макромолекул, по крайней мере, в рамках учебника В. В. Киреева «Высокомолекулярные соединения», Москва, Высшая школа, 1992.

Большинство кинетических расчетов выполнено мною с соавторами, и поэтому они лишены ссылок. Иллюстративный материал, почерпнутый из статей других авторов, снабжен соответствующими ссылками. Я постарался минимизировать список литературы: заинтересованные читатели смогут найти более подробные сведения в перечисленных источниках.

¹ Список монографий прилагается.

Хотя согласно Н. И. Лобачевскому, «...наука лишь тогда достигает совершенства, когда начинает опираться на математику», от читателей не потребуется серьезных математических знаний: достаточно иметь элементарные представления о дифференциальном и интегральном исчислении. Для численного интегрирования дифференциальных уравнений я пользовался программным пакетом Matlab.

Данное учебное пособие рассчитано на студентов старших курсов, а также всем, кто интересуется химической кинетикой. Надеюсь, что оно будет бесполезно специалистам, работающим в области химии и технологии полимеров.

ВВЕДЕНИЕ. ПРИНЦИП СТРУКТУРНОЙ КИНЕТИКИ

Химическая кинетика исчерпывающим образом описывает процессы образования и превращения низкомолекулярных соединений. Однако в случае высокомолекулярных веществ такой подход оказывается недостаточным. Связано это с тем, что структуру полимеров нельзя описать только химическими формулами, обрисовать ее каким-либо одним способом невозможно из-за ее разноплановости. Поэтому следует определиться с понятием структуры.

Условно можно выделить четыре иерархически связанных структурных уровня: молекулярный, топологический, надмолекулярный и дисперсно-коллоидный, причем последние два нередко рассматривают в совокупности как морфологию полимера.

Молекулярная структура относится к макромолекулярным звеньям. На этом уровне кинетика имеет существенно химическое содержание, поскольку процесс формирования сводится к превращению низкомолекулярных веществ (мономеров, олигомеров) в звенья цепи полимера. Поэтому принятыми в химии формулами изображают только звенья макромолекулы.

Однако статистический характер процесса формирования макромолекул и цепная их природа накладывают свой отпечаток. Даже в самом простом случае возникает положение, которое В. В. Коршак определил как «разнозвенность». Например, при полимеризации несимметричный

мономер может присоединяться к цепи двояким образом: «голова к голове» и «голова к хвосту»; для диеновых мономеров реализуются 1,2- и 1,4-присоединение, *цис*- и *транс*-изомерия. Таким образом, из одних и тех же реагентов образуется, по существу, смесь макромолекул с различной молекулярной структурой. Разделение же полимерных продуктов на строго индивидуальные вещества практически невозможно. Следовательно, характеризуя молекулярную структуру полимера, необходимо учитывать статистический характер процесса, возможность появления звеньев различного типа. Поэтому кинетика процесса должна описывать формирование молекулярной структуры полимера во всей ее сложности. Этот структурный уровень определяет основные свойства полимеров, что делает возможным применение атомно-группового метода А. А. Аскадского и Д. В. Ван-Кревелена.

Множество связанных между собой звеньев образует следующий структурный уровень — *топологический*, при характеристике которого отвлекаются от конкретного химического строения звеньев, существенны только их идентичность или различие. В последнее время при описании топологической структуры права гражданства приобрел термин «архитектура полимеров».

Собственно, достаточно сложные низкомолекулярные вещества одинаковой химической природы могут различаться топологически, но в этом случае обычно используют термин «изомерия». Полимер же с точки зрения топологии представляет собой граф, вершины которого суть звенья, а ребра — связи, возникшие в результате химических реакций. Важнейшей характеристикой звена является его функциональность или число связей, которые включают его в общую структуру. Очевидно, что кинетические особенности протекания химического процесса существенным образом влияют на этот уровень структурной организации.

К самому простому топологическому виду относятся линейные полимеры, единственной характеристикой которых является длина цепи. По-видимому, к топологиче-

ской следует отнести такую характеристику сополимеров, как функцию распределения разнородных звеньев по цепи.

Архитектура разветвленных полимеров несравненно сложнее. Для их описания требуется определить характер и степень ветвления, функциональность разветвляющих узлов, молекулярно-массовое распределение ветвей и межузловых отрезков цепей.

Следующим по топологической сложности объектом являются сетчатые полимеры, архитектура которых также определяется химической природой и функциональностью реагентов, другими условиями синтеза. Характеристика топологической структуры сетчатого полимера представляет собой сложную проблему. Действительно, необходимо определить функцию распределения по длинам межузловых цепей, концентрацию и разветвленность химических узлов, долю подвешенных цепей. Существенным архитектурным элементом сеток являются циклы. Однако нет надежных экспериментальных методов, дающих возможность количественной оценки этих структурных параметров.

Полимер существует как твердое (эластичное) тело с различной *надмолекулярной* структурой, под которой понимают характер взаимного расположения химически однотипных фрагментов макромолекул, ответственного за плотность упаковки. В зависимости от химического и топологического уровней структуры достигается упорядоченность различной степени — образуются кристаллические, аморфнокристаллические, жидкокристаллические полимеры. Благодаря цепной природе в аморфных телах, стеклообразных и даже эластических, имеются области с определенной взаимной ориентацией, по крайней мере, на уровне сегментов. Для характеристики этого уровня структуры аморфных полимеров в стеклообразном состоянии Г. В. Козловым и В. У. Новиковым предложена кластерная модель².

² Козлов Г. В., Новиков В. У. УФН, 171, 717 (2001); Успехи химии, 69, 572 (2000).

Процесс формирования полимера, особенно сетчатого, сопровождается не только изменением консистенции, но и фазовыми и агрегатными переходами. В результате переход «жидкость (мономер, олигомер) → твердое (эластичное) полимерное тело» вследствие особенностей фазового разделения приводит к образованию структур с различной морфологией, например с разным распределением фазовых включений по размерам и составу. Поэтому свойства полимера будут зависеть от морфологического строения на *дисперсно-коллоидном* уровне структурной организации, который во многом определяется кинетическими особенностями химического процесса отверждения.

Собственно, для низкомолекулярных веществ в конденсированном состоянии также характерны определенные кристаллические и коллоидные структуры, однако они достаточно лабильны, и их, в отличие от полимерных тел, более или менее просто изменить путем соответствующей температурно-силовой обработки.

Структурная кинетика как область науки призвана изучать влияние кинетических особенностей химического процесса на структурные характеристики образующегося полимера во всем их многообразии. Следует иметь в виду и обратную связь: зависимость кинетики химических реакций от формирующейся структуры. Структурно-кинетический эффект обусловлен тем, что химические реакции протекают в среде, в которой накапливаются образующиеся макромолекулы. Из-за этого в условиях увеличения вязкости и вероятности сегрегации реагентов кинетика может осложняться за счет диффузионной составляющей. Изложению этих проблем и посвящена данная книга.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Формирование полимеров осуществляется за счет элементарных реакций образования химических связей. Их сочетание и последовательность ведет ко всем структурным характеристикам. Поэтому для понимания кинетических особенностей процесса в первую очередь требуется иметь представление о кинетике и механизмах химических реакций образования связей, о реакционной способности реагентов, участвующих в построении полимера.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Становление кинетики как науки о закономерностях химических процессов обязано трудам выдающихся ученых. Основы заложили К. Гульдберг и П. Вааге (закон действующих масс), нобелевские лауреаты В. Оствальд (понятие порядка реакции), Я. Вант-Гофф и С. А. Аррениус (температурная зависимость констант скорости реакции), Н. Н. Семенов, С. Н. Хиншельвуд (цепные реакции). Свой вклад в развитие кинетической науки, в частности применительно к процессам формирования полимеров, внесли и многие другие ученые.

1.1. ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

Под скоростью реакции понимают величину изменения количества вещества N в единицу времени в единице объема V , т. е. $\frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$. Если изменением объема в ходе процесса можно пренебречь, то разумно рассматривать изменение концентрации N/V , что обычно и делают.

Согласно закону действующих масс, скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторой степени и

записывается как дифференциальное уравнение. Так, кинетика реакции



описывается уравнениями:

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= -akA^aB^b; \\ \frac{dB}{dt} &= -bkA^aB^b; \\ \frac{dC}{dt} &= kA^aB^b,\end{aligned}\tag{I.1}$$

где заглавными буквами обозначены концентрации соответствующих веществ; a и b — частные порядки, в простых реакциях совпадающие со стехиометрическими коэффициентами; k — константа скорости реакции; $a + b$ — порядок реакции. Знак «минус» означает убыль вещества в ходе реакции.

Обычно константа подчиняется закону Аррениуса: $k = A \exp\{-E/RT\}$, где предэкспоненциальный коэффициент A имеет размерность константы, газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, если энергия активации E выражена в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а T — абсолютная температура.

Решение уравнений (I.1) для первого порядка ($a = 1$, $b = 0$) выглядит таким образом:

$$A = A_0 e^{-k B_0 t};$$

$$C = A_0(1 - e^{-k B_0 t}).$$

При $t = 0$ $A = A_0$, $B = B_0$. Поскольку $b = 0$, концентрация реагента B в ходе реакции не меняется. Величину $\alpha_A = 1 - A/A_0$ называют глубиной превращения по реагенту A , или конверсией. Решение графически изображается прямой линией в координатах $\ln(1 - \alpha_A) \propto t$.

Размерность константы k — $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, если концентрация выражена в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а время в секундах. Эффек-

тивная кинетическая константа первого порядка kB_0 выражается в с^{-1} .

Решение уравнений (I.1) для второго порядка ($a = 2$, $b = 0$) выглядит таким образом:

$$A = \frac{A_0}{1 + 2kB_0t};$$

$$C = A_0 \frac{kA_0B_0t}{1 + 2kB_0t}.$$

Решение графически изображается прямой в координатах $1/(1 - \alpha A) \propto t$.

Размерность константы k — $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Эффективная кинетическая константа второго порядка kB_0 выражается в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

В том случае, когда $a = 1$, $b = 1$,

$$A = A_0 \frac{B_0 - A_0}{B_0 \exp((B_0 - A_0)kt) - A_0};$$

$$C = A_0 \frac{B_0 [\exp((B_0 - A_0)kt) - 1]}{B_0 \exp((B_0 - A_0)kt) - A_0}.$$

Предполагается, что $A_0 < B_0$. Рассматриваемый вариант приводит к разной величине конверсии по реагентам A и B : $\alpha_A = (A_0/B_0)\alpha_B$. Если $A_0 = B_0$, то

$$A = B = \frac{A_0}{1 + kA_0t};$$

$$C = A_0 \frac{kA_0t}{1 + kA_0t}.$$

Размерность константы k — $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

В принципе нетрудно получить выражения, определяющие кинетику реакций третьего и более высоких порядков, но соответствующие формулы довольно громоздки, а в химии полимеров они практически не фигурируют. Гораздо большее внимание следует уделить сложным реакциям: последовательным, включая цепные, и параллельным.

1.2. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

1.2.1. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Кинетика самого простого случая последовательной реакции



описывается системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= -k_1 A; \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A - k_2 B; \\ \frac{dC}{dt} &= k_2 B.\end{aligned}\tag{I.2}$$

Начальные условия: $A = A_0$, $B = 0$, $C = 0$.

Решение системы (I.2) дает следующий результат.

$$\begin{aligned}A &= A_0 e^{-k_1 t}; \\ B &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t}); \\ C &= \frac{A_0}{k_2 - k_1} (k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t})).\end{aligned}$$

На рисунке I.1 решение представлено в графическом виде.

Если концентрация A спадает по простому экспоненциальному закону (кривая 1), то кинетические кривые компонентов B и C имеют более сложный вид. Кривая 2 проходит через экстремум и после некоторого времени следует за кривой 1. Как видно из формулы для B , это связано с тем, что экспоненциальный член в скобках становится много меньше единицы, так что им можно пренебречь. И при выбранном значении констант ($k_2 = 2k_1$) получается, что $B = A$. Вообще-то $B = k_1 A / (k_2 - k_1)$. Если

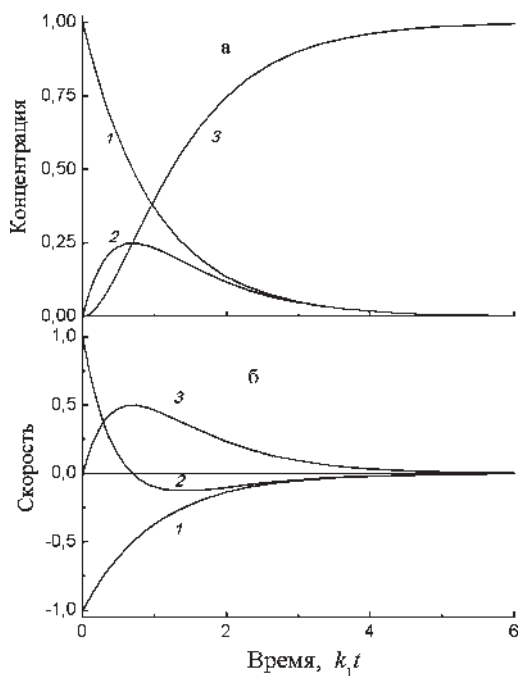


Рис. I.1

Кинетические кривые простой последовательной реакции ($k_2/k_1 = 2$):
 а — концентрация: A/A_0 (1), B/A_0 (2) и C/A_0 (3); б — скорость: $\frac{1}{k_1 A_0} \frac{dA}{dt}$ (1), $\frac{1}{k_1 A_0} \frac{dB}{dt}$ (2) и $\frac{1}{k_1 A_0} \frac{dC}{dt}$ (3).

$k_2 \gg k_1$, то такое положение возникает уже на ранней стадии реакции. При этом с хорошей точностью $B = k_1 A / k_2$. Но это соотношение можно получить из второго уравнения системы (I.2), допустив, что $dB/dt \approx 0$. Действительно, как показано на рисунке I.1б, скоростная кривая 2 асимптотически стремиться к нулю. Такое допущение, введенное М. Боденшейном и Н. Н. Семеновым и носящее название «принцип стационарного (или квазистационарного) состояния», довольно часто используется при анализе кинетики сложных реакций.

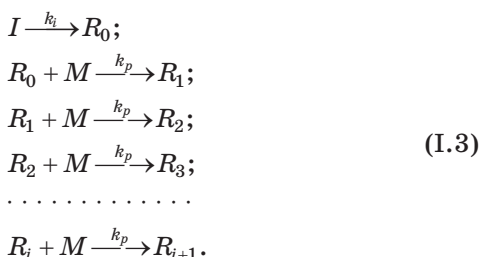
Кинетическая кривая 3 демонстрирует наличие участка с ускорением в самом начале. Разложение экспонен-

циальных членов в степенной ряд приводит к следующему результату:

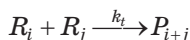
$$C \approx \frac{1}{2} k_1 k_2 A_0 t^2.$$

Кривая скорости \mathcal{Z} (рис. I.1б) сначала растет, проходит через максимум и затем спадает. Касательная, проведенная к кинетической кривой \mathcal{Z} (рис. I.1а) в области максимальной скорости, отсекает на оси абсцисс отрезок, который обычно интерпретируется как период индукции.

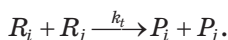
Цепные реакции развиваются как последовательные, в которых первую стадию рассматривают в качестве инициирования, а вторая образует цепь, повторяясь неоднократно. Например,



Подстрочный индекс означает длину *кинетической* цепи, которая может продолжаться вплоть до исчерпания реагента M или оборваться в результате реакции активного центра R с агентом обрыва цепи или, в случае радикальной природы активного центра, по реакции квадратичного обрыва — рекомбинации



или диспропорционирования



Кинетические константы k_i , k_p и k_t носят название констант инициирования (initiation), роста (propagation) и обрыва (termination) цепи. В случае полимеризации схема (I.3) описывает образование *материальной* цепи,

длина которой в данном случае (но не всегда!) совпадает с кинетической.

В отсутствие реакции обрыва из схемы (I.3) следует

$$I = I_0 e^{-k_i t};$$

$$\ln(1 - \alpha) = \ln \frac{M}{M_0} = -k_p I_0 \left(t + \frac{1 - e^{-k_i t}}{k_i} \right) \rightarrow -k_p I_0 \left(t + \frac{1}{k_i} \right).$$

Экстраполяция последнего выражения к нулевой концентрации α дает зависимость α от времени вида:

$$\alpha \propto t + k_i^{-1}.$$

Следовательно, протяженность периода индукции равна обратной величине константы инициирования.

Учтем теперь реакцию квадратичного обрыва. Если пренебречь изменением концентрации I , то схема (I.3) ведет к следующему результату для общей концентрации

активных центров $R = \sum_{i=0}^{\infty} R_i$.

$$\frac{dR}{dt} = k_i I - k_t R^2;$$

$$R = R_{\text{ст}} \frac{1 - e^{-t\sqrt{k_i k_t I}}}{1 + e^{-t\sqrt{k_i k_t I}}}; \quad (\text{I.4})$$

$$R_{\text{ст}} = \sqrt{\frac{k_i I}{k_t}}.$$

В ходе процесса R стремится к стационарному значению $R_{\text{ст}}$. Время, необходимое для выхода на стационар, зависит от значения констант и величины I . Как будет показано ниже, при радикальной полимеризации обычно $I = 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$, $k_i = 10^{-4}$ с $^{-1}$, $k_t = 10^8$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Следовательно, система выходит на стационар менее чем за секунду. За такое время концентрация I изменится меньше, чем на 1%. Это обстоятельство служит аргументом в пользу допустимости условия постоянства концентрации инициатора.

Кинетику изменения концентрации M можно считать, полагая, что

$$R = R_{\text{ст}} = \sqrt{\frac{k_i I_0}{k_t}} \exp\left(-\frac{1}{2} k_i t\right) = 10^{-7} \exp\left(-\frac{1}{2} k_i t\right) \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -k_p M R_{\text{ст}}; \\ \ln(1 - \alpha) &= -2 \frac{k_p}{k_i} \sqrt{\frac{k_i I_0}{k_t}} \left(1 - e^{-\frac{1}{2} k_i t}\right). \end{aligned}$$

За период времени порядка 10^3 с при указанном значении k_i можно ограничиться первым членом разложения экспоненты в степенной ряд и тогда

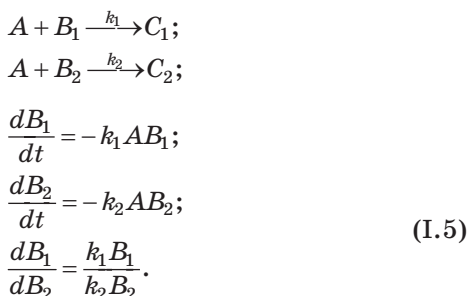
$$\alpha = 1 - \exp\left(-k_p \sqrt{\frac{k_i I_0}{k_t}} t\right).$$

За это время конверсия достигнет $\sim 10\%$ при значении $k_p = 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

В случае многостадийных последовательных реакций нередко оказывается, что одна из стадий протекает с наименьшей скоростью, так что она определяет скорость всего процесса. Эту стадию называют *лимитирующей*.

1.2.2. ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Схема параллельных реакций в простейшем случае записывается следующим образом:



Интегрирование (I.5) дает:

$$\ln\left(\frac{B_1}{B_{10}}\right) = \frac{k_1}{k_2} \ln\left(\frac{B_2}{B_{20}}\right);$$

$$\alpha_1 = 1 - (1 - \alpha_2)^{k_1/k_2}.$$

При $t \rightarrow 0$ $\alpha_1 = \frac{k_1}{k_2} \alpha_2$.

Соотношение между конверсиями α_1 и α_2 выражается выпуклой кривой, если $k_1/k_2 > 1$, и вогнутой в противоположном случае.

Полезный прием решения уравнений, описывающих параллельные реакции, заключается в замене переменной t .

$$\frac{dB_1}{d\tau} = -B_1;$$

$$\frac{dB_2}{d\tau} = -\varepsilon B_2;$$

$$d\tau = k_1 A dt, \quad \varepsilon = k_2/k_1.$$

При этом сложные системы упрощаются, как показано выше. Правда, получаемые кинетические кривые уже зависят от времени t не напрямую, но от переменной τ , которая сама есть функция t . В данном случае

$$B_1 = B_{10} e^{-\tau};$$

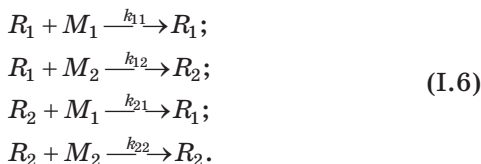
$$B_2 = B_{20} e^{-\varepsilon \tau};$$

$$e^{-\tau} = 1 - \alpha_1, \quad e^{-\varepsilon \tau} = 1 - \alpha_2.$$

Откуда следует

$$\alpha_1 = 1 - (1 - \alpha_2)^{1/\varepsilon}.$$

Более сложный случай, сочетающий цепную и параллельную реакции, описывает процесс роста цепи при сополимеризации.



Здесь подстрочный индекс обозначает тип мономера (вторая цифра) и активного центра (первая цифра), у которого структура последнего звена цепи определяется соответствующим мономером. Константы суть кинетические константы роста цепи. Отсюда следует система уравнений.

$$\begin{aligned}\frac{dM_1}{dt} &= -M_1(k_{11}R_1 + k_{21}R_2); \\ \frac{dM_2}{dt} &= -M_2(k_{12}R_1 + k_{22}R_2); \\ \frac{dR_1}{dt} &= k_{21}M_1R_2 - k_{12}M_2R_1 = -\frac{dR_2}{dt}.\end{aligned}\tag{I.7}$$

При допущении условия стационарности по активным центрам R_1 и R_2 получаем соотношение (I.8), известное как формула Майо — Льюиса.

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1},\tag{I.8}$$

где константы сополимеризации $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ суть отношения констант роста цепи за счет присоединения «своего» и «чужого» мономера к активному центру.

Не вдаваясь в детали физического смысла уравнения (это будет сделано ниже), покажем характер зависимости отношения производных от состава смеси мономеров. Преобразуем формулу (I.8)

$$\frac{dM_1}{dM_2} = r_1 \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 \frac{M_1}{M_2} + 1}{r_1 \frac{M_1}{M_2} + r_1 r_2}.\tag{I.8a}$$

Как видно, вид кривой $\frac{dM_1}{dM_2} = f\left(r_1 \frac{M_1}{M_2}\right)$ зависит от произведения $r_1 r_2$: начальная производная равна $1/r_1 r_2$ и стремится к единице по мере роста аргумента. При $r_1 r_2 = 1$ $\frac{dM_1}{dM_2} = r_1 \frac{M_1}{M_2}$, т. е. уравнение, относящееся к простым параллельным реакциям. Как и в том случае, относитель-

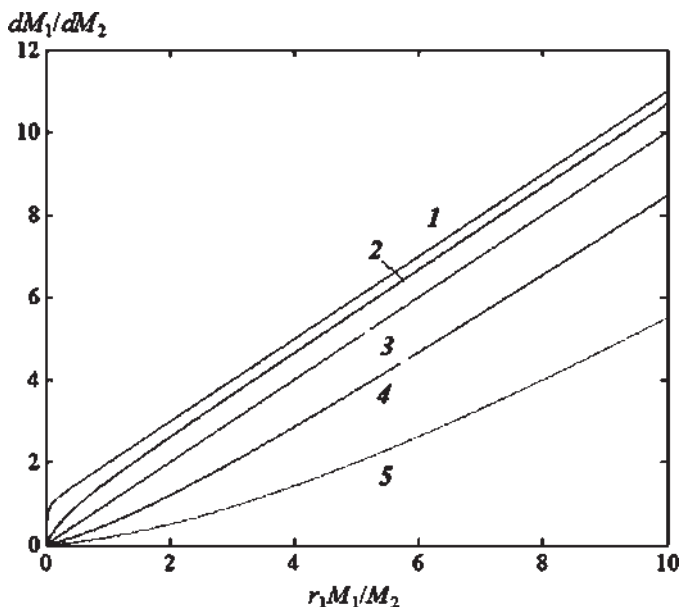


Рис. I.2

Связь между отношением скоростей расхода
и составом смеси сомономеров:

$r_1 r_2 = 0,01$ (1), $0,3$ (2), 1 (3), 3 (4) и 10 (5).

ный темп расхода сомономеров определяет величина константы r_1 .

На рисунке I.2 приведены примеры указанной зависимости. Естественным образом кривые быстро выходят на предельную зависимость (производная равна единице), когда $r_1 r_2 < 1$, но в противном случае для достижения этого требуется гораздо большее значение аргумента.

Для того чтобы выявить характер расхода сомономеров в общем виде, преобразуем систему (I.7):

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{d\tau} &= - \left(r_1 \frac{M_1}{M_2} + 1 \right); \\ \frac{dM_2}{d\tau} &= - \frac{M_2}{r_1 M_1} \left(r_1 r_2 + r_1 \frac{M_1}{M_2} \right); \\ d\tau &= k_{21} R_1 M_2 dt. \end{aligned}$$

Как видно, кинетика превращения обоих реагентов во времени τ определяется величиной $r_1 \frac{M_1}{M_2}$. Если ее продифференцировать по τ , то получим:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \left(r_1 \frac{M_1}{M_2} \right) &= r_1 \frac{1}{M_2} \frac{dM_1}{d\tau} - r_1 \frac{M_1}{M_2^2} \frac{dM_2}{d\tau} = \\ &= -r_1 \frac{1}{M_2} \left(r_1 \frac{M_1}{M_2} + 1 \right) + \frac{1}{M_2} \left(r_1 r_2 + r_1 \frac{M_1}{M_2} \right). \end{aligned}$$

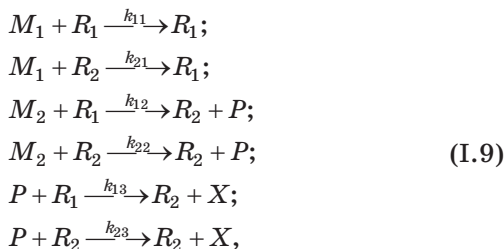
Решение этого уравнения дает следующий результат:

$$\begin{aligned} \frac{M_1}{M_2} &= \frac{M_{10}}{M_{20}} e^{(1-r_1)\theta} + \frac{r_2-1}{1-r_1} (e^{(1-r_1)\theta} - 1); \\ d\theta &= k_{21} R_1 d\tau. \end{aligned}$$

При $r_1 < 1$, $r_2 > 1$ отношение $\frac{M_1}{M_2}$ неограниченно растет за счет преимущественного расхода второго сомономер. Если $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, то $\frac{M_1}{M_2}$ стремится к отношению констант $(r_2 - 1)/(r_1 - 1)$. Если $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, то $\frac{M_1}{M_2}$ падает, в пределе стремясь к нулю. При $r_1 = 1$ $\frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{10}}{M_{20}} + (r_2 - 1)\theta$, т. е. увеличивается или уменьшается в зависимости от значения r_2 . Аналогичная ситуация при $r_2 = 1$, поскольку в этом случае $\frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{10}}{M_{20}} e^{(1-r_1)\theta}$.

Представленный анализ показывает пользу предложенного подхода к решению сложных кинетических задач.

Другой прием заключается в представлении константы $k_{ij} = k_i k'_j$; такое упрощение довольно часто применяют в кинетических расчетах. Оно ведет к равенству $r_1 r_2 = 1$, которое при простой сополимеризации имеет ограниченное значение, но в более сложных кинетических схемах весьма полезно. Так, например, пусть один из сомономеров обладает двумя реакционноспособными группами, так что после реагирования по одной вторая также способна вступать в реакцию сополимеризации.



где M_1 и M_2 — моно- и бифункциональный сомономер; P — вторая функциональная группа; X — продукт реакции, а R_1 и R_2 — активные центры, концевое звено которых образовано соответствующим мономером. Как и выше, второй индекс в обозначении кинетических констант соответствует типу функциональной группы, первый — типу активного центра. Принято, что по реакции любого активного центра со второй группой образуется активный центр второго типа, т. е. предполагается химическая идентичность обеих функциональных групп бифункционального мономера; поэтому во втором уравнении системы (I.10), описывающей кинетику процесса, появляется коэффициент 2.

$$\begin{aligned}
\frac{dM_1}{dt} &= -M_1(k_{11}R_1 + k_{21}R_2) = -k_1M_1(k'_1R_1 + k'_2R_2); \\
\frac{dM_2}{dt} &= -2M_2(k_{12}R_1 + k_{22}R_2) = -2k_2M_2(k'_1R_1 + k'_2R_2); \\
\frac{dP}{dt} &= 2M_2(k_{12}R_1 + k_{22}R_2) - P(k_{13}R_1 + k_{23}R_2) = \\
&= 2k_2M_2(k'_1R_1 + k'_2R_2) - k_3P(k'_1R_1 + k'_2R_2); \\
\frac{dX}{dt} &= k_3P(k'_1R_1 + k'_2R_2).
\end{aligned} \tag{I.10}$$

Решение системы (I.10) при условии $d\tau = (k'_1R_1 + k'_2R_2)dt$ приводит к выражениям:

$$\begin{aligned}
M_1 &= M_{10}e^{-k_1\tau}; \quad M_2 = M_{20}e^{-2k_2\tau}; \\
P &= \frac{2k_2M_{20}}{k_3 - 2k_2}(e^{-2k_2\tau} - e^{-k_3\tau}); \\
X &= \frac{2k_2M_{20}}{k_3 - 2k_2} \left(\frac{k_3}{2k_2}(1 - e^{-2k_2\tau}) - 1 + e^{-k_3\tau} \right).
\end{aligned} \tag{I.11}$$

Пусть α — глубина превращения мономера M_1 . Тогда

$$e^{-k_1 \tau} = 1 - \alpha;$$

$$M_2 = M_{20}(1 - \alpha)^{2k_2/k_1};$$

$$P = \frac{2k_2 M_{20}}{k_3 - 2k_2} ((1 - \alpha)^{2k_2/k_1} - (1 - \alpha)^{k_3/k_1});$$

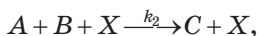
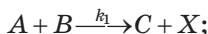
$$X = \frac{2k_2 M_{20}}{k_3 - 2k_2} \left(\frac{k_3}{2k_2} [1 - (1 - \alpha)^{2k_2/k_1}] - 1 + (1 - \alpha)^{k_3/k_1} \right).$$

Таким образом, превращение всех компонентов системы удастся выразить через конверсию одного из них, величину α . При этом кинетику определяют относительные значения констант — k_2/k_1 и k_3/k_1 .

Выше были приведены некоторые приемы аналитического решения кинетических задач. Очевидно, что сколь угодно сложные схемы могут быть проанализированы численно при помощи стандартных или специально разработанных компьютерных программ.

1.2.3. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

В качестве примера сочетания аналитического и численного решений рассмотрим автокаталитический процесс, простейшая схема которого приведена ниже:



где X — катализатор. При условии равенства концентраций A и B конверсию α описывает уравнение:

$$w \equiv \frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(1 - \alpha)^2. \quad (\text{I.12})$$

Конверсию α_{\max} , соответствующую максимальному значению скорости, находим из условия:

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dt} &= k_2(1 - \alpha)^2 \frac{d\alpha}{dt} - 2(k_1 + k_2\alpha)(1 - \alpha) \frac{d\alpha}{dt} = 0; \\ \alpha_{\max} &= \frac{1}{3} \left(1 - \frac{2k_1}{k_2} \right). \end{aligned}$$

В случае произвольного порядка реакции (n)

$$\alpha_{\max} = \frac{1}{n+1} \left(1 - \frac{nk_1}{k_2} \right). \quad (\text{I.13})$$

Таким образом, автокатализ проявляется, если каталитическая константа $k_2 > nk_1$. Эффект автокатализа усиливается (увеличение α_{\max}) с ростом отношения k_2/k_1 и уменьшением порядка реакции n .

Максимальное значение скорости выражается формулой (I.14):

$$\left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{\max} = k_2 n^n \frac{(1 + k_1/k_2)^{n+1}}{(n+1)^{n+1}}. \quad (\text{I.14})$$

Интегрирование уравнения (I.12) для случая $n = 1$ дает следующий результат:

$$\alpha = k_1 \frac{\exp\{(k_1 + k_2)t\} - 1}{k_2 + k_1 \cdot \exp\{(k_1 + k_2)t\}}$$

или для скорости $d\alpha/dt$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 \left(\frac{k_1 + k_2}{k_2 + k_1 \cdot \exp\{(k_1 + k_2)t\}} \right) \left(1 + k_2 \frac{\exp\{(k_1 + k_2)t\} - 1}{k_2 + k_1 \cdot \exp\{(k_1 + k_2)t\}} \right). \quad (\text{I.15})$$

Как видно из уравнения (I.15), при большом времени скорость реакции спадает по экспоненте. В случае более высоких порядков реакции такого простого результата получить не удастся. Аналитическое решение для $n = 1,5$ и $n = 2$ возможно, однако получаются трансцендентные выражения по α . Например, при $n = 2$

$$\begin{aligned} \ln(1 + k_2\alpha/k_1) + (1 + k_1/k_2) \frac{\alpha}{1 - \alpha} - \ln(1 - \alpha) = \\ = (1 + k_1/k_2)^2 k_2 t. \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

Так что для получения зависимостей $\alpha(t)$ и $d\alpha/dt(t)$ требуется прибегнуть к численному анализу. Результаты вычислений приведены на рисунке I.3.

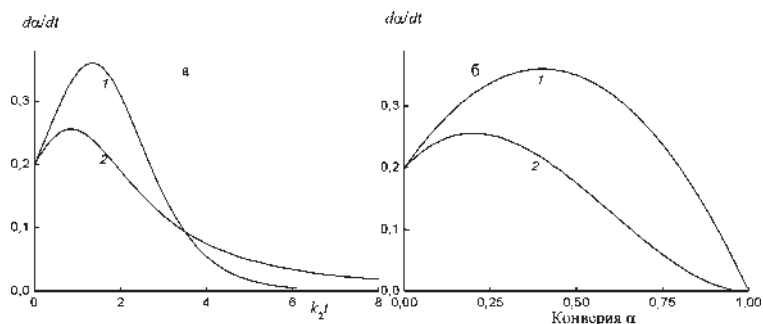


Рис. I.3
Зависимость скорости автокаталитической реакции
от времени (а) и конверсии (б):

$k_1/k_2 = 0,2$; $n = 1$ (1), 2 (2).

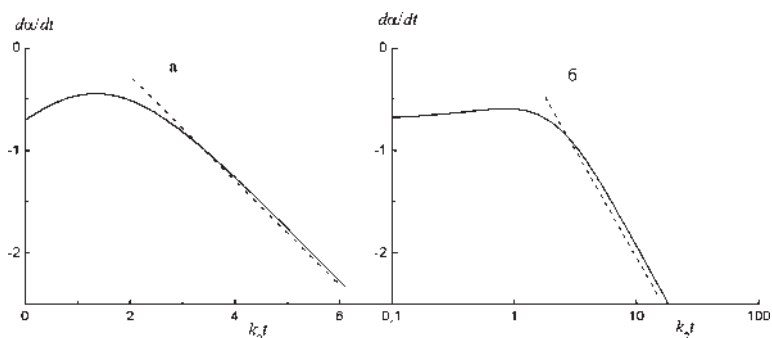


Рис. I.4
Зависимость скорости реакции от времени
в полулогарифмических (а) и логарифмических (б) координатах.

Пунктиром обозначены экспоненциальная (а)
и квадратичная (б) зависимости:

$k_1/k_2 = 0,2$, $n = 1$ (а), 2 (б).

Положение максимума скорости реакции строго соответствует формуле (I.13): $\alpha_{\max} = 0,4$ при $n = 1$ (кривая 1, рис. I.3б) и 0,2 при $n = 2$ (кривая 2, рис. I.3б). Значение максимума скорости соответствует формуле (I.14): 0,36 (кривая 1) и 0,256 (кривая 2). Кривые спада скорости (рис. I.3а) выходят на экспоненциальную ($n = 1$) и квадратичную ($n = 2$) зависимости от времени (рис. I.4).

Экспоненциальная зависимость следует из уравнения (I.15). Квадратичная же не столь очевидна. Однако легко видеть, что в уравнении (I.16) при $\alpha \rightarrow 1$ решающую роль играет второй член в левой части, так что $(1 - \alpha)^{-1} \propto t$. Если это соотношение подставить в уравнение (I.12), то мы получим зависимость $d\alpha/dt \propto t^{-2}$ при $\alpha \rightarrow 1$.

В этой области конверсий в общем случае согласно уравнению (I.12) производную $d\alpha/dt$ определяет второй сомножитель правой части. Следовательно, если $n > 1$, то $(1 - \alpha)^{-n+1} \propto t$. Отсюда следует, что $d\alpha/dt \propto t^{-n/(n-1)}$.

ГЛАВА ВТОРАЯ

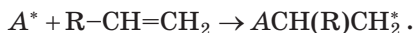
РЕАГЕНТЫ И АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ

2.1. МОНОМЕРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Строительным материалом для формирования полимеров являются мономеры и/или олигомеры — молекулы, несущие реакционноспособные функциональные группы. Мономеры имеют определенную химическую структуру, молекулярную массу и функциональность. Под функциональностью мономера следует понимать число связей в цепи полимера, которое в принципе он может образовать. При этом надо иметь в виду, что одна и та же функциональная группа может обладать различной функциональностью, в зависимости от типа реакции. Так, двойная связь в реакциях с активным центром (радикал, ион) является бифункциональной, тогда как в реакции с амином (реакция Михаэля) — монофункциональной. Олигомеры зачастую представляют собой смесь молекул и поэтому характеризуются средними значениями молекулярной массы и усредненными структурными параметрами, в том числе, распределением по числу и типу функциональных групп. С. Г. Энтелис ввел представление о распределении по типам функциональности, РТФ. Количественно эту величину выражают через средние значения, среднечисленную f_n и средневесовую f_w функциональность.

2.1.1. СОЕДИНЕНИЯ С ВИНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Винильная группа $-\text{CH}=\text{CH}_2$ раскрывается под действием активных центров, приводя к образованию полимерной цепи:



При этом тип активного центра, его эффективность в реакции роста цепи, зависит от природы заместителя R . Двойная связь способна принимать участие в разнообразных реакциях присоединения, например, реагирует с аминогруппами. Однако эти процессы принимают ограниченное участие в формировании полимеров.

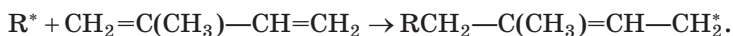
2.1.1.1. АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

По-видимому, к простейшим мономерам следует отнести олефины — углеводороды общей формулы C_nH_{2n} , $n = 2, 3, \dots$ Первый член ряда, этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, способен полимеризоваться радикально и на комплексных катализаторах. Менее склонны к радикальной полимеризации следующие члены — пропилен и бутилены. Полипропилен получают, главным образом, путем каталитической полимеризации. Изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ полимеризуют в присутствии катионных катализаторов. Пропилен, бутен-1 и высшие α -олефины используются как сомомеры с этиленом в радикальной и ионно-координационной полимеризации.

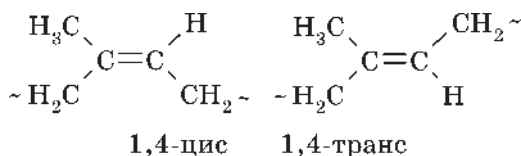
Аллилсодержащие мономеры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$, к которым можно отнести вышеупомянутые соединения, независимо от природы заместителя под действием радикальных инициаторов полимеризуются с трудом и дают полимеры с малым выходом и низким молекулярным весом. Более эффективной является полимеризация на катионных (типа Фриделя — Крафта) и комплексных катализаторах.

Диеновые мономеры, типичными представителями которых являются бутадиен (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

и изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$, легко полимеризуются и сополимеризуются радикально, анионно, катионно и на комплексных катализаторах. В зависимости от условий происходит раскрытие 1,2- или 3,4-связи или 1,4-присоединение:



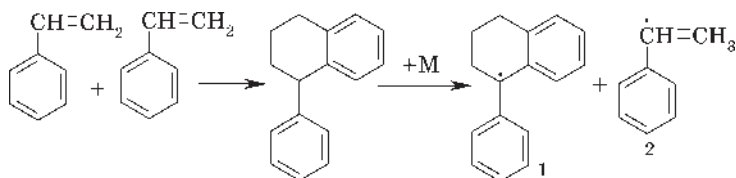
Вследствие невозможности вращения молекулярных фрагментов относительно двойной связи возникающие в последнем случае звенья существуют в виде *цис*- и *транс*-конфигурации, соотношение между которыми зависит от условий синтеза.



2.1.1.2.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

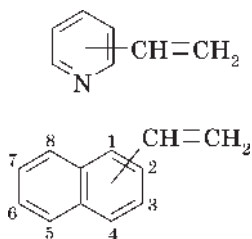
Стирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ полимеризуется анионно, катионно и радикально. При повышенных температурах (150°C и выше) происходит спонтанная полимеризация, гипотетический механизм которой представляется следующим образом. Продукт димеризации стирола по реакции Дильса — Альдера при взаимодействии с мономером М образует стабильный (1) и активный (2) радикалы. Последний инициирует процесс полимеризации.



Производные стирола орто-, мета- и пара-замещенные: гидрокси-(винилфенолы), метил- (винилтолуолы), амино- и галогенстиролы (главным образом, хлор), — полимери-

зуются и сополимеризуются с иными винилсодержащими мономерами по радикальному механизму. В отличие от них α -метилстирол $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ только сополимеризуется, к гомополимеризации не способен, при радикальном иницировании в лучшем случае образует димеры.

2-, 3- и 4-винилпиридины полимеризуются радикально и анионно, но их реакционная способность зависит от положения винильной группы.



1- и 2-винилнафталины и производные: 1-винил-4-хлорнафталин, 1-винил-5-хлорнафталин, 1-винил-5,8-дихлорнафталин, 1,8-дивинилнафталин, — радикально сополимеризуются со стиролом и некоторыми другими мономерами.

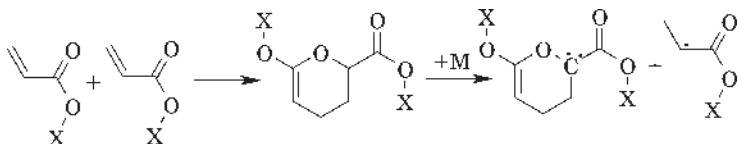
2.1.1.3. КИСЛОРОД- И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ

Простые и сложные эфиры винилового спирта, винилкетоны, акриловая и метакриловая кислоты и их эфиры — исходный материал для получения разнообразных полимеров.

Простые виниловые эфиры $CH_2=CHOR$, где R — аллил или арил, легко полимеризуются под действием катионных катализаторов. Радикальным способом происходит олигомеризация. Сложные эфиры $CH_2=CHCOOR$ полимеризуются, в основном, радикально. Самым известным и наиболее изученным мономером этого типа является винилацетат, $CH_2=CHCOOCH_3$.

Винилкетоны $CH_2=COR$ полимеризуют радикальным и анионным способом. Акролеин $CH_2=CHCH=O$ и метакролеин $CH_2=C(CH_3)CH=O$ также способны полимеризоваться

как радикально, так и анионно. Аналогично ведут себя эфиры непредельных кислот, акрилаты и метакрилаты, сами кислоты, их амиды и нитрилы. При повышенных температурах акрилаты подобно стиролу полимеризуются самопроизвольно.



X — метил, этил или бутил.

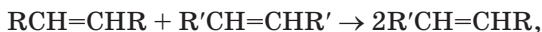
Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ и винилфторид $\text{CH}_2=\text{CHF}$ полимеризуются радикально.

Даже приведенный краткий обзор ограниченного числа мономеров показывает, что заместитель определяет реакционную способность винильной группы. Такое влияние практически отсутствует в случае аллильных соединений $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$, где заместитель X — алкил, арил, гидроксил, карбоксил, простые и сложные эфиры, хлор и т. д.

2.1.2. ЦИКЛИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ

Как правило, мономеры этого типа содержат в своей структуре гетероатомы — кислород, азот, кремний, серу. Исключение составляют циклоолефины, которые могут полимеризоваться по двойной связи, как обычные олефины. В этом случае цикл сохраняется. Но возможна иная реакция с раскрытием цикла и сохранением двойной связи. Выбор пути зависит от используемой каталитической системы.

Замечательным свойством циклоолефинов (кроме циклогексена) является их способность к полимеризации по механизму метатезиса, суть которого заключается в обмене заместителями по схеме:



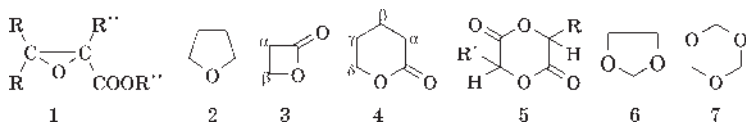
где R и R' — H или алкил.

В случае циклических олефинов эта реакция в присутствии каталитических систем, включающих металл переменной валентности, приводит к формированию линейных или циклических макромолекул. При этом внутри цепи сохраняются двойные связи.

Полимеризация кислородсодержащих гетероциклических соединений осуществляется за счет раскрытия цикла под действием ионных агентов. Напряженные трехчленные (окиси этилена и пропилена, эпихлоргидрин, глицидные эфиры и т. п.) и четырехчленные циклы (оксетан и замещенные оксетаны) полимеризуются как по катионному, так и по анионному механизмам. Ненапряженные окиси (тетрагидрофуран и циклические окиси большего размера) — только катионно. При наличии заместителей они не способны полимеризоваться, но могут выступать как сомомеры.

Сложные эфиры (β -пропиолактон, δ -валеролактон, ϵ -капролактон и др., а также лактиды) полимеризуются под действием катализаторов анионного и катионного типа. Циклические ацетали (1,3-диоксолан, триоксан, тетроксан и др.) — только катионным путем.

Некоторые кислородсодержащие циклические мономеры приведены ниже: глицидные эфиры (1), тетрагидрофуран (2), β -пропиолактон (3), δ -валеролактон (4), гликолид (R и $R' = H$) или лактид (R и $R' = CH_3$) (5), 1,3-диоксолан (6) и триоксан (7).



Азотсодержащие мономеры: амины (этиленимин, метилэтиленимин, конидин и др.) и лактамы (β -пирролидон, 2-пиперидон, ϵ -капролактамы и др.), — полимеризуются по катионному механизму. Последние способны полимеризоваться также под действием анионных катализаторов.

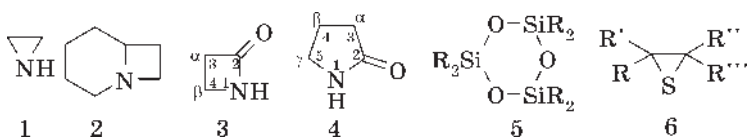
Циклические силоксаны $(R_2SiO)_6$ и $(R_2SiO)_8$ полимеризуются под действием щелочей или кислот. Скорость

реакции в случае 6-членного мономера выше, чем у 8-членного, и зависит от природы органических радикалов R, присоединенных к атому кремния: $H > CH_3 > C_2H_5 > C_6H_5$.

Описана анионная полимеризация циклосилазана $(R_2SiNH)_6$.

Серосодержащие соединения редко используются в качестве мономеров. Пожалуй, исключение составляют трехчленные сульфиды, раскрытие цикла которых происходит при взаимодействии с нуклеофильными или электрофильными агентами, и кристаллическая сера S_8 , которая при повышенных температурах по радикальному механизму превращается в пластичный линейный полимер.

Некоторые гетероциклические мономеры приведены ниже: этиленимин (1), конидин (2), β -пирролидон (3), γ -бутиролактam (4), циклосилоксан (5) и циклосульфид (6).



2.1.3. СОЕДИНЕНИЯ С ДРУГИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

В предыдущих разделах обсуждались соединения, способные к образованию высокомолекулярных веществ путем полимеризации. Ниже рассматриваются функциональные группы, в результате реагирования которых образуются связи, ведущие к формированию макромолекул конденсационным³ способом.

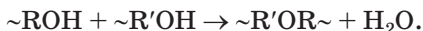
Не последнюю роль в этом плане играют гидроксильные группы.

В химии полимеров наиболее широко используется свойство спиртов образовывать сложные эфиры с кислотами (этерификация), галогенангидридами (преимущественно с хлор-

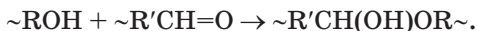
³ См. главу 3.

ангидридами), сложными эфирами и ангидридами кислот, например, $\sim\text{ROH} + \sim\text{R}'\text{COOH} \rightarrow \sim\text{R}'\text{COOR}\sim + \text{H}_2\text{O}$.

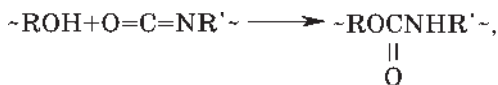
Простая эфирная связь возникает по реакции с гидроксилами или галоидалкилами:



Взаимодействие с альдегидами приводит к возникновению ацетальной группы.



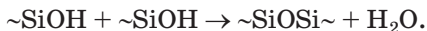
В результате реакции с изоцианатами образуется уретановая группа:



Эпоксидные циклы раскрываются под действием спиртового и карбоксильного гидроксидов:



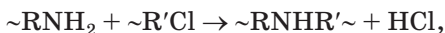
Наконец, силоксановая связь получается при взаимодействии силанольных гидроксидов:



В процессах ионной полимеризации большое значение приобретает способность гидроксидов отдавать свой протон и образовывать отрицательно заряженный ион: $\sim\text{ROH} \rightarrow \sim\text{RO}^- + \text{H}^+$.

Аминогруппы реагируют практически по тому же типу, что и гидроксиды:

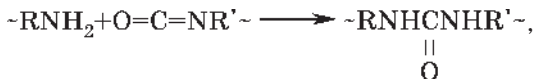
- с галоидалкилами



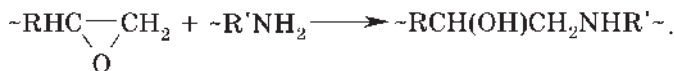
- с кислотами и их эфирами или хлорангидридами



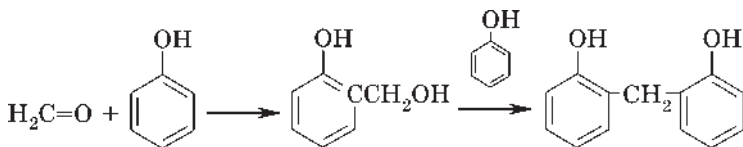
- с изоцианатами образуется аллофанатная группа



- с эпоксидными соединениями



Формальдегид, реагируя с фенолами, образует метильные производные, которые в свою очередь связываются с фенолом через метиленовый мостик.



Изоцианаты $\sim\text{RN}=\text{C}=\text{O}$, производные циановой кислоты $\sim\text{RC}\equiv\text{N}$ и алкины $\sim\text{RC}\equiv\text{C}$ проявляют способность к циклотримеризации, реакции, ведущей к образованию разветвленных и сетчатых полимеров.

2.2. АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ

Процессы полимеризации осуществляются путем внедрения молекул мономеров (олигомеров) по лабильной $\text{Me}-\text{C}$ -связи (ионно-координационная полимеризация) или за счет присоединения к активным центрам, каковыми могут быть радикалы или ионы. Настоящий раздел посвящен рассмотрению их физической природе и реакционной способности.

2.2.1. РАДИКАЛЫ

Свободные радикалы представляют собой соединения, обладающие, как правило, одним неспаренным электроном. Вследствие этого в большинстве случаев они весьма нестабильны и склонны к разнообразным реакциям, проявляя высокую реакционную способность. Для них характерны реакции присоединения, обуславливающие их использование в процессах формирования полимеров, заме-

щения, β -элиминирования. Взаимодействие радикалов между собой приводит к их рекомбинации



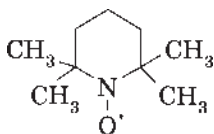
или диспропорционированию



Наличие парамагнетизма дает возможность для качественного и количественного анализа радикалов методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Этот способ позволяет получить информацию о химическом строении радикалов, степени делокализации неспаренного электрона, о распределении спиновой плотности по различным атомам частицы. Метод позволяет определять концентрацию радикалов до 10^{-9} моль \cdot л $^{-1}$.

Для изучения радикалов со сложной структурой используют метод двойного электрон-ядерного резонанса, а при высокой концентрации применим метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В случае делокализации электрона и стерической экранизации активного центра радикалы становятся долгоживущими, или стабильными. К таковым относятся, в частности, иминоксильные $RR'C=N-O\cdot$ и нитроксильные, среди которых наиболее употребительным является 2,2,6,6-тетра-метилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО).



Реакции образования радикалов рассматриваются как стадии иницирования полимеризации.

2.2.1.1. ИНИЦИИРОВАНИЕ

Для генерирования активных центров радикального типа используют как непосредственное энергетическое воздействие на мономер (нагревание, фотолиз, радиоллиз),

так и инициаторы, соединения, способные к разложению на свободные радикалы в определенной температурной области, или системы, действующие по принципу индуцированного производства свободных радикалов.

Первый подход имеет довольно ограниченное применение. Так, радиационное воздействие может приводить как к радикальному, так и к ионному механизму. Фотоиницирование, применимое к ряду ненасыщенных мономеров, характеризуется невысоким квантовым выходом. Его величина определяется природой мономера и используемой областью спектра. В импульсном варианте его употребляют для определения величины кинетических констант роста и обрыва цепи. Термическое инициирование имеет весьма ограниченное значение и применимо лишь к небольшому числу мономеров. Воспроизводимые данные получены только для стирола и (теоретически) для акрилатов (см. выше). Наиболее распространенный способ — вещественное инициирование.

Основные типы соединений, применяемых для генерирования радикалов, содержат лабильные связи O—O, N—N, S—S, C—S, N—S и некоторые другие, энергия которых составляет 85–210 кДж · моль⁻¹. Выбор конкретного инициатора определяется требованиями условий проведения процесса полимеризации. Например, динитрил азоизомасляной кислоты применяют при 50–70°C, перекись бензоила при 80–95°C, а перекись *трет*-бутила при 120–140°C. Энергия активации E_a инициирования обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициаторов, и колеблется в пределах 105–175 кДж · моль⁻¹. Реакция диссоциации может быть непростой, но эффективную константу скорости оценивают как 10⁻⁵–10⁻⁴ с⁻¹.

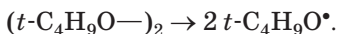
Ниже приведена информация о наиболее используемых инициаторах.

Гидроперекись кумола (ГПК), энергия активации термической диссоциации E_a , < 140 кДж · моль⁻¹ в диапазоне температур 50–100°C. Схема распада

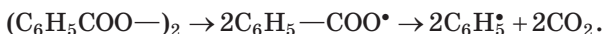


Перекись трет-бутила (ПТБ), константа диссоциации $k_d \approx 10^{16} \exp\{-156200/RT\} \text{ с}^{-1}$ ($1,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 125°C).

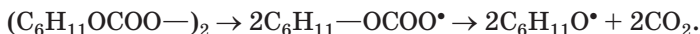
Схема распада



Перекись бензоила (ПБ), $E_a = 128,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в диапазоне температур $50\text{--}100^\circ\text{C}$ $k_d = 2,7 \cdot 10^{-6}$ при 60°C . Схема распада



Дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК), $E_a = 124,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в диапазоне температур $30\text{--}100^\circ\text{C}$. $k_d = 4,15 \cdot 10^{-5}$ при 45°C . Схема распада



Перекись дикумила (ПДК), $E_a = 143,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в изопропилбензоле в диапазоне температур $100\text{--}200^\circ\text{C}$.



Динитрил азоизомасляной кислоты (АИБН), $E_a = 131 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в диапазоне температур $50\text{--}80^\circ\text{C}$, константа диссоциации в ксилоле при 80°C $k_d = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.



Константы скорости распада k_d замещенных бензоилпероксидов $[\text{XC}_6\text{H}_5\text{COO—}]_2$ при 90°C в зависимости от природы заместителя X представлены ниже.

X—	H—	n-Cl—	m-Br—	1,3-Cl ₂ =	n-NC—	n-NO ₂ —
$k_d \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	1,33	0,94	1,00	1,11	0,97	0,87

Судьба образовавшихся радикалов зависит от целого ряда обстоятельств. В первую очередь необходимо учитывать возможность их рекомбинации, приобретающей необратимый характер, если распад инициатора сопровождался выделением молекул CO_2 , как в случае перекисей, или N_2 , как в случае АИБН. Это так называемый

эффект клетки. При разделении радикальной пары, происходящей в результате диффузии или при взаимодействии одного из первоначально образовавшихся радикалов с молекулами субстрата, образующими стенку клетки, рекомбинация исключается. Исходя из диффузионного механизма выхода из клетки, время жизни радикальной пары t легко оценить из простого соотношения: $t = r^2/2D$, где r — радиус клетки, D — коэффициент диффузии. Если r порядка 1 нм, а в жидкостях D имеет величину 10^{-5} – 10^{-6} см²·с⁻¹, то t принимает значение 10^{-9} – 10^{-8} с. За это время от 10 до 100% радикалов могут прореагировать (локальная концентрация ~ 10 моль·л⁻¹, константа рекомбинации $\sim 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹), т. е. реальная доля прореагировавших радикалов составляет десятки процентов.

В высоковязких полимерных средах коэффициент диффузии заметно ниже, $D \approx 10^{-7}$ – 10^{-10} см²·с⁻¹. Соответственно, время пребывания радикалов в клетке растет на порядки. Казалось бы, в этих условиях реакция рекомбинации должна протекать нацело. Однако этого не происходит. Обусловлено это тем, что, как показал Е. Т. Денисов, важную роль играет вращательная диффузия: велика вероятность того, что активные центры радикалов не находятся друг против друга и по этой причине не могут прореагировать. Вместе с тем, расчеты показывают, что возможность рекомбинации первичных радикалов не сводится только к клетке, под которой обычно понимают очень ограниченное пространство вокруг распадающегося инициатора размером в одну координационную сферу. Моделирование процесса полимеризации методом Монте-Карло показало, что распад инициатора на два радикала генерирует бимодальную функцию ММР, причем первая мода относится к весьма коротким цепям (рис. I.5, кривая 1). Модель, предполагающая образование при иницировании одиночного радикала, приводит к мономодальной функции (рис. I.5, кривая 2).

Возникновение олигомерных молекул объясняется тем, что до момента рекомбинации первичных радикалов один из них успевает несколько раз вступить в реак-

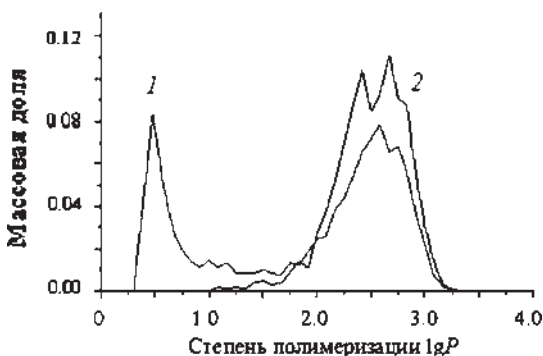


Рис. 1.5
Кривые ММР для различных моделей иницирования
(концентрация инициатора $I_0 = 1\%$):
 $I \rightarrow 2R$ (1), $I \rightarrow R$ (2).

цию с мономером. При этом эффективность иницирования, т. е. доля радикалов, ведущих к высокомолекулярному полимеру, близка к 50%. Отсюда следует вывод, что эффект клетки не ограничен одной координационной сферой, а проявляется в объеме с радиусом порядка 5–6 межатомных расстояний.

Таким образом, в отличие от классического представления эффективности иницирования ϕ как вероятности выхода из клетки следует считать, что ϕ — это доля рожденных радикалов, которые реагируют с «чужими» радикалами. Очевидно, что доля радикалов, гибнущих в результате возврата к своему «близнецу», будет больше той, что дает «невыход» из клетки. При этом эффективность иницирования будет существенно зависеть от реакционной способности радикала и молекул субстрата.

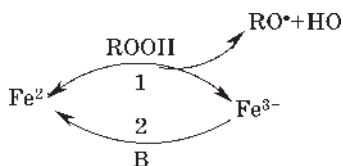
Источником свободных радикалов, могущих быть эффективными инициаторами полимеризации, служат окислительно-восстановительные системы. Их преимущество перед инициаторами, диссоциирующими в результате термоллиза, заключается в малой величине энергии активации образования радикалов, составляющей около $40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это означает, что такие системы можно применять в широком температурном интервале.

В качестве окислителей применяют перекиси, гидроперекиси, диазоаминосоединения, хлораты, хроматы, перманганаты и прочие. Восстановителями служат закисные соли металлов, диенолы, сульфиты, сульфоксилаты, оксикарбонильные и другие соединения. Таким образом, выбор достаточный, позволяющий варьировать скорость инициирования в широких пределах. Это дает возможность вести реакции инициирования как в водных, так и в углеводородных средах, а также для инициирования радикальных процессов в массе полимера.

В самом простом случае непосредственное взаимодействие окислителя с восстановителем генерирует один радикал. Примерами могут служить реакции гидроперекисей с металлами переменной валентности

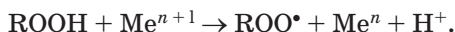


где R может быть H (перекись водорода), алкил, ацил, $\text{Me}^n - \text{Cu}^{1+}$, Fe^{2+} . Процессы идут с высокой скоростью даже при минусовых температурах. Количество металла удаётся значительно уменьшить, если ввести в систему дополнительно восстановитель, который в состоянии перевести металл из окисленного состояния в восстановленное и тем самым вновь запустить реакцию образования радикала. Реакционный цикл представлен на схеме, где B — восстанавливающий реагент. Реакция 1 — производство радикала, 2 — восстановление металла.

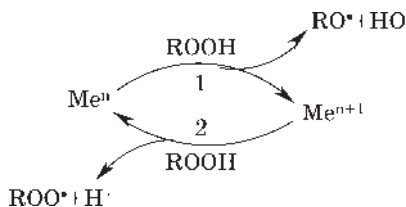


Естественно, восстанавливающий агент не должен взаимодействовать с перекисью. Такими реагентами являются, например, диоксималеиновая и аскорбиновая кислоты, глюкоза, фруктоза и другие углеводы, диоксиацетон, монооксиацетон, глицериновый альдегид, глиоксаль, сульфгидрид натрия, сернистый натрий.

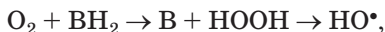
Системы, состоящие из гидроперекисей и незначительных количеств солей металлов переменной валентности, могут и в отсутствие восстановителей успешно генерировать радикалы. Такими реагентами являются, в частности, нафтенаты Co, Cu, Pd, Mn, Ag, Pb, Cr, Ni и Fe. В этих системах сама перекись служит восстановителем металла, генерируя при этом радикал.



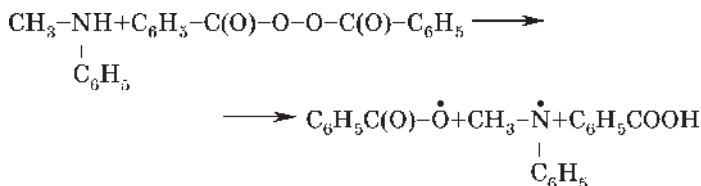
Реакционный цикл можно представить следующей схемой. Лимитирующей является реакция 2.



Особый интерес представляют собой окислительно-восстановительные реакции с участием кислорода. Процесс протекает через стадии образования перекиси водорода или продуктов ее распада.



где BH_2 (углеводы, тиосульфат и пр.) служит восстанавливающим реагентом. В присутствии солей Fe^{3+} возможно образование перекисного радикала ROO^\bullet . Рассмотренные процессы предполагают водную среду. Примером окислительно-восстановительного инициирования в неполярной среде может служить реакция перекиси бензоила с метиланилином:



Особенностью окислительно-восстановительного инициирования является низкая энергия активации, что позволяет проводить полимеризацию при сравнительно низких температурах, при которых уменьшается вероятность протекания побочных процессов.

Приведенными примерами, естественно, не исчерпывается многообразие окислительно-восстановительных систем и реакций, приводящих к образованию свободных радикалов.

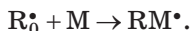
Полимеризацию при высоких температурах можно инициировать и без использования специальных агентов. Как было упомянуто выше, в этих условиях реализуется термическое самоинициирование по реакции Дильса — Альдера, правда, только для ограниченного круга мономеров (стирола и некоторых его производных, метилметакрилата и ряда других).

Радикальную полимеризацию возможно инициировать фотохимически или действием излучений высокой энергии (γ -лучами, быстрыми электронами, α -частицами, нейтронами). Реакции инициирования основаны на образовании свободных радикалов в результате гомолитического разрыва химических связей при поглощении квантов иницирующего облучения либо молекулами мономера, либо специально введенными фотоинициаторами или фотосенсибилизаторами. Энергия активации фотохимического и радиационно-химического инициирования близка к нулю.

2.2.1.2.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАДИКАЛОВ

В принципе, в стадию инициирования следовало бы включить акт присоединения к первичному радикалу молекулы мономера, иными словами, реакцию превращения исходного радикала в растущий:

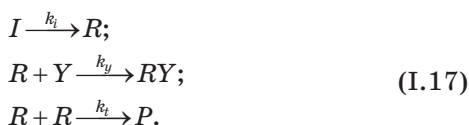


Константа скорости реакции $k_i \approx 10^2 - 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Удельная скорость $W_i = k_i M$ существенно больше 10^2 с^{-1} , так как концентрация мономера обычно составляет моли

в литре. Следовательно, W_i на много порядков превосходит k_d . Таким образом, лимитирующей является стадия образования первичного радикала. Можно принять, что при иницировании сразу образуется мономерный радикал.

Скорость иницирования определяют при помощи ингибиторов, веществ, замедляющих процесс полимеризации из-за снижения стационарной концентрации радикалов. Такими соединениями являются, например, тринитробензол, бензохинон, хлоранил, которые реагируют с возникшим радикалом, причем константы скорости реакции k_y при 50°C при полимеризации стирола равны соответственно $6 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^4$ и $2 \cdot 10^5$ л · моль⁻¹ · с⁻¹.

Реакции, определяющие судьбу радикалов, могут быть представлены схемой



где Y — ингибитор.

Допустим, что концентрация инициатора не меняется. Тогда получим:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= W_i - k_t R^2 - k_y YR; \\ \frac{dY}{dt} &= -k_y YR; \\ -\frac{dM}{Mdt} &\approx \frac{d\alpha}{dt} = k_p R, \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

где W_i — скорость иницирования, которая, как мы условились, полагается постоянной, R — радикал, $\alpha = 1 - M/M_0$. При $t = 0$ $R = 0$, $Y = Y_0$, $M = M_0$.

На рисунке I.6 представлены кинетические кривые $\alpha(t)$ в зависимости от значений k_y и Y_0 . За величину периода индукции принято считать значение абсциссы, отсекаемой касательной к кинетической кривой, проведенной в области максимальной скорости. Как видно из приведенных на рисунке I.6а данных, с ростом концентрации ингибитора

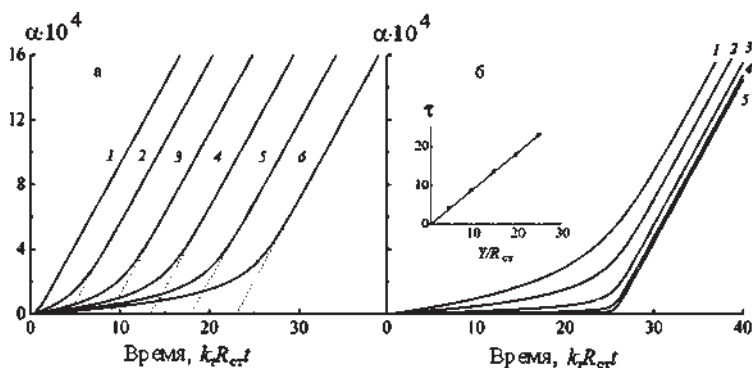


Рис. I.6

Кинетические кривые полимеризации в зависимости от концентрации ингибитора Y/R_{ct} (а) и константы ингибирования k_y (б):

а — $Y/R_{\text{ct}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 25 (6), $k_y/k_t = 1$; б — $k_y/k_t = 0,5$ (1), 1 (2), 3 (3), 10 (4) и 30 (5), $Y/R_{\text{ct}} = 25$.

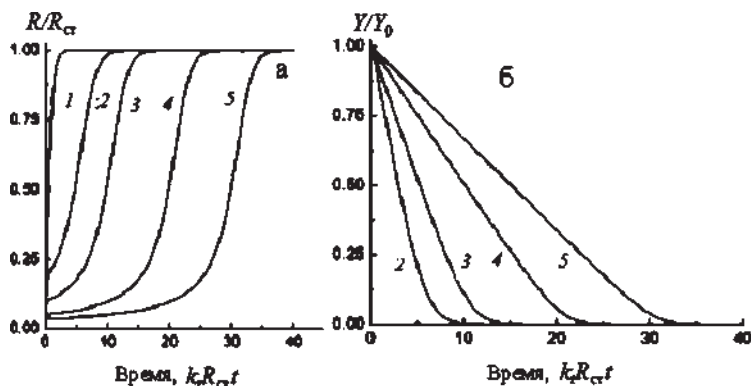


Рис. I.7

Кинетика изменения концентрации радикалов R/R_{ct} (а) и ингибитора Y/Y_0 (б) в процессе ингибированной полимеризации:

$Y/R_{\text{ct}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 30 (5); $k_y/k_t = 1$.

пропорционально растет период индукции (врезка), причем с увеличением константы ингибирования последний становится более выраженным, хотя само его значение меняется слабо (рис. I.6б). Очевидно, что полученный ре-

зультат обусловлен кинетическими особенностями накопления активных центров, которые показаны на рисунке I.7.

На врезке приведена зависимость величины периода индукции τ от концентрации ингибитора согласно данным рисунка I.6a.

Вычисления выполнены при $k_p/k_t = 10^{-4}$; $R_{ct} = (W_i/k_t)^{1/2}$.

Сопоставление кинетических кривых $R(t)$ и $Y(t)$ убеждает, что характер первых обусловлен закономерностями расхода ингибитора: величина R/R_{ct} достигает значения единицы только по исчерпанию последнего. Особенностью кривых $R(t)$ является то, что они демонстрируют кажущееся нулевое значение тем большее, чем выше величина Y_0 . Заметим, что все происходит в области глубины превращения по мономеру значительно меньше 1%. Это указывает на то, что к расчету концентрации радикалов допустимо применение условия стационарности.

На рисунке I.8 приведены сравнительные результаты точного решения дифференциальных уравнений (I.18) и стационарного приближения

$$k_t R^2 + k_y YR - W_i = 0.$$

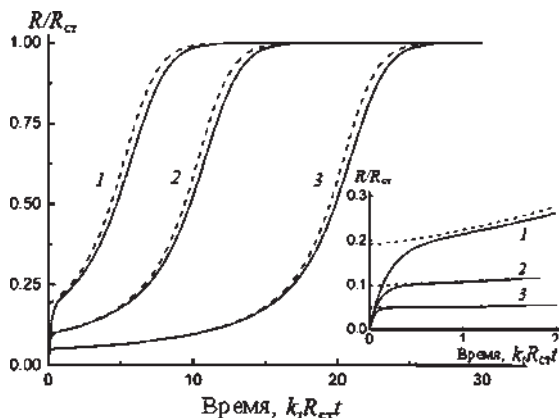


Рис. I.8
Сопоставление точного (сплошные кривые)
и приближенного (пунктир) решений:

$Y/R_{ct} = 5$ (1), 10 (2) и 20 (3); $k_y/k_t = 1$.

Как видно, результаты достаточно близки. Несовпадение относится только к самому начальному участку кривых (см. врезку).

Итак, в условиях стационара можно считать, что все радикалы, рожденные во время периода индукции, будут гибнуть по реакции ингибирования. Окончание индукционного периода обусловлено израсходованием ингибитора. Таким образом,

$$W_i \tau = Y_0.$$

Это равенство и определяет сущность ингибиторного метода оценки скорости инициирования.

После окончания периода индукции скорость полимеризации будет определять величина $R_{\text{ст}}$, т. е.

$$\frac{dM}{dt} = -k_p R_{\text{ст}} M = -\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} M \sqrt{W_i}.$$

Следовательно, в условиях стационарности мы можем получить информацию о величине $k_p / k_t^{1/2}$, но не о константах роста и обрыва цепи как таковых. Для их измерения следует обратиться к нестационарным режимам.

Таковым является начальная стадия полимеризации, представленная кривой 1 на рисунке I.6a. Систему (I.2) представим в несколько преобразованном виде. В результате получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= W_i - k_t R^2 = k_t (R_{\text{ст}}^2 - R^2); \\ \frac{d\alpha}{dt} &= k_p R; \\ R &= R_{\text{ст}} \frac{1 - \exp\{-k_t R_{\text{ст}} t\}}{1 + \exp\{-k_t R_{\text{ст}} t\}}; \\ \alpha &= \frac{k_p}{k_t} [\ln(\exp\{k_t R_{\text{ст}} t\} + \exp\{-k_t R_{\text{ст}} t\}) - \ln 2]; \\ \alpha_{\text{ст}} &= k_p R_{\text{ст}} t. \end{aligned} \tag{I.19}$$

Разница между стационарным $\alpha_{\text{ст}}$ и точным α значением конверсии равна

$$\alpha_{\text{ст}} - \alpha = k_p R_{\text{ст}} t - \frac{k_p}{k_t} [\ln(\exp\{k_t R_{\text{ст}} t\} + \exp\{-k_t R_{\text{ст}} t\}) - \ln 2] \rightarrow \frac{k_p}{k_t} \ln 2.$$

Это так называемый пре-эффект.

Из оценки пре-эффекта получаем отношение констант роста и обрыва цепи, что, в принципе, позволяет найти их значения. Однако, как мы видели, величина конверсии в этой области ничтожно мала, так что использовать этот подход фактически нереально.

Если в некоторый момент времени стационарного процесса исключить инициирование (это можно осуществить, если используется фотоиницирование), то активные центры будут только гибнуть и скорость полимеризации начнет снижаться.

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= -k_t R^2, \quad R = \frac{R_{\text{ст}}}{1 + k_t R_{\text{ст}} t}; \\ \frac{d\alpha}{dt} &= k_p R, \quad \alpha = \frac{k_p}{k_t} \ln(1 + k_t R_{\text{ст}} t). \end{aligned} \tag{I.20}$$

Это пост-эффект. Конверсия с течением времени может расти до бесконечности благодаря асимптотическому снижению концентрации радикалов. Но если задаться некоторым минимальным, но измеримым значением скорости, то получим определенную величину α , пропорциональную отношению констант. Однако величина конверсии в пост-эффекте все же мала. Действительно, при $k_t R_{\text{ст}} t = 100$ скорость полимеризации снижается в 100 раз, т. е. становится практически неизмеримой, а конверсия составляет доли процента: $\alpha \approx 4,6 \cdot 10^{-4}$.

Сочетание двух подходов, пре- и пост-эффектов, и неоднократное их повторение с целью накопления полимера и были реализованы в методе сектора. Суть его заключается в том, что полимеризацию иницируют светом, но между источником света и реакционным сосудом помещают вращающийся диск с вырезом. Когда свет проходит через прорезь, генерируются радикалы, реализуется пре-эффект, когда свет не проходит, радикалы гибнут согласно пост-эффекту. Длительность обоих процессов определяется долей площади прорези и скоростью вращения диска.

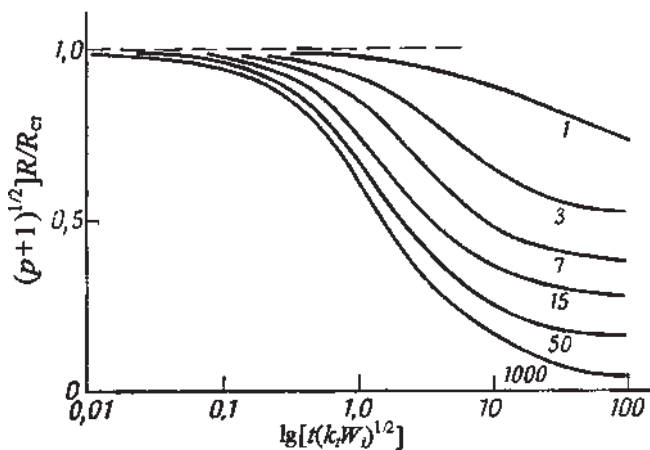


Рис. 1.9

Отношение скоростей полимеризации при перемежающемся и непрерывном облучении как функция его продолжительности (t) и отношения темнового к световому периоду (p) (p — цифры на графике)

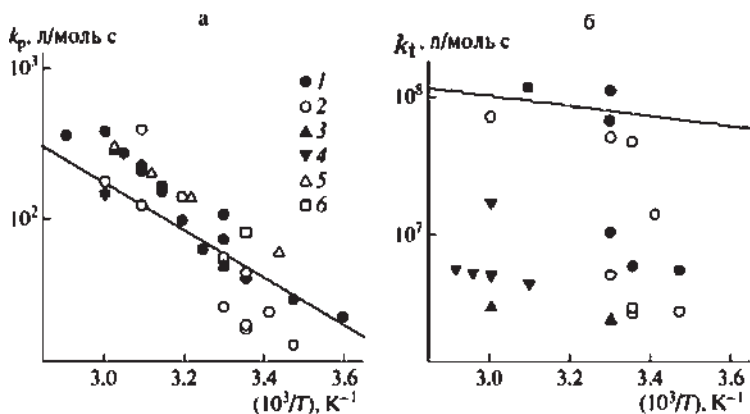


Рис. 1.10

Значения констант роста (a) и обрыва цепи (b) по различным литературным источникам (прямые проведены для констант

$k_p = 1,057 \cdot 10^7 \exp\{-3667/T\}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$
и $k_t = 1,255 \cdot 10^9 \exp\{-844/T\}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$)

С течением времени устанавливается стационарный режим с определенными значениями концентраций радикалов в начале и конце темнового периода и, соответственно, в конце и начале периода облучения.

Выход полимера описывается достаточно сложными уравнениями, так что анализ результатов проводят графически, сравнивая с расчетными (рис. I.9) экспериментально полученную кривую: сдвиг последней по оси абсцисс до совпадения (при заданных значениях t и p) позволяет найти значение произведения $k_t W_i$, т. е. определить константу обрыва цепи.

В настоящее время метод сектора считается устаревшим. Константы роста и обрыва цепи получают из анализа ММР полимера, образующегося при импульсном фотоинициировании. Изложению этого метода позднее будет посвящен специальный раздел.

В результате работы целого ряда исследователей накоплен достаточно большой массив данных по кинетическим константам радикальной полимеризации. Однако полученные величины достаточно противоречивы. В качестве иллюстрации приведем соответствующие цифры для стирола (рис. I.10).

Как видно, разброс в значениях впечатляющий, особенно в случае константы обрыва. Позднее мы обсудим эту проблему, а пока приведем данные для некоторых наиболее значимых мономеров (см. табл. I.1). В таблице содержатся величины констант роста и обрыва цепи ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), а также отношение $k_p/k_t^{1/2}$. Приведенные в таблице данные также свидетельствуют о неоднозначности результатов, которые дает метод сектора.

О реакционной способности радикалов можно составить представление по константам сополимеризации r_1 и r_2 , которые определяют, исходя из уравнения Майо — Льюиса (I.8), простое преобразование которого ведет к выражению (I.21), известное как уравнение Файнмана — Росса, правда, в несколько иных обозначениях.

$$\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{dM_2}{dM_1} \right) = r_1 \frac{dM_2}{dM_1} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 - r_2. \quad (\text{I.21})$$

Таблица 1.1

**Константы скорости реакций роста и обрыва цепи
при радикальной полимеризации**

Мономер	$T, ^\circ\text{C}$	k_p	$k_t \cdot 10^{-6}$	$k_p/k_t^{1/2}$
Акриламид	25	18 000	14,5	4,7
	50	—	—	3,9
<i>n</i> -Бутилакрилат	25	13	0,018	0,17
	25	2100	330	0,1
	35	14,5	0,018	—
<i>n</i> -Бутилметакрилат	30	369	10,2	0,116
<i>трет</i> -Бутилметакрилат	25	350	14	—
Винил хлористый	25	6200	1100	—
	25	11 000	2100	—
	30	1700	2300	0,355
	50	11 000	2100	—
	50	—	—	0,09
	55	—	—	0,24
Винилацетат	-15	2000	220	—
	0	2800	220	0,19
	15	910	57	—
	15,9	586	3040	0,12
	20	559	51,8	0,079
	25	1100	80	—
	25	1012	58,8	0,13
	25	1000	59	0,125
	50	2640	116,8	—
Метакриламид	25	800	16,5	0,20
Метакрилонитрил	25	26	21	—
	60	190	—	0,07
Метилакрилат	25	580	6,5	0,20
	30	720	4,3	0,270
	50	1000	3,55	0,535
	60	2090	9,5	—
	80	—	—	1,22

Продолжение табл. I.1

Мономер	$T, ^\circ\text{C}$	k_p	$k_t \cdot 10^{-6}$	$k_p/k_t^{1/2}$
Метилметакрилат	0	41,6	2,69	—
	22	128	8,44	—
	22,5	384	44	—
	25	512,6	46,6	—
	30	143	12,2	—
	30	248	22,7	—
	32	106	5,7	—
	40	404	17,6	—
	40	322	22,5	—
	45	224	—	—
	50	410	24	—
	60	367	18,7	—
	60	573	2,0	—
	60	515	25,5	—
	60	576	11,9	—
	70	640	27,5	—
	80	800	30,5	—
Стирол	0	6,91	1,83	—
	0	13,2	33,2	—
	15	29,2	5,55	—
	20	24	14	—
	25	18,7	2,79	—
	25	39,5	5,96	—
	25	44	47,5	—
	30	51,9	10,5	—
	30	55	50,5	—
	30	72,5	66,5	—
	30	106	108	—
	50	209	115	—
	60	176	72	—
Этилен	-20	18,6	455	—
	83	242	540	—

Варьируя состав мономерной смеси M_1/M_2 , определяют начальный расход сомономеров dM_1/dM_2 . Далее поступают двояким образом. Один подход заключается в построении зависимости r_2 от r_1 . Параметры прямых, наклон и свободный член, естественно, определяются значениями M_1/M_2 и dM_1/dM_2 . В идеале они должны пересекаться в одной точке, соответствующей искомым величинам r_2 и r_1 . На деле точки пересечения образуют ограниченную область, характеризующую экспериментальную ошибку в их определении.

Другой подход сводится к построению зависимости $\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{dM_2}{dM_1}\right)$ от $\frac{dM_2}{dM_1} \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2$. Параметрами полученной прямой являются r_2 и r_1 . И в этом случае ошибка довольно велика, главным образом, из-за неравномерного распределения экспериментальных точек (рис. I.11a). Т. Келен и Ф. Тюдеш предложили метод расчета, призванный нивелировать этот источник ошибок.

Если уравнение (I.21) представить в виде $G = Fr_1 - r_2$, то альтернативное уравнение имеет вид

$$\frac{G}{F+\alpha} = \frac{F}{F+\alpha} \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) - \frac{r_2}{\alpha}, \quad (\text{I.21a})$$

где усредняющий экспериментальные точки параметр α представляет собой геометрическое среднее из предельных значений F :

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} F_{\max}}.$$

На рисунке I.11б приведен пример обработки этим способом данных эксперимента. При $X = F/(F + \alpha) = 0$ $Y = G/(F + \alpha) = -r_2/\alpha$, при $X = 1$ $Y = r_1$.

В таблице I.2 приведены некоторые значения констант сополимеризации. Даже из этого сравнительно небольшого списка следует, что в большинстве случаев $r_1 r_2 < 1$, реже $r_1 r_2 \approx 1$ и крайне редко $r_1 r_2 > 1$.

Относительную реакционную способность радикалов по отношению к мономерам можно оценить по величине

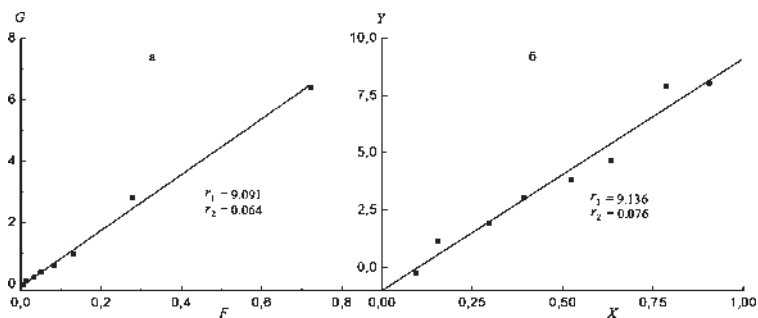


Рис. 1.11

Данные по сополимеризации винилхлорида (M_1) и метилакрилата (M_2) (перекись бензоила, 60°C), обработанные по уравнениям (I.21) (а) и (I.21а) (б) (данные Е. С. Сaplín и др. [1]):

$$X = F/(F + \alpha), Y = G/(F + \alpha), \alpha = 0,076.$$

Таблица 1.2

Значения r_1 и r_2 некоторых пар мономеров

Мономер 1	Мономер 2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$T, ^\circ\text{C}$
Акрилонитрил	Винилацетат	5,6±0,5	0,03±0,03	0,17	40
		4,05±0,3	0,061±0,013	0,25	50
		6±2	0,02±0,02	0,12	60
	Винил хлористый	3,7	0,074	0,27	50
		3,28±0,06	0,02±0,02	0,06	60
		2,7±0,7	0,04±0,09	0,11	60
	n-Бутилакрилат	1,2±0,1	0,89±0,08	1,07	60
	Метилакрилат	1,4±0,1	0,35	0,49	60
	Метилметакрилат	0,17±0,03	1,35±0,1	0,23	30
		0,13±0,05	1,16±0,22	0,15	60
	Стирол	0,2±0,02	0,3±0,08	0,06	40
Винил хлористый	n-Бутилметакрилат	0,05	13,5	0,67	45
	Винилацетат	2,1	0,3	0,63	68
		1,68±0,08	0,23±0,02	0,39	60
	Изобутилен	2,05±0,3	0,08±0,1	0,16	60
	Метилакрилат	0,08	9,0	0,72	75
	Метилметакрилат	0,02	15,0	0,3	70
	Стирол	0,43	5,3	2,28	45–60

Мономер 1	Мономер 2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$T, ^\circ\text{C}$
Метил-акрилат	Винилацетат	$9 \pm 2,5$	$0,1 \pm 0,01$	0,9	60
Метил-метакрилат	<i>n</i> -Бутилакрилат	1,54	0,5	0,77	60
	Винилацетат	20 ± 3	$0,015 \pm 0,015$	0,3	60
	Стирол	$0,46 \pm 0,026$	$0,52 \pm 0,026$	0,24	60
Стирол	1,3-Бутадиен	$0,78 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,03$	1,08	60
		$0,23 \pm 0,07$	$1,48 \pm 0,08$	0,34	50
		$0,5 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	0,70	50
	Винилацетат	55 ± 10	$0,01 \pm 0,01$	0,55	60
	Изопрен	$1,38 \pm 0,54$	$2,05 \pm 0,4$	2,83	50
	Метилакрилат	$0,75 \pm 0,07$	$0,18 \pm 0,02$	0,135	60
		$0,825 \pm 0,07$	$0,238 \pm 0,02$	0,20	131

$1/r_1$ или $1/r_2$. Так, например, акрилонитрильный радикал весьма активен по отношению к метилметакрилату ($1/r_1 \approx 7$) и стиролу ($1/r_1 = 5$), но неактивен по отношению к винилацетату или винилхлориду (соответствующие величины приблизительно равны 0,2 и 0,3).

В качестве количественной характеристики используют Q - e -схему, связывающую константы сополимеризации с эмпирическими параметрами реакционной способности. Эта схема предполагает наличие связи (I.22):

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp\{-e_i e_j\}, \quad (\text{I.22})$$

где предэкспоненциальный член учитывает резонансную, а показатель экспоненты — полярную составляющую. Отсюда следуют соотношения (I.23).

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\}; \\ r_2 &= \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\}; \\ \ln(r_1 r_2) &= -(e_1 - e_2)^2. \end{aligned} \quad (\text{I.23})$$

Параметры Q и e вычисляют по формулам (I.23), причем в качестве базового выбран стирол, для которого постулированы $Q = 1$ и $e = -0,80$. Считают, что мономеры активны, если $Q > 0,5$, и неактивны при $Q < 0,1$; их причисляют к электронодонорным при $e < 0$ и электроноакцепторным при $e > 0$. В таблице I.3 приведены значения Q и e для некоторых мономеров.

Величину параметра Q определяют, в основном, два фактора: пространственное строение реагентов и резонансное сопряжение двойной связи мономера с заместителями. Стерические препятствия снижают скорость реакции вплоть до нуля в случае, например, винилтриэтоксисилана или тетрахлорэтилена. Сопряжение увеличивает активность мономеров и снижает реакционную способность соответствующих радикалов, т. е. имеет место эффект антибатности. С ростом Q k_p уменьшается (см. рис. I.12a). Фактор полярности e определяет величину константы роста цепи (рис. I.12б), если параметры Q близки.

Активность мономера и радикала удается изменить путем образования комплексов с агентами, являющимися

Т а б л и ц а I.3

Параметры Q и e для некоторых мономеров

Мономер	e	Q
α -Метилстирол	-1,27	0,98
Изопрен	-1,22	3,33
1,3-Бутадиен	-1,05	2,39
Изобутилен	-0,96	0,033
Стирол	-0,80	1,00
Винилацетат	-0,22	0,026
Этилен	-0,20	0,015
Винилхлорид	0,20	0,044
Метилметакрилат	0,40	0,74
Метилакрилат	0,60	0,42
n -Бутилакрилат	1,06	0,50
Акрилонитрил	1,20	0,62

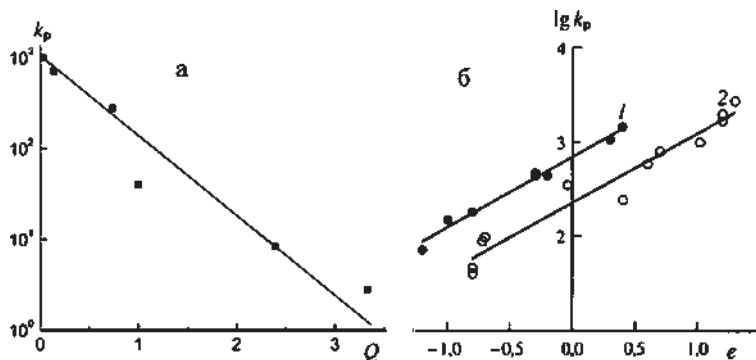


Рис. I.12

Корреляция между константой роста цепи k_p и параметрами Q (а) и e (б) для различных мономеров (а и прямая 2 на графике б) и *пара*-замещенных стиролов (прямая 1 на графике б) (данные Ю. Д. Семчикова):

температура 20–30 (а и прямая 2 на графике б) и 60°C (прямая 1 на графике б).

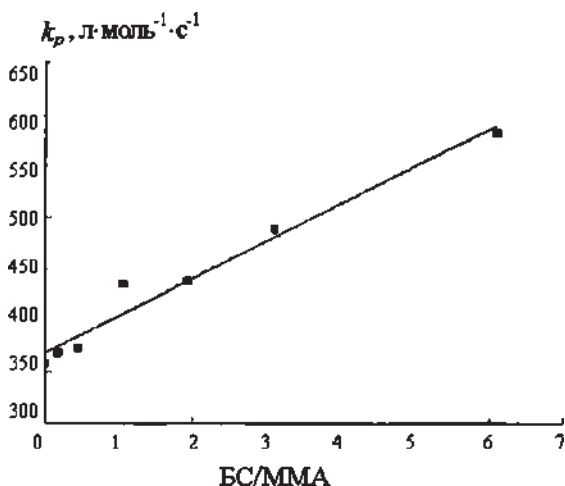


Рис. I.13

Зависимость величины константы роста цепи k_p при полимеризации метилметакрилата (ММА) от концентрации бензилового спирта (БС) (данные К. Ф. О'Дрисколл и др. [2])

донорами или акцепторами электронов, вследствие изменения степени сопряжения и полярности. Такого эффекта достигают путем образования донорно-акцепторных комплексов с участием π -электронов двойной связи мономера или неспаренного p -электрона радикала.

Например, при полимеризации метилметакрилата в ароматических растворителях k_p уменьшается в ряду бензонитрил — бромбензол — хлорбензол — бензол за счет увеличения донорности растворителя, поскольку мономер относится к электроноакцепторным соединениям.

Другим примером служит приведенная на рисунке I.13 зависимость k_p при полимеризации метилметакрилата от добавки бензилового спирта. Факт образования комплекса между радикалом и спиртом подтверждается тем, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель растут по мере увеличения концентрации растворителя.

Функциональные группы заместителей, содержащие неподеленные электронные пары ($-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$ и т. п.), способны к образованию комплексов с кислотами Льюиса, обладающими вакантными электронными орбиталями. Так, при полимеризации метилметакрилата в присутствии ZnCl_2 и AlBr_3 и метилакрилата в присутствии SnCl_4 k_p растет с концентрацией, образующей комплекс кислоты Льюиса.

Образование водородных связей обычно ведет к возрастанию скорости процесса. Это было обнаружено при полимеризации акцепторов протона, таких как N -винилпирролидон, 2-метил-5-винилпиридин, акриламид, метилметакрилат, в протонодонорных средах.

Величина констант сополимеризации реагентов, склонных к сильному межмолекулярному взаимодействию, также зависит от донорно-акцепторных свойств среды. Например, было показано, что при сополимеризации N -(1,6-диметилфенил)малимида и 2,4,4-триметилпентена в хлороформе, обладающем сильными акцепторными свойствами, $r_1 = 0,086$, тогда как в бензоле, слабом акцепторе, $r_1 = 0,25$, в обоих растворителях $r_2 = 0$. Последнее обусловлено сильным стерическим эффектом второго сомономера.

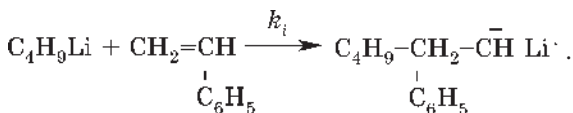
2.2.2. АНИОНЫ

Активным центром анионной полимеризации является концевой атом растущей цепи, несущий частичный или полный отрицательный заряд. По анионному механизму полимеризуются различные мономеры: ненасыщенные соединения $\text{CH}_2=\text{CHY}$, где X — группа, понижающая электронную плотность двойной связи ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$), Y — водород, алкил или группа типа X; карбонильные соединения; ряд гетероциклических соединений — α -, β -окиси, лактоны, лактамы, силоксаны и другие.

2.2.2.1. ИНИЦИИРОВАНИЕ

Инициирование ионных процессов полимеризации обеспечивается диссоциацией связи с несимметричным распределением электронной плотности. Обычно иницирующими агентами служат щелочные металлы и производные металлов I и II групп (алкилы, алкоколяты, амиды, ароматические комплексы и т. п.), а также такие основания, как, например, амины и фосфины. В принципе активные центры могут существовать в различных формах, находящихся в состоянии равновесия. При этом решающее значение имеет среда.

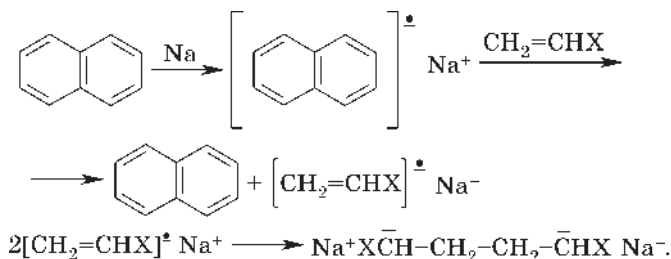
Алкилы и алкоксиды щелочных металлов генерируют активные центры в результате реакции с мономером по схеме:



Подобным же образом реагируют щелочи и другие сильные основания. Однако инициирование не сводится к такой простой реакции. Проблема заключается в том, что алкиллитий в растворе находится в виде кластеров, поэтому эффективная константа инициирования, включающая константу равновесия, имеет дробную размерность. Так, агрегат этиллития в эфире представляет собой

тример, *n*-бутиллитий в бензоле — гексамер, *трет*-бутиллитий — тетрамер и т. д. При полимеризации изопрена под действием *n*-бутиллития скорость инициирования пропорциональна $(C_4H_9Li)^{1/6}$, так что размерность константы $л^{1/6} \cdot \text{моль}^{-1/6} \cdot \text{с}^{-1}$. Снижение концентрации инициатора с $10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до 10^{-5} повышает порядок реакции до $1/3$.

Процесс инициирования арилами металлов включает перенос электрона от комплекса металла с ароматическими полициклическими углеводородами к мономеру с образованием анион-радикалов, которые не имеют локализованных радикальных и анионных центров. Их локализация и переход к растущим анионным цепям возможны в результате рекомбинации исходных анион-радикалов или продуктов присоединения к ним второй молекулы мономера. В этом случае активными центрами полимеризации служат дианионы. Схема инициирования представляется следующим образом:



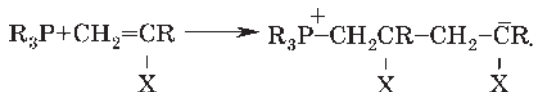
В силу делокализации рекомбинация первичных ион-радикалов протекает с большой энергией активации, порядка $25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, и с ней конкурирует реакция присоединения мономера, особенно при большом избытке последнего. Константа скорости рекомбинации имеет порядок величины $10^4\text{--}10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что существенно меньше аналогичной константы для радикалов.

Как правило, ион-радикалы и дианионы существуют в виде ионных пар. Поэтому скорость реакции зависит от природы металла.

Щелочные металлы инициируют анионную полимеризацию по аналогичному механизму: перенос электрона на мономер производит ион-радикалы и после их рекомбинации — дианионы. В неполярных средах электрон передается молекуле мономера от металла путем непосредственного их взаимодействия, в полярных (эфиры, аммиак) — через свободный сольватированный электрон, придающий раствору голубую окраску:



В результате реакции оснований Льюиса (третичных аминов, фосфинов и т. п.) с мономерами образуются цвиттер-ионы, соединения, в которых анион и катион ковалентно связаны.



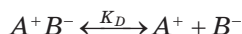
Условия проведения процесса оказывают решающее влияние на его характер. Природа среды влияет на ассоциацию инициирующего агента, определяет тип ионных пар и степень их диссоциации. Все это сказывается на величине эффективной константы инициирования. Так, например, при полимеризации изопрена реакция идет по второму порядку, а величина константы сильно зависит от используемого растворителя: для гептана $2,88 \cdot 10^{-3}$, для диэтилового эфира $23,8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Среда оказывает влияние также на состояние и тем самым на реакционную способность сформировавшихся активных центров.

2.2.2.2. СОСТОЯНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АНИОННЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Активные центры в ионных процессах полимеризации существуют, как правило, в виде ионов и ионных пар, реакционная способность которых в общем случае различна. Поэтому кинетика таких реакций определяется их соотношением.

Анализ простейшего равновесия между ионными парами и свободными ионами



дает

$$\begin{aligned} R^2 &= K_D(C - R); \\ R &= \frac{K_D}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K_D}} - 1 \right) \rightarrow \begin{cases} C & \text{при } C \rightarrow 0; \\ \sqrt{K_D C} & \text{при } C/K_D \gg 1; \end{cases} \\ P &= (C - R) \rightarrow \begin{cases} 2C^2/K_D & \text{при } C \rightarrow 0; \\ C & \text{при } C/K_D \gg 1. \end{cases} \end{aligned} \quad (I.24)$$

Отсюда, при $C/K_D \ll 1$ $R/P \propto (C/K_D)^{-1}$, при $C/K_D \gg 1$ $R/P \propto (C/K_D)^{-1/2}$.

Здесь $R = [A^+] = [B^-]$, $P = [A^+B^-]$, $R + P = C$; K_D — константа диссоциации ионных пар.

На рисунке I.14 приведена зависимость отношения концентраций ионов и ионных пар от константы равновесия K_D , величина которой зависит от диэлектрической постоянной среды D и агентов, сольватирующих как ионы, так и ионные пары, причем степень сольватации (координационное число) в общем случае различна для аниона, катиона и пары.

Согласно теории Бьеррума — Фуосса

$$K_D = r^{-3} A \exp(-B/DTr),$$

где A и B — универсальные константы; r — минимальное расстояние между ионами. Надо заметить, что уравнение получено в предположении непрерывной среды и поэтому не учитывает природу сольватного окружения. Так, например, теория не принимает во внимание эффект роста сольватной

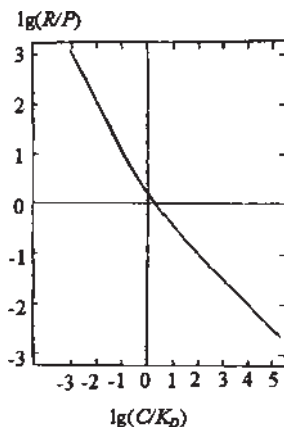


Рис. I.14

График функции, выражающей зависимость соотношения ионы — ионные пары от суммарной их концентрации (данные Р. Н. Plesch [3])

оболочки с понижением температуры и тем самым повышения K_D . При большой концентрации активных центров особенно существенна роль сольватной оболочки ионов. В частности, показано, что кривая зависимости R/C от объема последней проходит через максимум. Однако при низкой концентрации диссоциация, в основном, определяется электростатическим взаимодействием.

Еще один аспект эффекта среды обнаруживается при анионной полимеризации: в неполярных растворителях карбанионы (ионные пары) кластеризуются. Естественно, реакционная способность таких образований по сравнению с некластеризованными активными центрами понижена. Это можно видеть на примере полимеризации циклодисилазана. При катализе бензиллитием скорости реакции в среде толуола и диоксана различаются примерно в 4 раза, тогда как в тетрагидрофуране (ТГФ) скорость возрастает на два порядка.

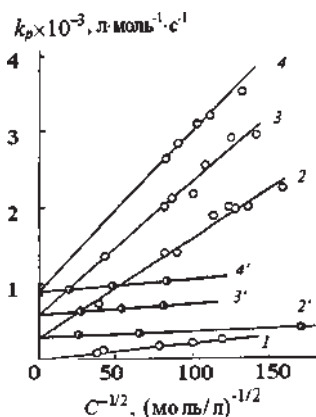


Рис. I.15

Зависимость эффективной константы роста цепи полистирила натрия от концентрации катализатора C и тетраглима (G) в тетрагидропиранине при 25°C в отсутствие (1–4) и при наличии (1'–4') NaBPh_4 ($G \cdot 10^3$ моль/л) (данные Дж. Шмид [4]):

0 (1), 0,95 (2, 2'), 1,83 (3, 3'), 2,84 (4, 4').

Обнаруженные закономерности объясняются тем, что ионные пары в толуоле образуют кластеры, состоящие из 2–3 компонентов. Электронодоноры диоксан и ТГФ способствуют их разрушению. Но полярный ТГФ, в отличие от диоксана, приводит также к диссоциации ионных пар, резко повышая константу роста.

По данным М. Шварца константа роста Na -полистирола при 25°C в диоксане равна 3, в тетрагидрофуране — 80, а в диметоксиэтаноле — $3,6 \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Здесь проявляется роль последнего растворителя как сольватирующего агента. На рисунке I.15

приведены данные по кинетике анионной полимеризации стирола. Растущие с уменьшением концентрации катализатора прямые 1–4 указывают на эффективность анионов и ионных пар как активных центров.

Эффективная константа роста k_p выражается как

$$k_p = k_{p1}R/C + k_{p2}P/C, \quad (\text{I.25})$$

где k_{p1} и k_{p2} — константы роста на ионах и ионных парах. При этом $R/C \propto C^{-1/2}$. Отрезок, отсекаемый прямыми 1–4 на оси ординат, равен k_{p2} . Это подтверждается опытами с добавлением NaBPh_4 (прямые 2'–4'), которые демонстрируют солевой эффект, подавляющий диссоциацию ионных пар.

Тот факт, что при наличии соли константа скорости реакции практически не зависит от концентрации катализатора, означает, что ее предельное значение относится к полимеризации на ионных парах. Линейная зависимость k_{p2} от концентрации тетраглима (диметилового эфира тетраэтиленгликоля) — эффективного сольватирующего агента — свидетельствует о наличии двух типов ионных пар, обладающих различной реакционной способностью: контактной, или компактной, и сольватно разделенной, или рыхлой. Если константа равновесия между ними K , то

$$k_{p2} = k'_{p2} + Kk''_{p2}G,$$

$$\text{причем } k''_{p2} \gg k'_{p2}, Kk''_{p2} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Это обстоятельство нашло отражение в нетривиальном характере температурной зависимости константы роста полистирола (см. рис. I.16). В растворе диметоксиметана (кривая 1) при высоких температурах кажущаяся энергия активации становится отрицательной, а в тетрагидрофуране она отрицательна во всем исследованном температурном интервале (кривая 2).

М. Шварц предложил такое объяснение этого эффекта. Контактная и разделенная ионные пары находятся в равновесии, константа которого K зависит от температуры естественным образом. Рост цепи происходит преимущественно на рыхлой паре, контактная предполагается

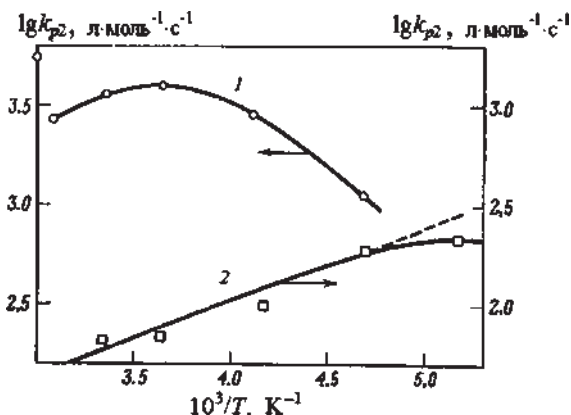


Рис. 1.16

Температурная зависимость константы роста полистирола на ионных парах $\sim \text{C}^-\text{Na}^+$ в диметоксиэтано (1) и тетрагидрофуране (2)

неактивной. Тогда эффективную кинетическую константу k_{p2} можно представить выражением:

$$k_{p2} = k'_{p2} \frac{K}{1 + K},$$

дифференцирование которого по $1/T$ дает:

$$E_{p2} = E' + \frac{\Delta H}{1 + K}.$$

Качественно картина выглядит следующим образом. Рост температуры разрушает сольватную оболочку, равновесие сдвигается в сторону контактных пар, поэтому скорость реакции падает. В растворе с высокой сольватирующей способностью (диметоксиэтан) это наблюдается выше 0°C . При более низких температурах доля сольватированных велика, и энергия активации E_{p2} сравнима с E' . Точка максимума на кривой 1 позволяет оценить величину константы равновесия

$$K_{\max} = -\Delta H/E' - 1.$$

Положив $\Delta H = -7$, а $E' = 5$ ккал·моль $^{-1}$, автор получил $K = 0,4$ при 0°C и долю сольватированных пар $\sim 0,29$. С понижением температуры K растет и $E_{p2} \rightarrow E'$.

В тетрагидрофуране основная доля ионных пар находится в контактном состоянии вплоть до -80°C . Темп ее увеличения при понижении температуры определяет характер зависимости $k_p(T)$. Из-за малой величины K

$$E_{p2} \approx E' + \Delta H = 2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Сольватация катиона облегчает диссоциацию ионной пары и вследствие этого увеличивает ее реакционную способность. При этом активность Li^- и Na -пар выше, поскольку меньшие катионы сольватируются в большей степени (табл. I.4). Рассматривая проблему связи константы роста со структурой мономера (табл. I.5) М. Шварц исходил, главным образом, из стерических соображений.

Таблица I.4

Константа роста полистирола на ионных парах при 25°C

Растворитель	$k_{p2}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$				
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Диоксан	0,9	3,4 6,5	20 28	21,5 34	24,6 15
Бензол	—	—	47	24	18
Тетрагидропиран	< 10	14	73	83	53
2-Метилтетрагидрофуран	57	11	7,5	—	22
Тетрагидрофуран	160	80	100	50	25
Диметоксизтан	—	3600	—	—	150

Таблица I.5

Константа роста полистирола при 25°C
в тетрагидрофуране, противоион Na^+

Мономер	$k_p, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	e	Q
9-Винилантрацен	0,2	-1,60	0,90
α -Метилстирол	2,5	-1,27	0,98
n -Метоксистирол	52	-1,11	1,36
o -Метилстирол	170	—	—
n -трет-Бутилстирол	220	—	—
n -Метилстирол	210	-0,98	1,27
Стирол	950	-0,80	1,00
4-Винилпиридин	3500	-0,72	1,12
2-Винилпиридин	7300	-0,70	1,35

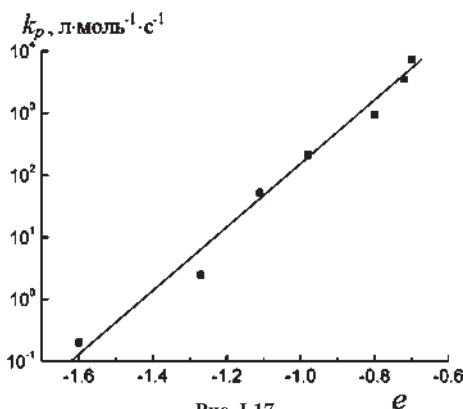


Рис. I.17
Корреляция между константой роста
и параметром полярности e виниловых мономеров

Однако, как показано на рисунке I.17, наблюдается четкая корреляция между константой и параметром e , характеризующим полярность мономера. Возможно, именно этот фактор определяет степень ионизации соответствующих активных центров.

В то же время, параметр Q , значения которого приведены в таблице I.5, слабо чувствителен к структуре перечисленных молекул.

То обстоятельство, что от структуры мономера зависит степень ионизации активных центров, делает неприменимой классическую схему кинетики сополимеризации, принятую при рассмотрении радикальных процессов. В случае анионной сополимеризации необходимо учитывать наличие, по крайней мере, четырех активных частиц: двух типов недиссоциированных и продиссоциировавших ионных пар, в общем случае, с различными константами равновесия. Если степень диссоциации α_1 и α_2 для двух типов пар, то

$$\begin{aligned} k_{11} &= k'_{11}\alpha_1 + (1 - \alpha_1)k''_{11}; \\ k_{12} &= k'_{12}\alpha_1 + (1 - \alpha_1)k''_{12}; \\ k_{21} &= k'_{21}\alpha_2 + (1 - \alpha_2)k''_{21}; \\ k_{22} &= k'_{22}\alpha_2 + (1 - \alpha_2)k''_{22}, \end{aligned}$$

где штрихом и двумя штрихами обозначены константы роста на свободном ионе и ионной паре. Соответственно,

$$r_1 = \frac{k'_{11}\alpha_1 + (1 - \alpha_1)k''_{11}}{k'_{12}\alpha_1 + (1 - \alpha_1)k''_{12}},$$

$$r_2 = \frac{k'_{22}\alpha_2 + (1 - \alpha_2)k''_{22}}{k'_{21}\alpha_2 + (1 - \alpha_2)k''_{21}}.$$

Поскольку α_1 и α_2 зависят от общей концентрации активных центров и состава мономерной смеси, то возникает сомнение в том, что это константы, которые можно было бы использовать для характеристики реакционной способности. Тем не менее, благодаря живущему характеру процесса измерение расхода сомономеров позволяет прямо определять величину констант k_{ij} . В качестве примера приведем данные по сополимеризации стирола с некоторыми мономерами (табл. I.6).

Поскольку в тетрагидрофуране степень ионизации достаточно высока, и сольватация ионных пар при этой температуре практически отсутствует, можно считать, что полимеризация протекает исключительно на свободных анионах. Поэтому константы сополимеризации имеют физический смысл.

На рисунке I.18 приведена корреляционная зависимость константы присоединения *пара*-замещенных стиролов k_{12} (в случае Н-заместителя k_{11}) к стирольному аниону от параметра уравнения Гаммета σ . Большое значение

Т а б л и ц а I.6

Константы анионной сополимеризации стирола
в тетрагидрофуране при 25°C, противоион Na⁺,
концентрация 3·10⁻³ моль·л⁻¹

Сомономеры	k_{11}	k_{12}	k_{21}	k_{22}	r_1	r_2	$r_1 r_2$
	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹						
α-Метилстирол	950	27	780	2,5	35	0,003	0,1
n-Метилстирол	950	180	110	210	5,3	0,18	0,95
n-Метоксистиро́л	950	50	1100	50	19	0,045	0,85
Винилмезитилен	950	0,9	77	0,3	1000	0,004	~4

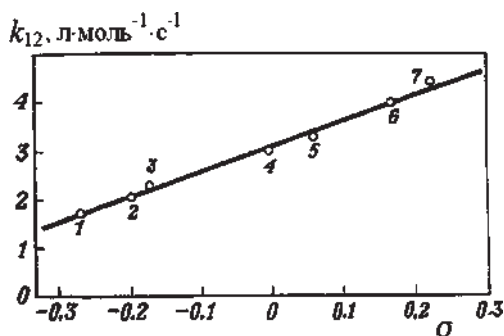


Рис. 1.18

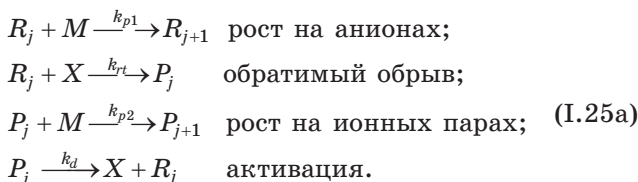
Корреляция между константой присоединения *para*-замещенных стиролов k_{12} к живущему полистирил- Na и параметром σ уравнения Гаммета; тетрагидрофуран, 25°C. Заместители:

— OCH_3 (1), трет-бутил (2), — CH_3 (3), —H (4), —F (5), α -нафтил (6) и —Cl (7).

параметра ρ , равное 5, свидетельствует о нуклеофильном характере реакции и о том, что действующими реагентами являются свободные ионы.

Наличие динамического равновесия между свободными ионами, обладающими высокой реакционной способностью, и малоактивными или совсем неактивными ионными парами, между мономерными формами иницирующих агентов и их ассоциатами приводит к такой ситуации, когда часть активных частиц пребывает в «спящем» состоянии. Но с течением времени они в состоянии «проснуться», перейдя в активную форму. Другими словами, в процессе полимеризации имеет место обратимый обрыв.

Принимая во внимание все вышесказанное, получаем систему (I.25a):



Подстроchnый индекс означает число звеньев в цепях полианионов R_j и полимерных ионных пар P_j .

При этом эффективную константу роста выражает соотношение (I.25). Результаты вычисления по уравнениям, соответствующим схеме (I.25a), приведены на рисунке I.19. В таблице I.7 приведены значения констант, которые были использованы в расчетах. Здесь же представлены полученные величины равновесной концентрации свободных анионов R . На рисунке I.19 представлены кинетические кривые для различных значений реакционной

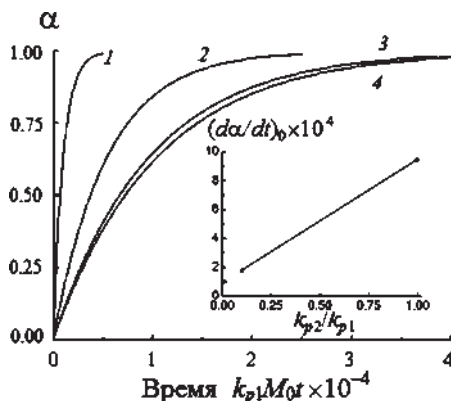


Рис. I.19

Кинетические кривые полимеризации согласно набору кинетических констант, определяемых строками 1–4 таблицы I.7. На врезке представлена зависимость скорости полимеризации от k_{p2} ($R_0/M_0 = 10^{-3}$):

$k_{p2}/k_{p1} = 1$ (1), 10^{-1} (2), 10^{-2} (3) и 10^{-3} (4).

Т а б л и ц а I. 7

Значения кинетических констант. $C = 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$

№	k_{p2}/k_{p1}	k_d/k_t	k_p/k_t	$K = k_p/k_r$	R/C
1	1	1000	0,01	10^{-5}	0,095
2	0,1	1000	0,01	10^{-5}	0,095
3	0,01	1000	0,01	10^{-5}	0,095
4	0,001	1000	0,01	10^{-5}	0,095
5	0,001	1000	0,1	10^{-4}	0,270
6	0,001	1000	1	10^{-3}	0,618
7	0,001	1000	10	10^{-2}	0,916

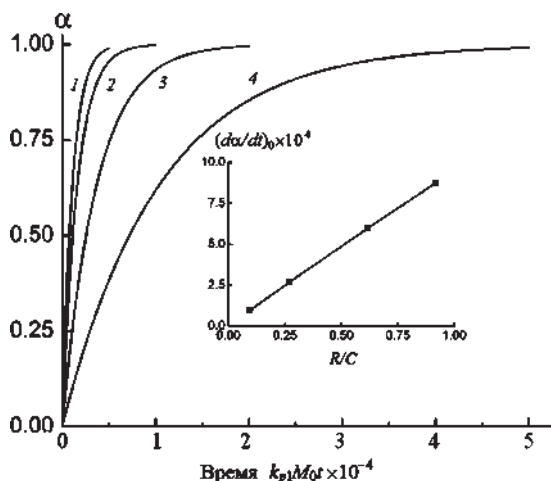


Рис. 1.20

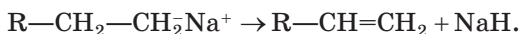
Кинетические кривые полимеризации: зависимость от концентрации анионов R (строки 4–7) (на врезке представлена зависимость скорости полимеризации от R): $R/C = 0,916$ (1), $0,618$ (2), $0,270$ (3) и $0,095$ (4).

способности ионных пар (номера 1–4 таблицы I.7). Скорость полимеризации линейно зависит от величины k_{p2} (врезка), что соответствует соотношению (I.25).

Как следует из сравнения данных таблицы, значение R определяется исключительно величиной K . В соответствии с (I.24) при больших величинах C/K R/C стремится к $\sqrt{K/C}$ (строки 1–4, $C/K = 10^2$, предельное значение 0,1), при малых — к единице (строка 7, $C/K = 0,1$).

Согласно выражению (I.25) скорость полимеризации пропорциональна концентрации свободных ионов. Данные, приведенные на рисунке I.20, подтверждают этот вывод.

Что касается необратимого обрыва, то в отсутствие протонодонорных и аналогичных примесей, т. е. в чистой системе его можно исключить. Правда, возможна крайне медленная реакция гидридного переноса, которая проявляет себя только при длительной выдержке системы.



2.2.3. КАТИОНЫ

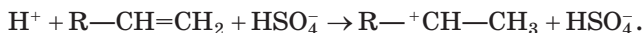
Активным центром катионной полимеризации является концевой атом растущей цепи, несущий частичный или полный положительный заряд. По катионному механизму полимеризуются различные мономеры: этилен и его алкил-, алкокси- и фенил-производные, различные полиены, алифатические альдегиды и кетоны, тиаальдегиды и тиокетоны, нитрилы, диазоалканы, кетены, изоцианаты и цианамиды, циклопропан и другие циклические соединения — эфиры и тиоэфиры, формали и ацетали, дисульфиды, лактоны и лактамы, триэтилендиамин. Условием, обеспечивающим способность к полимеризации непредельных соединений под действием катионных активных центров, является повышенная электронная плотность на двойной связи.

2.2.3.1. ИНИЦИИРОВАНИЕ

Иницирующими агентами катионной полимеризации служат протонные и апротонные кислоты, некоторые галогены, соли карбония и оксония и тому подобные соединения. Протонные кислоты в полярных средах являются непосредственным источником катионов, как и вышеупомянутые соли. Апротонные кислоты образуют катионные центры при участии сокатализатора или мономера, иногда требуется и тот, и другой. Следует заметить, что в ряде случаев реакция инициирования протекает достаточно медленно.

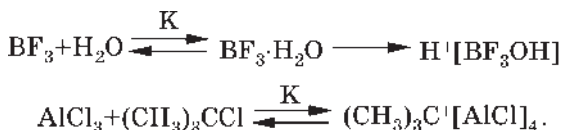
Как и при анионной полимеризации, процесс может идти на ионах и ионных парах, цвиттер-ионах. Определенную роль играют ион-радикалы и координационные комплексы, не имеющие ярко выраженного ионного характера. Естественно, что ионы или ионные пары сольватированы.

Сильные протонные кислоты иницируют полимеризацию путем переноса протона на мономер. Например,



Протонирование мономера происходит по атому, соединенному с большим числом Н-атомов (правило Марковникова). Однако в этом случае время жизни карбкатиона может быть мало, так как велика вероятность реакции его рекомбинации с анионом, приводящей к нейтральным достаточно низкомолекулярным продуктам. Поэтому на практике используют более слабые кислоты, образующийся противоион которых более стабилен (менее нуклеофилен). К таковым относятся HClO_4 , CF_3COOH , HI .

Апротонные кислоты типа AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , SbCl_5 , а также алкилы металлов R_3Al и ZnR_2 для производства активных центров требуют сокатализатора, доноров протона (H_2O , ROH , RCOOH) или карбкатиона (RCl).



По своей активности кислоты Льюиса образуют ряд:

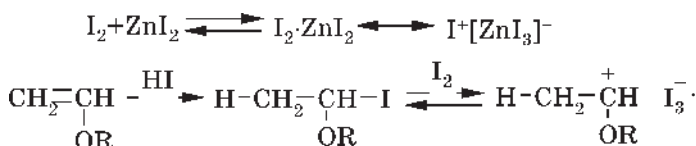


В случае металлакилов сокатализатор играет двойную роль. Так, например, вода переводит алкилалюминий в более сильную кислоту — алкилалюмоксан.



Последний в комплексе с водой или другим активатором образует активные центры.

В качестве сокатализаторов апротонных кислот применяют также галогены F_2 , Br_2 , I_2 . Например,



$$\text{BF}_3 + \text{1,3-dioxolane} \longrightarrow \text{F}_3\text{B}^--\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}^-=\text{CH}_2.$$

$$\begin{array}{c}
 \text{R} \\
 | \\
 \text{R}' - \text{C} - \text{O} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C}
 \end{array}
 + \text{MX}_n
 \begin{array}{l}
 \nearrow \text{S}_{\text{N}}1 \\
 \searrow \text{S}_{\text{N}}2
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{R} \\
 | \\
 \text{R}' - \text{C}^+ \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C} - \text{O}^- \text{MX}_n
 \end{array}$$

Реакционную способность катионных активных центров трудно охарактеризовать с общих позиций, поскольку практически каждая конкретная система характеризуется своими особыми кинетическими закономерностями, зависящими от природы мономера, используемого катализатора и среды, в которой протекает процесс. Некоторое представление об этой ситуации дают данные по

константам и энергии активации реакции роста цепи k_p и E_a , приведенные в таблице I.8.

Очевидна разница, в ряде случаев колоссальная, в активности ионов и ионных пар, реакционная способность последних варьирует в широких пределах. Активности разделенных пар и свободных ионов высоки и близки, контактные пары обладают низкой реактивностью.

Часто бывает нелегко установить, протекает полимеризация на ионных парах с низкой скоростью или на свободных ионах, равновесная концентрация крайне мала,

Т а б л и ц а I.8

Кинетические характеристики реакции роста цепи при катионной полимеризации

Мономер	Катализатор	Активный центр	Среда	$T, ^\circ\text{C}$	k_p , моль \times $\times\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	E_a , кДж/ моль
Стирол	—	R^+	Мономер	15	$3,5\cdot 10^6$	0
	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	R^+	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	20	$1,2\cdot 10^6$	—
	—	RA	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	20	$1,0\cdot 10^5$	—
	H_2SO_4	RA	CH_2Cl_2	25	7,7	—
	—	—	—	—	17	34,8
	HClO_4	—	—	—	$4\cdot 10^{-3}$	27,2
	SnCl_4	—	—	—	0,41	—
α -Ме-стирол	—	R^+	Мономер	0	$4\cdot 10^6$	0
<i>n</i> -Метокси-стирол	—	R^+	Мономер	0	$3\cdot 10^6$	—
	$\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{SbCl}_6]^-$	RA	CH_2Cl_2	10	$4,1\cdot 10^4$	—
Винил-изобутиловый эфир	—	R^+	Мономер	30	$3\cdot 10^5$	27,6
	I_2	RA	CH_2Cl_2	30	6,5	—
	—	—	<i>n</i> -Гексан	30	$4,5\cdot 10^{-2}$	—
	—	—	CCl_4	30	6,5	—
	—	—	CH_2Cl_2	30	0,04	—
	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	—	<i>n</i> -Гексан+ толуол	40	7,67	—
	$\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{SbCl}_6]^-$	—	CH_3Cl	0	$3,67\cdot 10^3$	—
	—	—	CH_2Cl_2	0	$7,0\cdot 10^3$	—
	$[\text{C}_2\text{H}_5]^+[\text{SbCl}_6]^-$	—	CH_3Cl	0	$4,5\cdot 10^3$	—

Мономер	Катализатор	Активный центр	Среда	$T, ^\circ\text{C}$	$k_p, \text{моль} \times \times \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Винил-метиловый эфир	SnCl_4^+	RA	CH_3Cl	-50	29,2	63,7
	CCl_3COOH	—	—	-20	44,0	134
	—	—	—	-50	12,4	27
	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	—	—	-20	14,4	131
Винил-изопропиловый эфир	—	R^+	CH_2Cl_2	0	$8,4 \cdot 10^4$	—
	$\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{SbCl}_6]^-$	RA	CH_2Cl_2	0	$1,1 \cdot 10^4$	—
Изобутилен	—	R^+	Мономер	0	$15 \cdot 10^7$	—
Изопрен	—	R^+	Мономер	0	$2 \cdot 10^3$	—
Циклопентадиен	—	R^+	Мономер	-78	$6 \cdot 10^3$	< 8,4

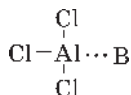
Примечание. R^+ — свободный катион, образованный в результате облучения мономера пучком электронов, RA — ионная пара.

т. е. процесс осуществляется в режиме обратимого обрыва типа $\text{R}^+ + \text{A}^- \leftrightarrow \text{RA}$.

Возможен и более сложный вариант, предусматривающий не образование ионной пары, а обратимый обмен лигандами между катионом и анионом согласно схеме (в данном случае X и основание B):



Анион, например, AlCl_4^- ; тогда AB представляет собой комплекс. Конечно, RX можно тоже рассматривать как «спящий» центр, тогда как $\text{B} \cdots \text{R}^+$ — активный. По существу эту реакцию можно трактовать как обратимый обрыв, обеспечивающий живой характер процесса полимеризации.



Катионная полимеризация кислородсодержащих гетероциклов нередко протекает как живая благодаря тому,

что реакционная способность оксониевых ионов и соответствующих ионных пар сопоставима. По сравнению с радикальной ионная полимеризация обладает намного большей избирательностью по отношению к мономерам. Нуклеофильность сомономеров не имеет существенного значения. Гораздо более важную роль играют условия процесса — тип катализатора, среда и температура (ср., например, строки 1–6, 7–11, 12–13 и 23–24 таблицы I.9). Естественно, что роль катализатора и среды нельзя рассматривать в отрыве друг от друга.

Т а б л и ц а I.9

Константы катионной сополимеризации

№	M_1	M_2	r_1	r_2	Катализатор	Среда	Т, °С
1	Изобутилен	Стирол	9,02	1,99	AlCl_3 (0,12%)	CH_3Cl	–92
2			2,51	1,21	AlCl_3 (0,5%)		–30
3			2,36	0,76	AlCl_3 (0,14%)		–30
4			1,79	0,24	AlCl_3 (0,14%)		–90
5			4,49	1,08	TiCl_4		–78
6			0,37	2,41	TiCl_4	Гексан	–78
7		Изопрен	2,50	0,4	AlCl_3	CH_3Cl	–100
8			2,15	1,03	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	$\text{CH}_3\text{Cl}/$ гексан = = 0,88/0,12	–80
9			1,90	1,05		$\text{CH}_3\text{Cl}/$ гексан = 0,5/0,5	
10			1,17	1,08		$\text{CH}_3\text{Cl}/$ гексан = 0,12/0,88	
11			0,80	1,28		Гексан	
12		<i>n</i> -Cl-стирол	14,9	0,53	AlBr_3	Нитробензол	0
13		<i>n</i> -Cl-стирол	1,01	1,02	AlBr_3	Гексан	0
14		Бутадиен	43	0,02	AlCl_3	CH_3Cl	–100

№	M_1	M_2	r_1	r_2	Катализатор	Среда	$T, ^\circ\text{C}$
15	Стирол	Изопрен	0,46	0,50	$\text{AlEt}_3/\text{tBuCl}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гептан} = 0,77/0,23$	22
16		<i>n</i> -Cl-стирол	2,10	0,35	SnCl_4	Нитробензол/ $\text{CCl}_4 = 1/1$	0
17		<i>n</i> -Ме-стирол	0,48	2,5	TiCl_4	CH_2Cl_2	-30
18		Хлоропрен	6,9	0,04	AlBr_3	Бензол	0
19		Метилметакрилат	10,5	0,1	SnCl_4	—	20
20	α -Ме-стирол	Изопрен	7,1	1,6	SnCl_4	CH_3Cl	0
21	α -Ме-стирол	<i>n</i> -Cl-стирол	15,5	0,35	SnCl_4	CCl_4	0
22	Тетрагидрофуран	β -пропиолактон	2,9	0,4	$\text{BF}_3\text{H}_2\text{O}$	—	0
23	3,3-бис-Cl-метилоксаиклобутан		38	0,6	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	—	-50
24	3,3-бис-Cl-метилоксаиклобутан		16	0,05	$\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	—	0

2.2.4. АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В 50-х годах прошлого века К. Циглер обнаружил, что этилен на комплексном катализаторе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ образует высокомолекулярный линейный полимер. Эффективные двухкомпонентные катализаторы содержат производные переходных металлов (TiCl_4 , VCl_4 , TiCl_3 , R_2TiCl_2) и алкилы или алкилгалогениды металлов I–III групп периодической системы (AlR_3 , AlR_2Cl , MgRCl , ZnR_2 , LiR). Несколько позднее Дж. Натта на примере полимеризации пропилена показал, что в зависимости от используемого

катализатора и условий проведения процесса (среда, температура) получают полимеры с различной тактичностью: синдио-, изо- и атактичные. Обусловлен этот эффект тем, что α -олефины взаимодействуют с катализатором путем координации с алкильным производным переходного металла с последующим внедрением по связи $\text{Me}-\text{C}$. В результате цепь растет, как волос из корня. За открытие этого класса катализаторов и явления стереоспецифической полимеризации Циглеру и Натта в 1963 г. была присуждена Нобелевская премия.

Большинство катализаторов Циглера — Натта гетерогенны. Например, титановая компонента, безразлично, трех- или четырехвалентный Ti, образует несколько кристаллических модификаций, существенной структурной характеристикой которых является заполнение всех шести орбиталей атомов титана, находящихся внутри кристалла, и наличие вакантных орбиталей у атомов на поверхности. Алюминиевая компонента обеспечивает частичную ликвидацию этого дефицита, и адсорбция олефина полностью решает эту проблему. Эти две стадии представлены на схеме рисунка I.21.

Пустым квадратом обозначена вакантная орбиталь. Далее следует перегруппировка, приводящая к регенерации пустой орбитали, на которую садится очередная моле-

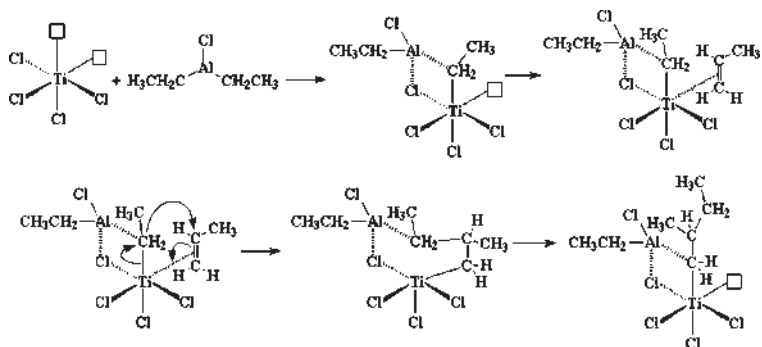


Рис. I.21

Схема формирования катализатора Циглера — Натта и изотактической цепи

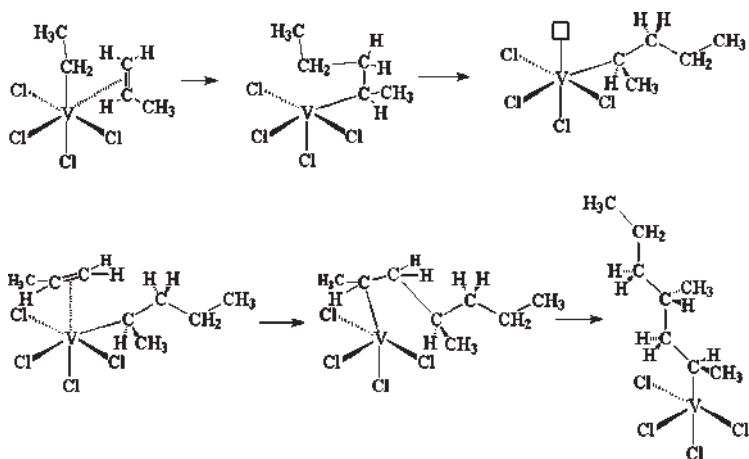


Рис. I.22
Схема формирования синдиотактической цепи

кула мономера с последующей перегруппировкой, и т. д. В этом и состоит акт роста цепи. Если конфигурация электроннй оболочки атома переходной валентности не изменяется, то не меняется ориентация адсорбирующегося мономера. В результате формируется изотактическая цепь (см. рис. I.21). В противном случае имеет место синдиотактика, как показано на рисунке I.22.

Здесь не показана алюминиевая компонента, а механизм перегруппировки тот же, что и выше, в случае Ti. Но вакантная орбиталь при этом переместилась, так что мономер, адсорбируясь, изменил свою ориентацию. Синдиотактическая цепь будет получаться при регулярном чередовании положения пустой орбитали. Если этот процесс ориентирования имеет хаотический характер, то в результате образуется атактический полимер.

Аналогичный механизм предложен для процессов полимеризации этилена на гетерогенных хромоксидных катализаторах (Phillips catalyst), которые представляют собой окись хрома, нанесенную на аморфный материал такой, как силикагель. Но в отличие от катализаторов Циглера — Натта хромоксидные не требуют активаторов

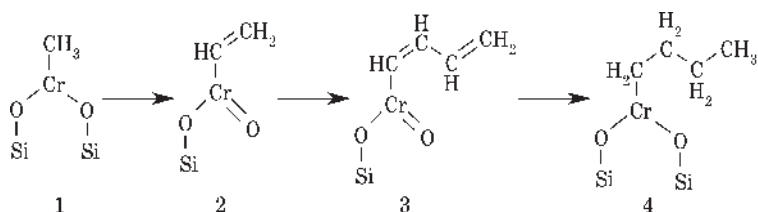


Рис. I.23

Схематическое представление роста цепи полиэтилена на хромоксидном катализаторе (данные F. Aubriet и др. [5])

типа алюминийалкилов. На схеме рисунке I.23 представлены структуры активного центра хромоксидного катализатора, закрепленного на SiO_2 , в исходном состоянии (1), после фиксации одной молекулы этилена (2), второй молекулы (3) и в восстановленном состоянии (4), обнаруженные методом статической масс-спектро스코пии вторичных ионов в работе F. Aubriet и др. [5].

Схема отображает начальные стадии формирования цепи полиэтилена. Авторы полагают, что для фиксации этилена необходимо, чтобы хром находился в двух- или трехвалентном состоянии, тогда как рост цепи обусловлен наличием на поверхности катализатора соединений двухвалентного хрома.

Исключительно эффективные при полимеризации этилена катализаторы этого типа не проявляют стереоспецифичности и поэтому не используются для получения других полимеров.

В 80-х годах прошлого века наступил новый этап в синтезе стереоспецифичных полимеров с беспрецедентно высокой молекулярной массой, обусловленный тем, что были введены в оборот каталитические системы на основе металлоценов (МЦ). Общую формулу МЦ можно представить следующим образом: Cr_2MeX_2 , где Cr — замещенные или незамещенные лиганды (циклопентадиенил, инденил или флуоренил); Me — металл переходной валентности IV группы; X — присоединенные галогены или алкилы.

Структура МЦ представляет собой «бисквит», снаружи которого помещаются анионы лигандов, внутри — ка-

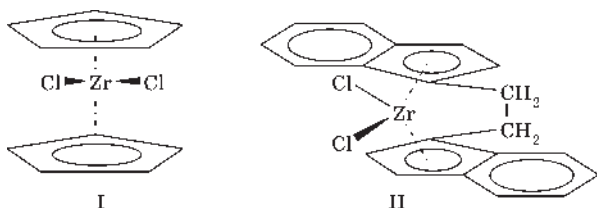


Рис. I.24

Структура цирконоценов с циклопентадиенильными (I) и инденильными (II) лигандами

тион металла с заместителями, как показано на схеме рисунка I.24. В качестве примера приведены структуры цирконоценов, где атом циркония обрамлен циклопентадиенильными (I) и инденильными (II) лигандами, причем положение последних стабилизировано благодаря наличию этиленового мостика. Такая фиксированная конфигурация МЦ обеспечивает определенность структуры синтезируемой макромолекулы.

Циклические лиганды расположены по отношению друг к другу под углом порядка 90° . Такая структура МЦ делает атом металла доступным для молекулы мономера.

Каталитические свойства МЦ приобретает, будучи нанесенным на метилалюмоксан (МАО), который датирует метиленовые группы в обмен на атомы галогенов. Как и в предыдущих случаях, реакция роста цепи путем встраивания мономера по связи $\text{Me}-\text{C}$ предваряется его координацией с вакантной орбиталью металла, как показано на схеме рисунка I.25, в которой для простоты изображения инденильные фрагменты представлены пятичленными кольцами. В результате получается изотактическая цепь, что обусловлено наличием разнонаправленных 6-членных колец инденильных анионов.

Катализаторы с другим строением способны к формированию цепей с иной конфигурацией, синдиотактических и атактических. Например, сочетание циклопентадиенила и флуоренила обеспечивает синдиотактичность полимера (см. рис. I.26, I). В отсутствие фиксации

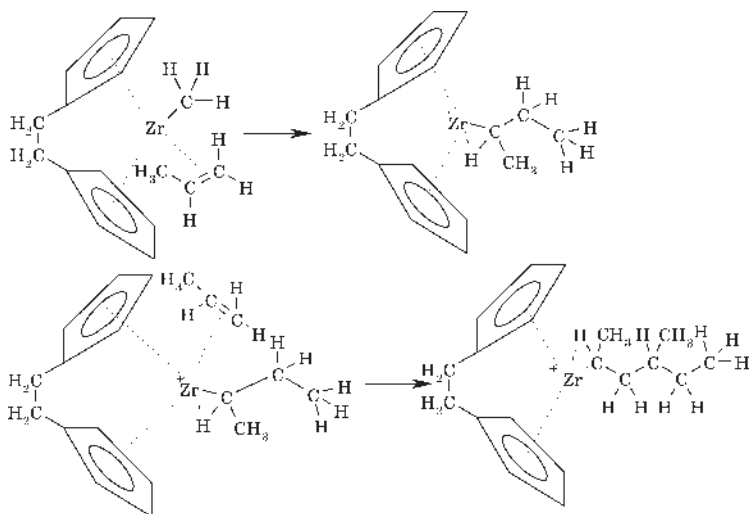


Рис. 1.25

Схема формирования изотактической цепи полипропилена на цирконоценовом катализаторе

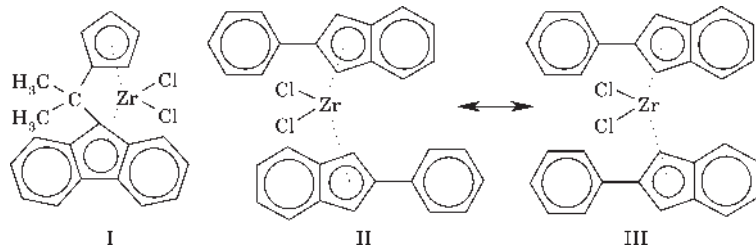


Рис. 1.26

Структура цирконоценов, обеспечивающих формирование синдиотактической (I) и стереоблочной (II и III) макромолекул. Конформеры II и III находятся в динамическом равновесии

фенилзамещенных инденильных фрагментов, приводящей к возможности изменения их взаимной ориентации, получение определенной конфигурации звеньев цепи невозможно (рис. 1.26, II и III). В результате этого образуются изотактические фрагменты цепи при конформации МЦ II и атактические — при конформации III. Соотношение времен актов роста и «жизни» каждой конформации МЦ оп-

ределяет размер этих фрагментов. Сформированные этим способом макромолекулы имеют стереоблочную структуру.

Относительно деталей механизма реакции роста цепи единое мнение отсутствует, однако считается необходимым наличие в переходном комплексе агостического взаимодействия между катионом металла и C—H-связью. На рисунке I.25 это взаимодействие изображено в виде трехчленного цикла Zr—C—H. Энергия агостической связи составляет от ~40 до ~60 кДж/моль, т. е. она прочнее водородной, энергия которой обычно меньше 40 кДж/моль.

Активные центры, образовавшиеся при взаимодействии МЦ с МАО, имеют неопределенную концентрацию и поэтому трудно оценивать их реакционную способность. К тому же МАО необходимо удалять из продуктов реакции, что представляет собой непростую задачу. Поэтому, и не только поэтому, проводится разработка иных каталитических систем. В первую очередь предложена замена МАО как алкилирующего агента. В качестве такового обычно используют алкилы алюминия. Затем расширен ассортимент сильных льюисовых кислот с целью стабилизации переходного металла в состоянии катиона. К ним относятся, в частности, перфторфенилбораны и -бораты, например, $B(C_6F_5)_3$ и $Me_2NPhB(C_6F_5)_4$. Наконец, вместо Ti, Zr, V предложены Ni, Pd, Co, образующие более устойчивые каталитические комплексы. Катализаторы на их основе позволили заполимеризовать широкий класс мономеров, в том числе с полярными функциональными группами.

Широкие возможности для регулирования структуры полимера дает использование полицентровых катализаторов. Такой каталитический «тандем»⁴ позволяет при полимеризации этилена одновременно получать олигомеры, способные сополимеризоваться и формировать

⁴ Термин «tandem catalysis» относится к действию двух или более различных катализаторов в одном реакторе, чтобы получать продукты, недоступные для индивидуальных катализаторов.

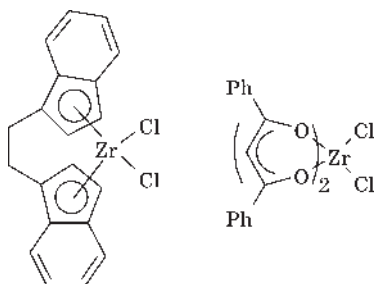


Рис. 1.27
Примеры цирконоценов,
используемых для «тандемного» катализа

разветвленный продукт. Так, например, комплексы цирконоценов (рис. 1.27) с алкилалюминием несут ответственность за олигомеризацию, тогда как сополимеризация осуществляется за счет комплексов с МАО.

В принципе, такие каталитические центры могут действовать независимо друг от друга с разной производительностью, приводя к получению смеси полимеров с различной молекулярной массой. Таким образом, появляется возможность регулировать ММР конечного продукта.

В последние 10–15 лет интенсивно ведутся работы по синтезу так называемых постметаллоценовых катализаторов, имеющих перспективу практического использования. К ним относятся бис-(иминовые), бис-(имино)пиридильные, бис-(феноксииминовые) и другие комплексы (в том числе хелатные) переходных металлов (Cu, Al, Cr, Co, Ni, Fe, Ru, Ti, V, Zr, Pd, Hf). Исследование этих систем, в основном, нацелены на поиск возможности регулирования топологической структуры (ММР, разветвленность) получающегося полимера.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ КОНДЕНСАЦИИ

Ниже обсуждаются механизмы и кинетические особенности реакций функциональных групп, наиболее употребительных при синтезе полимеров путем поликонденсации, а также реакций присоединения, которые используют при конструировании архитектурно сложных макромолекул и полимерных сеток. Стоит заметить, что обычно химики реакцию конденсации рассматривают как процесс, сопровождающийся выделением побочного продукта, например воды при взаимодействии спирта с кислотой. Но, как будет показано ниже, в кинетическом плане они идентичны реакциям присоединения типа «изоцианат + спирт». Поэтому мы их рассматриваем в данной главе совместно как реакции конденсации.

3.1. РЕАКЦИИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

3.1.1. ЭТЕРИФИКАЦИЯ

Основной метод синтеза полиэфиров со сложноэфирными группами заключается в этерификации дикарбоновых кислот и хлорангидридов последних гликолями. Реакция протекает во времени и при нагревании вследствие слабой ионизации молекул спирта. Реакция этерификации является обратимой. Между исходными и конечными

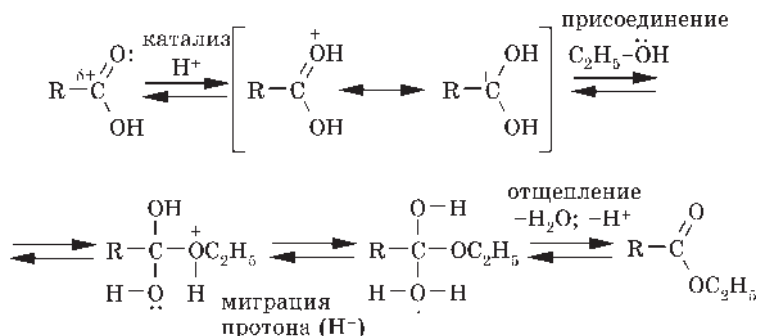
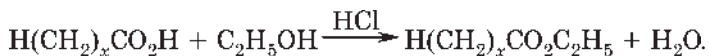


Рис. I.28
Схема механизма реакции этерификации

продуктами, в конце концов, устанавливается состояние динамического равновесия, характеризующееся равенством скоростей прямой и обратной реакции. Увеличение выхода полиэфира достигается путем удаления из сферы реакции воды и, соответственно, хлористого водорода по мере их образования. Применение катализатора за счет увеличения положительного заряда на карбонильном атоме углерода карбоновой кислоты ускоряет этерификацию и сдвигает реакцию в сторону образования сложного эфира. В качестве катализаторов обычно используют минеральные кислоты: серную, соляную, ортофосфорную, борную. Катализаторами этерификации, не вызывающими дегидратацию спиртов, служат соединения серы, например, алкилсульфокислоты (бензол- или *n*-толуолсульфокислоты), сульфаниловая и сульфамиловая кислоты, арилсульфохлорид, меркаптаны, кислый сульфат натрия. Механизм реакции на примере низкомолекулярных монофункциональных соединений представляется схемой (рис. I.28). В таблице I.10 приведены⁵ кинетические константы реакции



⁵ Odian, G. «Principles of Polymerization», 4-th Ed. — Hoboken, New Jersey : J. Wiley & Sons, Inc., 2004.

Константы реакции этерификации, 25°С

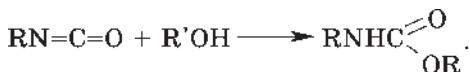
x	1	2	3	4	5	8	9	11	13	15	17
$k \cdot 10^4, \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	22,1	15,3	7,5	7,5	7,4	7,5	7,4	7,6	7,5	7,7	7,7

Такие зависимости $k(x)$ побудили П. Флори сформулировать лежащий в основе всех кинетических расчетов принцип о независимости реакционной способности функциональных групп от топологических характеристик макромолекулы — носителя этих групп.

В отсутствие специально введенного катализатора в этом качестве выступает кислотный реагент, так что этерификация протекает по третьему порядку.

3.1.2. УРЕТАНООБРАЗОВАНИЕ

По аналогичному сценарию осуществляется формирование полиуретанов как результат реакции изоцианатных и гидроксильных групп.



При этом ароматическая группа —NCO благодаря резонансному эффекту активнее алифатической, наоборот, алифатическая группа —ОН более активна, чем ароматическая.

Катализаторами реакции служат третичные амины, например, триэтилендиамин, металлоорганические соединения, например, оловоорганика (октоат олова, дибутилдилауринат олова). Механизм катализа сводится к активации изоцианатной группы за счет образования промежуточного комплекса с катализатором.

Полярность среды существенно влияет на реакцию уретанообразования. Как показано на рисунке 1.29, логарифм константы скорости растет пропорционально параметру полярности Кирквуда $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ (ε — диэлектрическая проницаемость среды). Это означает, что определяющую

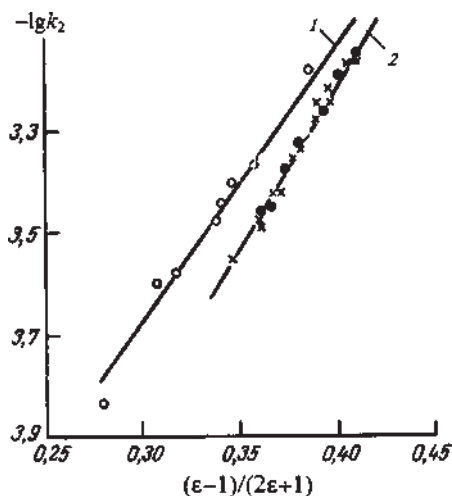
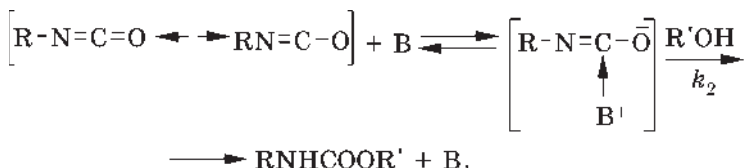


Рис. 1.29

Зависимость константы скорости реакции 2,4-толуилنديизоцианата с метанолом от полярности среды, 25°C. Система (данные Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис [6]):

спирт-диоксан (1), спирт-диоксан-дихлорэтан (2).

роль в механизме процесса играет ионная форма промежуточного комплекса.



Скорость реакции определяется также состоянием гидроксила. Так, в работе Э. Р. Бадамшиной и др. [7] была детально изучена кинетика реакции олигобутадиендиолов с 2,4-толуилنديизоцианатом и показано, что кинетические параметры определяются типом ассоциатов гидроксильных групп (самоассоциация $\text{OH} \cdots \text{OH}$, с π -электронами двойных связей $\text{OH} \cdots \pi$ и образующимися уретановыми группами), концентрация которых меняется с конверсией. Обнаруженное в работе кажущееся нарушение

Константы первого (k_1) и второго (k_2) присоединения
(л · г-экв⁻¹ · с⁻¹) гидроксильных групп олигобутадиендиолов
различной молекулярной массы к диизоцианату, $T = 317 \text{ K}$

$M_n \cdot 10^{-3}$	ОН, г-экв	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^4$
1,7	0,98	8,5/12,5*	1,5/2,8*
2,2	0,79	7,7	1,4
4,1	0,41	2,3	1,1
5,5	0,31	4,5*	1,6/2,8*

Примечание. * $T = 337 \text{ K}$.

ние принципа Флори — зависимость кинетических констант от длины цепи олигомера (табл. 1.11) — следствие наличия системы равновесий, ибо изменение величины цепи приводит к изменению соотношения гидроксил/двойная связь.

Образование в ходе реакции уретановых групп меняет всю систему межмолекулярных взаимодействий, приводя, в конце концов, к изменению кинетического закона: второй порядок реакции после 55–70% превращения трансформируется в первый. Факторы, влияющие на систему равновесий, определяют кинетику процесса и, следовательно, структуру сетчатого полиуретана.

3.2. РЕАКЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП

Реакция эпоксидной группы с амином не носит ионный характер, поэтому и не реагирует на полярность среды. Реакционная способность эпоксидного кольца определяется донорно-акцепторным взаимодействием. Протоно- и электронодоноры оказывают сильное воздействие на кинетику реакций эпоксидной группы. Первые снижают период индукции и повышают скорость тем эффективнее, чем выше их кислотность, вторые понижают скорость, причем эффект ингибирования растет с конверсией. Эти явления напрямую связаны с механизмом реакции.

Доноры протонов играют активирующую роль, увеличивая положительный заряд на α -углеродном атоме и тем самым делая его более чувствительным к нуклеофильной атаке (рис. I.30, I). В отсутствие таковых в качестве слабого электрофильного агента выступает аминогруппа (рис. I.30, II, III), причем последний, циклический, вариант предпочтительнее (Б. А. Розенберг). Образующиеся при раскрытии эпоксидного кольца гидроксилы катализируют реакцию, так что в отсутствие изначально доноров протонов проявляется ее автокаталитический характер. Исходное наличие протонов уменьшает, а при боль-

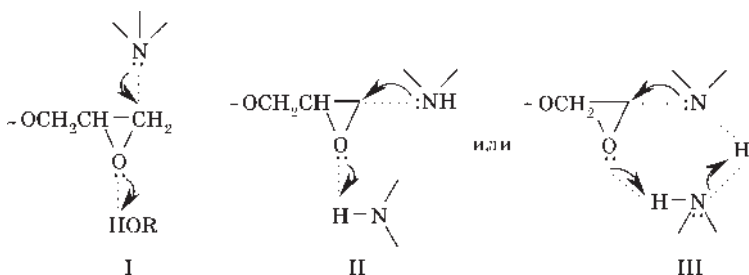


Рис. I.30

Схема донорно-акцепторного взаимодействия

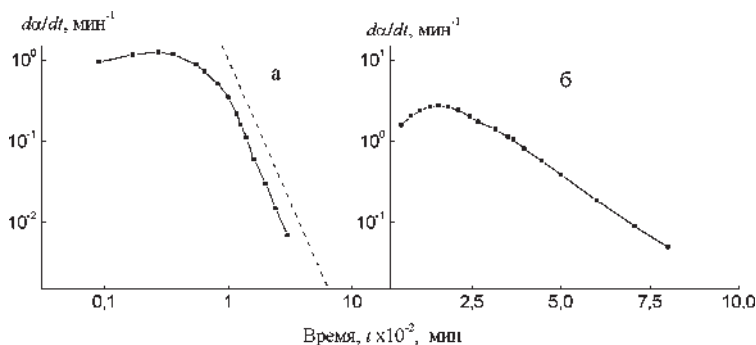


Рис. I.31

Кинетические кривые реакции бисфенола А с анилином в отсутствие (а) и в присутствии 29 вес. % полиэтиленгликоля-2000 (б). $T = 115^\circ\text{C}$.

Пунктирная прямая $t^{-3,5}$ (построено по данным S. Swier и др. [8])

шой концентрации и вовсе снимает период индукции. Электронодоноры выступают конкурентами эпоксидного кислорода в реакциях образования комплексов с протонами системы. Отсюда их ингибирующее действие. Дополнительный кинетический эффект связан с самоассоциацией аминов, степень которой также зависит от наличия в системе протонодоноров и их концентрации. Таким образом, порядок реакции эпоксидных соединений с аминами существенно зависит от системы.

Так, например, автокаталитическая реакция (см. раздел 1.2.3) имеет порядок 1,4 ($d\alpha/dt \propto t^{-3,5}$, рис. I.31a), тогда как при наличии несущей гидроксильную группу добавки, полиэтиленгликоля, порядок понижается до 1-го ($\lg(d\alpha/dt) \propto t$, рис. I.31б). Следует отметить, что согласно многочисленным экспериментальным данным⁶ по начальной скорости некаталитическая реакция имеет 2-й порядок по амину, который снижается до 1-го с повышением температуры. В присутствии гидроксилсодержащих добавок порядок уменьшается на единицу.

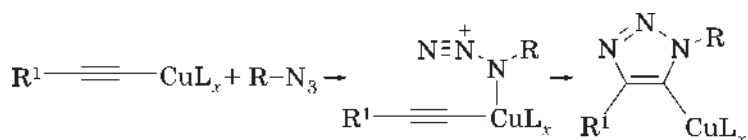
3.3. CLICK-РЕАКЦИИ

По предложению нобелевского лауреата К. Б. Шарплесса, некоторый класс органических реакций, протекающих в мягких условиях с очень высоким выходом, назван click-химией (click можно перевести как «точно соответствовать, подходить»). В последнее время они приобрели широкую популярность. Преимущество этих реакций перед другими обусловлено тем, что возможные побочные продукты безвредны и легко удаляемы. Условия проведения реакции достаточно просты (процесс нечувствителен к кислороду и воде), исходные материалы и реагенты доступны, растворитель во многих случаях может быть исключен или, по крайней мере, безвреден (как вода) и легко удаляем, а продукт просто выделяется. Очистку, если необходимо, удастся свести к перекристаллизации или

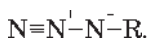
⁶ См., например, Rozenberg, B. A. Adv. Polym. Sci., 75, 113 (1986).

дистилляции и появляется возможность не использовать методы хроматографии.

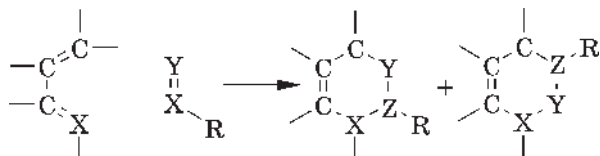
Механизм реакции включает в себя промежуточное образование ацетиленида меди, который комплексуется с азидом и тем самым его активирует. Далее происходит формирование пятичленного цикла, который затем превращается в конечный продукт — дизамещенный 1,2,3-триазол.



Поскольку последняя стадия является лимитирующей, кинетика реакции циклоприсоединения азидов и алкинов описывается первым порядком. Заметим, что исходная молекула азиды может находиться в трех мезомерных (резонансных) состояниях, однако активной является форма с поляризованной 1,2-связью:

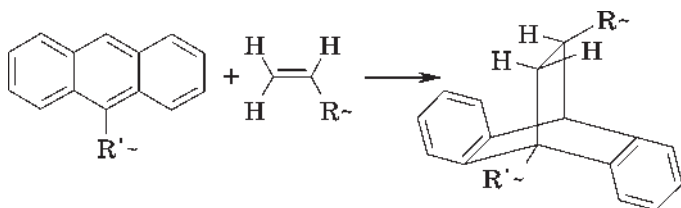


В меньшей степени при синтезе архитектурно сложных полимеров употребляют реакцию Дильса — Альдера (диеновый синтез) — 1,4-цикло-присоединение веществ, содержащих активированную двойную или тройную связь, к соединениям с сопряженными кратными связями, приводящее к образованию шестичленных циклов:



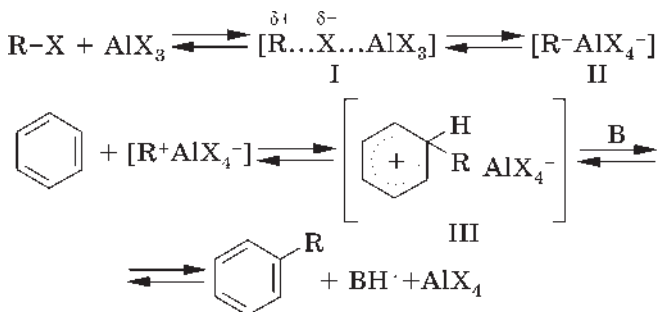
где X, Y, Z — могут быть группы, включающие атомы C, N, O.

Например, такая реакция:



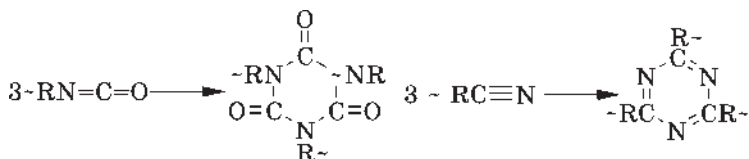
Необходимым условием диенового синтеза является *цис*-конформация диена. В зависимости от природы заместителей и условий проведения диеновый синтез может протекать по синхронному одностадийному механизму или в две стадии с участием бирадикальных либо цвиттер-ионных промежуточных веществ.

С целью формирования связей с молекулами (и макромолекулами), обладающими ароматическими кольцами, пользуются реакцией Фриделя — Крафтса, представляющей собой алкилирование и ацилирование ароматических углеводородов, а также их производных в присутствии безводного AlCl_3 и других кислотных катализаторов. В качестве агентов алкилирования выступают алкилгалогениды, спирты и олефины, в качестве катализаторов — кислоты Льюиса, протонные кислоты, кислотные оксиды, а также катионообменные смолы. Активность катализаторов зависит от природы субстрата, условий эксперимента и наличия примесей, например, следов воды.



Механизм реакции предполагает, что на первой быстрой стадии алкилгалогенид и катализатор образуют комплекс с переносом заряда (схема, формула I) или ионную пару (II), который затем реагирует с ароматическим соединением (медленная стадия), приводя к комплексу III. После переноса протона к растворителю (B) образуется конечный продукт реакции.

Реакция циклотримеризации, которая характерна для изоцианатов, производных циановой кислоты и алкинов, с кинетической точки зрения представляет собой особый случай поликонденсационных процессов, ибо осуществляется за счет взаимодействия не двух, как обычно, а трех функциональных групп.



Формально кинетика реакции описывается первым порядком, хотя механизм ее достаточно сложен.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Настоящая глава посвящена обсуждению кинетических особенностей процессов формирования полимеров. В первую очередь это касается принципов формирования полимерной цепи.

4.1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ РЕАКЦИЙ РОСТА ЦЕПИ

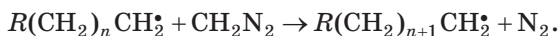
Вопрос о способах формирования цепи можно рассматривать с разных точек зрения: с химической, в том числе по типу активных центров, и с кинетической, имея в виду детали механизма реакции. В последнем случае, если подойти к проблеме с самых общих топологических позиций, следует выделить два типа процессов роста цепи: звенный, или цепной (chain-growth) (I.26) и путем соединения фрагментов, или ступенчатый (step-growth) (I.27). Схематически эти два варианта могут быть представлены следующим образом:



Здесь подстрочный индекс обозначает число звеньев в активной цепи R , M — мономер или олигомер, превращающийся в звено полимера.

Первый тип формирования цепи характеризуется тем, что вне зависимости от вида активного центра (радикал, ион, функциональная группа) число цепей в процессе роста не меняется. Во втором случае растущие цепи взаимодействуют не только с исходными компонентами, но благодаря наличию реакционноспособных функциональных групп менее крупные макромолекулы могут вступать в реакцию между собой, приводя к появлению более крупных макромолекул. Число цепей при этом падает. Кардинальное различие между этими двумя способами может быть продемонстрировано на примере получения линейного полимера. Пятидесятипроцентная конверсия в первом случае означает образование раствора полимера в мономере с концентрацией в 50%, т. е. существенное изменение системы. Во втором случае средняя длина исходных олигомеров удваивается, т. е. изменения совсем незначительные.

Очевидно, что описание кинетики процесса в этих двух случаях требует разных подходов. Первый путь формирования цепи будем трактовать как полимеризационный, второй — поликонденсационный⁷. Кинетическая терминология отличается от принятой химической трактовки. В ней к полимеризационным относят цепные реакции, которые протекают без выделения побочных продуктов, а к поликонденсационным те превращения, которые сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов реакции. Вне всякого сомнения, такое деление весьма условно. Действительно, процесс образования полиметилена из диазометана — типичная полимеризация, хотя сопровождается выделением азота:



С другой стороны, при формировании полиуретанов по реакции диизоцианатов с гликолями никаких веществ не

⁷ Часто для обозначения данного процесса используют термины «ступенчатая полимеризация» или «полиприсоединение», если имеют в виду процесс, не сопровождающийся выделением побочного продукта; в англоязычной литературе — stepwise polymerization, хотя также употребляют термин polycondensation.

выделяется, хотя по кинетике это поликонденсационный процесс. При радикальной полимеризации обрыв цепей путем рекомбинации с этой точки зрения типичная реакция поликонденсации. Трехмерная полимеризация определяющим актом имеет реакцию роста цепи через подвешенную функциональную группу. В то же время реакция активного центра, принадлежащего одной макромолекуле, с функциональной группой, принадлежащей другой макромолекуле, должна трактоваться с кинетических позиций как поликонденсация.

Вместе с тем эффект замещения⁸ способен кардинально изменить кинетический тип реакции. Благодаря этому фактору процесс поликонденсации целого ряда ароматических полиамидов, сложных и простых полиэфиров может реализоваться как полимеризационный, в котором растущая концевая функциональная группа становится наиболее активной вследствие наличия резонансного или индуктивного влияния. Такого же результата достигают в результате селективного переноса катализатора к концевой функциональной группе.

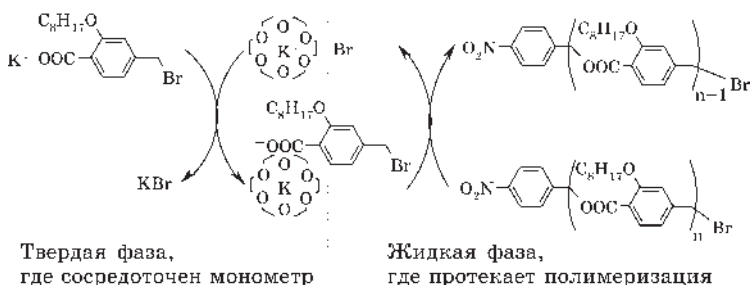


Рис. 1.32

Схема, иллюстрирующая процесс полимеризационной поликонденсации 4-Br-метил-2-*n*-октилбензоата калия (данные Т. Yokozawa, Н. Suzuki [9])

⁸ Под эффектом замещения в первой сфере (the first shell substitution effect, FSSE) понимают изменение реакционной способности функциональных групп полифункциональной молекулы, когда прореагировала одна из них.

В случае исходно гетерогенной системы кинетические особенности процесса формирования полимера в значительной степени определяются характером распределения реагентов в фазовых образованиях. Достаточно указать на межфазную поликонденсацию как на яркую иллюстрацию этого положения.

Другой пример приведен на рисунке I.32. Эта с химической точки зрения типичная реакция поликонденсации кинетически протекает как живая полимеризация благодаря тому, что мономер сконцентрирован в одной фазе, а растущая цепь, включая иницирующий реагент, в другой. Причем лимитирующей стадией является переход реагирующей молекулы из одной фазы в другую.

4.2. СРЕДА КАК КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАКТОР

Влияние среды на процессы формирования полимеров обычно описывают в терминах формальной химической кинетики. Как выше было показано, механизм таких процессов достаточно сложен, включает в себя целый ряд равновесных и неравновесных стадий. Образование комплексов между реагентами и компонентами среды, ее полярность — это те факторы, которые могут в большей или меньшей степени изменить характер течения реакции. Вместе с тем, для жидких реакционных систем, даже внешне гомогенных, характерным является определенный тип надмолекулярной организации: агрегаты разного вида — молекулярные ассоциаты, кластеры нематического⁹ типа и т. п. Их наличие и разнообразие влияет не только на кинетические особенности процесса образования полимера, но и на морфологическое строение на коллоидном уровне структурной организации.

⁹ Нематический тип кластеров (нематики от *греч.* «нема» — нить) характеризуется наличием только одномерного ориентационного порядка осей молекул, центры тяжести которых расположены в пространстве хаотично, что свидетельствует об отсутствии трансляционного порядка.

4.2.1. РОЛЬ ВЯЗКОСТИ

Влияние вязкости на кинетические константы, в первую очередь, на константу скорости реакции квадратичного обрыва k_t исследовано довольно обстоятельно, главным образом, в связи с конверсионной зависимостью скорости полимеризации — гель-эффектом.

Действительно, прямые измерения кинетики полимеризации в разбавленных растворах метилметакрилата показали, что k_t обратно пропорциональна вязкости (рис. I.33), т. е. лимитируется диффузией. С. Бенсон и А. Норс предложили модель реакции квадратичного обрыва, включающей три стадии, две из которых имеют диффузионную природу: диффузия макрорадикалов, затем подстраивание концевых фрагментов в такое пространственное положение, которое делает возможным реализацию конечной фазы — собственно химической реакции. На константе роста вязкость среды практически не сказывается.

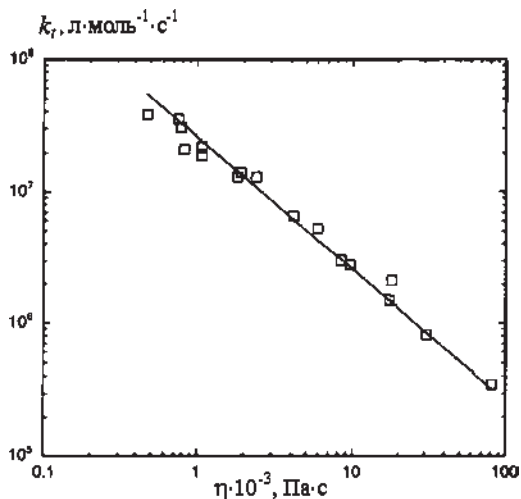


Рис. I.33
Зависимость константы обрыва цепи k_t при полимеризации метилметакрилата в растворе от вязкости растворителя.
 $T = 273 \text{ К}$ (данные М. Вубак и др. [10])

**Влияние вязкости растворителей на величину
константы диссоциации перекиси диацетила k_d [11]**

Растворитель	η , Па·с	$k \cdot 10^5$, с ⁻¹	$C_2H_6 + MeC(O)OMe$, %
Гексан	2,5	0,34	3,4 + 13 = 16,4
Октан	3,5	0,29	5,5 + 18 = 23,5
Додекан	7,5	0,23	7,1 + 21 = 28,1
Тетрадекан	11,3	0,20	8,9 + 24 = 32,9
Октадекан	20,7	0,19	10 + 27 = 37

Однако все же имеет место определенный эффект, получивший название «bootstrap» (самобеспечение, обходиться без посторонней помощи). Суть его сводится к тому, что в растворе локальная концентрация мономера вблизи активного центра не равна средней по объему. Иными словами, реакция протекает как бы в микрореакторе, каковым является клубок макрорадикала. Эффект проявляется тем сильнее, чем ближе система к θ -точке, т. е. чем «хуже» качество растворителя и чем выше степень полимеризации макрорадикала.

Величина константы диссоциации k_d ряда инициаторов радикальной полимеризации также зависит от вязкости среды. Действительно, как свидетельствуют данные, приведенные в таблице 1.12, k_d , константа диссоциации перекиси диацетила



падает с ростом вязкости среды, и столь же существенно растет доля продуктов рекомбинации радикалов C_2H_6 и $MeC(O)OMe$ внутри клетки (крайний столбец), снижая тем самым эффективность инициирования.

В монографии Е. Т. Денисова¹⁰ приведены многочисленные данные по влиянию среды на эффективную константу скорости реакции инициирования k_i динитрила азоизомасляной кислоты. В большинстве случаев кривые

¹⁰ Denisov, E. T. Handbook of free radical initiation / E. T. Denisov, T. G. Denisova, T. S. Pokidova. — New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: J. Wiley & Sons, Chichester, 2003.

зависимости k_i от состава смеси двух жидкостей имеют экстремальный вид, причем имеются как максимумы, так и минимумы. Такой характер вряд ли можно свести к влиянию вязкости. Авторы для объяснения этого явления привлекают представление об ассоциатной структуре жидких смесей.

4.2.2. О НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Практически любые смесевые системы, а реакционные системы практически всегда смеси, следует рассматривать как переохлажденные жидкости, следовательно, структурно неоднородные. В однокомпонентных системах неоднородности представляют собой флуктуации плотности, в многокомпонентных — флуктуации концентрации с разными временными и пространственными параметрами. В зависимости от строения молекул кластеры могут быть более или менее организованными и обладать различным временем жизни: от 10^{-5} до 10^2 с. Анизотропные молекулы типа олигомерных алкилметакрилатов образуют так называемые сиботаксисы, для которых характерным является наличие в большей или меньшей степени взаимной ориентации молекул внутри локальной неоднородности жидкости.

Надмолекулярная структура (кластеры) формируется за счет сильных диполь-дипольных взаимодействий, водородных или комплементарно-групповых связей, вандер-ваальсовых сил между молекулами. В таблице I.13

Т а б л и ц а I. 13

Энергия межмолекулярного взаимодействия типичных атомных групп

Группа	—COOH	—C ₂ H ₅	—OH	OC(O)O	—CN	—COO—	—CHO
E, кДж/моль	45,2	31,8	30,6	27,6	26,3	18,4	18,0
Группа	=C=O	—NH ₂	—Cl	—O—	=C=C=	≡CH	
E, кДж/моль	15,1	15,1	13,2	6,3	2,9	2,3	

Значения энергии межмолекулярного взаимодействия (кДж/моль) алкил(мет)акрилатов в зависимости от величины алкильной группы n : $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (А) и $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (Б)

n	0	1	2	3	5	7	8	11	15
А	28,61	32,20	39,09	43,39	59,12	73,09	83,29	106,58	138,55
Б	31,80	34,57	41,10	47,64	63,02	78,23	85,09	110,41	141,91

приведены значения энергии межмолекулярного взаимодействия для некоторых групп. Взаимодействие между сложными молекулами осуществляется за счет всех групп с учетом их молекулярного и топологического строения, а также возможной конформации.

В таблице I.14 приведены значения энергии межмолекулярного взаимодействия алкилметакрилатов в зависимости от величины алкильной группы. Рост энергии с размером последней стимулирует склонность не только к кластеризации вообще, но и к увеличению ориентации, как показано на рисунке I.34. Одновременно с этим растет время жизни кластера.

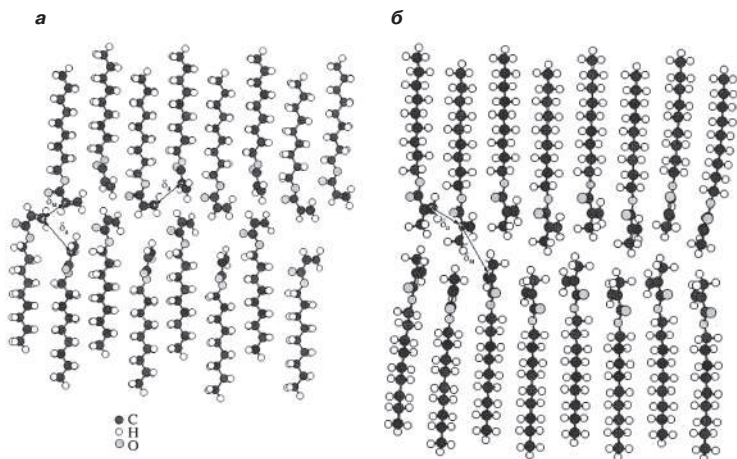


Рис. I.34
Кластеры нонилакрилата (а) и нонилметакрилата (б)
(данные Г. В. Королев и др. [12])

Вид кластеризации амфифильных молекул зависит как от собственного строения (анизотропии, жесткости), так и от среды. Так, например, олигоэтиленгликоли с одной или двумя гидрофобными концевыми группами в воде образуют мицеллы вида, представленного на схеме. Как было показано методом статического светорассеяния, в зависимости от величины гидрофильного блока, типа гидрофобной группы и концентрации мицеллы содержат от ~ 10 до $\sim 10^3$ молекул. При этом упаковка гидрофобного ядра также определяется молекулярной структурой макромолекулы.



Обычные размеры кластеров в стеклующихся жидкостях, каковыми, как правило, являются растворы и смеси олигомеров, единицы нанометров, но их временной и пространственный масштаб значительно возрастает в метастабильной области и в критической точке.

Очевидно, что по своим размерам кластеры неоднородны и существует некоторая функция их распределения. По-видимому, Я. И. Френкель был первым, кто подошел к решению этой задачи, предложив капельную модель образования ассоциатов. Считается, что на основе этой модели возможен расчет функции распределения гомо- и гетерофазных флуктуаций в переохлажденных жидкостях. Предлагаемые подходы исходят из представления о сферической форме частиц, тогда как анизодиаметричность и определенная жесткость молекул являются необходимым условием образования сиботаксисов: абсолютно гибкие цепи не проявляют ориентационной упорядоченности, полужесткие — в отсутствие энергетического притяжения образуют размытые домены, упорядоченные только в динамическом смысле.

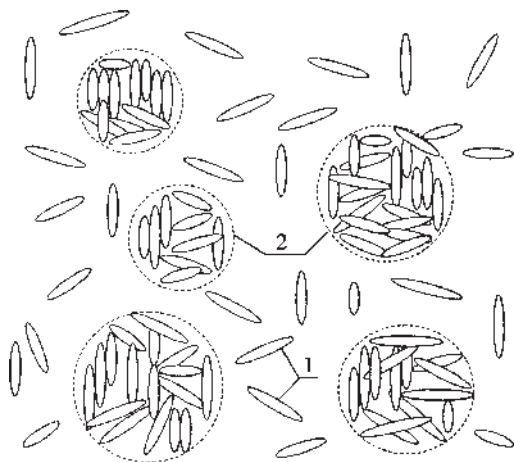


Рис. I.35
Схематическое изображение
по Хозину структуры олигомерной жидкости

На основании данных по светорассеянию В. Г. Хозин¹¹ предложил (рис. I.35) иерархическую структуру эпоксидных олигомеров. «Первичные» ассоциаты типа сиботаксисов (1) образуют вторичные элементы — неориентированные рои (1), построенные из первичных элементов. Первые состоят из десятков молекул, вторые содержат десятки и сотни тысяч (табл. I.15). Образование кластеров нематического типа характерно также для олигомер-полимерных смесей. Исследования ориентационного и релаксационного поведения олигомеров в полимерных матрицах показали, что они проявляют склонность к ориентации, причем важным фактором служит химическая структура.

Вместе с тем, целый ряд результатов, в том числе полученных методами компьютерного моделирования, указывают на то, что определяющим фактором является не энергетика, а энтропия, а именно эффект исключенного

¹¹ Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. — Казань : ПИК «Дом печати», 2004.

Характеристика ассоциатов эпоксидных олигомеров

Олиго- мер	Контурная длина моле- кулы, нм	Размер ассо- циатов, нм		Объемная доля ассоциатов		Число молекул
		СР*	ЭМ*	СР	ЭМ	
ЭД-20	3,5	10	20	0,1	0,09	$7,3 \cdot 10^3$
ЭД-16	4,0	10	—	0,25	—	$5,8 \cdot 10^3$
ЭД-8	8,0	—	150	—	0,1	$1,3 \cdot 10^6$
Э-49	19,0	—	120	—	0,32	$2,3 \cdot 10^5$

Примечание. * СР, ЭМ — по данным светорассеяния и электронной микроскопии.

объема и высокая плотность упаковки полимер-олигомерных систем. Этим они отличаются от низкомолекулярных смесей, где важным фактором ориентации в ассоциатах является энергетическое взаимодействие.

4.2.3. СВЯЗЬ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ ИСХОДНЫХ СИСТЕМ

Представление о том, что регулярная упаковка молекул мономера может способствовать протеканию полимеризации, было впервые сформулировано Н. Н. Семеновым на основании анализа результатов работ В. А. Каргина и В. А. Кабанова с сотр. по полимеризации закристаллизованных мономеров вблизи фазовых переходов. В дальнейшем эта идея как роль «лабильных заготовок» при быстрой полимеризации ниже температуры плавления мономеров получила свое развитие. В этих работах было показано, что в области температур немного ниже температуры плавления, когда упорядочение мономерных молекул в кристалле сочетается с их некоторой подвижностью, создаются условия для быстрой полимеризации с безактивационным ростом полимерной цепи. Другими словами, при этом возникают «лабильные заготовки» из упорядоченных молекул мономеров, которые быстро превращаются в полимерные цепи.

А. А. Берлин и Г. В. Королев положили эту же мысль в основу интерпретации результатов исследования кине-

тики полимеризации жидких олигоэфиракрилатов. В этих работах было показано, что величины начальной скорости их полимеризации значительно выше, чем в случае метилметакрилата. Однако в ходе полимеризации в сравнительно узком интервале глубины превращения, $\sim 1-5\%$, скорость полимеризации олигомеров быстро падала и становилась почти такой же, как и у метилметакрилата. Введение в исходный олигомер небольших количеств низковязких растворителей исключало проявление этого эффекта. Напротив, высоковязкие добавки усиливали эффект. С другой стороны, при полимеризации высоковязкого гексаметакрилат-*бис*-(пентаэритрит)адипината было установлено, что разбавление олигомера низковязкими растворителями увеличивает начальные скорости полимеризации.

Аналогичные экспериментальные данные по трехмерной полимеризации олигомеров были получены С. М. Межиковским и др.

Берлин и Королев допустили, что в жидких олигомерах существуют надмолекулярные агрегаты, в которых пространственная ориентация молекул не хаотичная, а анизотропная. В этих агрегатах молекулы ориентированы таким образом, что двойные связи метакриловых групп находятся в кинетически выгодном порядке — кинетически выгодные заготовки. Принималось, что если времена жизни таких лабильных заготовок соизмеримы или превышают времена элементарного акта химической реакции, то они должны обеспечить увеличение скорости полимеризации. Концепция кинетически выгодных заготовок была дополнена представлением о существовании заготовок с невыгодным расположением молекул олигомера, вследствие чего полимеризация затруднена. Поэтому в случае добавки растворителя их разрушение способствует полимеризации. Примеры агрегатов с кинетически выгодным и невыгодным порядком приведены на рисунке I.34.

Молекулы нонилакрилата (см. рис. I.34*a*) упакованы так, что реакционноспособные группы располагаются вблизи друг к другу, способствуя росту цепи. Напротив, в кластере нонилметакрилата (см. рис. I.34*b*) для реакции

продолжения цепи необходимо переупаковать молекулы, чтобы сблизить растущий активный центр с двойной связью очередного реагента.

Рентгеноструктурные исследования ряда диметакрилатов в кристаллическом состоянии показали, что их реакционная способность коррелирует с расстоянием между двойными связями: диакрилаты гидрохинона и пирокатехина (расстояние 0,36–0,37 нм) значительно активнее соответствующих диметакрилатов (расстояние превышает 0,45 нм). Это означает, что в последнем случае расстояния между центрами $C = C$ -связей слишком велики для развития реакции роста цепи в кристалле или в аналогично устроенном ассоциате в жидкой фазе. Добавки ионных жидкостей на основе катионов фосфония и имидазолия к диметакрилатам 2,2'-(1,2-фенилен)-бис(окси)-диэтанола и триэтиленгликоля приводят к росту максимальной приведенной скорости фотополимеризации. Очевидно, что этот эффект обусловлен диссоциацией кластеров под действием растворителей.

Представление о кинетической роли лабильных заготовок позволило дать истолкование не только упомянутым результатам, но и многим другим подобным, которые были обнаружены для разного типа олигомеров. Так, в работах Г. В. Королева и Е. О. Перепелициной было показано, что удельная скорость полимеризации алкилакрилатов падает в несколько раз при разбавлении системы инертными растворителями и алкилметакрилатами, что обусловлено разрушением анизотропных кластеров с выгодной структурой. Обратный эффект, рост скорости с добавками растворителей, наблюдался в случае полимеризации алкилметакрилатов, что интерпретировано как разрушение «антизаготовок».

На основе представлений о цилиндрической структуре кластера, в котором гидрофильные группы сегрегированны по оси, а гидрофобные на поверхности цилиндра, так что реакционноспособные связи линейно ориентированы вдоль оси, по зависимости величины падения скорости от концентрации добавки были рассчитаны среднее число

молекул, составляющих ассоциат n , и эффективная константа роста цепи в заготовке ϕk_p , где k_p относится к неассоциированному олигомеру. В монографии¹² Г. В. Королева и других приведены данные для алкилакрилатов:

Олигомер	n	ϕ
Бутилакрилат	10	50
Нонилакрилат	37	200
Додецилакрилат	44	220
Цетилакрилат	33	170

По-видимому, кинетическая роль заготовок в процессах поликонденсации проявляется не столь отчетливо, ибо кинетические константы роста цепи в этих реакциях много меньше полимеризационных констант. Кроме того, сама реакция роста не цепная по топологии, поэтому пространственное расположение реакционноспособных групп не может иметь того значения, что проявляется в полимеризационных процессах. Вместе с тем, надмолекулярная структура исходных систем и в поликонденсационных процессах играет определенную роль. Скорость реакций второго и более высокого порядка зависит от распределения реагентов по объему. Поэтому флуктуации концентраций создают трудности для встречи реагентов. Флуктуации плотности при условии наличия сильных межмолекулярных связей типа водородных могут повлиять на реакционную способность функциональных групп.

Полуколичественную трактовку экспериментальных фактов по связи кинетики образования полимеров с надмолекулярной структурой исходных жидких конденсированных систем дал А. Э. Аринштейн, применив к химическим процессам модель полихронной кинетики. Он ввел понятие о спектре констант скоростей элементарных реакций, который является следствием разной степени

¹² Королев, Г. В. Ассоциация жидких органических соединений (влияние на физические свойства и полимеризационные процессы) / Г. В. Королев, М. М. Могилевич, А. А. Ильин. — М. : Мир, 2002.

взаимной ориентации реагирующих молекул. Уровень структурной организации характеризуется параметром ориентационного порядка. Кинетические константы химической реакции существенным образом зависят от его величины, которая, в свою очередь, эволюционирует в ходе процесса, причем локальные значения могут отличаться от среднего. Таким образом, скорость химической реакции естественным образом должна зависеть от функции распределения параметра порядка как в равновесии, так и на пути к установлению равновесия.

С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер и Д. Н. Тарасов предложили и обосновали другую модель кластеризации и установили ее влияние на кинетику жидкофазных реакций. Кластеры, объединенные слабыми межмолекулярными связями, имеют фрактальную «мерцающую» структуру, т. е. образующие их молекулы в определенной степени подвижны. Методом компьютерного моделирования было показано, что порядок реакций между реагентами, не входящими и входящими в кластер, зависит от его размерности и внутрикластерной подвижности молекул. При этом показатель порядка γ не обязательно целочисленный (рис. I.36).

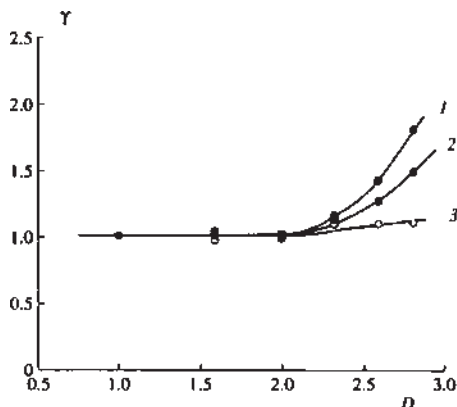


Рис. I.36

Зависимость показателя порядка реакции γ по «свободному» реагенту от размерности кластера D и подвижности входящих в него молекул P (данные Д. Н. Тарасова, Р. П. Тигера [13]):

$P = 0$ (1), 0,016 (2) и 1 (3).

Зависимость кинетических свойств олигомеров и их смесей от временной предыстории исходной системы отмечалась неоднократно. Для разных олигомеров и разных условий проведения процесса время выдержки, по истечении которого кинетика отверждения перестает зависеть от временной предыстории системы, может существенно различаться — от секунд до многих суток. Работами Е. Фишера установлено, что формирование ассоциатной структуры как в низкомолекулярных жидкостях, так и в полимерных системах выше температуры стеклования протекает чрезвычайно медленно: характерное время составляет 10^4 – 10^5 с.

Подводя итог, подчеркнем, что в агрегированной реакционной системе в каждый момент времени в разных ее микрообъемах формирование полимера протекает с разными скоростями. В свою очередь, это означает, что в один и тот же момент времени конверсия в разных частях реакционного объема различна. Очевидно, что кинетическая неоднородность порождает структурную неоднородность полимерной системы.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Химические реакции напрямую формируют топологическую структуру полимера, тогда как надмолекулярный и фазовый уровни образуются опосредованно, их структуру определяют условия и кинетика химического процесса. Поэтому в книге акценты расставлены на кинетических особенностях формирования архитектуры высокомолекулярных соединений.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ТИПЫ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

По топологическим признакам полимеры подразделяются на классы: линейные, циклические, разветвленные, сетчатые. К особому типу следует отнести вещества, образованные при помощи механических (топологических) связей.

5.1. ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Единственным топологическим признаком линейных гомополимеров является длина цепи, выражаемая числом мономерных звеньев или молекулярной массой. Исчерпывающей топологической характеристикой для них является функция молекулярно-массового распределения (ММР) — численная $n(M)$ или массовая $w(M)$ концентрация макромолекул с данной молекулярной массой M . На практике чаще пользуются не полной функцией ММР, а ее моментами, точнее, отношениями моментов, представляющими собой средние молекулярные массы.

- $\lambda_0 = \int n(M)dM$ — нулевой момент, величина, пропорциональная общему числу (концентрации) макромолекул;
- $\lambda_1 = \int Mn(M)dM$ — первый момент, пропорциональный массе (массовой концентрации) полимера;
- $\lambda_2 = \int Mn^2(M)dM$ — второй момент, и т. д.;
- $\lambda_k = \int Mn^k(M)dM$ — k -й момент.

$M_n = \lambda_1/\lambda_0$ — среднечисленная молекулярная масса, $M_w = \lambda_2/\lambda_1$ — средневзвешенная (среднемассовая, или средневесовая) молекулярная масса, и, не столь часто используемая, $M_z = \lambda_3/\lambda_2$ — Z -средняя молекулярная масса. И, наконец, в качестве характеристики ширины распределения используют индекс полидисперсности $\gamma = M_w/M_n$.

Физический смысл этого параметра можно видеть из следующих соображений. Пусть p_j является произвольной функцией распределения со средней величиной $\langle j \rangle = \lambda_1/\lambda_0$. Ширину распределения Δ характеризуют следующим выражением:

$$\Delta^2 = \sum_j (j - \langle j \rangle)^2 p_j = \sum_j j^2 p_j - 2\langle j \rangle \sum_j j p_j + \langle j \rangle^2 \sum_j p_j = \lambda_2 - \lambda_1^2/\lambda_0.$$

Отсюда $\frac{M_w}{M_n} \equiv \frac{\lambda_2 \lambda_0}{\lambda_1^2} = 1 + \frac{\Delta^2}{\langle j \rangle^2 \lambda_0}$, т. е. индекс ММР γ пропорционален квадрату отношения ширины распределения к среднему значению.

Если в эксперименте оперируют молекулярной массой как измеряемой величиной, то в кинетических расчетах обычно используют величину дискретную — степень полимеризации, т. е. число мономерных звеньев j в цепи.

Тогда k -й момент выражается как $\lambda_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k n_j$, и соответственно, средние степени полимеризации, например, среднечисленная $P_n = \lambda_1/\lambda_0 = M_n/M_1$, где M_1 — молекулярная масса повторяющегося звена полимера.

Часто унимодальную функцию ММР выражают формулой, обычно называемой распределением Флори — Шульца:

$$n(j) = N \frac{b^{a+1}}{\Gamma(a+1)} j^a \exp(-bj),$$

где N — общая концентрация макромолекул; a и b — константы; Γ — гамма-функция¹³.

¹³ Напомним некоторые свойства Γ -функции. $\Gamma(1) = 1$; $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$. При n целом $\Gamma(n+1) = n!$.

Для распределения Флори — Шульца получаем:

$$\lambda_k = N \frac{\Gamma(k+a+1)}{b^k \Gamma(a+1)};$$

$$\lambda_0 = N;$$

$$\lambda_1 = N \frac{\Gamma(a+2)}{b \Gamma(a+1)} = N \frac{a+1}{b};$$

$$\lambda_2 = N \frac{\Gamma(a+3)}{b^2 \Gamma(a+1)} = \lambda_1 \frac{a+2}{b}.$$

Отсюда

$$P_n = \frac{a+1}{b}, P_w = \frac{a+2}{b}, \gamma = \frac{a+2}{a+1}.$$

Таким образом, для распределения Флори — Шульца индекс γ лежит в интервале 1–2. Для экспоненциального распределения Флори ($a = 0$)

$$P_n = 1/b, \gamma = 2.$$

На рисунке П.1 представлены кривые распределения Флори — Шульца.

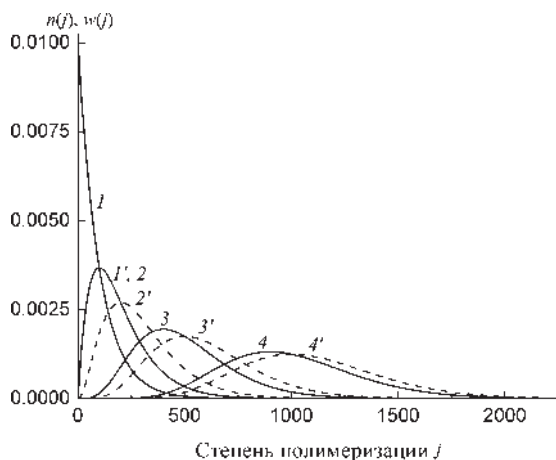


Рис. П.1

Численная $n(j)$ (сплошные линии 1–4) и массовая $w(j)$ (пунктир 1'–4') функции распределения Флори — Шульца при $b = 0,01$ и $a = 0$ (1, 1'), 1 (2, 2'), 3 (3, 3'), 8 (4, 4'). Кривые 1' и 2 совпадают

Как видно, с увеличением параметра a растут средние значения степени полимеризации, функции $n(j)$ и $w(j)$ сближаются. На глаз распределения при этом становятся шире, однако если отнести полуширину к среднему значению, что, собственно, и выражает индекс распределения, то мы получим уменьшающуюся величину.

$$\gamma \rightarrow 1, \quad P_n \rightarrow P_w \rightarrow \frac{a}{b}.$$

Максимально узкое распределение, получаемое в статистическом процессе, выражается функцией Пуассона $n_j = N \frac{p^j}{j!} \exp(-p)$ (рис. II.2):

$$\lambda_0 = N, \lambda_1 = pN, \lambda_2 = p(p+1)N = \lambda_1(p+1).$$

Таким образом,

$$P_n = p, \quad P_w = p+1, \quad \gamma = 1 + P_n^{-1} \cong 1.$$

Как видно, численная и массовая функции распределения совпадают с достаточной точностью, ширина распределения увеличивается с ростом p , но отношение полуширины к среднему практически неизменно.

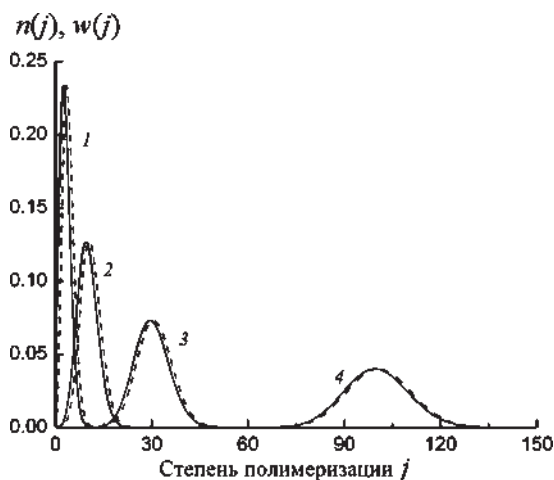


Рис. II.2

Численная $n(j)$ (сплошные линии) и массовая $w(j)$ (пунктир) функции распределения Пуассона при $p = 3$ (1), 10 (2), 30 (3), 100 (4)

Состав и строение сополимеров, в цепи которых имеются разнотипные звенья, характеризуют функцией распределения по размерам блоков однотипных звеньев. Выше было отмечено, что звенья могут различаться не только химически, но и структурно, по определению В. В. Коршака явление разнотипности. Если отвлечься от химической природы звеньев, то их распределение по блокам следует рассматривать как топологическую характеристику макромолекулы. В чередующихся сополимерах блоки состоят из одного звена. Если блоки невелики (в среднем одно или несколько звеньев), то говорят о статистических сополимерах. В случае длинных последовательностей — о блок-сополимерах.

5.2. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Поскольку для кольцевых полимеров, состоящих из бифункциональных звеньев, важно только их число, поэтому они, как и в случае линейных полимеров, однозначно характеризуются функцией ММР. Наличие в цепи звеньев с большей функциональностью создает возможность для образования сложных циклических структур.

И. Я. Ерухимович предложил описывать топологию сложного цикла на языке теории графов. Каждой связи, соединяющей звенья, рассматриваемые как вершины графа, соответствует ребро, каждому n -функциональному звену — n -вершина, в которой сходятся n ребер. Ребро, разрыв которого делает граф несвязным, т. е. разбивает его на блоки, называется мостом. Вершина, обладающая таким же свойством, называется точкой сочленения. К перечислению всех элементов: мостов, точек сочленения, блоков, — сводится описание топологической структуры циклической макромолекулы, ее сложности. Для количественной ее характеристики следует определить: 1) распределение циклов по топологическим типам, 2) распределение бифункциональных звеньев по циклам различного топологического строения, 3) распределение бифункциональных звеньев по циклам однотипного топологического

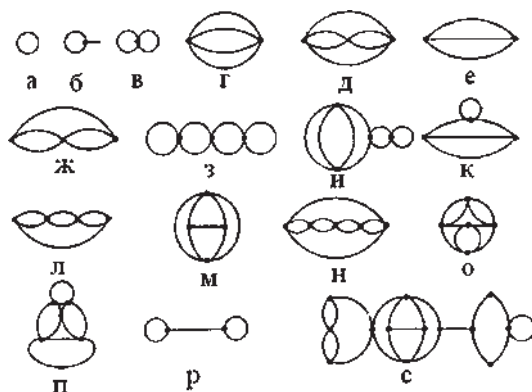


Рис. II.3

Схематическое изображение возможных циклов:

а — тривиальный цикл; *б* — петля; *в* и *к* имеют одну точку сочленения; *и* — две, *з* — три; *р* и *с* содержат мосты и т. д.

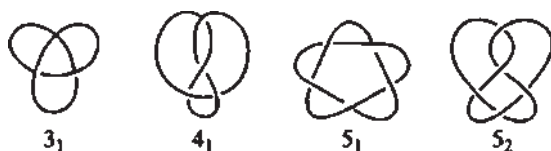


Рис. II.4

Схематическое изображение циклов с топологическими узлами, число которых обозначено; подстрочный индекс — номер изомера

строения (распределение по размерам циклов заданной топологии).

Некоторые структуры, образованные 2-, 3- и 4-функциональными звеньями, приведены на рисунке II.3.

Компьютерное моделирование позволяет выявить такую структурную особенность циклических молекул, как топологические узлы. Узлами в этом случае считаются самопересечения. Пример простейших циклов приведен на схеме (рис. II.4).

Такие циклы обладают свойством топологической изомерии. Первые два цикла (3 и 4 узла) не имеют изомеров. Пятиузельный цикл, представленный на схеме, существует в двух изомерных состояниях. И чем больше узлов, тем больше изомеров: 6 узлов — 3 изомера, 7 — 7, 8 — 21 и т. д.

5.3. РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Обычно различают следующие топологические типы разветвленных полимеров.

1. *Цепи со случайно расположенными ветвями*, причем это может быть как редкое, так и сильное ветвление. Их характеризуют числом ветвлений на основную цепь ($a-a$) или на определенную длину цепи и средней молекулярной массой ветви (b) — M_b (подстрочный индекс от слова «branch» — ветвь). Такие разветвленные макромолекулы представляют собой нерегулярное дерево Кейли (НРДК).



2. *Гребни*. Боковые ветви, присоединенные к основной цепи более или менее регулярно, могут быть достаточно длинными. Ветви могут быть распределены вдоль основной цепи регулярным образом, статистически или образовывать градиентную последовательность.



Обычно функциональность узловых точек $f = 3$. Однако встречаются гребнеобразные макромолекулы, где $f = 4$ («сороконожки») и $f = 6$ («колючая проволока»). Полимерные молекулы с часто расположенными боковыми ветвями рассматривают как одномерные, или цилиндрические, щетки. В большинстве случаев основная и боковые цепи отличны по своей химической структуре. В зависимости от архитектуры боковых ветвей щетки различают по форме: «головастики», «таблетки», «бутылки».

3. *Звезды*. Их характеризуют числом ветвей (лучей), исходящих из одного центра, f , и молекулярной массой

ветвей, M_a (от слова «arm» — рука). Обычно считают, что все ветви имеют одинаковую длину. Наряду с этим разработаны методы синтеза асимметрических звезд с лучами, различающимися по длине цепи или по химической структуре. Последние называются миктолучевыми (miktoarms, от слова миктоζ — смесь). Асимметричные 3-лучевые звезды иногда называют *T*-полимерами (две ветви коротких, одна длинная) и *Y*-полимерами (одна короткая, две длинных).



4. *H-полимеры*. Под этим термином подразумевают цепи, к обоим концам которых присоединено по две ветви равной длины. Для их характеристики достаточно иметь две величины: молекулярную массу основной цепи, M_c (от слова «chain» — цепь) и ветви, M_b .

5. *Рот-рот-полимеры*. По структуре они аналогичны *H*-полимерам с той разницей, что ветвей больше двух. Поэтому в этом случае добавляется еще один структурный параметр: f — число ветвей, присоединенных к каждому из концов цепи.



Рот-рот-полимер



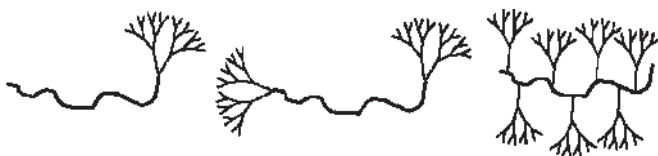
Дендример

6. *Дендримеры*. Эти полимеры имеют структуру звезд (в некоторых работах их называют starbursts — «звездные вспышки»). Однако ветви, исходящие из центра, представляют собой первое поколение. Они ветвятся по концам, генерируя второе поколение ветвей, те, в свою очередь, ветвясь по концам, генерируют третье поколение и так далее. Если первое поколение состоит из f_0 ветвей, а каждая узловая точка порождает f ветвей в последующем поколе-

нии, то суммарное число ветвей в k -ом поколении составит $p_k = f_0 f^{k-1}$. Общее же число ветвей в макромолекуле, состоящей из G поколений,

$$P_G = \sum_{k=1}^G p_k = f_0 \frac{f^G - 1}{f - 1}.$$

Дендримеры служат строительным материалом для более сложных структур. Будучи сочлененными с цепью с одного конца, образуют «веерообразный», с обоих концов — «гантель», привитые к основной макромолекуле в значительном числе — древовидные (arborescent) и т. п. «дендронизированные» (dendronized) полимеры.



веер

гантель

древовидный
полимер

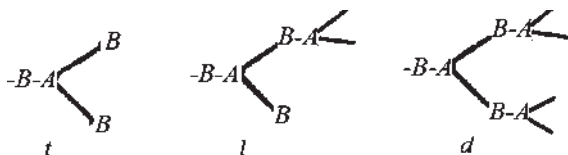
7. *Сверх(гипер)разветвленные полимеры (СРП)*. Объекты из предыдущего пункта представляют собой СРП. Однако за ними закрепилось название дендримеры, поэтому под СРП обычно понимают древовидные макромолекулы нерегулярного строения, НРДК, получаемые с использованием традиционных методов полимеризации или поликонденсации. Поскольку структура СРП, в отличие от дендримеров, однозначно не определена, судить о ней *á priori* следует, исходя из особенностей механизма образования.



Для топологической характеристики СРП используют так называемый параметр Фрея, или «степень ветвления»

(DB), равный нулю для линейных полимеров и единице для идеальных дендримеров. В общем случае, включающем разнообразные способы синтеза, $DB = 2d/(2d + 1)$, где d и l — число разветвляющихся и линейных звеньев в макромолекуле. При этом $d = t - 1$, где t — число концевых звеньев.

Ниже приведен пример типов звеньев в макромолекуле, образованной поликонденсацией мономера AB_2 .



СРП также можно характеризовать числом поколений, однако, в отличие от дендримеров, это понятие имеет синтетический смысл, т. е. определяет не столько структуру, сколько общую величину макромолекулы.

5.4. СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Сетчатые полимеры обладают весьма сложной архитектурой, определяемой химической природой и функциональностью реагентов и кинетикой их отверждения. При этом существенную роль играют параметры ММР и распределения по типам функциональности исходных компонентов, поскольку они определяют длины межузловых цепей, концентрацию и разветвленность химических узлов. Считается, что именно эти характеристики определяют основные свойства сетчатых полимеров. Однако еще П. Флори указывал на то, что существенным архитектурным элементом сеток являются циклы.

Понять, какова топологическая структура сетчатых полимеров, позволяют методы компьютерного моделирования. В качестве примера на рисунке II.5 приведена двумерная схема сетчатой структуры, полученная в работе В. А. Тополкараева и др, для реагентов $A_2 + B_4$, моделирующих отверждение эпоксидных олигомеров (A_2) диаминами (B_4).

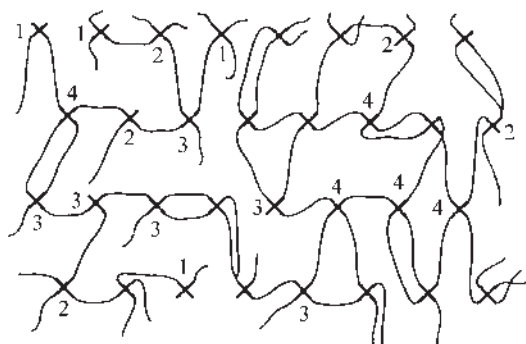


Рис. II.5

Двумерная схема эпокси-аминного полимера.
Цифрами обозначена эффективная функциональность узлов

Как следует из рисунка, несмотря на стехиометрическое соотношение между реагентами, полученная сетка крайне неоднородна, имеется большое количество циклов с широким распределением по размерам, непрореагировавших *В*-групп, что обусловило образование узлов с различной функциональностью, «висячих» концов и т. д. На диаграмме цифрами обозначена функциональность некоторых узлов, которая определяется числом *В*-групп, связанных с цепями сетки (не с «хвостами»!).

ГЛАВА ШЕСТАЯ

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

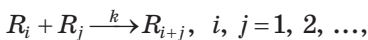
Как было показано выше (см. главу 4), процессы поликонденсации и полимеризации различаются кардинально, поэтому обсуждение кинетики формирования полимеров следует проводить на этой основе. Сначала рассмотрим поликонденсационный способ синтеза.

6.1. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

6.1.1. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ОДНОТИПНЫХ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ГРУППАМ РЕАГЕНТОВ

Описание кинетики процессов формирования полимеров базируется на принципе Флори, который полагает независимость реакционной способности функциональных групп от величины и сложности макромолекулы, ими обладающей.

Поликонденсацию однотипных бифункциональных макромолекул можно представить в виде схемы



где i — число мономерных звеньев в цепи.

Кинетику процесса описывает бесконечная система дифференциальных уравнений

$$\frac{dR_i}{dt} = -kR_i \sum_{j=1}^{\infty} R_j + \frac{k}{2} \sum_{j=1}^{i-1} R_j R_{i-j}, \quad i = 1, 2, \dots \quad (\text{II.1})$$

Использование производящей функции (ПФ) $\Phi(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i R_i$, где s — фиктивная (dummy) переменная, позволяет свести бесконечную систему (II.1) к одному уравнению (II.2). В дальнейшем мы будем часто пользоваться этим способом решения кинетических уравнений. Поэтому рассмотрим основные свойства ПФ.

ПФ суммы (или разности) двух последовательностей $\{a_n\}$ и $\{b_n\}$ равна сумме (или разности) соответствующих ПФ

$A(s) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n a_n$ и $B(s) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n b_n$. Сверткой называется сумма

вида $c_n = \sum_{j=0}^n a_{n-j} b_j$. ПФ свертки является произведением

ПФ этих последовательностей: $A(s) \cdot B(s) = C(s) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n c_n$.

Дифференцирование ПФ по фиктивной переменной производит ее моменты и, соответственно, моменты распределения R_n :

$$\Phi(s)|_{s=1} = \sum_{n=0}^{\infty} R_n \quad \text{— нулевой момент;}$$

$$\frac{\partial \Phi(s)}{\partial s} \Big|_{s=1} = \sum_{n=0}^{\infty} n R_n \quad \text{— первый момент;}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi(s)}{\partial s^2} \Big|_{s=1} &= \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) R_n = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 R_n - \sum_{n=0}^{\infty} n R_n \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\text{— разность между} \\ &\text{вторым и первым} \\ &\text{моментами и т. д.} \end{aligned}$$

Использование этих свойств позволяет решать разнообразные кинетические задачи.

Чтобы перейти от системы (II.1) к уравнению для ПФ, умножим каждый из членов на s^i и просуммируем. Второй член в правой части представляет собой свертку, поэтому получим произведение ПФ, а $\sum_{i=1}^{\infty} R_i = \Phi(1)$.

$$\frac{\partial \Phi(s)}{\partial t} = -k\Phi(s)\Phi(1) + \frac{k}{2}\Phi^2(s). \quad (\text{II.2})$$

Начальные условия: при $t = 0$ $\Phi(s) = sR_{1,0} \equiv sR$.

Принимая во внимание, что $\frac{d\Phi(1)}{dt} = -\frac{k}{2}\Phi^2(1)$, преобразуем (II.2)

$$\frac{\partial[\Phi(s) - \Phi(1)]}{\partial t} = \frac{k}{2}(\Phi(s) - \Phi(1))^2, \quad (\text{II.2a})$$

откуда получаем:

$$\frac{1}{R \cdot (s-1)} - \frac{1}{\Phi(s) - \Phi(1)} = \frac{kt}{2}; \quad (\text{II.3})$$

$$\begin{aligned} \Phi(s) &= \frac{2R}{2+kRt} + \frac{2R(s-1)}{2-kR(s-1)t} = \\ &= \frac{2R}{(2+kRt)^2} \cdot \frac{2s}{1-s \frac{kRt}{2+kRt}} = \\ &= \frac{4R}{(2+kRt)^2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} s^i \left(\frac{kRt}{2+kRt} \right)^{i-1}. \end{aligned} \quad (\text{II.3a})$$

Сравнение с выражением для ПФ дает:

$$R_i = R \frac{4}{(2+kRt)^2} \left(\frac{kRt}{2+kRt} \right)^{i-1}. \quad (\text{II.4})$$

Если обозначить $\alpha = \frac{kRt}{2+kRt}$, то $1 - \alpha = \frac{2}{2+kRt}$ и

$$R_i = R(1 - \alpha)^2 \alpha^{i-1}. \quad (\text{II.4a})$$

Такой вид соответствует вероятности образования цепи, содержащей i звеньев, т. е. $i - 1$ связей между мономерами, каждый из которых обладает двумя функциональными группами. Вероятность образования связи, она же конверсия по группам, α . Соответственно, $1 - \alpha$ есть вероятность того, что группа не прореагировала.

Формула (II.4a) определяет ММР полимера. Соответствующие моменты легко подсчитать.

$$\lambda_0 = (1 - \alpha)^2 \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^{i-1} = 1 - \alpha;$$

$$\lambda_1 = (1 - \alpha)^2 \sum_{i=1}^{\infty} i \alpha^{i-1} = 1;$$

$$\lambda_2 = (1 - \alpha)^2 \sum_{i=1}^{\infty} i^2 \alpha^{i-1} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}.$$

Средние степени полимеризации

$$P_n = \frac{1}{1 - \alpha}, \quad P_w = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}.$$

Индекс полидисперсности $\gamma = 1 + \alpha = 2 - P_n^{-1}$.

При $\alpha \rightarrow 1$ P_n достигает больших значений и тогда

$$n_i = \frac{R_i}{R} \rightarrow \frac{1}{P_n} \left(1 - \frac{1}{P_n}\right)^{i-1} \approx \frac{1}{P_n} \exp\left\{-\frac{i}{P_n}\right\}.$$

Это есть распределение Флори.

Использование ПФ позволяет описывать процесс поликонденсации на языке моментов ММР. Применив операцию дифференцирования по переменной s к выражению (II.3а), получим:

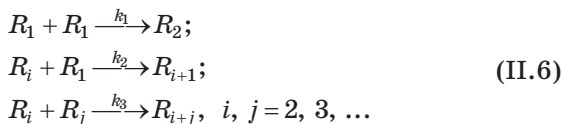
$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \frac{2R}{2 + kRt}; & P_n &= 1 + \frac{kRt}{2}; \\ \lambda_1 &= R; & P_w &= 1 + kRt; \\ \lambda_2 &= \lambda_1 + kR^2t; & \gamma &= 2 \frac{1 + kRt}{2 + kRt}. \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

С другой стороны, продифференцировав уравнение (II.2) по s и положив $s = 1$, сразу получаем систему дифференциальных уравнений для моментов:

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dt} &= -\frac{k}{2}\Phi^2; \\ \frac{d\Phi'}{dt} &= 0; \\ \frac{d\Phi''}{dt} &= k\Phi'^2, \end{aligned}$$

откуда следует результат (II.5).

Кинетический подход позволяет решать задачи любой сложности. Одна из проблем — эффект замещения в первой сфере. В этом случае кинетическая схема выразится как:



Эффект замещения как раз и выражается в том, что константы скорости реакции второго присоединения k_2 и k_3 отличны от константы первого присоединения k_1 . С целью упрощения анализа примем условие аддитивности энергии активации, т. е. допустим, что $k_1 = \frac{2}{1}, k_2 = \frac{2}{1}, k_3 = \frac{2}{2}$.

Использование ПФ $\Phi(s) = \sum_{i=2}^{\infty} s^i R_i$ позволяет анализировать схему (II.6) в виде:

$$\begin{aligned}
\frac{dR_1}{dt} &= -\kappa_1 R_1 (\kappa_1 R_1 + \kappa_2 \Phi(1)); \\
\frac{\partial \Phi(s)}{\partial t} &= -\kappa_2 \Phi(s) (\kappa_1 R_1 + \kappa_2 \Phi(1)) + \frac{1}{2} s^2 \kappa_1^2 R_1^2 + \\
&+ \kappa_2 \Phi(s) \left(s \kappa_1 R_1 + \frac{\kappa_2}{2} \Phi(s) \right)
\end{aligned}
\tag{II.7}$$

или для моментов

$$\begin{aligned}
\frac{dR_1}{dt} &= -\kappa_1 R_1 (\kappa_1 R_1 + \kappa_2 \Phi); \\
\frac{d\Phi}{dt} &= \frac{1}{2} \kappa_1^2 R_1^2 - \frac{1}{2} \kappa_2^2 \Phi^2; \\
\frac{d\Phi'}{dt} &= \kappa_1^2 R_1^2 + \kappa_1 \kappa_2 R_1 \Phi; \\
\frac{d\Phi''}{dt} &= \kappa_1^2 R_1^2 + 2\kappa_2 \Phi' \left(\kappa_1 R_1 + \frac{\kappa_2}{2} \Phi' \right).
\end{aligned}
\tag{II.8}$$

На рисунке II.6 приведены данные по зависимости индекса полидисперсности от соотношения констант κ_1 и κ_2 , полученные в результате численного решения системы (II.8).

Как видно, положительный эффект замещения ($\kappa_2/\kappa_1 > 1$) ведет к уширению ММР особенно значительному, если не исключать из рассмотрения мономер (рис. II.6а, кривые 1 и 2). Конечное значение индекса полидисперсности при отрицательном эффекте замещения ($\kappa_2/\kappa_1 < 1$) и в его отсутствие ($\kappa_2/\kappa_1 = 1$) совпадают как при учете

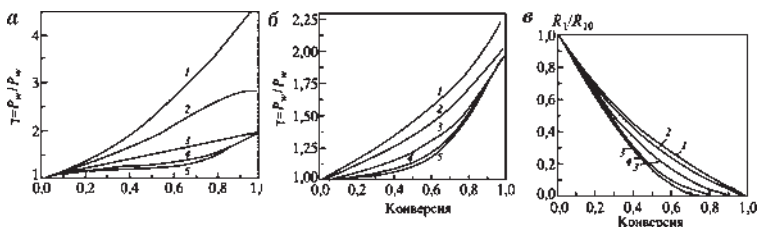


Рис. П.6

ММР полимера при наличии эффекта замещения:

a — полная система; *б* — за вычетом мономера; *в* — расход мономера: $\kappa_2/\kappa_1 = 3$ (1), 2 (2), 1 (3), $1/2$ (4) и $1/3$ (5).

мономера (см. рис. П.6*a*, кривые 3, 4 и 5), так и при его исключении (см. рис. П.6*б*). Однако при меньших конверсиях кривые 4 и 5 с кривой 3 ($\kappa_2/\kappa_1 = 1$) не совпадают.

Такая закономерность обусловлена тем, что в последнем случае мономер исчерпывается раньше, чем заканчивается реакция (см. рис. П.6*в*, кривые 4 и 5, ср. с кривой 3), тогда как положительный эффект замещения ведет к относительному обогащению системы мономером на поздних стадиях процесса (рис. П.6*в*, кривые 1 и 2).

Рассмотрим более общий случай — произвольные значения кинетических констант. Соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{d\tau} &= -R_1^2 - \varepsilon_1 R_1 \sum_{j=2}^{\infty} R_j; \\ \frac{dR_2}{d\tau} &= \frac{1}{2} R_1^2 - R_2 \left(\varepsilon_1 R_1 + \varepsilon_2 \sum_{j=2}^{\infty} R_j \right); \\ \frac{dR_3}{d\tau} &= \varepsilon_1 R_1 R_2 - R_3 \left(\varepsilon_1 R_1 + \varepsilon_2 \sum_{j=2}^{\infty} R_j \right); \\ \frac{dR_i}{d\tau} &= \varepsilon_1 R_1 R_{i-1} - R_i \left(\varepsilon_1 R_1 + \varepsilon_2 \sum_{j=2}^{\infty} R_j \right) + \frac{\varepsilon_2}{2} \sum_{j=2}^{i-2} R_j R_{i-j}, \quad i = 4, 5, \dots, \end{aligned} \quad (\text{П.9})$$

где $\tau = k_1 t$, $\varepsilon_1 = k_2/k_1$, $\varepsilon_2 = k_3/k_1$.

Система (П.9) является незамкнутой: концентрация каждой из макромолекул зависит от суммы всех цепей.

Для обрезания системы (II.9) воспользуемся концепцией блоков связей. Блок связей представляет собой некоторую конфигурацию относительно небольшого размера, являющуюся частью общей топологической структуры, присущей данному полимеру. Она отображается в виде связного графа G , ребра и вершины которого суть связи и звенья, соединяемые этими связями. Полный набор концентраций всех блоков G однозначно характеризует состав и топологическую структуру полимерной системы. В этом смысле концентрация $y(G)$ аналогична ММР линейного полимера. Набор блоков всех размеров однозначно характеризует структуру цепи.

В линейном гомополимере блоки различаются только длиной, т. е. числом составляющих блок связей. В этом случае, например, цепь, состоящая из 10 звеньев (9 связей), содержит 9 блоков y_1 , 8 блоков y_2 , и т. д., 2 блока y_8 и 1 блок y_9 . Соотношение между концентрациями блоков y_i и цепей R_i имеет простой вид:

$$y_n = \sum_{i=n}^{\infty} (i-n) R_i; \quad (\text{II.10})$$

$$R_i = y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}. \quad (\text{II.11})$$

Величина y_0 представляет собой общую концентрацию звеньев в системе, включая мономеры, и потому есть величина постоянная; y_1 — общую концентрацию связей и поэтому напрямую связана с глубиной превращения:

$$\alpha = y_1/y_0.$$

В терминах концентраций блоков связей систему (II.9) преобразуем при помощи равенства (II.11):

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{d\tau} &= \frac{1}{2} (y_0 - 2y_1 + y_2)^2 + (y_1 - y_2) \left(\varepsilon_1 (y_0 - 2y_1 + y_2) + \frac{\varepsilon_2}{2} (y_1 - y_2) \right); \\ \frac{dy_i}{d\tau} &= (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (y_{i-1} - y_i) (y_0 - 2y_1 + y_2) + \\ &+ \frac{\varepsilon_2}{2} \sum_{j=0}^{i-1} (y_j - y_{j+1}) (y_{i-j-1} - y_{i-j}), \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

$i = 2, 3, \dots$

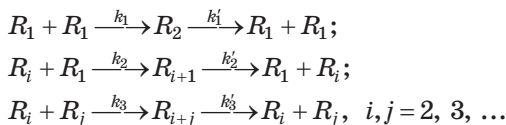
Система (II.12) является замкнутой, и поэтому ее можно решать последовательно, ограничившись заданным членом. И затем, воспользовавшись соотношением (II.11), получим функцию ММР.

На рисунке II.7 представлены кривые ММР при некоторых значениях кинетических констант. Как видно, в определенных случаях кривые имеют пилообразный вид, причем этот характер сохраняется на протяжении всего процесса (см. рис. II.8).

Физическая причина этого явления совершенно понятна: первым актом образуется димер, из которого, как правило, в дальнейшем и формируются цепи; низкая величина константы ε_2 — взаимодействие с мономером — приводит к дефициту нечетных по числу звеньев цепей. Необходимым условием реализации пилообразного характера ММР является требование, чтобы $2\varepsilon_2 > 3\varepsilon_1^2$. Необходимым и достаточным условием является неравенство $(\sqrt{2}-1)\sqrt{\varepsilon_2} > 2\varepsilon_1$.

На рисунке II.3 прямые ограничивают область значений кинетических констант, обеспечивающих реализацию пилообразного характера ММР: верхняя — необходимое условие, нижняя — необходимое и достаточное. Точками обозначены результаты численных расчетов. Как видно, аналитические оценки достаточно хорошо соответствуют расчетным данным.

Обратимость реакции поликонденсации



приводит к тому, что по мере протекания процесса пилообразный вид сглаживается (см. рис. II.9).

Это вполне объяснимо: случайные события диссоциации связей уравнивают вероятности образования четных и нечетных цепей. Если обозначить относительные константы скорости всех обратных реакций как $\varepsilon' = k'/k_1$, то при условии равенства обратных констант прямым получим результат, представленный на рисунке II.9.

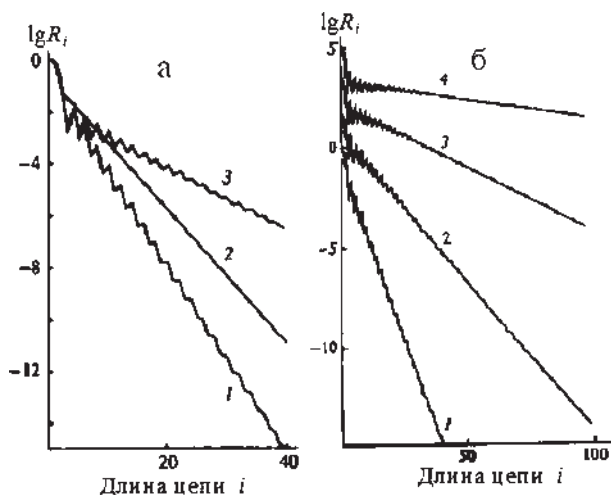


Рис. 11.7
Численная функция ММР полимера:

a — при значениях кинетических констант $\varepsilon_1 = 0,1$ (1), 3 (2) и 0,4 (3); $\varepsilon_2 = 9$ (1, 2) и 100 (3) и глубине превращения 0,2; *б* — при значениях кинетических констант $\varepsilon_1 = 0,1$ и $\varepsilon_2 = 10$ и глубине превращения 0,2 (1), 0,4 (2), 0,6 (3) и 0,8 (4). Каждая из последующих кривых смещена по оси ординат относительно предыдущей на декаду.

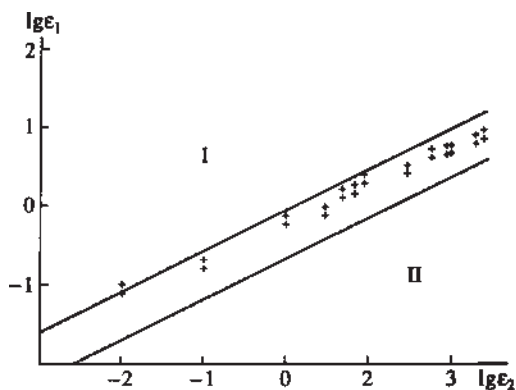
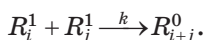
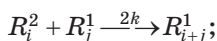
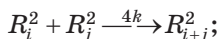


Рис. 11.8
Область изменения кинетических констант,
в которой реализуется пилообразное ММР:

I — отсутствие колебаний, II — наличие колебаний. Верхняя прямая — необходимое условие, нижняя — необходимое и достаточное. Точки, полученные прямым вычислением, ограничивают переходную область.

Рассмотрим теперь эффект добавки монофункционального компонента — обрывателя роста материальной цепи. Такая постановка диктуется необходимостью синтеза олигомеров с заданными концевыми функциональными группами (end-capping).

Пусть в исходной системе имеются мономерные молекулы двух типов, но с равной реакционной способностью функциональных групп, би- и монофункциональные в концентрациях N_2 и N_1 . Мольная доля монофункционального реагента $n_1 = N_1/(N_1 + N_2)$. В результате реакции образуются макромолекулы трех типов: би-, моно- и нульфункциональные. Введем обозначения: R_i^2, R_i^1 и R_i^0 .



Коэффициенты появились в связи с необходимостью учета числа функциональных групп. Соответственно, имеем три ПФ, $\Phi_2(s)$, $\Phi_1(s)$ и $\Phi_0(s)$, для которых запишем уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_2(s)}{\partial t} &= -2k\Phi_2(s)(\Phi_1(1) + 2\Phi_2(1)) + 2k\Phi_2^2(s); \\ \frac{\partial \Phi_1(s)}{\partial t} &= -k\Phi_1(s)(\Phi_1(1) + 2\Phi_2(1)) + 2k\Phi_1(s)\Phi_2(s); \quad (\text{II.13}) \\ \frac{\partial \Phi_0(s)}{\partial t} &= \frac{1}{2}k\Phi_1^2(s) \end{aligned}$$

с начальными условиями: при $t = 0$ $\Phi_2(s) = sN_2$, $\Phi_1(s) = sN_1$, $\Phi_0(s) = 0$. Для моментов система (II.13) принимает вид:

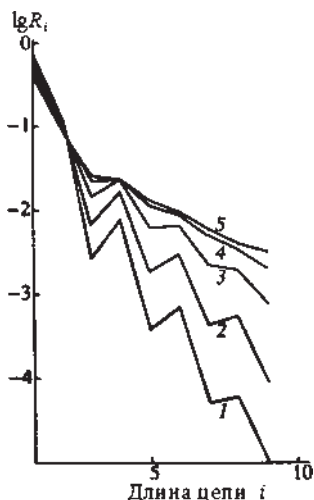


Рис. II.9

Численная функция ММР полимера при значении кинетических констант $\varepsilon_1 = 0,1$, $\varepsilon_2 = 9$ и $\varepsilon' = 1,0$. Глубина превращения $\alpha = 0,14$ (1), $0,21$ (2), $0,31$ (3), $0,39$ (4) и $0,43$ (5). Равновесная конверсия $\alpha_p = 0,43$

$$\begin{aligned}
\frac{d\Phi_2}{dt} &= -2k\Phi_2(\Phi_1 + \Phi_2); \\
\frac{d\Phi_1}{dt} &= -k\Phi_1^2; \\
\frac{d\Phi_0}{dt} &= \frac{1}{2}k\Phi_1^2; \\
\frac{d\Phi'_2}{dt} &= -2k\Phi'_2\Phi_1; \\
\frac{d\Phi'_1}{dt} &= k\Phi_1(2\Phi'_2 - \Phi'_1); \\
\frac{d\Phi'_0}{dt} &= k\Phi_1\Phi'_1; \\
\frac{d\Phi''_2}{dt} &= -2k\Phi''_2\Phi_1 + 4k\Phi'^2_2; \\
\frac{d\Phi''_1}{dt} &= -k\Phi''_1\Phi_1 + 2k\Phi'_1\Phi'_2 + 2k\Phi''_2\Phi_1; \\
\frac{d\Phi''_0}{dt} &= k\Phi''_1\Phi_1 + k\Phi'^2_1.
\end{aligned}
\tag{II.14}$$

Рисунок II.10 иллюстрирует результат решения системы (II.14).

При наличии монофункционального компонента ширина ММР уменьшается тем значительнее, чем выше его концентрация (врезка к рисунку II.10а).

Величина индекса полидисперсности по ходу реакции меняется немонотонно, причем максимум выражен тем ярче, чем меньше n_1 . Очевидно, что растущая ветвь отражает случайный характер процесса роста макромолекул и обусловленный этим рост полидисперсности, тогда как падающая ветвь кривой связана с реакцией обрыва и накоплением нульфункциональной фракции полимера (рис. II.11).

На врезках показана зависимость (а) предельного значения γ и (б) тангенса угла наклона ϕ прямых $P_n^{-1}(\alpha)$ от n_1 .

Как следует из данных, приведенных на рисунке II.10б, зависимость средней степени полимеризации P_n от n_1 выражается формулой:

$$P_n = \frac{1}{1 - \alpha(1 - n_1/2)}.$$

Следует заметить, что в расчет принимаются все звенья, как би-, так и монофункциональные. Если последние не учитывать, то формула примет вид:

$$P_n = \frac{1 - n_1}{1 - \alpha(1 - n_1)}.$$

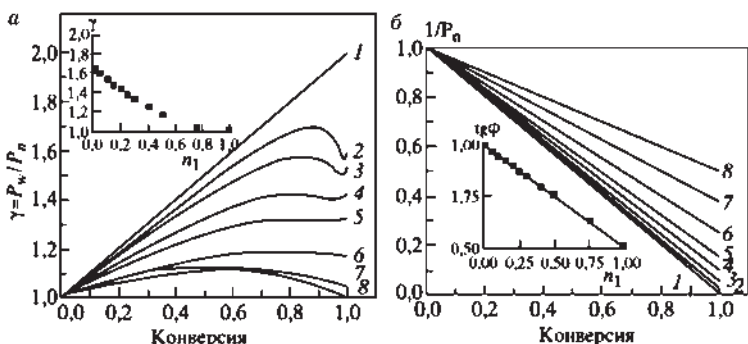


Рис. П.10

Влияние концентрации монофункционального компонента на параметры ММР.

a — индекс полидисперсности, b — степень полимеризации. $n_1 = 0$ (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,2 (4), 0,3 (5), 0,5 (6), 0,75 (7) и 1 (8).

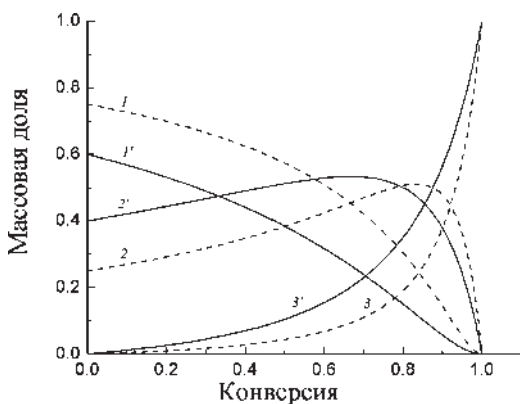


Рис. П.11

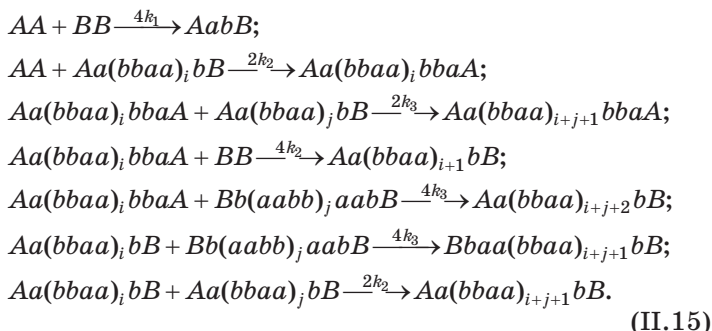
Изменение массы би- (1, 1'), моно- (2, 2') и нульфункционального (3, 3') полимеров в ходе реакции:

$n_1 = 0,25$ (1, 2, 3) и 0,4 (1', 2', 3').

6.1.2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ РАЗНОТИПНЫХ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ГРУППАМ РЕАГЕНТОВ

Практически важными являются системы, состоящие из реагентов с разноименными функциональными группами, например, диизоцианат + диол, первичный амин + + диэпоксид и т. п. При этом предполагается отсутствие химического взаимодействия между одноименными группами.

Кинетика процесса поликонденсации описывается схемой:



Большими буквами обозначены непрореагировавшие функциональные группы, малыми — группы, образовавшие связи (ab); aa и bb — соответствующие звенья цепи. Кинетические константы k_1 и k_2 учитывают эффект замещения в простейшем варианте, коэффициенты — число функциональных групп.

Будем различать макромолекулы по типу концевых функциональных групп, $R_i^{AA} \equiv R_{i,2}$, $R_i^{AB} \equiv R_{i,1}$, $R_i^{BB} \equiv R_{i,0}$, $i = 0, 1, 2, \dots$ — число образованных связей, второй индекс обозначает число концевых групп А. В этих обозначениях система дифференциальных уравнений, соответствующая схеме (II.15), может быть записана как:

$$\frac{dR_{0,2}}{dt} = -2R_{0,2} \left(2k_1 R_{0,0} + k_2 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,0} + R_{j,1}) \right);$$

$$\begin{aligned}
\frac{dR_{0,0}}{dt} &= -2R_{0,0} \left(2k_1 R_{0,2} + k_2 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,2} + R_{j,1}) \right); \\
\frac{dR_{1,1}}{dt} &= 4k_1 R_{0,0} R_{0,2} - \\
&- R_{1,1} \left(2k_2 (R_{0,0} + R_{0,2}) + k_3 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,0} + R_{j,1} + 2R_{j,2}) \right); \\
\frac{dR_{i,2}}{dt} &= 2k_2 R_{0,2} R_{i-1,1} - 2R_{i,2} \left(2k_2 R_{0,0} + k_3 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,0} + R_{j,1}) \right) + \\
&+ 2k_3 \sum_{j=1}^{i-1} R_{j,2} R_{i-j-1,1}, \quad i = 2, 4, 6, \dots; \\
\frac{dR_{i,1}}{dt} &= 4k_2 (R_{0,0} R_{i-1,2} + R_{0,2} R_{i-1,0}) - 2k_2 R_{i,1} (R_{0,0} + R_{0,2}) - \\
&- k_3 R_{i,1} \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,2} + R_{j,1} + 2R_{j,0}) + \\
&+ 2k_3 \sum_{j=1}^{i-1} (2R_{j,2} R_{i-j-1,0} + R_{j,1} R_{i-j-1,1}), \quad i = 3, 5, 7, \dots; \\
\frac{dR_{i,0}}{dt} &= 2k_2 R_{0,0} R_{i-1,1} - 2R_{i,0} \left(2k_2 R_{0,2} + k_3 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,2} + R_{j,1}) \right) + \\
&+ 2k_3 \sum_{j=1}^{i-1} R_{j,0} R_{i-j-1,1}, \quad i = 2, 4, 6, \dots; \\
\frac{dR_{0,2}}{dt} &= -2R_{0,2} \left(2k_1 R_{0,0} + k_2 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,0} + R_{j,1}) \right); \\
\frac{dR_{0,0}}{dt} &= -2R_{0,0} \left(2k_1 R_{0,2} + k_2 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,2} + R_{j,1}) \right); \\
\frac{dR_{1,1}}{dt} &= 4k_1 R_{0,0} R_{0,2} - \\
&- R_{1,1} \left(2k_2 (R_{0,0} + R_{0,2}) + k_3 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,0} + R_{j,1} + 2R_{j,2}) \right);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dR_{i,2}}{dt} &= 2k_2 R_{0,2} R_{i-1,1} - 2R_{i,2} \left(2k_2 R_{0,0} + k_3 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,0} + R_{j,1}) \right) + \\
&+ 2k_3 \sum_{j=1}^{i-1} R_{j,2} R_{i-j-1,1}, \quad i = 2, 4, 6, \dots; \\
\frac{dR_{i,1}}{dt} &= 4k_2 (R_{0,0} R_{i-1,2} + R_{0,2} R_{i-1,0}) - 2k_2 R_{i,1} (R_{0,0} + R_{0,2}) - \\
&- k_3 R_{i,1} \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,2} + R_{j,1} + 2R_{j,0}) + \\
&+ 2k_3 \sum_{j=1}^{i-1} (2R_{j,2} R_{i-j-1,0} + R_{j,1} R_{i-j-1,1}), \quad i = 3, 5, 7, \dots; \\
\frac{dR_{i,0}}{dt} &= 2k_2 R_{0,0} R_{i-1,1} - 2R_{i,0} \left(2k_2 R_{0,2} + k_3 \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,2} + R_{j,1}) \right) + \\
&+ 2k_3 \sum_{j=1}^{i-1} R_{j,0} R_{i-j-1,1}, \quad i = 2, 4, 6, \dots
\end{aligned} \tag{II.16}$$

Соответственно, будем рассматривать три ПФ и в терминах ПФ кинетику процесса (II.16):

$$\begin{aligned}
\frac{dR_0^{AA}}{dt} &= -2R_0^{AA} (2k_1 R_0^{BB} + k_2 B); \\
\frac{dR_0^{BB}}{dt} &= -2(2k_1 R_0^{AA} + k_2 A) R_0^{BB}; \\
\frac{\partial \Phi_{AA}(s)}{\partial t} &= -2\Phi_{AA}(s) (2k_2 R_0^{BB} + k_3 B) + \\
&+ 2s(k_2 R_0^{AA} + k_3 \Phi_{AA}(s)) \Phi_{AB}(s); \\
\frac{\partial \Phi_{AB}(s)}{\partial t} &= -\Phi_{AB}(s) (2k_2 (R_0^{AA} + R_0^{BB}) + k_3 (A + B)) + \\
&+ 4sk_1 R_0^{AA} R_0^{BB} + 4sk_2 (R_0^{AA} \Phi_{BB}(s) + R_0^{BB} \Phi_{AA}(s)) + \\
&+ sk_3 \Phi_{AB}^2(s) + 4sk_3 \Phi_{AA}(s) \Phi_{BB}(s),
\end{aligned} \tag{II.17}$$

где $A = 2\Phi_{AA}(1) + \Phi_{AB}(1)$, $B = 2\Phi_{BB}(1) + \Phi_{AB}(1)$.

Начальные условия: при $t = 0$ $R_0^{AA} \square N_A$, $R_0^{BB} \square N_B$, $\Phi_{AA} = \Phi_{AB} = \Phi_{BB} = 0$.

И для моментов

$$\frac{dR_0^{AA}}{dt} = -2R_0^{AA}(2k_1R_0^{BB} + k_2B);$$

$$\frac{dR_0^{BB}}{dt} = -2(2k_1R_0^{AA} + k_2A)R_0^{BB};$$

$$\frac{dR_0^{AA}}{dt} = -2R_0^{AA}(2k_1R_0^{BB} + k_2B);$$

$$\frac{dR_0^{BB}}{dt} = -2(2k_1R_0^{AA} + k_2A)R_0^{BB};$$

$$\frac{d\Phi_{AA}}{dt} = -4(k_2R_0^{BB} + k_3\Phi_{BB})\Phi_{AA} + 2k_2R_0^{AA}\Phi_{AB};$$

$$\frac{d\Phi_{BB}}{dt} = -4\Phi_{BB}(k_2R_0^{AA} + k_3\Phi_{AA}) + 2k_2R_0^{BB}\Phi_{AB};$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{AB}}{dt} = & 4k_1R_0^{AA}R_0^{BB} - 2\Phi_{AB}(k_2(R_0^{AA} + R_0^{BB}) + k_3(\Phi_{AA} + \Phi_{BB})) + \\ & + 4k_2(R_0^{AA}\Phi_{BB} + R_0^{BB}\Phi_{AA}) + 4k_3\Phi_{BB}\Phi_{AA} - k_3\Phi_{AB}^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi'_{AA}}{dt} = & -4\Phi'_{AA}(k_2R_0^{BB} + k_3\Phi_{BB}) + 2(k_2R_0^{AA} + k_3\Phi_{AA})\Phi_{AB} + \\ & + 2(k_2R_0^{AA} + k_3\Phi_{AA})\Phi'_{AB}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi'_{BB}}{dt} = & -4\Phi'_{BB}(k_2R_0^{AA} + k_3\Phi_{AA}) + 2(k_2R_0^{BB} + k_3\Phi_{BB})\Phi_{AB} + \\ & + 2(k_2R_0^{BB} + k_3\Phi_{BB})\Phi'_{AB}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi'_{AB}}{dt} = & -\Phi'_{AB}(2k_2(R_0^{AA} + R_0^{BB}) + k_3(A + B)) + 4k_1R_0^{AA}R_0^{BB} + \\ & + 4k_2(R_0^{AA}\Phi_{BB} + R_0^{BB}\Phi_{AA}) + k_3\Phi_{AB}^2 + 4k_3\Phi_{AA}\Phi_{BB} + \\ & + 4k_2(R_0^{AA}\Phi'_{BB} + R_0^{BB}\Phi'_{AA}) + 2k_3\Phi_{AB}\Phi'_{AB} + \\ & + 4k_3\Phi'_{AA}\Phi_{BB} + 4k_3\Phi_{AA}\Phi'_{BB}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\Phi''_{AA}}{dt} &= -2\Phi''_{AA}(2k_2R_0^{BB} + k_3B) + 4(k_3\Phi'_{AA})\Phi_{AB} + \\
&+ 4(k_2R_0^{AA} + k_3\Phi_{AA})\Phi'_{AB} + 2(k_3\Phi''_{AA})\Phi_{AB} + \\
&+ 4(k_3\Phi'_{AA})\Phi'_{AB} + 2(k_2R_0^{AA} + k_3\Phi_{AA})\Phi''_{AB}; \\
\\
\frac{d\Phi''_{BB}}{dt} &= -2\Phi''_{BB}(2k_2R_0^{AA} + k_3A) + 4k_3(\Phi'_{BB})\Phi_{AB} + \\
&+ 4(k_2R_0^{BB} + k_3\Phi_{BB})\Phi'_{AB} + 2k_3(\Phi''_{BB})\Phi_{AB} + \\
&+ 4k_3(\Phi'_{BB})\Phi'_{AB} + 2(k_2R_0^{BB} + k_3\Phi_{BB})\Phi''_{AB}; \\
\\
\frac{d\Phi''_{AB}}{dt} &= -\Phi''_{AB}(2k_2(R_0^{AA} + R_0^{BB}) + k_3(A + B)) + \\
&+ 8k_2(R_0^{AA}\Phi'_{BB} + R_0^{BB}\Phi'_{AA}) + 4k_3\Phi_{AB}\Phi'_{AB} + 8k_3\Phi'_{AA}\Phi_{BB} + \\
&+ 8k_3\Phi_{AA}\Phi'_{BB} + 4k_2(R_0^{AA}\Phi''_{BB} + R_0^{BB}\Phi''_{AA}) + 2k_3\Phi'^2_{AB} + \\
&+ 2k_3\Phi_{AB}\Phi''_{AB} + 4k_3\Phi''_{AA}\Phi_{BB} + 8k_3\Phi'_{AA}\Phi'_{BB} + 4k_3\Phi_{AA}\Phi''_{BB}.
\end{aligned}
\tag{II.18}$$

На рисунке II.12 показано влияние соотношения реагентов $r = N_A/N_B$ на параметры ММР: индекс полидисперсности (a) и степень полимеризации (b). Заметим, что последняя величина выражена в числе образованных связей. Это означает, что одна связь соответствует димеру $AabB$, две связи — $AabbaA$ и $BbaabB$, три связи — $AabbaabB$ и т. д. Конверсия рассчитана по компоненту с избыточной концентрацией. Случай $r = 1$ не рассмотрен, поскольку при этом полная конверсия недостижима. Тем не менее тенденция изменения параметров ММР такова, что с ростом конверсии индекс полидисперсности увеличивается тем значительнее, чем ближе система к эквифункциональности, но в пределе $\gamma = 2$ (рис. II.12а, кривые 7–9). По мере увеличения r предельное значение индекса полидисперсности снижается, но даже при большом избытке одного из реагентов ($r = 5$, кривая 1) $\gamma = 1,2$, т. е. превышает единицу. Предельная величина средней степени полимеризации при $r = 5$ больше двух (рис. II.12б, кривая 1), т. е. наряду с мо-

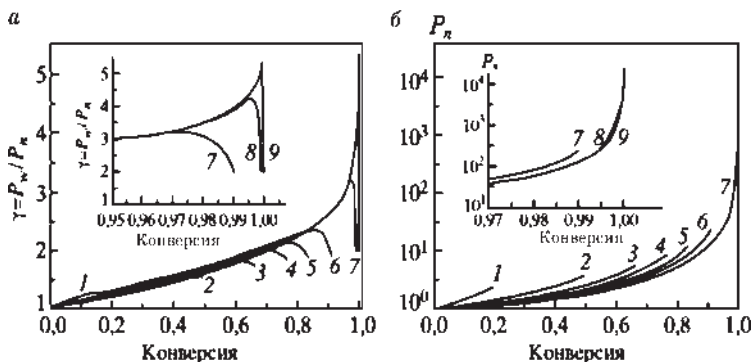


Рис. II.12

Зависимость параметров ММР от соотношения реагентов:

a — индекс полидисперсности; *b* — средняя степень полимеризации. $r = 5$ (1), 2 (2), 1,5 (3), 1,3 (4), 1,2 (5), 1,1 (6), 1,01 (7), 1,001 (8) и 1,0001 (9).

лекулами типа *AabbaA*, синтез которых обычно и является целью подобной операции, имеются и более крупные соединения. Двукратный избыток приводит в среднем к образованию молекулы типа *AabbaabbaA* (число связей — 4), хотя при этом $\gamma > 1,5$, т. е. ширина распределения достаточно велика.

С уменьшением r средняя степень полимеризации растет в соответствии с законом $P_n = 2 + 2,5/(r - 1)$ (см. рис. II.13), т. е. при $r \rightarrow \infty$ в результате получаем молекулу типа *AabbaA* (напомним, что степень полимеризации выражена в числе связей). В случае $k_2/k_1 > 1$ при небольших конверсиях индекс полидисперсности слегка повышается, при больших — снижается, но в пределе равен 2 (см. рис. II.14, кривые 1, 2). Отрицательный эффект замещения оказывает весьма слабое влияние на полидисперсность полимера (рис. II.14, кривые 4, 5).

Как в случае гомополиконденсации, представленном системой (II.7), общий случай различных кинетических констант при сополиконденсации может приводить к пилообразному ММР, причем последнее сопровождается преимущественным накоплением цепей с разноименными концевыми звеньями, т. е. типа *A...B*.

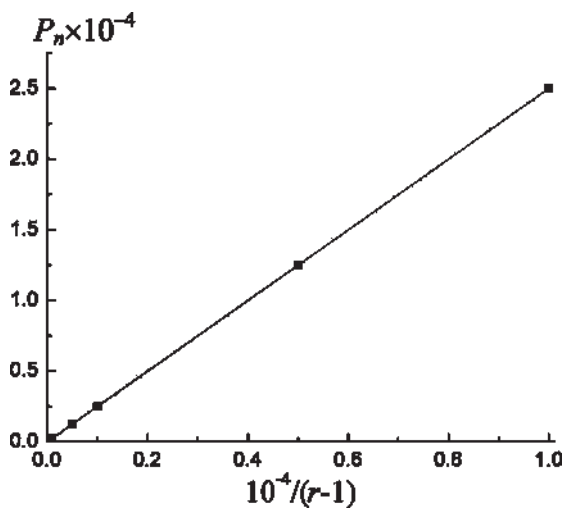


Рис. П.13
Зависимость предельного значения
средней степени полимеризации
от мольного соотношения реагентов r

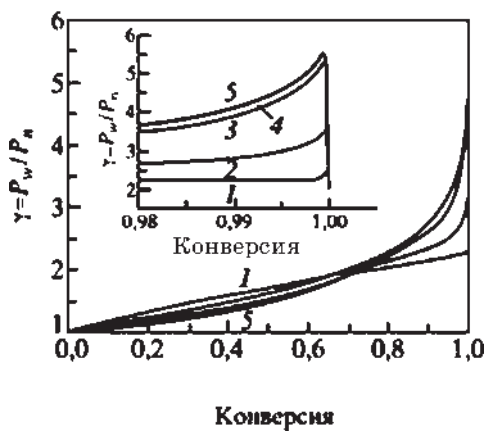


Рис. П.14
Зависимость индекса полидисперсности
от эффекта замещения ($r = 1,0001$):
 $k_2/k_1 = 5$ (1), 3 (2), 1 (3), 1/2 (4) и 1/3 (5).

Поликонденсация чаще применяется для синтеза разветвленных и сетчатых полимеров. Линейные же, в основном, получают путем полимеризации.

6.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

6.2.1. ЖИВАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

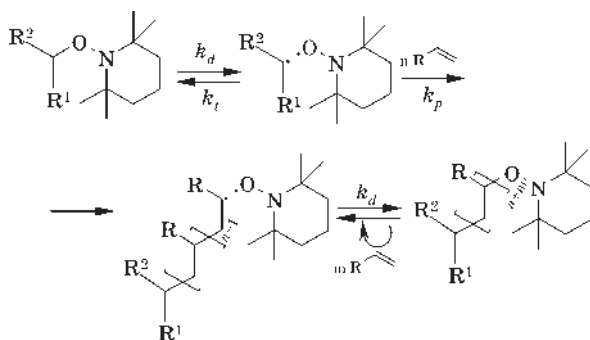
Процессы живой полимеризации кинетически (но не химически!) являются наиболее элементарными. В зависимости от типа активного центра различают анионную, катионную и контролируруемую радикальную полимеризацию. По-видимому, следует выделить процессы каталитической полимеризации олефинов, в которых цепь растет на катализаторах типа Циглера — Натта, как волос из корня.

Живая радикальная полимеризация реализуется как контролируемый¹⁴ процесс по механизмам: NMRP — радикальная полимеризация, контролируемая стабильным радикалом (nitroxyle-mediated radical polymerization), ATRP — радикальная полимеризация с переносом атома (atom transfer radical polymerization), RAFT — обратимая передача цепи с присоединением-отщеплением фрагментов (reversible addition fragmentation chain transfer). Особый механизм связан с использованием специфических инициаторов, так называемых инифертеров (iniferter).

Общая черта всех этих механизмов заключается в наличии стадии обратимого обрыва, или обратимого ингибирования, так что стационарная концентрация активных центров чрезвычайно низкая. Вследствие этого скорость (и роль) реакции квадратичного обрыва пренебрежимо мала.

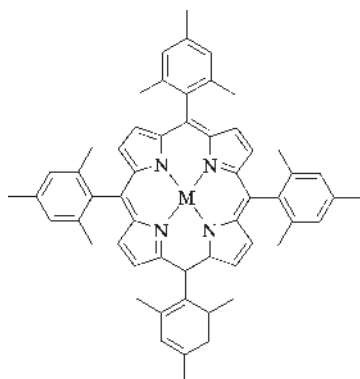
¹⁴ В журнале J. Polym.Sci., A, Polym.Chem. в 2000 г. состоялась дискуссия под заглавием «Живая или контролируемая?». IUPAC рекомендует называть эти реакции радикальной полимеризацией с обратимой дезактивацией (Reversible-Deactivation Radical Polymerizations, RDRP). В русскоязычной литературе укоренился термин «псевдоживая».

Механизм NMRP выражает схема:

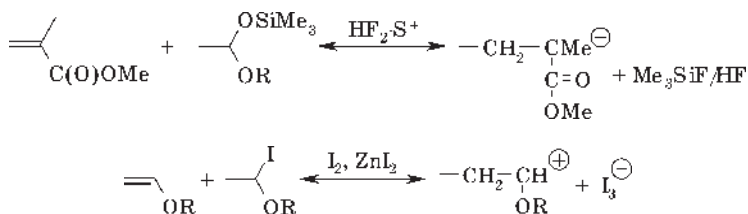


В качестве обрывателя цепи выступает нитроксильный радикал. По этой же схеме протекает полимеризация с иницированием инициатором, только агентом обрыва служит продукт диссоциации инициатора.

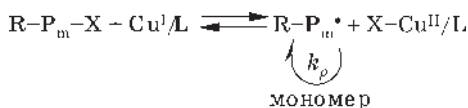
Б. Р. Смирнов еще в начале 80-х годов установил, что при радикальной полимеризации акрилатов в присутствии порфириновых комплексов кобальта наблюдается явление обратимого обрыва, и предложил кинетическое описание процесса. Позднее был разработан целый класс реакций этого типа, получивший название «Радикальная полимеризация, контролируемая металлоорганикой» — *Organo-metallic mediated radical polymerization (OMRP)*. Характерной чертой таких реакций является обратимое образование связей Me—C. Используют металлы Cr, Ti, V и другие, чаще Co.



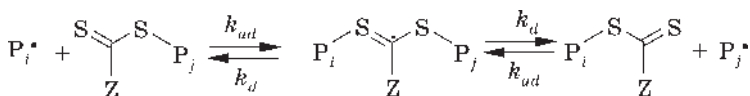
По аналогичному сценарию обратимого обрыва могут осуществляться живущие процессы анионной и катионной полимеризации в предположении, что ионная пара неактивна, а противоион выступает как обрывающий агент.



Стадия обрыва в случае ATRP-механизма осуществляется путем обмена атомом металла. На схеме в этом качестве выступает Cu, а X — галоид, чаще всего Br.



В случае RAFT-механизма происходит обмен цепными фрагментами. Z — стабилизирующая группа.



Химическая структура Z-группы, оказывая стабилизирующее влияние на спящий радикал, является важным фактором, регулирующим кинетику процесса и, соответственно, архитектуру полимера. Казалось бы, усиление электроноакцепторных свойств должно увеличивать реакционную способность C=S-группы по отношению к радикалам. Однако наиболее активными в этом отношении оказываются электронодонорные агенты — фенильная и бензильная Z-группы.

Вследствие низкой стационарной концентрации активных центров скорость полимеризации значительно меньше, чем в обычных радикальных процессах.

6.2.1.1.
ЖИВАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
С МГНОВЕННЫМ ИНИЦИИРОВАНИЕМ

В этом случае схема процесса имеет простейший вид: она представляется единственной реакцией — актом роста цепи:



Схема (II.19) приводит к бесконечной системе дифференциальных уравнений (II.20):

$$\begin{aligned} \frac{dR_0}{dt} &= -k_p M R_0; \\ \frac{dR_i}{dt} &= k_p M R_{i-1} - k_p M R_i, i = 1, 2, \dots; \\ \frac{dM}{dt} &= -k_p M \sum_{i=0}^{\infty} R_i \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

с начальными условиями: при $t = 0$ $M = M_0$, $R_0 = R$, $R_i = 0$ для $i = 1, 2, \dots$

Использование ПФ $\Phi(s) = \sum_{i=0}^{\infty} s^i R_i$ позволяет свести бесконечную систему (II.20) к одному уравнению. Умножив первые два уравнения системы (II.20) на s^i и просуммировав, получим

$$\frac{\partial \Phi(s)}{\partial t} = k_p M (s-1) \Phi(s), \quad (\text{II.21})$$

так как $\sum_{i=1}^{\infty} s^i R_{i-1} = s \sum_{i=1}^{\infty} s^{i-1} R_{i-1} = s \Phi(s)$.

Начальные условия: при $t = 0$ $\Phi(s) = R$.

Из уравнения (II.21) следует, что $\Phi(1) = \sum_{i=0}^{\infty} R_i = R$.

Преобразовав (II.21)

$$\frac{d\Phi(s)}{dM} = -(s-1) \frac{\Phi(s)}{R} \quad (\text{II.21a})$$

получаем:

$$\Phi(s) = R \cdot \exp\left\{(s-1) \frac{M_0 - M}{R}\right\} = R \cdot \exp\left\{-\frac{M_0 \alpha}{R}\right\} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \left(s \frac{M_0 \alpha}{R}\right)^i, \quad (\text{II.22})$$

где α — глубина превращения.

Сравнение решения (II.22) с формулой ПФ дает распределение Пуассона:

$$R_i = R \frac{\left(\frac{M_0 \alpha}{R}\right)^i}{i!} \exp\left\{-\frac{M_0 \alpha}{R}\right\}.$$

Использование ПФ позволяет описывать процесс полимеризации на языке моментов ММР.

Продифференцировав уравнение (II.21a) по s и положив $s = 1$, получим систему (II.23) для моментов:

$$\begin{aligned}\frac{d\Phi(1)}{dM} &= 0; \\ \frac{d\Phi'}{dM} &= -1; \\ \frac{d\Phi''}{dM} &= -2\frac{\Phi'}{R}\end{aligned}\tag{II.23}$$

и т. д.

Решение системы (II.23) дает следующий результат.

$\lambda_0 = R$ — число цепей.

$\lambda_1 = M_0 - M = M_0 \alpha$ — масса полимера. Среднечисленная степень полимеризации $P_n = M_0 \alpha / R$ линейно растет с конверсией.

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{M_0^2 \alpha^2}{R}; \quad P_w - 1 = P_n,$$

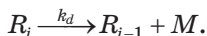
т. е. индекс полидисперсности

$$\gamma = 1 + 1/P_n \approx 1.$$

6.2.1.2.

ОБРАТИМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Довольно часто, если не всегда, процесс полимеризации носит обратимый характер. Пример тому — катионная полимеризация тетрагидрофурана или анионная полимеризация метилметакрилата. Реакция отщепления мономера выражается следующим образом:



Соответствующая система кинетических уравнений принимает вид:

$$\begin{aligned}\frac{dR_0}{dt} &= -k_p M R_0 + k_d R_1; \\ \frac{dR_i}{dt} &= k_p M (R_{i-1} - R_i) - k_d (R_i - R_{i+1}), \quad i = 1, 2, \dots; \\ \frac{dM}{dt} &= -k_p M \sum_{i=0}^{\infty} R_i + k_d \sum_{i=1}^{\infty} R_i.\end{aligned}\quad (\text{II.24})$$

Численное решение системы (II.24) показало, что до довольно глубоких конверсий сохраняется узкое ММР и только вблизи предельного превращения значение индекса полидисперсности стремится к 2 (рис. II.15). Этот вывод подтверждается многочисленными экспериментами.

Причина такой закономерности становится ясной из анализа кинетики процесса в терминах ПФ. Система (II.24) сворачивается:

$$\frac{\partial \Phi(s)}{\partial t} = k_p M (s-1) \Phi(s) - k_d \left(1 - \frac{1}{s}\right) [\Phi(s) - R_0], \quad (\text{II.25})$$

так как $\sum_{i=0}^{\infty} s^i R_{i+1} = s^{-1} \sum_{i=0}^{\infty} s^{i+1} R_{i+1} = s^{-1} [\Phi(s) - R_0]$.

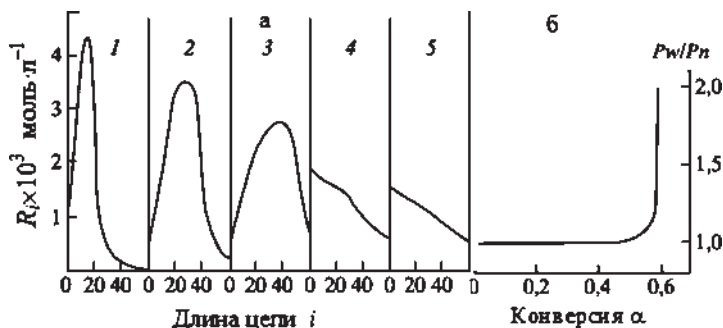


Рис. II.15

Изменение ММР полимера в обратимом процессе живой полимеризации ($M_0 = 10$ моль/л, $M_p = 4$ моль/л, $R = 10^{-2}$ моль/л): α — кривые ММР, $\alpha = 0,27$ (1), 0,40 (2), 0,465 (3), 0,59 (4) и 0,59999 (5); б — индекс полидисперсности.

Уравнение (II.25) преобразуем в систему для моментов:

$$\begin{aligned}\frac{d\Phi}{dt} &= 0; \\ \frac{d\Phi'}{dt} &= k_p MR - k_d [\Phi - R_0]; \\ \frac{d\Phi''}{dt} &= 2k_p M\Phi' - 2k_d \Phi' + 2k_d [\Phi - R_0].\end{aligned}\tag{II.26}$$

Расчет показывает, что стационарное состояние по обшей концентрации активных центров наступает достаточно рано. При этом $R_0 \ll \Phi(1)$. Отсюда

$$\begin{aligned}\frac{d\Phi'}{dt} &\cong (k_p M - k_d)R = k_p R(M - M_p) = -\frac{dM}{dt}; \\ \Phi' &\equiv M_0 \alpha = (M_0 - M_p)(1 - e^{-k_p R t}); \\ \Phi'' &\equiv \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{1}{R}(M - M_p)^2(1 - e^{-k_p R t})^2,\end{aligned}\tag{II.27}$$

где $M_p = k_d/k_p$.

$$\begin{aligned}\bar{P}_n &= \frac{M_0 - M_p}{R}(1 - e^{-k_p R t}); \\ \bar{P}_w &= 1 + \bar{P}_n,\end{aligned}$$

т. е. ММР полимера то же, что и в случае необратимого процесса.

При $M \rightarrow M_p$ $\Phi' = \lambda_1$ запределивается, тогда как λ_2 продолжает расти, так как $\frac{d\Phi''}{dt} \cong 2k_d \Phi$. Поэтому в этой предельной области глубины превращения ММР приобретает иной характер. При равновесии справедливо стационарное состояние по концентрации цепей любой степени полимеризации, так что

$$R_i = R_0 \left(\frac{M}{M_p} \right)^i \quad \text{и} \quad R_0 = R \frac{M - M_p}{M}.$$

Таким образом, равновесная функция распределения имеет экспоненциальный вид и $P_w/P_n = 2$.

6.2.1.3.
МЕДЛЕННОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ

По мнению ряда авторов, полимеризацию следует считать живой только при мгновенном инициировании. Но если придерживаться физически более оправданной точки зрения Шварца, медленное инициирование сбрасывать со счетов не следует. Так, например, протекают многие процессы живой катионной полимеризации.

Рассмотрим, как влияет на ММР скорость инициирования. Схему (II.19) несколько усложним, выделив акт взаимодействия иницирующего активного центра с мономером.

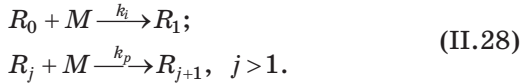


Схема (II.28) ведет к системе дифференциальных уравнений (II.29)

$$\begin{aligned} \frac{dR_0}{dt} &= -k_i M R_0; \\ \frac{dR_1}{dt} &= M(k_i R_0 - k_p R_1); \\ \frac{dR_j}{dt} &= k_p M(R_{j-1} - R_j), \quad j = 2, 3, \dots; \\ \frac{dM}{dt} &= -k_i M R_0 - k_p M \sum_{j=1}^{\infty} R_j. \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

В свернутом виде с использованием ПФ $\Phi(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i R_i$

$$\begin{aligned} \frac{dR_0}{k_p M dt} &= -\kappa R_0; \\ \frac{\partial \Phi(s)}{k_p M \partial t} &= s \kappa R_0 + (s-1) \Phi(s); \\ \frac{dM}{k_p M dt} &= -\kappa R_0 - \Phi(1), \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

где $\kappa = k_i/k_p$ — относительная константа инициирования.

Начальные условия: при $t = 0$ $R_0 = R$, $M = M_0$, $\Phi(s) = 0$.

Решение системы (II.30):

$$\begin{aligned} R_0 &= R e^{-\kappa \tau}; \\ \Phi(1) &= R(1 - e^{-\kappa \tau}); \\ \Phi(s) &= \frac{s \kappa R}{\kappa + s - 1} [e^{(s-1)\tau} - e^{-\kappa \tau}]; \\ M &= M_0 + R(1 - e^{-\kappa \tau}) \left(\frac{1}{\kappa} - 1 \right) - R \tau. \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

Здесь $\tau = k_p \times \int_{\zeta=0}^t M d\zeta$ — фиктивное безразмерное время.

Долю активных цепей $r = 1 - R_0/R$ определяет последнее равенство системы (II.30):

$$-\ln(1-r) - (1-\kappa)r = \frac{M_0 \alpha}{R}. \quad (\text{II.31a})$$

Экспериментальное подтверждение справедливости последнего равенства для полимеризации изобутилена, инициированной системой 2,4,6-триметилбензилхлорид + N,N-диметилацетамид + TiCl_4 , при условии $\kappa \ll 1$ представлено на рисунке II.16.

В принципе, разложив $\Phi(s)$ из (II.30) по степеням s , можно получить функцию ММР. Однако, пользуясь системой (II.29), получим систему уравнений (II.32) для моментов.

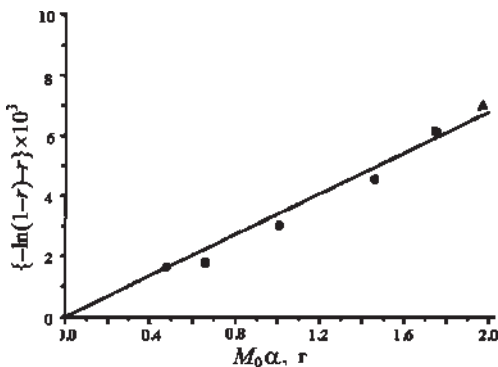


Рис. II.16

Зависимость эффективности инициирования от конверсии изобутилена в координатах уравнения (II.31a) по данным D. Held и др. [1]

$$\begin{aligned}
\frac{dR_0}{d\tau} &= -\kappa R_0; \\
\frac{d\Phi}{d\tau} &= \kappa R_0; \\
\frac{d\Phi'}{d\tau} &= \kappa R_0 + \Phi = -\frac{dM}{d\tau}; \\
\frac{d\Phi''}{d\tau} &= 2\Phi'; \\
\lambda_0 &= R(1 - e^{-\kappa\tau}) = \begin{cases} R, & \text{если } \kappa\tau \gg 1; \\ \kappa R\tau & \text{при малом } \kappa\tau; \end{cases} \\
\lambda_1 &= M_0\alpha = R\tau - R(1 - e^{-\kappa\tau})\left(\frac{1}{\kappa} - 1\right);
\end{aligned} \tag{II.32}$$

$$P_n = \frac{\tau}{1 - e^{-\kappa\tau}} - \frac{1}{\kappa} + 1 = \begin{cases} \tau - \kappa^{-1} + 1, & \text{если } \kappa\tau \gg 1; \\ \frac{\tau}{2} + 1 & \text{при малом } \kappa\tau. \end{cases}$$

Поскольку условием медленного инициирования является требование, чтобы κ была меньше единицы, видно, что процесс полимеризации протекает с самоускорением, причем период индукции $\tau_{\text{инд}} = \frac{1}{\kappa} - 1 = k_p \times \int_{\zeta=0}^{t_{\text{инд}}} M d\zeta$. Если конверсией за период индукции можно пренебречь, тогда $k_p M_0 t_{\text{инд}} = \kappa^{-1} - 1$ и $t_{\text{инд}} \cong 1/k_i M_0$.

$$\begin{aligned}
\lambda_2 - \lambda_1 &= R\tau^2 - 2R\left(\frac{1}{\kappa} - 1\right)\left(\tau - \frac{1}{\kappa}(1 - e^{-\kappa\tau})\right); \\
\bar{P}_w &= 1 + \frac{\tau^2 - 2\left(\frac{1}{\kappa} - 1\right)\left(\tau - \frac{1}{\kappa}(1 - e^{-\kappa\tau})\right)}{\tau - \left(\frac{1}{\kappa} - 1\right)(1 - e^{-\kappa\tau})}.
\end{aligned}$$

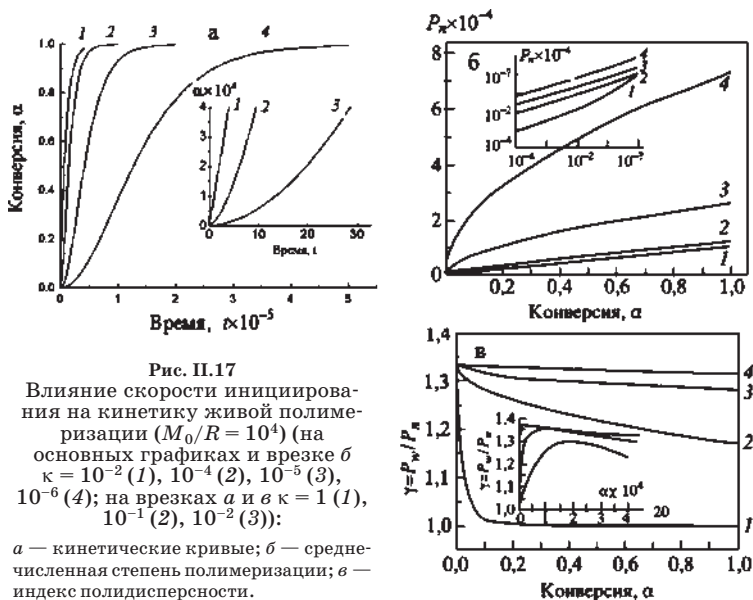
При $t \rightarrow 0$ $P_n \rightarrow 1$, $P_w \rightarrow 1$. Далее $P_n = 1 + \tau/2$, $P_w = 1 + \tau/\kappa$. Таким образом, индекс полидисперсности растет. При большом τ γ падает, стремясь к предельному значению.

$$P_w = 1 + \frac{\tau^2 - 2\left(\frac{1}{\kappa} - 1\right)\left(\tau - \frac{1}{\kappa}\right)}{\tau - \frac{1}{\kappa} + 1} = 1 + P_n + \frac{\frac{1}{\kappa} - 1}{\kappa P_n}.$$

Следовательно, если k не слишком мала, то индекс полидисперсности выходит на зависимость, характерную для «живых» цепей с мгновенным иницированием, $\gamma \approx 1 + P_n^{-1}$, но при $k \ll 1$ $\gamma \approx 1 + P_n^{-1} + (kP_n)^{-2}$.

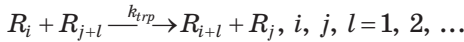
Полученные закономерности изменения параметров ММР иллюстрирует рисунок II.17.

Хотя при $k \geq 10^{-2}$, на первый взгляд, скорость иницирования не искажает кинетику живой полимеризации (рис. II.17а-в, кривые 1), все же, как видно на врезках, на малой глубине превращения разница проявляется. Виден индукционный период (рис. II.17а, врезка, кривые 2 и 3). Также только на самом раннем этапе процесса заметен рост индекса полидисперсности (рис. II.17в, врезка). В обычном масштабе на кривых $\gamma(\alpha)$ наблюдается только ниспадающая ветвь. Изменение степени полимеризации с конверсией при малых k (врезка рис. II.17б, прямые 2, 3 и 4) подчиняется корневому закону.



6.2.1.4.
ПЕРЕДАЧА ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕР
С РАЗРЫВОМ ЦЕПИ
(РЕАКЦИЯ МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА)

Реакции межцепного обмена обычно протекают при образовании гетероцепных полимеров путем поликонденсации (трансэтерификация, трансамидирование и т. п.) и ионной полимеризации (реакция передачи цепи через полимер с разрывом). В последнем случае схему (II.19) следует дополнить реакцией обмена:



и, соответственно, систему (II.20) модифицировать:

$$\begin{aligned} \frac{dR_0}{dt} &= -k_p M R_0; \\ \frac{dR_i}{dt} &= k_p M (R_{i-1} - R_i) - k_{trp} R_i \sum_{j=1}^{\infty} (j-1) R_j - k_{trp} (i-1) R_i \sum_{j=0}^{\infty} R_j; \\ &+ k_{trp} \sum_{j=i+1}^{\infty} R_j \sum_{j=1}^{\infty} R_j + k_{trp} \sum_{l=1}^{i-1} \sum_{j=l}^{\infty} R_{j+l} R_{i-l}, \quad i = 1, 2, \dots; \\ \frac{dM}{dt} &= -k_p M \sum_{i=0}^{\infty} R_i. \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

Численное решение системы (II.33) показало, что исходно узкое ММР уширяется с конверсией тем сильнее, чем выше значение отношения констант $\varepsilon = k_{trp}/k_p$ (рис. II.18), причем инвариантом, определяющим кинетику изменения ММР, является произведение $\varepsilon M_0/R$ (рис. II.19).

При помощи ПФ система (II.33) сворачивается:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(s)}{\partial t} &= k_p M (s R_0 + (s-1) \Phi(s)) + \\ &+ k_{trp} \Phi(s) \frac{s \Phi(1) - \Phi(s)}{1-s} - k_{trp} \Phi(s) (\Phi'(1) - \Phi(1)) - \\ &- k_{trp} (s \Phi'(s) - \Phi(s)) \Phi(1) + k_{trp} \Phi(1) \frac{s \Phi(1) - \Phi(s)}{1-s} \end{aligned}$$

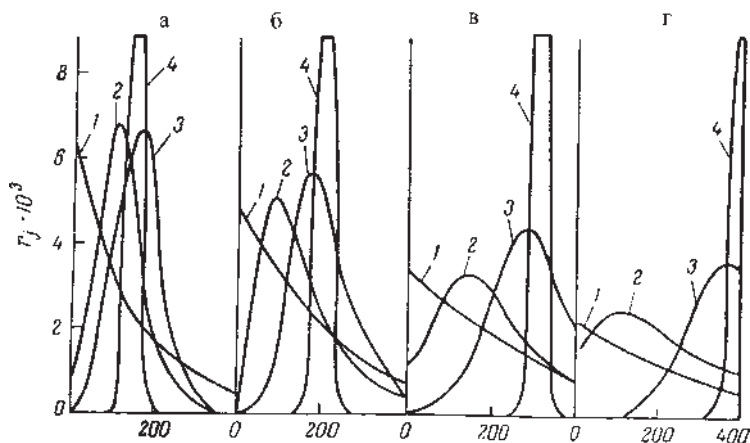


Рис. II.18
Кривые ММР:

$M_0 = 10$ моль·л⁻¹, $R = 10^{-2}$ моль·л⁻¹. $\epsilon = \infty$ (1), 10 (2), 0,1 (3) и 0 (4). $\alpha = 0,015$ (а), 0,020 (б), 0,030 (в) и 0,040 (г).

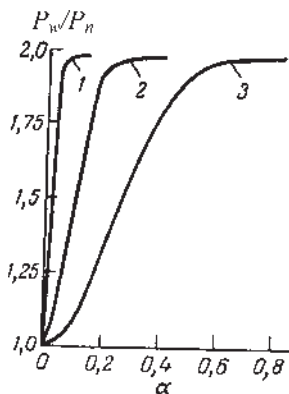


Рис. II.19
Изменение индекса полидисперсности в
ходе полимеризации при наличии
реакции межцепного обмена:
 $\epsilon M_0/R = 10^4$ (1), 10^3 (2) и 10^2 (3).

или для моментов:

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dt} &= k_p M R_0; \\ \frac{d\Phi'}{dt} &= k_p M (R_0 + \Phi); \\ \frac{d\Phi''}{dt} &= 2k_p M \Phi' + k_{trp} (\Phi' - \Phi) \Phi'' - \frac{1}{3} k_{trp} \Phi \Phi'''. \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

Как видим, в отличие от предыдущих случаев система (П.34) незамкнута: второй момент ПФ зависит от третьего, можно показать, что третий зависит от четвертого и т. д. Разорвать эту последовательность можно, используя модельную функцию ММР. Функция Флори — Шульца $R_i = A i^{\gamma-1} e^{-\beta i}$, где A , γ и β — некоторые константы, дает связь между моментами ММР благодаря тому, что в этом случае

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= A \frac{\Gamma(\gamma)}{\beta^\gamma}, & \lambda_1 &= A \frac{\Gamma(\gamma+1)}{\beta^{\gamma+1}}, \\ \lambda_2 &= A \frac{\Gamma(\gamma+2)}{\beta^{\gamma+2}}, & \lambda_3 &= A \frac{\Gamma(\gamma+3)}{\beta^{\gamma+3}},\end{aligned}$$

Γ — гамма-функция.

Отсюда

$$\lambda_3 = 2\lambda_2^2 / \lambda_1 - \lambda_2 \lambda_1 / \lambda_0.$$

Учитывая, что $\Phi''' = \lambda_3 - 3\lambda_2 + 2\lambda_1$, получим:

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_p M(2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{trp} \left(\frac{4}{3} \lambda_1 \lambda_2 - \lambda_1^2 + \frac{1}{3} \lambda_0 \lambda_1 - \frac{2}{3} \frac{\lambda_0 \lambda_2^2}{\lambda_1} \right). \quad (\text{П.35})$$

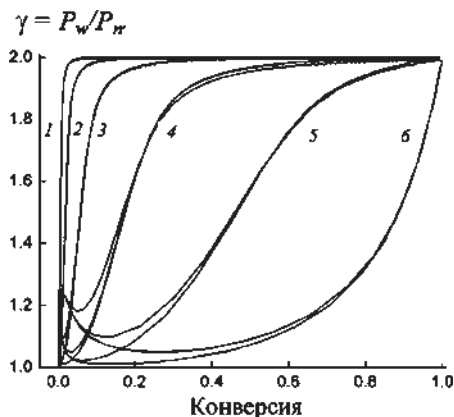


Рис. П.20

Индекс полидисперсности:

$\varepsilon M_0/R = 10^5$ (1), 10^4 (2), 10^3 (3), 10^2 (4), 10 (5) и 1 (6).

Результат решения уравнения (II.35) приведен на рисунке II.20. Действительно, ход кривых $\gamma(\alpha)$, в основном, определяется инвариантом $\varepsilon M_0/R$, хотя некоторое различие, связанное с величиной отношения M_0/R , все же проявляется.

6.2.1.5. ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ

Особенностью процесса в этом случае является то, что наряду с «живыми», активными, цепями (R) присутствуют «мертвые», неактивные макромолекулы (P). Акт передачи цепи на агенте X (это может быть и мономер) описывается реакцией:



Система дифференциальных уравнений в этом случае следующая:

$$\begin{aligned} \frac{dR_0}{dt} &= -k_i M R_0 + k_{tr} X R; \\ \frac{dR_1}{dt} &= M(k_i R_0 - k_p R_1) - k_{tr} X R_1; \\ \frac{dR_j}{dt} &= k_p M(R_{j-1} - R_j) - k_{tr} X R_j, \quad j = 2, 3, \dots; \\ \frac{dP_j}{dt} &= k_{tr} X R_j, \quad j = 1, 2, 3, \dots; \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_i M R_0 - k_p M \sum_{j=1}^{\infty} R_j;$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_{tr} X R;$$

$$R = \sum_{j=1}^{\infty} R_j.$$

Чтобы свернуть бесконечную систему (II.36), требуются две ПФ — для «живых» $\Phi(s)$ и «мертвых» $G(s)$ цепей:

$$\Phi(s) = \sum_{j=1}^{\infty} s^j R_j \quad \text{и} \quad G(s) = \sum_{j=1}^{\infty} s^j P_j.$$

Система (II.37) преобразуется:

$$\begin{aligned}
 \frac{dR_0}{dt} &= -k_i MR_0 + k_{tr} XR; \\
 \frac{\partial \Phi(s)}{\partial t} &= s k_i MR_0 - (s-1) \Phi(s) (k_p M + k_{tr} X); \\
 \frac{\partial G(s)}{\partial t} &= k_{tr} X \Phi(s); \\
 \frac{dM}{dt} &= -k_i MR_0 - k_p M \sum_{j=1}^{\infty} R_j; \\
 \frac{dX}{dt} &= -k_{tr} XR; \\
 R &= \Phi(1)
 \end{aligned} \tag{II.37a}$$

с начальными условиями: при $t = 0$ $M = M_0$, $X = X_0$, $R_0 = R$, $\Phi(s) = 0$, $G(s) = 0$.

Система (II.37a) приводит к уравнениям для моментов:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\Phi}{dt} &= k_i MR_0 - k_{tr} X \Phi; \\
 \frac{d\Phi'}{dt} &= k_i MR_0 - k_{tr} X \Phi' + k_p \Phi M; \\
 \frac{d\Phi''}{dt} &= 2k_p \Phi' - k_{tr} X \Phi''; \\
 \frac{dG}{dt} &= k_{tr} X \Phi; \\
 \frac{dG'}{dt} &= k_{tr} X \Phi'; \\
 \frac{dG''}{dt} &= k_{tr} X \Phi''.
 \end{aligned} \tag{II.38}$$

Характер изменения параметров ММР полимера в процессе полимеризации показан на рисунке II.21.

Как видно, основную долю полимера составляют «мертвые» макромолекулы. При малом значении относительной константы передачи $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ выход «живого» полимера не больше 5% (рис. II.21a, кривые 3–5). Когда $C_{tr} > 1$, выход увеличивается (рис. II.21a, кривые 1, 2). Это

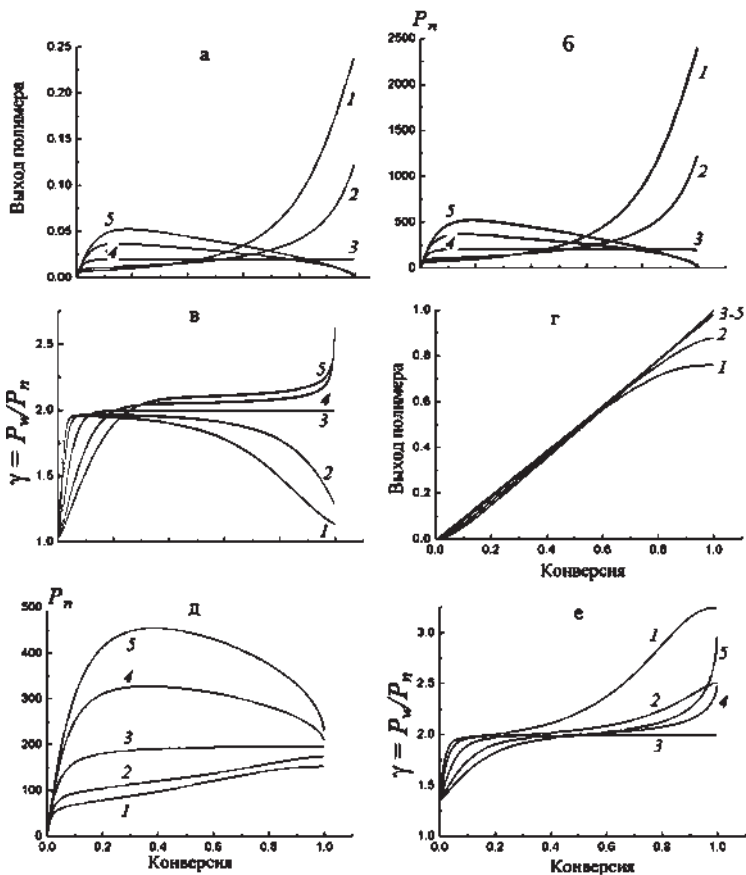


Рис. П.21
Передача цепи в процессе живой полимеризации
($R/M_0 = 10^{-4}$, $X_0/M_0 = 5 \cdot 10^{-3}$):

a–*в* — «живой» полимер; *г*–*е* — «мертвый» полимер; *a*, *г* — выход полимера, доли; *б*, *д* — степень полимеризации; *в*, *е* — индекс полидисперсности. $k_{tr}/k_p = 3$ (1), 2 (2), 1 (3), 1/2 (4) и 1/3 (5).

обусловлено тем, что агент передачи цепи расходуется в этом случае на ранних стадиях процесса, тем раньше, чем выше константа C_{tr} :

$$X = X_0(1 - \alpha)^{C_{tr}}.$$

Соответственно, тем бóльшая доля мономера вступит в реакцию полимеризации по живущему механизму. Степень полимеризации «живого» полимера пропорциональна его выходу (рис. II.21б), как и полагается при таком развитии процесса в условиях быстрого инициирования ($k_i/k_p = 1$). Степень полимеризации «мертвого» полимера несколько увеличивается с конверсией, оставаясь относительно невысокой, если $C_{tr} > 1$ (рис. II.21д, кривые 1, 2). В противном случае на ранних этапах процесса P_n резко растет, что связано с низким, по сравнению с мономером, расходом агента передачи, а на поздних стадиях падает (рис. II.21д, кривые 4, 5), из-за относительного повышения концентрации агента X . Когда $C_{tr} = 1$, P_n принимает стационарное значение и для «живых», и для «мертвых» макромолекул (рис. II.21б, д, кривые 3), так как мономер и передатчик в этом случае расходуются синхронно.

В случае $C_{tr} = 1$ индекс полидисперсности как «живых», так и «мертвых» цепей практически во всем интервале конверсий равен 2. При бóльших значениях C_{tr} ММР «живого» полимера сужается, при меньших уширяется (рис. II.21в, кривые 1, 2 vs 4, 5). Индекс полидисперсности «мертвого» полимера растет с конверсией в обоих случаях. Когда $C_{tr} = 1$, $\gamma \rightarrow 2$ и для «живого», и для «мертвого» полимера (рис. II.21в, е, кривые 3).

Заметим, что реакция межцепного обмена приводит в пределе к наиболее вероятному ММР как живых, так и оборванных цепей вне зависимости от значения C_{tr} , а их пропорцию будет определять только отношение R_0/X_0 .

6.2.1.6.

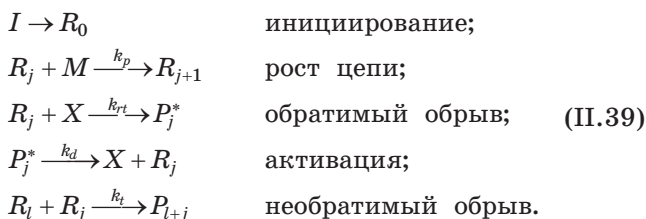
ЖИВАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, КОНТРОЛИРУЕМАЯ ОБРАТИМЫМ ОБРЫВОМ

Активные центры при ионной живой полимеризации зачастую находятся в равновесии с неактивным состоянием, обусловленным реакцией диссоциации типа $RX \xleftarrow{K} R^+ + X^-$, причем равновесие может быть значительно сдвинуто влево. Как было выше показано (см. часть I),

ионы и ионные пары могут кардинально различаться по реакционной способности. Идея о «спящем» состоянии активных центров и обратимом обрыве впервые была выдвинута М. Шварцем применительно к анионной полимеризации. По-видимому, К. Матяшевский был первым, кто обратил внимание на аналогию между живыми катионными и радикальными процессами. Кинетические особенности последнего способа формирования живых полимеров заключаются в том, что наряду с обычным инициатором или вместо него в полимеризационную систему вводят реагент RX , генерирующий молекулы X , способные к реакции обратимого обрыва типа



В ряде случаев используют непосредственно агенты X . Это могут быть стабильные радикалы типа ТЕМПО (NMRP), соединения металлов с переменной валентностью (ATRP), эфиры дитиокарбоновой кислоты (RAFT), металлоорганические комплексы. Существо механизма во всех случаях заключается в том, что процесс ведут в присутствии реагента, обратимо взаимодействующего с растущими активными цепями так, что стационарная концентрация последних падает на порядки. Вследствие этого вероятность реакции бимолекулярного обрыва становится пренебрежимо малой. Схематически радикальный механизм можно представить следующим образом:



Здесь I — вещественный инициатор, но возможен также и любой иной способ иницирования, при этом W_i — скорость иницирования, R — активные, P^* — «спящие» и P — оборванные макромолекулы, подстрочный индекс

означает степень полимеризации, M — мономер, X — обрывающий агент.

$$\sum R_j = R, \quad \sum P_j^* = P^*, \quad \sum P_j = P.$$

Кинетические константы k обозначены соответствующим подстрочным индексом. Для простоты положим, что квадратичный обрыв осуществляется путем рекомбинации.

Схема (II.39) ведет к системе уравнений (II.40):

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -k_p RM; \\ \frac{dX}{dt} &= k_d P^* - k_{rt} XR; \\ \frac{dR_0}{dt} &= W_i - k_p R_0 M - k_t R_0 R - k_{rt} XR_0 + k_d P_0^*; \\ \frac{dR_j}{dt} &= k_p R_{j-1} M - k_p R_j M - k_t R_j R - k_{rt} XR_j + k_d P_j^*; \\ \frac{dP_j^*}{dt} &= k_{rt} XR_j - k_d P_j^*; \\ \frac{dP_j}{dt} &= \frac{k_t}{2} \sum_{i=0}^j R_i R_{j-i}. \end{aligned} \tag{II.40}$$

Математическому анализу кинетики радикальной полимеризации с обратимым обрывом посвящено довольно много работ. Заметим, что кинетический анализ реакций этого типа первым выполнил Б. Р. Смирнов¹⁵.

В первую очередь надо ответить на вопрос о стационарной концентрации активных центров.

Прежде всего, рассмотрим проблему возможности стационарного состояния в системе, кинетика которой определяется двумя взаимозависимыми процессами: один относится к радикалам R , второй — к агентам обратимого обрыва X . К этой проблеме обращались Б. Р. Смирнов,

¹⁵ Смирнов, Б. Р. Высокомолекулярные соединения. — Сер. А. 32, 583 (1990).

Г. В. Королев, Г. Фишер, однако в работах последнего источником X являлись инициаторы, т. е. была включена реакция инициирования одновременно R и X . Интересно сравнить этот метод с вариантом, когда агенты X вводятся в систему независимо от инициирования. Таким образом, анализу подлежат две реакции:

$$\begin{aligned}\frac{dR}{dt} &= W_i - k_t R^2 - k_{rt} RX + k_d P^*; \\ \frac{dX}{dt} &= -k_{rt} RX + k_d P^*.\end{aligned}\quad (\text{II.41})$$

Обычно с целью качественного анализа динамического поведения переменных, заданных системами дифференциальных уравнений, прибегают к методу фазового пространства (в случае двух переменных — фазовой плоскости), каждая точка которого соответствует определенному состоянию системы. Поделив уравнения (II.41) друг на друга, получим (II.42):

$$\frac{dX}{dR} = \frac{k_d(X_0 - X) - k_{rt}RX}{W_i - k_t R^2 + k_d(X_0 - X) - k_{rt}RX}. \quad (\text{II.42})$$

Система достигает стационарного состояния, когда числитель и знаменатель правой части уравнения (II.42) одновременно будут равны нулю. Для выяснения реализации этого условия построим соответствующие кривые $X(R)$:

$$X_1 = \frac{k_d X_0}{k_d + k_{rt} R}, \quad X_2 = \frac{W_i - k_t R^2 + k_d X_0}{k_d + k_{rt} R}. \quad (\text{II.43})$$

При анализе допущено постоянство скорости инициирования, которое служит единственным источником радикалов, так что $P^* = X_0 - X$.

На рисунке II.22 представлены кривые уравнений (II.43) при варьировании концентрации X_0 .

Как видно, все кривые проходят через одну общую узловую точку C , в которой система находится в стационарном состоянии. В этой точке $X_1 = X_2$, т. е. независимо от

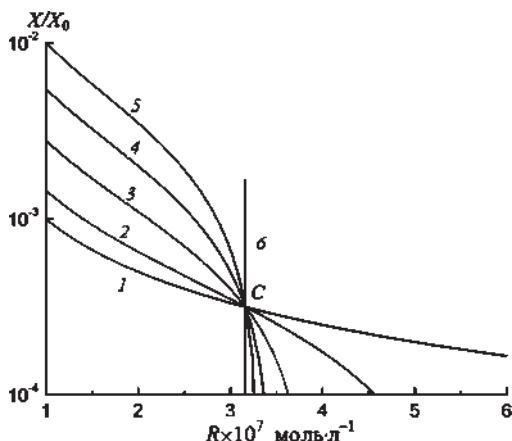


Рис. П.22

Зависимости (П.43) X_1 (1) и X_2 (2–5) при $k_d X_0 / W_i = 20$ (2), 10 (3), 5 (4) и 1 (5). Прямая (6) представляет собой предел, к которому стремятся кривые $X_2(R)$ при $X_0 \rightarrow 0$. $k_t / k_d = k_{rt} / k_d = 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$

значения X_0 одновременно выполняются условия (П.44) и (П.45):

$$\begin{aligned} W_i - k_t R^2 &= 0; \\ R_{\text{ст}} &= \sqrt{W_i / k_t}; \end{aligned} \quad (\text{П.44})$$

$$\begin{aligned} k_{rt} R X - k_d P^* &= 0; \\ R_{\text{ст}} &= \frac{k_d P^*}{k_{rt} X}. \end{aligned} \quad (\text{П.45})$$

С увеличением X_0 зависимость $X_2(R)$ стремится к $X_1(R)$, при уменьшении — к прямой 6, соответствующей равенству (П.44).

Проблема количественного расчета стационарной концентрации активных центров $R_{\text{ст}}$ в общем случае требует специального кинетического анализа. С одной стороны, учитывая реакцию необратимого обрыва, получаем равенство (П.44). Именно так ее определяли Смирнов и Королев. С другой стороны, следуя выводам Г. Фишера и предполагая наличие равновесия по компоненту X , имеем

условие (II.45). Как выше было показано, вне точки C это две различающиеся величины. Третье значение $R_{\text{ст}}$ получается из первого уравнения системы (II.41):

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= W_i - k_t R^2 - k_{rt} R X + k_d P^* = 0; \\ R_{\text{ст}} &= \frac{k_{rt} X}{2k_t} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{k_t (W_i + k_d P^*)}{(k_{rt} X)^2}} - 1 \right). \end{aligned} \quad (\text{II.46})$$

Кинетический анализ требует решения системы (II.41), которое проводили при следующих условиях:

$$W_i = k_i I, k_i = 10^{-3} \text{ с}^{-1}, k_{rt} = 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$k_d = 10^{-2} \text{ с}^{-1}, k_t = 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Результаты расчетов представлены на рисунке II.23.

Точное значение R (кривые 1–5), полученное решением дифференциальных уравнений, сопоставлено с выражениями для $R_{\text{ст}}$ (II.44)–(II.46), которые получены исходя из зависимости $X(t)$ и $I(t)$. Рассмотрены варианты начальных условий, представленные в таблице II.1.

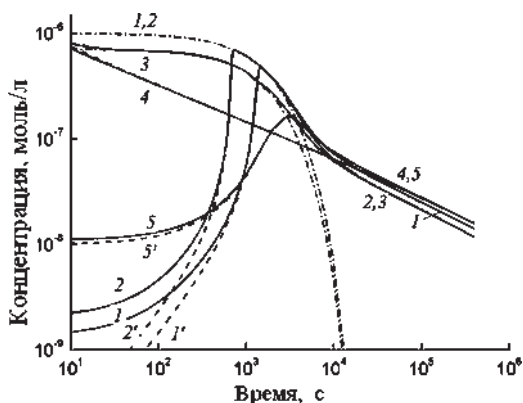


Рис. II.23

Кинетика изменения концентрации радикалов R (сплошные линии) и значений $R_{\text{ст}}$, рассчитанных по уравнениям (II.44) (пунктир и точки), (II.45) (пунктир) и (II.46). Номера кривых соответствуют строкам таблицы II.1

Начальные концентрации реагентов, моль · л⁻¹

№	<i>I</i>	<i>X</i>	<i>P</i> *	<i>I + P</i> *	<i>X + P</i> *
1	0,010	0,010	0	0,010	0,010
2	0,010	0,005	0	0,010	0,005
3	0,005	0	0,005	0,010	0,005
4	0	0	0,010	0,010	0,010
5	0,005	0,005	0,005	0,010	0,010

При постоянной общей концентрации источников радикалов (4-й столбец) варьировали соотношение классического инициатора *I* и инифертора *P**. Агент обратимого обрыва *X* вводили непосредственно (строки 1, 2, 5) или он синтезировался *in situ* по реакции диссоциации инифертора (строки 3–5).

Кинетический анализ показывает, что $R_{\text{ст}}$, определяемое равенством (II.46), в точности совпадает с R во всех случаях, т. е. стационарность по активным центрам устанавливается достаточно быстро. $R_{\text{ст}}$, определяемое равенством (II.45), отличается от R вплоть до достижения кривых (II.44), т. е. до установления в системе стационарного состояния (точка *C*). Это событие происходит тем раньше, чем меньше X_0 (ср. кривые 1, 2 и 3). Далее траектории (II.44)–(II.46) совпадают вплоть до исчерпания инициатора. Когда $X_0 \neq 0$, концентрация R растет (кривые 1, 2, 5), пока не достигнута точка *C*, что обусловлено падением концентрации реагента *X* из-за взаимодействия с образующимися по реакции инициирования радикалами. Так проявляется эффект ингибирования. При $X_0 = 0$ (случаи 3 и 4) начальное ингибирование отсутствует, поэтому R только уменьшается вследствие необратимой реакции квадратичного обрыва. Именно по этой причине в отсутствие инициирования $R \propto t^{-1/3}$ (прямая 4). Действительно, из условия баланса по радикалам и равновесия (II.45) следует:

$$2P + R = K/R,$$

где P — концентрация оборванных цепей (необратимо погибших радикалов), $K = k_d/k_{tr}$.

Отсюда

$$R = -P + \sqrt{P^2 + K} = P(\sqrt{1 + K/P^2} - 1) \approx K/P.$$

И далее

$$dP/dt = \frac{1}{2}k_t R^2 \approx \frac{1}{2}k_t K^2 P^{-2};$$

$$\frac{1}{3}P^3 = \frac{1}{2}k_t K^2 t;$$

$$R = K \left(\frac{3}{2}k_t K \right)^{-1/3} \times t^{-1/3}.$$

На начальных участках концентрация R тем выше, чем меньше X_0 . Но с течением времени ситуация меняется в обратную сторону: в согласии с (II.46) R тем больше, чем больше $X_0 + P_0^*$ (область плато).

Характер изменения концентрации радикалов находит, что вполне естественно, свое отражение в кинетике полимеризации.

Для решения системы (II.40) введем ПФ:

$$F(s) = \sum_{j=0}^{\infty} s^j R_j, \quad Z(s) = \sum_{j=0}^{\infty} s^j P_j^*, \quad \Phi(s) = \sum_{j=0}^{\infty} s^j P_j,$$

для которых из (II.40) получаем систему (II.47).

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(s)}{\partial t} &= W_i + (s-1)k_p M F(s) - k_t F(s)R - k_{rt} X F(s) + k_d Z(s); \\ \frac{\partial Z(s)}{\partial t} &= k_{rt} X F(s) - k_d Z(s); \\ \frac{\partial \Phi(s)}{\partial t} &= \frac{k_t}{2} F^2(s) \end{aligned} \tag{II.47}$$

и соответствующую систему для моментов.

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -k_p F M; \\ \frac{dX}{dt} &= -k_{rt} X F + k_d Z; \\ \frac{dF}{dt} &= W_i - k_t F^2 - k_{rt} X F + k_d Z; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dF'}{dt} &= k_{p1}MF - k_tF'F - k_{rt}XF' + k_dZ'; \\
\frac{dF''}{dt} &= 2k_pMF' - k_tF''F - k_{rt}XF'' + k_dZ''; \\
\frac{dZ}{dt} &= k_{rt}XF - k_dZ; \\
\frac{dZ'}{dt} &= k_{rt}XF' - k_dZ'; \\
\frac{dZ''}{dt} &= k_{rt}XF'' - k_dZ''; \\
\frac{d\Phi}{dt} &= \frac{1}{2}k_tF^2; \\
\frac{d\Phi'}{dt} &= k_tFF'; \\
\frac{d\Phi''}{dt} &= k_tF'^2 + k_tFF''.
\end{aligned} \tag{II.48}$$

Результаты решения при условии $W_i = k_iI$, $k_i = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_{rt} = 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_d = 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_t = 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ представлены на рисунках II.24–II.27.

На рисунке II.24 приведены кривые изменения концентрации активных центров в зависимости от соотношения концентраций инициатора и акцептора радикалов. Как видно из приведенных графиков, процесс полимеризации при $X_0 \leq I_0$ (кривые 1'–4') характеризуется наличием относительно небольшого по сравнению с общим временем полимеризации периода индукции (порядка 10^2 – 10^3 с, тогда как полимеризация длится 10^6 – 10^8 с), во время которого концентрация активных радикалов крайне мала ($\sim 10^{-10}$ моль/л). Концентрация X в этот период падает до низких значений и тем ниже, чем меньше X_0 (кривые 1–4). По достижении стационарного состояния (точки экстремума на кривых) R спадает в соответствии с равенством (II.44), X растет. При этом становится справедливым соотношение (II.46), принимающее вид

$$R \approx \frac{k_iI + k_dP^*}{k_{rt}X} = \frac{k_d(X_0 - X)}{k_{rt}X}, \tag{II.48a}$$

поскольку инициатор исчерпывается (рис. П.25, врезка), $X \ll X_0$. Концентрация R достаточно велика, чтобы обеспечить заметную скорость реакции необратимого квадратичного обрыва. Ситуация меняется, когда $X_0 > I_0$ (кривые 5–8, 5'–8'). Формула (П.48а) преобразуется:

$$R \approx \frac{k_d I_0}{k_{rt} X}, \quad (\text{П.48б})$$

Теперь с увеличением X_0 концентрация активных радикалов будет падать, а из-за их низкого значения скорость квадратичного обрыва практически незаметна.

Характер изменения концентрации радикалов находит, что вполне естественно, свое отражение в кинетике полимеризации (см. рис. П.25). Начало интенсивного протекания полимеризации соответствует максимальному значению концентрации активных центров (10^{-7} – 10^{-6} моль/л), которое тем меньше, чем выше концентрация акцептора. К этому моменту стадия инициирования полностью заканчивается (рис. П.25, врезка), и соответствующее количество активных радикалов превращается в «спящие».

В том случае, когда $X_0 > I_0$, индукционный период существенно возрастает. Однако в последнем случае концентрация R остается на низком уровне ($5 \cdot 10^{-11}$ – $5 \cdot 10^{-10}$ моль/л). Но именно при этом условии реализуется режим «живой» полимеризации: как видно из данных, приведенных на рисунках П.26 и П.27, пропорциональность между степенью полимеризации и конверсией, а также равенство индекса полидисперсности единице имеет место как раз в этом случае.

Таким образом, возможность появления живых цепей при радикальной полимеризации обусловлена именно низкой стационарной концентрацией активных радикалов, ведущей к значительному падению скорости бимолекулярной реакции обрыва.

Чтобы понять роль обратимого обрыва, рассмотрим процесс постадийного формирования цепи, как это представлено схемой (П.49).

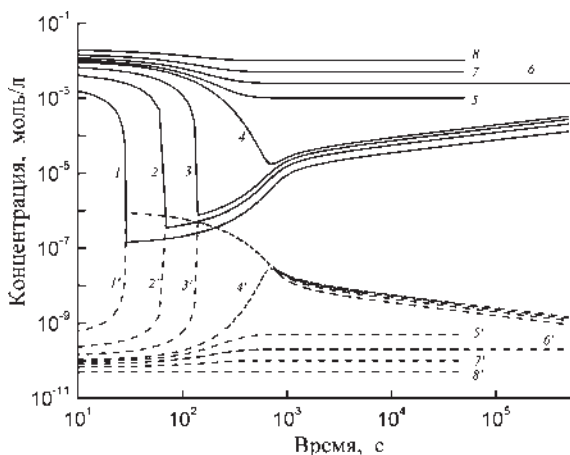


Рис. П.24

Кинетические кривые изменения концентрации агента обратимого обрыва X (сплошные линии) и активных радикалов (пунктир) ($I_0 = 0,010$ моль/л):

$X_0/I_0 = 0,25$ (1), 0,5 (2), 0,75 (3), 1,0 (4), 1,1 (5), 1,25 (6), 1,5 (7) и 2,0 (8).

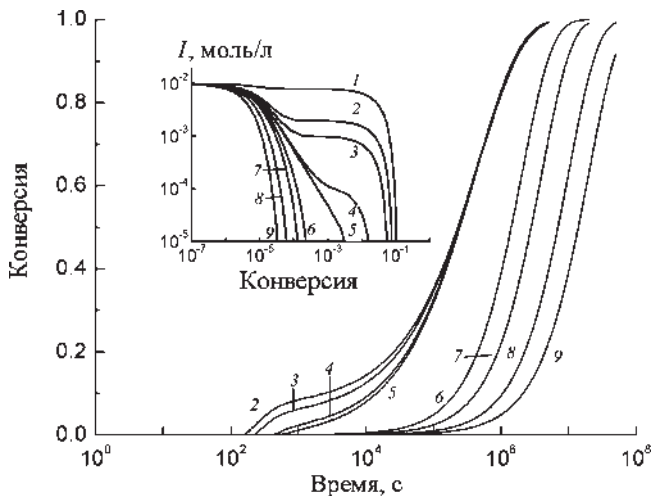


Рис. П.25

Кинетические кривые полимеризации. На врезке — расход инициатора ($I_0 = 0,010$ моль·л⁻¹):

$X_0/I_0 = 0,2$ (1), 0,5 (2), 0,6 (3), 0,8 (4), 0,9 (5), 1,0 (6), 1,2 (7), 1,5 (8) и 2,0 (9).

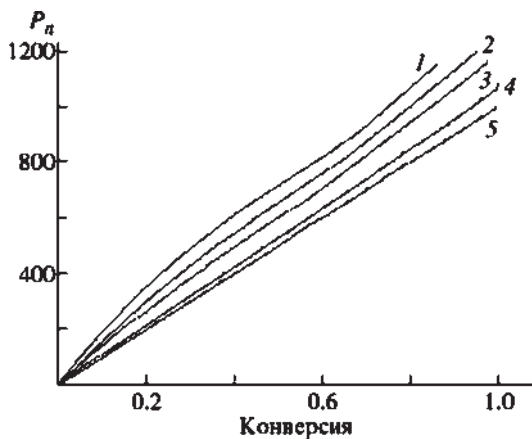


Рис. П.26
Кинетика изменения средней степени полимеризации в ходе процесса
($I_0 = 0,010$ моль/л):
 $X_0/I_0 = 0,5$ (1), 0,6 (2), 0,8 (3), 0,9 (4) и 1-2 (5).

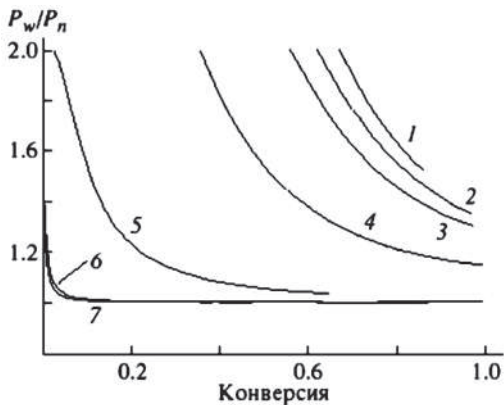
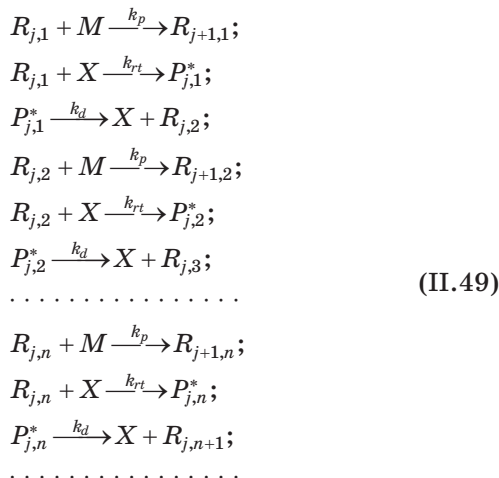


Рис. П.27
Кинетика изменения индекса полидисперсности в ходе процесса
($I_0 = 0,010$ моль/л):
 $X_0/I_0 = 0,2$ (1), 0,5 (2), 0,6 (3), 0,8 (4), 0,9 (5), 1,0 (6), 1,2 (7).



Первый подстрочный индекс обозначает степень полимеризации, второй — номер стадии роста.

Соответствующая система уравнений, выраженная через производящие функции, имеет вид:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_1(s)}{\partial t} &= (s-1)k_p M F_1(s) - k_{rt} X F_1(s); \\
\frac{\partial Z_1(s)}{\partial t} &= k_{rt} X F_1(s) - k_d Z_1(s); \\
\frac{\partial F_2(s)}{\partial t} &= (s-1)k_p M F_2(s) - k_{rt} X F_2(s) + k_d Z_1(s); \\
\frac{\partial Z_2(s)}{\partial t} &= k_{rt} X F_1(s) - k_d Z_2(s); \\
&\dots\dots\dots \\
\frac{\partial F_n(s)}{\partial t} &= (s-1)k_p M F_n(s) - k_{rt} X F_n(s) + k_d Z_{n-1}(s); \\
\frac{\partial Z_n(s)}{\partial t} &= k_{rt} X F_n(s) - k_d Z_n(s); \\
&\dots\dots\dots
\end{aligned}
\tag{II.50}$$

Здесь подстрочный индекс относится к стадии роста.

Решение системы (II.50) методом моментов приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned}
F_1 &= F_{10} e^{-k_p M t}; \\
F_1' &= k_p M F_{10} t e^{-k_p M t}; \\
F_1'' &= 2(k_p M)^2 F_{10} t^2 e^{-k_p M t}; \\
Z_1 &= F_{10} \frac{k_{rt} X}{k_{rt} X - k_d} (e^{-k_d t} - e^{-k_{rt} X t}); \\
Z_1' &= F_{10} \frac{k_p M \cdot k_{rt} X}{(k_{rt} X - k_d)^2} (e^{-k_d t} - e^{-k_{rt} X t} (1 + (k_{rt} X - k_d) t)); \\
Z_1'' &= \frac{2 F_{10} (k_p M)^2 k_{rt} X}{(k_{rt} X - k_d)^3} \times \\
&\times (e^{-k_d t} - e^{-k_{rt} X t} (1 + (k_{rt} X - k_d) t + (k_{rt} X - k_d)^2 t^2)); \\
P_{w1} &= 1 + 2 k_p M \frac{e^{-k_d t} - e^{-k_{rt} X t} (1 + (k_{rt} X - k_d) t + (k_{rt} X - k_d)^2 t^2)}{(k_{rt} X - k_d) (e^{-k_d t} - e^{-k_{rt} X t} (1 + (k_{rt} X - k_d) t))}; \\
P_{n1} &= k_p M \frac{e^{-k_d t} - e^{-k_{rt} X t} (1 + (k_{rt} X - k_d) t)}{(k_{rt} X - k_d) (e^{-k_d t} - e^{-k_{rt} X t})}. \quad (\text{II.51})
\end{aligned}$$

С течением времени число первых блоков Z уменьшается, а их размеры

$$P_{n1} \rightarrow \frac{k_p M}{k_{tr} X - k_d} \quad \text{и} \quad P_{w1} \rightarrow \frac{2 k_p M}{k_{tr} X - k_d}.$$

Таким образом, индекс распределения первых блоков $P_{w1}/P_{n1} = 2$.

Свернув систему (II.50) с помощью выражений $F(q) = \sum_i q^i F_i(s)$ и $Z(q) = \sum_i q^i Z_i(s)$, получим

$$\begin{aligned}
\partial F(q) / \partial t &= (s-1) k_p M F(q) - k_{rt} X F(q) + q k_d Z(q); \\
\partial Z(q) / \partial t &= k_{rt} X Z(q) - k_d Z(q)
\end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

или в виде моментов

$$\begin{aligned}
dF / dt &= k_d Z - k_{rt} X F; \\
dF' / dt &= k_d Z + k_d Z' - k_{rt} X F'; \\
dF'' / dt &= 2 k_d Z' + k_d Z'' - k_{rt} X F''; \\
dZ / dt &= k_{rt} X F - k_d Z; \\
dZ' / dt &= k_{rt} X F' - k_d Z'; \\
dZ'' / dt &= k_{rt} X F'' - k_d Z''.
\end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

Решение системы (II.53)

$$F' + Z' = k_d R_0 \frac{k_{rt} X (k_d + k_{rt} X) t - k_d [1 - \exp\{-(k_d + k_{rt} X) t\}]}{(k_d + k_{rt} X)^2} \rightarrow$$

$$\rightarrow k_d R_0 \frac{k_{rt} X}{k_d + k_{rt} X} t;$$

$$F'' + Z'' = k_d R_0 \frac{(k_{rt} X)^2}{(k_d + k_{rt} X)^2} \times$$

$$\times \left((k_d + k_{rt} X) t^2 - t + \frac{1 - \exp\{-(k_d + k_{rt} X) t\}}{k_d + k_{rt} X} \right) \rightarrow$$

$$\rightarrow k_d R_0 \frac{(k_{rt} X)^2}{k_d + k_{rt} X} t^2;$$

$$P_n = \frac{F' + Z'}{R_0} = \frac{k_d k_{rt} X}{k_d + k_{rt} X} t \quad \text{и} \quad P_w = \frac{F'' + Z''}{F' + Z'} = \frac{k_d k_{rt} X}{k_d + k_{rt} X} t$$

дает в результате $P_w/P_n = 1$.

Таким образом, узкое ММР обусловлено пуассоновским характером сборки отрезков цепи, и чем из большего числа таких фрагментов составлена цепь, тем уже распределение.

К аналогичному выводу пришел Х. Тобита, показавший, что физической причиной образования узкого ММР пуассоновского типа является многократный обратимый обрыв растущих цепей.

Доля $G(t)$ оборванных цепей, не активированных в течение времени t , определяется формулой

$$G(t) = \exp(-k_d t)$$

и плотность вероятности

$$g(t) = -\frac{dG(t)}{dt} = k_d \exp(-k_d t).$$

Вероятность $P(0)$ того, что в течение реакционного времени t_R активная цепь не будет оборвана

$$P(0) = G(t_R) = \exp(-k_d t_R).$$

Вероятность $P(1)$ того, что активная цепь будет оборвана один раз

$$P(1) = \int_{t=0}^{t_R} g(t)G(t_R - t)dt = ze^{-z},$$

где $z = k_d t_R$.

Вероятность $P(2)$ того, что активная цепь будет оборвана дважды

$$P(2) = \int_{t=0}^{t_R} g(t)dt \int_{t_1=0}^{t_R-t} g(t)G(t_R - t - t_1)dt_1 = \frac{z^2}{2}e^{-z}.$$

Продолжив эту процедуру, получим для n обрывов

$$P(n) = \frac{z^n}{n!}e^{-z} \text{ — распределение Пуассона.}$$

Рассмотрим этот вопрос путем решения системы (II.48).

Очевидно, что интенсивность реакций обратимого обрыва, определяющих число кинетических блоков цепи, зависит от констант k_d и k_{rt} . К сожалению, надежные данные по их величинам практически отсутствуют. Поэтому мы использовали достаточно произвольные значения (табл. II.2).

Кинетические данные по полимеризации при варьруемой реакции обратимого обрыва приведены на рисунке II.28. Как видно, общая скорость полимеризации тем выше, чем больше отношение k_d/k_{rt} (колонка 4). При равных его значениях кинетические кривые совпадают (кривые 2 и 5). Выход «мертвого» полимера строго коррелирует

Т а б л и ц а II.2

Кинетические константы, использованные
в расчетах $k_i = 0,01 \text{ с}^{-1}$, $k_p = 10^3 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, $k_t = 10^8 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$;
 $M_0 = \text{моль·л}^{-1}$, $I_0 = \bar{X}_0 = 0,01 \text{ моль·л}^{-1}$

№	$k_d, \text{с}^{-1}$	$k_{rt}, \text{л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	k_d/k_{rt}
1	10^{-3}	10^8	10^{-11}
2	10^{-3}	10^7	10^{-10}
3	10^{-3}	10^6	10^{-9}
4	10^{-2}	10^6	10^{-8}
5	10^{-2}	10^8	10^{-10}

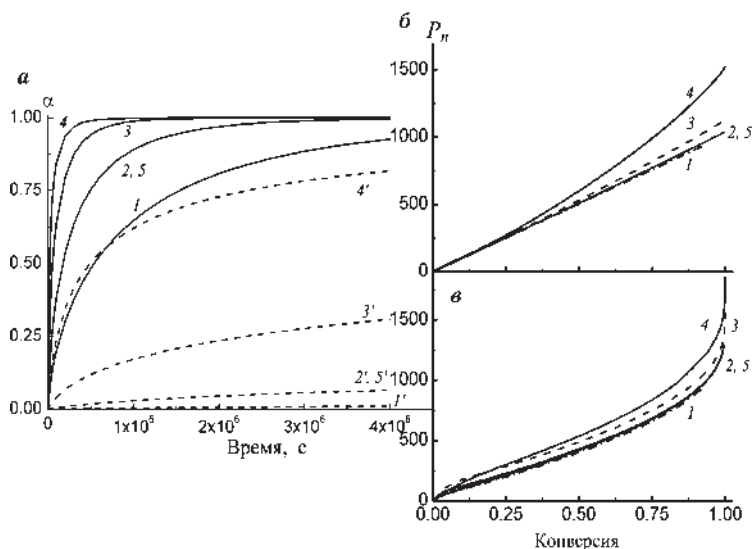


Рис. П.28

Кинетика полимеризации при варьируемой реакции обратимого обрыва (номера кривых соответствуют строкам таблицы П.2):

a — кинетические кривые (сплошные кривые) и выход «мертвого» полимера (пунктир); средняя степень полимеризации фракции живого (*б*) и общего полимера (*в*).

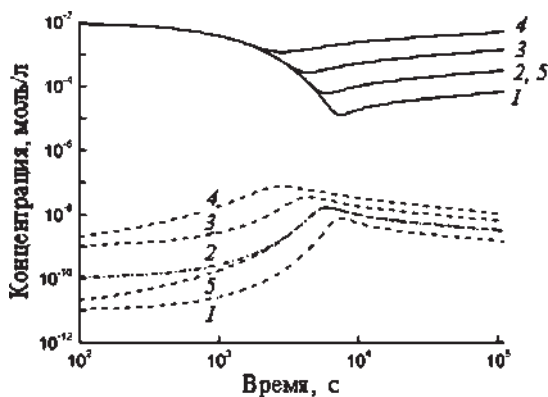


Рис. П.29

Кинетические кривые X (сплошные линии) и R (пунктир).
Номера кривых соответствуют строкам таблице П.2

со скоростью процесса: чем выше скорость, тем больше его доля.

Средняя степень полимеризации P_n , относящаяся к фракции живого полимера, пропорциональна конверсии (рис. II.28б). Однако коэффициент пропорциональности увеличивается с ростом отношения констант, а в случае его наибольшего значения пропорциональность вообще нарушается (кривая 4). Для полимера в целом эта зависимость не линейна (рис. II.28в). Так проявляется роль фракции «мертвого» полимера.

Отношение k_d/k_{rt} определяет равновесие (II.45), связывающее концентрации R и X . Эти величины приведены на рисунке II.29.

Экстремальные точки кривых соответствуют установлению в системе стационарного состояния (точка С). До этого момента равновесие (II.45) не реализуется, чему свидетельствует единая кривая X , которой соответствуют различные кривые R . В стационарном состоянии между этими кривыми наблюдается строгая корреляция, в соответствии с выражением (II.45).

Максимальная концентрация радикалов наблюдается в системе 4, что обеспечивает наибольшую скорость полимеризации и выход «мертвого» полимера. Идентичные концентрации X и R в системах 2 и 5 приводят к идентичным кинетическим закономерностям полимеризационного процесса (см. рис. II.28).

На рисунке II.30 показано, как меняется индекс полидисперсности в процессе полимеризации в зависимости от интенсивности реакции обратимого обрыва. Величина P_w/P_n на ранних стадиях реакции сложным образом зависит от констант k_d и k_{rt} . Корреляция с их отношением отсутствует. Системы 3 и 4 характеризуются наименьшей величиной k_{rt} , тогда как в системах 1 и 5 k_{rt} наибольшая. Этот фактор определяет вид зависимости P_w/P_n от конверсии. Действительно, мгновенное значение средней степени полимеризации блока определяется отношением скоростей реакций роста и обрыва цепи $k_p M/k_{rt} X$, так что с ростом константы обрыва уменьшается размер блока и,

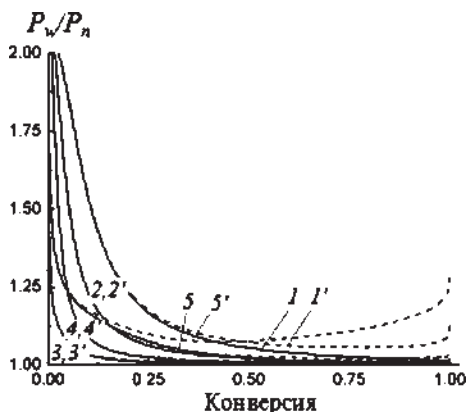


Рис. П.30

Изменение индекса полидисперсности в процессе полимеризации (сплошные кривые относятся к фракции «живого» полимера, пунктирные — к полимеру в целом; номера кривых соответствуют строкам таблицы П.2)

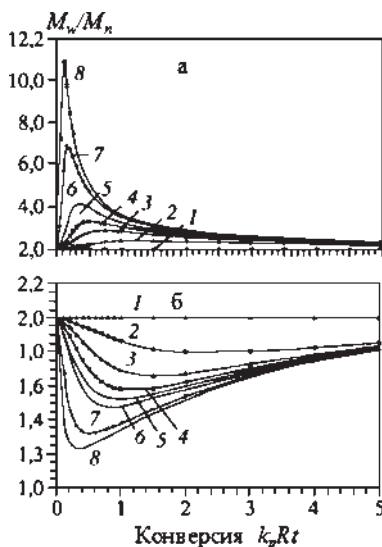


Рис. П.31

Изменение индекса полидисперсности полимера в ходе процесса при необратимой (а) и обратимой (б) реакции передачи цепи (данные W. Zhang, L. R. Sita [2]):

$C_{tr} = 0$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), 25 (7) и 50 (8).

соответственно, увеличивается их число. Поэтому рост k_{rt} ведет к сужению ММР.

Для систем 1 и 5 характерным является увеличение индекса полидисперсности полимера как целого в конце процесса, хотя для фракции «живого» полимера $P_w/P_n \rightarrow 1$. Очевидно, что в этих случаях существенной является роль «мертвого» полимера.

При живой полимеризации олефинов на катализаторах типа Циглера — Натта реакцию обратимой дезактивации осуществляют своеобразным способом. Из-за того, что макромолекула растет, как волос из корня, вместо обрыва используют реакцию передачи цепи. Агентом передачи служат соединения типа алкилов алюминия, что обеспечивает обратимость реакции. Таким образом оборванные цепи могут снова активироваться.

На рисунке II.31 показано, как в процессе полимеризации меняется ММР продукта в случае необратимой (а) и обратимой (б) реакции передачи цепи.

Обращаем внимание на то, что процесс осуществляется в реакторе полунепрерывного типа, т. е. при непрерывной подаче мономера на предварительно загруженные остальные реагенты. В стационарном режиме концентрация мономера в реакторе $M = q/k_p R$, где q — скорость подачи мономера, R — концентрация активных центров, есть величина постоянная. Выход полимера $m = qt$, и конверсию считают как $m/M = k_p R t$. Кинетика расхода агента передачи цепи X определяется уравнением

$$X = X_0 e^{-k_{tr} R t} = X_0 e^{-C_{tr} \alpha}, \quad C_{tr} = k_{tr} / k_p.$$

Соответственно, концентрация оборванных цепей

$$P = \sum_i P_i = X_0 (1 - e^{-C_{tr} \alpha}).$$

При выбранных значениях константы передачи агент передачи расходуется на ранних стадиях процесса, следовательно, образуются оборванные макромолекулы практически в постоянной (X_0) концентрации, которая складывается с концентрацией активных цепей. В случае необратимости реакции передачи сначала результирующее

ММР резко возрастает из-за суммирования коротких оборванных (и тем короче, чем больше константа) и длинных растущих цепей. По мере развития процесса вклад коротких цепей уменьшается, и индекс полидисперсности стремится к стационарному значению, равному 2 (см. рис. II.31a).

Обратимость реакции передачи цепи означает допустимость обмена: $R_i + P_j \leftrightarrow R_j + P_i$, другими словами, в результате передачи образуются «спящие» макромолекулы. Такой тип реакции получил название челночной (shuttling). Следствием быстрого обмена является сужение ММР тем более значительное, чем выше C_{tr} (см. рис. II.31б).

Применение челночного переноса цепи позволило разработать метод получения сополимеров. Суть заключалась в том, что наряду с агентом обратимой реакции передачи цепи использовали два каталитических комплекса, каждый из которых был способен к полимеризации только одного из сомономеров. Попеременное подключение макромолекулы к каждому из катализаторов приводит к формированию блоков соответствующих звеньев.

6.3. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Состав и строение образующегося сополимера обычно описывают, исходя из уравнения Майо — Льюиса (I.8):

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1}.$$

Напомним, что M_1 и M_2 — концентрация сомономеров, r_1 и r_2 — отношение кинетических констант роста цепи за счет присоединения «своего» и «чужого» мономера к активному центру, а именно, $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$: первая цифра подстрочного индекса соответствует типу активного центра, вторая — сомономеру. dM_1 и dM_2 фактически представляют собой количество сомономеров, превратившихся в соответствующие звенья цепи, т. е. определяют, по крайней мере, на начальном этапе реакции состав сополимера.

В рамках представлений, лежащих в основе вывода этого уравнения (независимость реакционной способности активного центра от предпоследнего звена, гомогенное распределение всех реагентов по объему), как показывает расчет, действительно, стационарная концентрация по типам активных центров R_1 и R_2 устанавливается на глубине превращения порядка 10^{-4} – 10^{-3} .

6.3.1. КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОСТАВ СОПОЛИМЕРА

В части I, рассматривая параллельные реакции, мы кратко обсудили кинетику процесса сополимеризации. В настоящем разделе мы возвращаемся к этому вопросу.

Преобразуем уравнение (I.8), выразив составы полимера и мономерной смеси в долях:

$$F_1 = \frac{dM_1}{dM_1 + dM_2};$$

$$f_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2}.$$

Тогда

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1(1 - f_1)}{r_1 f_1^2 + 2f_1(1 - f_1) + r_2(1 - f_1)^2}. \quad (\text{II.54})$$

Графическое представление уравнения (II.54) дает рисунок II.32. Кривые $F_1(f_1)$ описывают конкретные системы (см. табл. II.3).

Форму кривых $F_1(f_1)$ определяют соотношения:

$$\left. \frac{dF_1}{df_1} \right|_{f_1 \rightarrow 0} = r_2^{-1};$$

$$\left. \frac{dF_1}{df_1} \right|_{f_1 \rightarrow 1} = r_1^{-1}.$$

Поэтому кривые 1 и 3 выпуклые ($r_2 < 1$, $r_1 > 1$), кривая 6 вогнутая ($r_2 > 1$, $r_1 < 1$), а кривые 2 и 5 немонотонные ($r_2 < 1$, $r_1 < 1$ в первом случае, $r_2 > 1$, $r_1 > 1$ во втором).

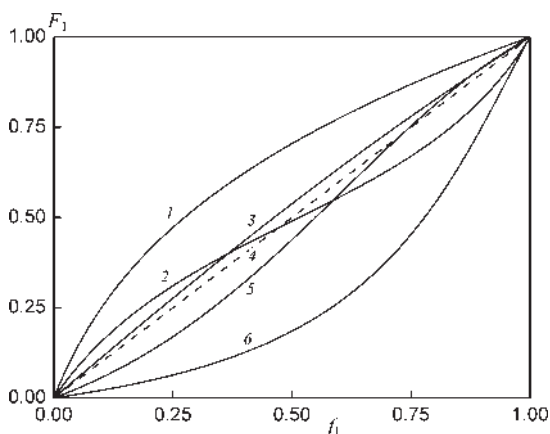


Рис. П.32

Графическое представление уравнения (П.54). Номера кривых соответствуют номерам систем из таблицы П.3

Т а б л и ц а П.3

Константы сополимеризации некоторых систем

№	Сомономеры	r_1	r_2
1	Винил хлористый — Винацетат	2,1	0,5
2	Метиметакрилат — Стирол	0,46	0,52
3	Акрилонитрил — <i>n</i> -Бутилакрилат	1,2	0,89
4	Азеотропная система	1,0	1,0
5	Стирол — Изопрен	1,38	2,05
6	Винил хлористый — Стирол	0,43	5,3

Если обе константы сополимеризации равны единице, то зависимость $F_1(f_1)$ выражается прямой 4, т. е. состав сополимера равен составу смеси мономеров.

Уравнение Майо — Льюиса определяет мгновенный состав сополимера при заданных концентрациях сомономеров M_1 и M_2 . В практических целях его применяют к начальной стадии процесса, когда изменение концентраций обоих сомономеров менее 10%. Тогда dM_1/dM_2 приравнивают к m_1/m_2 — отношению количеств образовавшихся звеньев сополимера каждого типа. Для определе-

ния интегрального состава необходимы сведения о кинетике расхода сомономеров в ходе процесса.

В части I, исходя из классической системы уравнений сополимеризации, мы нашли, что скорости расхода сомономеров могут быть представлены как функции от выражения $r_1 M_1 / M_2$, а именно:

$$\begin{aligned}\frac{dM_1}{d\tau} &= -\left(r_1 \frac{M_1}{M_2} + 1\right); \\ \frac{dM_2}{d\tau} &= -\frac{M_2}{r_1 M_1} \left(r_1 r_2 + r_1 \frac{M_1}{M_2}\right); \\ d\tau &= k_{12} R_1 M_2 dt.\end{aligned}\quad (\text{II.55})$$

В свою очередь,

$$\begin{aligned}\frac{M_1}{M_2} &= \frac{M_{10}}{M_{20}} e^{(1-r_1)\theta} + \frac{r_2 - 1}{1 - r_1} (e^{(1-r_1)\theta} - 1); \\ d\theta &= \tau / M_2 = k_{12} R_1 dt.\end{aligned}\quad (\text{II.56})$$

Подстановка равенства (II.56) во второе уравнение системы (II.55) дает:

$$\frac{d \ln M_2}{d\theta} = -1 - \frac{r_2}{\left(\frac{M_{10}}{M_{20}} + \frac{r_2 - 1}{1 - r_1}\right) e^{(1-r_1)\theta} - \frac{r_2 - 1}{1 - r_1}}. \quad (\text{II.57})$$

Интегрированием (II.57) с последующей подстановкой (II.56) получаем уравнения для кинетики сополимеризации, правда, выраженные через условное время θ .

$$\begin{aligned}\ln \frac{M_2}{M_{20}} &= -\frac{r_2}{r_2 - 1} \ln \left\{ \left(1 + \frac{M_{20}}{M_{10}} \cdot \frac{r_2 - 1}{1 - r_1} \right) e^{(1-r_1)\theta} - \frac{M_{20}}{M_{10}} \cdot \frac{r_2 - 1}{1 - r_1} \right\} + \theta \frac{1 - r_1 r_2}{r_2 - 1}; \\ \ln \frac{M_1}{M_{10}} &= -\frac{1}{r_2 - 1} \ln \left\{ \left(1 + \frac{M_{20}}{M_{10}} \cdot \frac{r_2 - 1}{1 - r_1} \right) e^{(1-r_1)\theta} - \frac{M_{20}}{M_{10}} \cdot \frac{r_2 - 1}{1 - r_1} \right\} + \theta \frac{1 - r_1 r_2}{r_2 - 1}.\end{aligned}\quad (\text{II.58})$$

В случае $r_1 = r_2 = 1$

$$\ln \frac{M_2}{M_{20}} = \ln \frac{M_1}{M_{10}} = - \left(1 + \frac{M_{20}}{M_{10}} \right) \theta. \quad (\text{II.58a})$$

На рисунке II.33 приведены кинетические кривые расхода сомономеров в условном времени θ при равных концентрациях $M_{10} = M_{20}$. При этих условиях начальные скорости пропорциональны константам сополимеризации (рис. II.33, врезка). Это следует из системы (II.55):

$$\begin{aligned} \frac{dM_1/M_{10}}{d\theta} \Big|_{\theta=0} &= - \left(r_1 + \frac{M_{20}}{M_{10}} \right); \\ \frac{dM_2/M_{20}}{d\theta} \Big|_{\theta=0} &= - \left(1 + r_2 \frac{M_{20}}{M_{10}} \right). \end{aligned} \quad (\text{II.59})$$

Независимо от того, как выражено время, из анализа кинетики можно найти, как расходуется один сомономер по отношению к другому, т. е. выяснить, как меняется состав сополимера.

На рисунке II.34 приведены соответствующие кривые расхода M_2 относительно M_1 . Как видно, при близких константах сополимеризации вне зависимости от их величины оба сомомера расходуются почти параллельно (кривые 2–5). Это означает, что по ходу процесса состав сополимера существенно не меняется. Напротив, при большой разнице в величинах r_1 и r_2 сополимер в начале обогащается тем компонентом, которому соответствует большее значение константы сополимеризации. Так, в системе 1 r_1 заметно больше r_2 и соответственно практически до 50% превращения M_1 вносит существенно больший вклад в состав полимера (кривая 1). Обратный эффект демонстрирует кривая 6, поскольку в системе 6 $r_1 \ll r_2$.

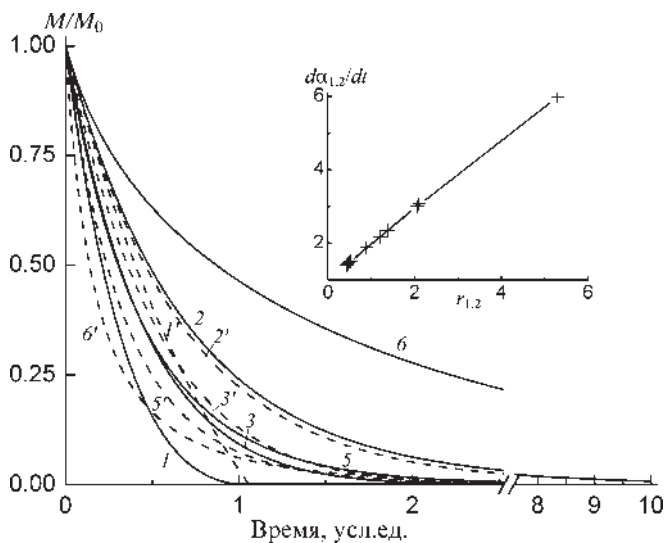


Рис. II.33
Кинетика расхода сомономеров M_1 (сплошные кривые)
и M_2 (пунктир):

цифры у кривых соответствуют номерам систем таблицы II.3; на врезке зависимость начальной скорости от величины констант сополимеризации.

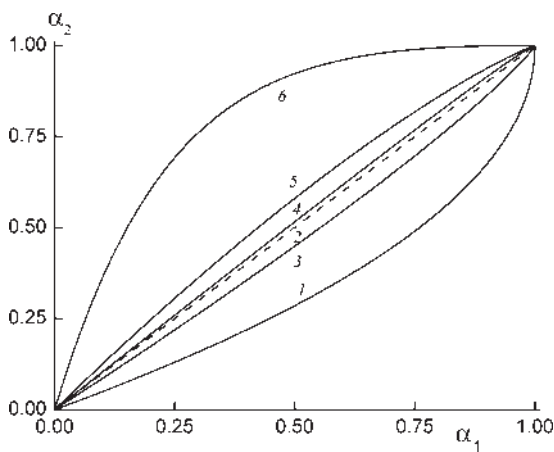
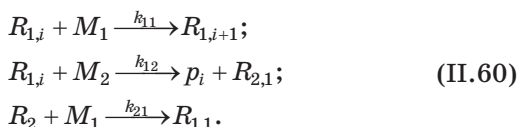


Рис. II.34
Корреляция между конверсиями сомономеров
(цифры у кривых соответствуют номерам систем таблицы II.3)

6.3.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПО ЦЕПИ СОПОЛИМЕРА

Свойства сополимера зависят не только от его состава, который, в конце концов, определяется составом смеси мономеров, но также характером распределения звеньев по цепи. Последние могут формировать блоки самой различной протяженности.

С учетом условия стационарности кинетика формирования блоков в цепи сополимера представится схемой:



Здесь $R_{1,i}$ и p_i представляют собой концевой (активный) и внутренний блоки, состоящие из i мономерных звеньев первого типа. Схема (II.60) описывается системой уравнений (II.61)

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{dt} &= -k_{12}M_1R_1(r_1 + M_2/M_1); \\ \frac{dM_2}{dt} &= -k_{12}M_2R_1(1 + r_2M_2/M_1); \\ \frac{d}{dt}R_{1,1} &= k_{21}M_1R_2 - k_{12}R_{1,1}(r_1M_1 + M_2); \\ \frac{d}{dt}R_{1,i} &= k_{12}r_1M_1R_{1,i-1} - k_{12}R_{1,i}(r_1M_1 + M_2); \\ \frac{dp_i}{dt} &= k_{12}M_2R_{1,i}, \end{aligned} \quad (\text{II.61})$$

которая стандартным образом сворачивается в систему уравнений для моментов ПФ

$$\begin{aligned} \Phi_R(s) &= \sum_{i=1} s^i R_{1i}, \quad \Phi_p(s) = \sum_{i=1} s^i p_i; \\ \frac{d\Phi'_R}{dt} &= k_{12}M_2\Phi_R + k_{12}r_1M_1\Phi_R - k_{12}M_2\Phi'_R; \\ \frac{d\Phi''_R}{dt} &= 2k_{12}r_1M_1\Phi'_R - k_{12}M_2\Phi''_R; \end{aligned}$$

$$\Phi_R \equiv R_1;$$

$$\frac{d\Phi_p}{dt} = k_{12}M_2\Phi_R;$$

$$\frac{d\Phi'_p}{dt} = k_{12}M_2\Phi'_R;$$

$$\frac{d\Phi''_p}{dt} = k_{12}M_2\Phi''_R.$$

На рисунке П.35 приведены примеры строения цепи сополимера в зависимости от состава смеси мономеров (а) и кинетических констант (б). Как видно, число блоков n

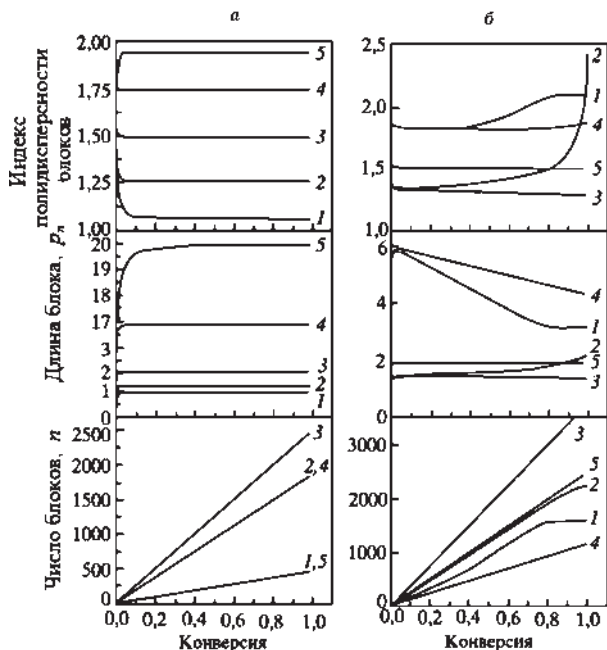


Рис. П.35

Зависимость структуры сополимеров от кинетических условий:

а — $r_1 = r_2 = 1$, $M_1 + M_2 = 10$ моль/л, $M_1 = 0,5$ (1), 2,5 (2), 5 (3), 7,5 (4) и 9,5 моль/л (5); б — $M_1 = M_2 = 5$ моль/л; $r_1 = 5,0$ (1, 4), 0,5 (2, 3), 1,0 (5); $r_2 = 0,2$ (1, 3), 2,0 (2, 4), 1,0 (5).

максимально при равной концентрации сомономеров. При выбранных кинетических условиях (а)

$$n = \frac{M_1 M_2 \alpha}{(M_1 + M_2) C},$$

где C — число цепей.

Соответственно, средняя длина блока $p_n = \frac{M_1 \alpha}{C n} = 1 + M_1 / M_2$. Индекс полидисперсности $\gamma = p_w / p_n$ близок к единице для коротких цепей и приближается к двум для максимально длинной цепи (кривая 5) в согласии с формулой для распределения Флори:

$$\gamma = 2 - 1 / p_n = 2 - \frac{M_2}{M_1 + M_2}.$$

Число блоков значительно увеличивается, когда $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, и уменьшается в противоположном случае (ср. прямые 3, 4 и 5, рис. рис. П.36б). Соответственно меняется средняя длина блока. Этот эффект обусловлен тем, что при низком значении констант сополимеризации преобладает реакция роста цепи на «чужом» мономере ($k_{21} > k_{11}$, $k_{12} > k_{22}$), т. е. обрыв блока. Большие константы, наобо-

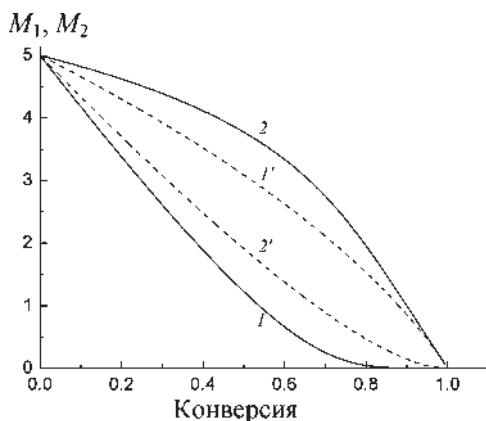


Рис. П.36

Кинетика расхода сомономеров M_1 (1, 2) и M_2 (1', 2') при условиях $r_1 = 5$, $r_2 = 0,2$ (1, 1') и $r_1 = 0,5$, $r_2 = 2$ (2, 2')

**Влияние типа реакции на константы сополимеризации
метилметакрилата (M_1) и n -бутилметакрилата (M_2)**

Тип реакции	r_1	r_2
Анионная	1,04	0,81
Координационная (алкил Ti + триалкил Al)	1,10	0,72
GTP	1,76	0,67
ATRP	0,98	1,26
Радикальная с катализом передачи цепи	0,75	0,98
Классическая радикальная	0,93	1,22

рот, обеспечивают прогрессивный рост блока ($k_{11} > k_{21}$, $k_{22} > k_{12}$). Сложный вид кривых 1 и 2 обусловлен сильной разницей в темпах расхода сомономеров из-за различия кинетических констант (рис. II.36).

Следует заметить, что величина констант сополимеризации естественным образом зависят от механизма процесса. Примером могут служить данные для метилметакрилата и n -бутилметакрилата (табл. II.4).

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что модель Майо — Льюиса применима далеко не во всех случаях, в особенности, к процессам сополимеризации мономеров с полярными и объемными заместителями. Поэтому были предложены ее уточнения, учитывающие влияние предпоследнего и даже двух предпоследних звеньев на реакционную способность макрорадикала. Естественно, при этом значительно усложняются все расчеты (вместо двух следует определять шесть констант) и, соответственно, возможности анализа экспериментальных данных. Однако и эта модель оказалась не вполне адекватной. Как показывают многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, важным фактором оказывается среда, ее способность к структурообразованию (см. часть I).

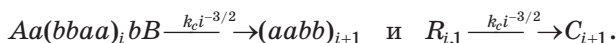
Заметим, что реакция межцепного обмена независимо от значений констант сополимеризации приводит в пределе к равновесному, наиболее вероятному распределению звеньев сомономеров по цепи.

6.4. ЦИКЛИЗАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Образование линейных полимеров путем поликонденсации сопровождается, как правило, реакцией циклизации. Циклические продукты возникают также при ионной полимеризации как следствие реакции межцепного обмена.

Выход и ММР циклических макромолекул при поликонденсации являлся предметом расчета в целом ряде работ. В основе всех подходов лежит связь между вероятностью $p_c(i)$ замыкания в цикл линейной свободно сочлененной цепи, состоящей из i звеньев: $p_c(i) \propto i^{-3/2}$ или $i^{-5/2}$ в равновесном случае.

Для учета реакции циклизации следует в дополнение к схеме (II.15) рассмотреть реакцию



Соответственно, систему (II.16) дополняют члены, определяющие скорость образования циклических макромолекул.

$$\begin{aligned} \frac{dR_{1,1}}{dt} &= 4k_1 R_{0,0} R_{0,2} - 2k_2 R_{1,1} (R_{0,0} + R_{2,2}) - \\ &- k_3 R_{i,1} \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,2} + R_{j,1} + 2R_{j,0}); \\ \frac{dR_{i,1}}{dt} &= 2k_2 (R_{i-1,0} R_{0,2} + R_{i-1,2} R_{0,0} - R_{i,1} (R_{0,0} + R_{2,2})) - \\ &- k_3 R_{i,1} \sum_{j=1}^{\infty} (2R_{j,2} + R_{j,1} + 2R_{j,0}) + \\ &+ 2k_3 \sum_{j=1}^i (2R_{j,2} R_{i-j-1,0} + R_{j,1} R_{i-j-1,1}) - k_c i^{-3/2} R_{i,1}; \\ \frac{dC_{i+1}}{dt} &= k_c i^{-3/2} R_{i,1}. \end{aligned} \tag{II.62}$$

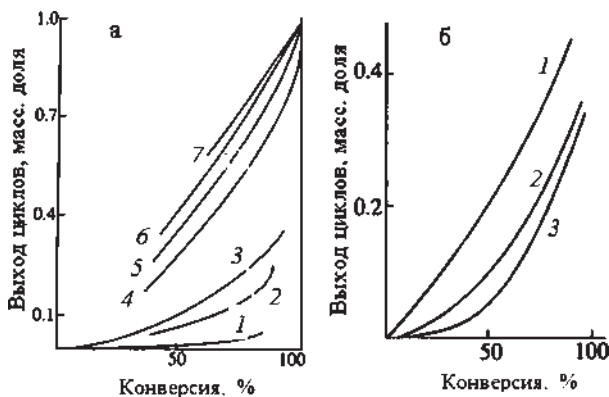


Рис. П.37

Накопление циклических продуктов в процессе поликонденсации.

a — эффект замещения отсутствует, $k_2/k_1 = 1$, $k_c/k_1 = 0,1$ (1), 0,5 (2), 1 (3), 5 (4), 10 (5), 20 (6), 50 (7); *б* — наличие эффекта замещения. $k_c/k_1 = 1$, $k_2/k_1 = 0,1$ (1), 1 (2), 5 (3).

Заметим, что длина цепи в данном случае выражена в числе связей между звеньями цепи.

Результаты интегрирования системы (П.62) приведены на рисунке П.37, где показана зависимость выхода циклических продуктов поликонденсации от кинетических условий реакции.

Естественно, с ростом величины константы циклизации k_c накопление циклов протекает быстрее (рис. П.37а). Заметим, что в расчетах оперировали с отношением констант k_c/k_1 . Это означает, в частности, что рост константы циклизации может быть обусловлен разбавлением системы, поскольку k_c характеризует скорость мономолекулярной реакции, пропорциональной концентрации реагента в первой степени, а k_1 — бимолекулярной, пропорциональной квадрату концентрации. Но в любом случае к концу процесса практически все макромолекулы циклизуются¹⁶, если, конечно, система эквивалентна (см. табл. П.5,

¹⁶ Заметим, что Флори сомневался в возможности циклизации цепей на завершающей стадии реакции по причине крайне низкой концентрации концевых групп и вследствие этого малой вероятности их встречи.

расчеты № 5–8, 9–11, 12–15, 16–18). При преобладании концентрации одного из сомономеров сохранятся линейные цепи с однотипными концевыми звеньями. Положительный эффект замещения ($k_2/k_1 > 1$) будет снижать скорость циклообразования (рис. II.37б), так как повысит вероятность превращения цепей типа $A...B$ в $A...A$ или $B...B$ и тем самым снизит их концентрацию, а значит, и скорость реакции образования циклов.

Как следует из данных, приведенных в таблице II.5, степень полимеризации и индекс полидисперсности циклических продуктов растут с глубиной превращения, но зависят также и от кинетических параметров. Так, напри-

Т а б л и ц а II.5

Характеристика процессов циклизации

№ рас- чета	k_c/k_1	k_2/k_1	α	m_c	P_n	P_w	P_w/P_n
1	1	1	0,75	0,24	2,19	2,49	1,14
2	1	1	0,86	0,32	2,29	2,81	1,23
3	1	1	0,90	0,38	2,40	3,24	1,35
4	1	1	0,91	0,41	2,57	4,15	1,61
5	10	1	0,58	0,44	2,05	2,10	1,02
6	10	1	0,82	0,70	2,14	2,30	1,07
7	10	1	0,95	0,89	2,26	2,66	1,18
8	10	1	0,97	0,92	2,29	2,76	1,21
9	100	1	0,58	0,56	2,02	2,03	1,005
10	100	1	0,86	0,85	2,025	2,05	1,01
11	100	1	0,95	0,95	2,03	2,06	1,01
12	10	10	0,52	0,23	2,015	2,03	1,01
13	10	10	0,81	0,55	2,05	2,11	1,03
14	10	10	0,95	0,77	2,20	2,45	1,11
15	10	10	0,99	0,87	2,34	2,88	1,23
16	10	0,1	0,31	0,27	2,04	2,09	1,02
17	10	0,1	0,78	0,78	2,13	2,33	1,09
18	10	0,1	0,95	0,95	2,14	2,39	1,12

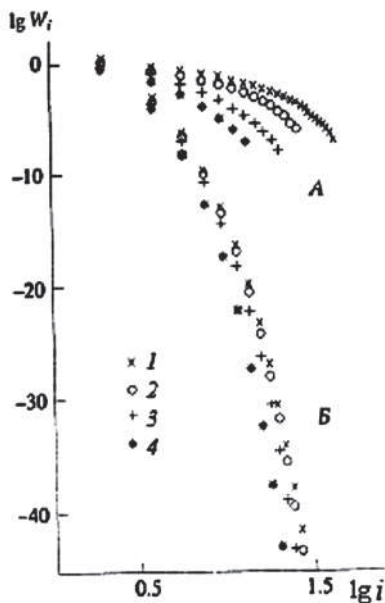


Рис. П.38

Весовые функции ММР циклических продуктов неравновесной (а) и равновесной (б) поликонденсации ($k_c/k_1 = 10$):

$\alpha = 0,99$ (1), $0,85$ (2), $0,65$ (3) и $0,34$ (4).

мер, для вариантов расчета 11 и 18 α и m_c одинаковы, однако степени полимеризации различны. Можно сопоставить также результаты расчетов 2 и 10, 5 и 9, 6 и 13, 7, 11, 14 и 18 (одинаковые α , но разные m_c), а также 1, 12 и 16, 7 и 15, 11 и 18, 14 и 17, для которых одинаковы m_c , но различны конверсии.

Во всех представленных в таблице случаях P_n близка к двум. Индекс полидисперсности также невелик. По существу, львиная доля циклов образуется за счет реакции первого члена ряда, $R_{1,1}$.

На рисунке П.38 представлены кривые ММР циклических продуктов. Как видно, рост конверсии ведет к повышению концентрации больших циклов и росту ширины их ММР. Для сравнения приведены данные по равновесному ММР циклов (б). В этом случае доля наименьшего

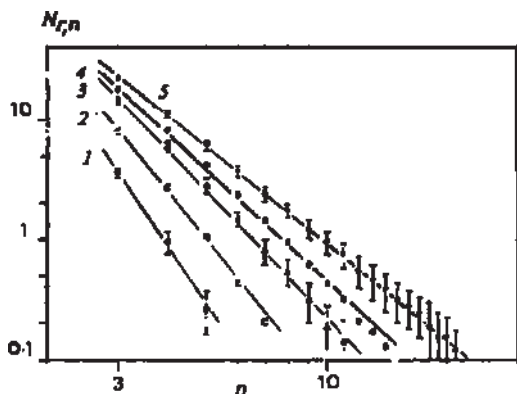


Рис. П.39

Численная функция ММР циклов в процессе поликонденсации при глубине превращения 0,545 (1), 0,700 (2), 0,849 (3), 0,915 (4) и 0,983 (5) (данные М. Н. Fawcett и др. [3])

цикла еще выше. Однако само распределение практически не зависит от глубины превращения.

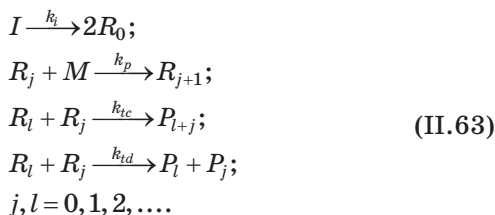
Очевидно, что подобное идеализированное рассмотрение достаточно далеко от реальности, поскольку за бортом оказываются такие факторы, как ограниченная гибкость цепи и исключенный объем, т. е. запрет на самопересечения. Использование компьютерных моделей позволяет избежать этих ограничений. Так, например, моделирование методом Монте-Карло процесса образования циклов в ходе поликонденсации показало, что численная функция $N_{r,n}$ их распределения по размерам описывается степенным уравнением $N_{r,n} \propto q^n$ (рис. П.39), причем $\lg q = -8,875 + 6,250\alpha$.

6.5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРЫВОМ ЦЕПИ (РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)

Как правило, стандартная схема радикальной полимеризации включает в себя элементарные реакции медленного или постоянного инициирования и квадратичного обрыва кинетической цепи. При расчете кинетики процесса обоснованно допускают выполнимость условия стационарности по активным центрам.

**6.5.1.
КЛАССИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ
(НЕИЗМЕННОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ
В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ)**

В самом простом варианте схему процесса можно представить как:



Здесь $k_{td} = \delta k_t$ — константа скорости реакции обрыва цепи путем диспропорционирования, $k_{tc} = (1 - \delta)k_t$ — то же путем рекомбинации.

Использование ПФ и обращение к моментам ведет к системе уравнений (II.64).

$$\begin{aligned} R &= (k_i I / k_t)^{1/2}; \\ \Phi'_r &= k_p M / k_t; \\ \Phi''_r &= 2\Phi' \frac{k_p M}{(k_i k_t I)^{1/2}}; \\ \frac{d\Phi_p}{dt} &= \frac{1 + \delta}{2} k_t R^2; \\ \frac{d\Phi'_p}{dt} &= k_t R \Phi'_r = k_p R M; \\ \frac{d\Phi''_p}{dt} &= k_t R \Phi''_r + (1 - \delta) k_t \Phi_r'^2. \end{aligned} \quad (\text{II.64})$$

На рисунке II.40 показано, как меняются в процессе реакции средняя степень полимеризации (рис. II.40а) и индекс полидисперсности (рис. II.40б) в зависимости от соотношения кинетических констант обрыва цепи — рекомбинации и диспропорционирования. Рекомбинация, естественно, приводит к образованию вдвое более длинных макромолекул, чем диспропорционирование. С течением времени степень полимеризации падает вследствие расхода

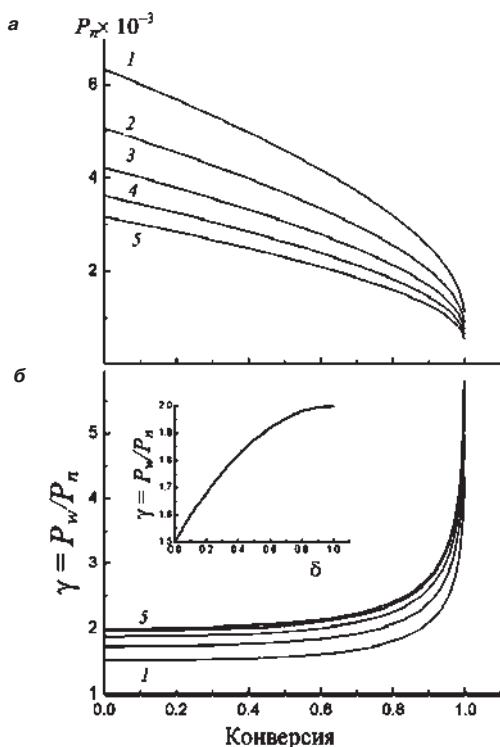


Рис. П.40

Конверсионная зависимость среднечисленной степени полимеризации (а) и индекса полидисперсности (б) при радикальной полимеризации (на врезке $\alpha \rightarrow 0$):

$\delta = 0$ (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4) и 1,0 (5).

мономера, но соотношение сохраняется. Индекс полидисперсности в начале полимеризации в первом случае равен 1,5, во втором 2. На врезке показано, как меняется его начальное значение в зависимости от соотношения констант обрыва. В конце процесса наблюдается существенный рост величины γ . Очевидно, что уширение распределения обусловлено суммированием разнодлинных макромолекул, сформированных на различных глубинах превращения.

Рассмотренная выше схема процесса полимеризации предполагает, что диссоциация инициатора генерирует

радикалы со стопроцентной вероятностью. На самом деле эффективность инициирования, как правило, значительно ниже (см. часть I).

Высокотемпературные процессы сопровождаются, как правило, деструкцией, которая, правда, протекает с меньшей скоростью, чем полимеризация.

Иллюстрацией могут служить результаты работы J. D. Campbell и др. [4] по полимеризации стирола в реакторе непрерывного действия. Как показывают данные, приведенные в таблице II.6, с увеличением времени пребывания выход полистирола растет незначительно, но

Т а б л и ц а II.6

**Зависимость процесса полимеризации стирола
от температуры [4]**

Температура, °C	Время пребывания, мин	Выход, %	M_n	M_w/M_n
343	5*	90,0	825	1,53
	15	94,1	422	1,35
	30	95,8	367	1,25
	60	94,9	313	1,18
	90	95,4	309	1,14
316	5	89,5	1112	2,43
	15	94,8	808	1,92
	30	97,2	615	1,65
	60	96,5	512	1,41
	90	97,0	464	1,38
288	5	79,0	2754	2,56
	15	93,7	1708	2,37
	30	93,1	1280	2,28
	60	97,8	963	2,12
	90	96,8	750	1,62
260	5	69,0	5747	3,21
	15	87,4	3712	2,58
	30	91,6	2656	2,20
	60	95,4	1769	2,26
	90	98,0	1400	2,87

Примечание. * Температура 330°C.

падают молекулярная масса и индекс полидисперсности. Эффект снижения тем ярче, чем выше температура. Разрыв цепей сопровождается отщеплением низкомолекулярных фрагментов, главным образом, размером в два — три звена.

6.5.2. ИЗМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В целом ряде систем наблюдается по ходу процесса рост приведенной скорости полимеризации W/M . Это так называемый гель-эффект, или эффект Троммсдорфа. Причиной его является падение константы скорости бимолекулярного обрыва цепи k_t в связи с переходом реакции обрыва в диффузионную область. Этот эффект иллюстрирует рисунок П.41, на котором показано, как меняются значения эффективности инициирования ϕ и кинетических констант k_p и k_t по ходу полимеризации стирола. Если k_p и ϕ практически постоянны до больших конверсий, по-

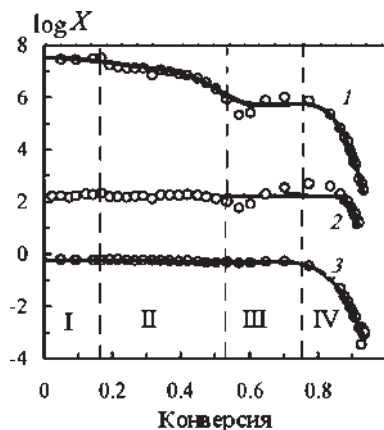


Рис. П.41
Изменение значений эффективности инициирования ϕ и кинетических констант k_p и k_t по ходу полимеризации стирола (данные Р. В. Zetterlund и др. [5]):

X — экспериментально полученные значения констант обрыва k_t (1), роста k_p (2) цепи и эффективности инициирования ϕ (3) при полимеризации стирола при 70°C. Размерность констант — л·моль⁻¹·с⁻¹. I–IV — области конверсии, связанные с изменением механизма реакции обрыва цепи.

рядка 80%, то k_t в процессе полимеризации уменьшается на несколько порядков.

Учитывая характер зависимости константы обрыва от глубины превращения, различают четыре стадии. Первая (I), простирающаяся до 10–20%, характеризуется практическим постоянством k_t . На второй стадии (II), примерно до 50%, наблюдается значительное ее падение. Затем, в интервале приблизительно 50–80%, величина константы стабилизируется (III). Наконец, на последнем этапе (IV) она уменьшается почти на 3 порядка.

Физическую природу этой зависимости в настоящее время связывают с вязкостью среды. Действительно, прямые измерения кинетики полимеризации в разбавленных растворах показали, что k_t обратно пропорциональна вязкости, т. е. лимитируется диффузией. С. Бенсон и А. Норс более полувека назад предложили модель реакции квадратичного обрыва, включающей три стадии, две из которых имеют диффузионную природу: диффузия макрорадикалов, затем подстраивание концевых фрагментов в такое пространственное положение, которое делает возможным реализацию конечной фазы — собственно химической реакции. Предполагается, что на первой стадии полимеризации концентрация цепей достаточно низкая, так что их взаимодействием можно пренебречь, хотя макровязкость системы растет с самого начала. В этой области лимитирующей является сегментальная диффузия. Границу между I и II областями определяет так называемая критическая концентрация c^* , которую в реологии рассматривают как условие соприкосновения клубков макромолекул, при котором $c^*[\eta] \approx 1$. По физическому смыслу это условие означает, что средние концентрации звеньев внутри и вне клубка примерно равны:

$$\frac{3}{4\pi} \frac{\bar{M}_n}{R_g^3 N_A} \leq c^* \leq \frac{\bar{M}_n}{R_g^3 N_A}, \quad R_g^2 = C_\infty \bar{P}_n l^2,$$

где N_A — число Авогадро; C_∞ — коэффициент; l — длина звена цепи; R_g — гидродинамический радиус клубка макромолекулы.

На второй стадии полимеризации лимитирующей становится диффузия макрорадикалов в силу увеличивающейся концентрации зацеплений или узлов иной физической природы. Особенности третьей стадии объясняют тем, что макрорадикалы становятся практически неподвижными, а их аннигиляция осуществляется за счет диффузии низкомолекулярных радикалов, так называемой реакционной диффузии. Наконец, в конце процесса вследствие стеклования системы даже низкомолекулярные компоненты теряют трансляционную подвижность. Наряду с резким падением константы обрыва в IV области также убывают константа роста и эффективность инициирования. Удельную скорость полимеризации W/M определяет соотношение:

$$W / M = k_p \sqrt{\frac{\phi k_i I}{k_t}}.$$

Поэтому она растет, пока k_t падает, а ϕ и k_p не меняются, т. е. на протяжении трех стадий процесса. Переходу в четвертую стадию, характеризующуюся резким уменьшением константы роста цепи, эффективности инициирования и вследствие этого падением удельной скорости полимеризации, соответствует максимум величины W/M . В этом явлении, собственно, и состоит гель-эффект. Поскольку увеличение скорости роста цепи, обусловленное гель-эффектом, в определенной степени компенсирует падение скорости, связанное с расходом мономера в процессе полимеризации, не следует ожидать заметного уширения ММР по сравнению с тем, что наблюдается в случае неизменных кинетических констант. Зато степень полимеризации должна увеличиваться. Действительно, если заложить в расчет данные рисунка II.41, то получим почти во всем интервале глубины превращения исходную величину индекса полидисперсности и рост величины P_n (рис. II.42). И, как видно, реакция не доходит до конца вследствие стеклования системы.

Полученный расчетный результат по индексу полидисперсности согласуется с данными эксперимента. Характерно, что рост степени полимеризации наблюдается с са-

мого начала процесса, там, где, казалось бы, константа обрыва цепи не меняется. Во-первых, это может быть связано с методом аппроксимации зависимости $k_t(\alpha)$, т. е. в этой области конверсии функция слабо, но все же падающая. Однако, если обратимся к данным эксперимента, например к рисунку П.43, то заметного роста степени полимеризации не обнаружим, хотя тенденция к этому все же прослеживается. По-видимому, это связано с тем, что критическая концентрация полимера не превышает процента,

Рис. П.42
Изменение среднечисленной степени полимеризации (а) и индекса полидисперсности (б) в ходе полимеризации с обрывом рекомбинации (1) и диспропорционирования (2) (расчет по данным рисунка П.41). Пунктирные кривые — результаты расчета с неизменяемыми кинетическими константами

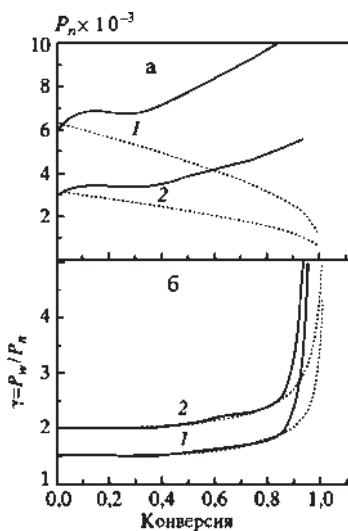
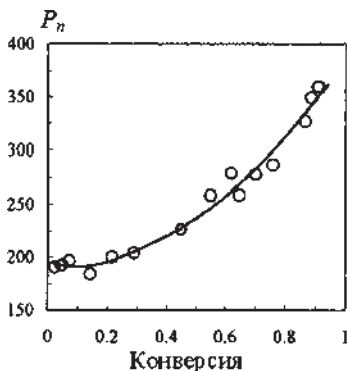


Рис. П.43
Полимеризация стирола в блоке при 70°C, инициатор диметилловый эфир 2,2-азо-бис-изомасляной кислоты (0,02 моль/л) (данные Р. А. Clay, R. G. Gilbert [6])



а в интервале до 15–20% полимерные клубки заметно перекрываются и заполняют собой весь объем системы, так что мономерная среда насыщена полимерными звеньями. Следствием этого может являться увеличение микровязкости (хотя и не в такой степени, как макровязкость) и некоторое падение k_t .

Гель-эффект обнаружен также в процессах RAFT-полимеризации. Однако его интенсивность зависит от отношения медиатор/инициатор, как это показано на рисунке П.44. Очевидно, что в этих процессах играет свою роль реакция бимолекулярного обрыва тем сильнее, чем меньше его величина. По существу, бимолекулярный обрыв не обнаруживается только в случае, когда $X_0/I_0 \approx 10$ (кривая 5).

Хотя обычно кинетические расчеты базируются на принципе Флори (независимость констант от длины цепи), прямые измерения показывают, что на самом деле это положение не соблюдается. В экспериментах при импульсном инициировании полимеризации было установлено, что константа скорости роста уменьшается с увеличением периода времени между импульсами, тогда как молекулярная масса образующегося полимера растет пропорци-

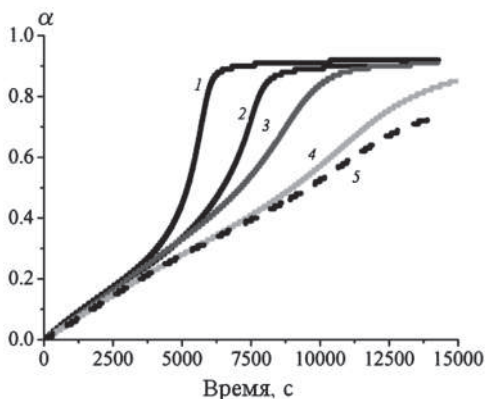


Рис. П.44

Кинетика RAFT-полимеризации стирола, инициатор азо-бис (изобутиро-нитрил) (2 мМ), концентрация медиатора, цианоизо-пропил-2-дитиобензоата (данные G. Johnston-Hall, M. J. Monteiro [7]): 0 (1), 2,13 (2), 4,98 (3), 9,93 (4) и 19,9 мМ (5).

онально времени. Особенность кинетики процесса заключается в том, что под воздействием излучения на фотоинициатор зарождение активных центров происходит практически мгновенно, рост цепей продолжается в течение всего периода времени до следующего импульса, причем бимолекулярного обрыва в заметной степени не происходит. Зато радикалы, возникающие в момент очередного облучения, обрывают практически все растущие цепи. Таким образом, количество полимера, образовавшегося за период времени τ между инициирующим и обрывающим импульсами, определяется формулой $m = k_p MR_0 \tau$ и, соответственно, степень полимеризации равна

$$P = k_p M \tau. \quad (\text{II.65})$$

На рисунке II.45 приведен пример хроматограммы полистирола.

Основной пик характеризует полимер, образовавшийся за время 0,1 с, однако есть дополнительный пик, относящийся к более крупным молекулам: некоторая часть цепей не обрывается, но продолжает расти в течение следующего периода. Условия роста макромолекул таковы (по существу, живая полимеризация с мгновенным инициированием), что ММР должно бы характеризоваться формулой Пуассона. Однако эксперимент показывает, что получается более широкое распределение. Этот эффект связывают с зависимостью константы скорости роста от длины цепи. Поскольку степень полимеризации определяется временем τ , соотношение (II.64) позволяет оценить величину k_p и ее зависи-

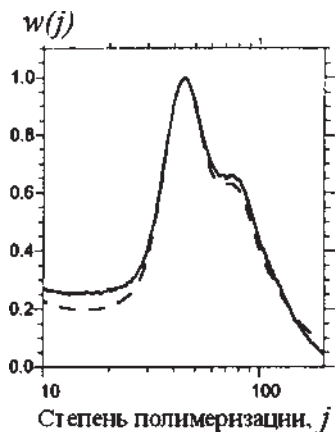


Рис. II.45
Функция ММР (два опыта) полистирола, полученного путем полимеризации при инициировании импульсным лазерным излучением ($M = 4,4$ моль/л, 10 Гц, 25°C) (данные D. A. Shipp и др. [8])

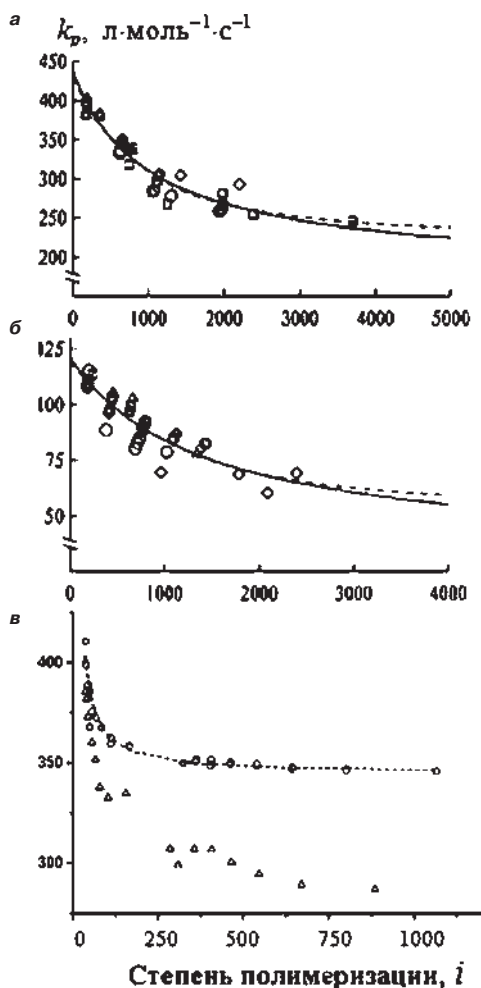


Рис. 11.46

Зависимость константы роста цепи от степени полимеризации метилметакрилата (*a* и *в*) и стирола (*б*), полученные при импульсном иницировании и измеренные методами ГПХ (*a* и *б*) и MALDI-TOF (*в*). Температура 25°C (данные R. X. E. Willemse и др. [9]): *a, б* — данные эксперимента, полученные по первому (○) и второму перегибу (◊), по первому (Δ) и второму максимуму (○) кривой ГПХ (сплошные кривые — уравнение (II.66), пунктирные — уравнение (II.67)); *в* — данные, полученные методом MALDI-TOF (○) и по первому перегибу кривой ГПХ (Δ) (кривая — уравнение (II.67)).

мость от длины цепи (рис. II.46), физический смысл которой видят в конкуренции молекул мономера и звеньев цепи за место в окрестности активного центра. Поэтому экспериментально полученные кривые аппроксимируют функциями, имитирующими сорбционный процесс:

$$k_p(i) = k_p(0) - (k_p(0) - k_p(\infty)) \frac{i}{B+i}; \quad (\text{II.66})$$

$$k_p(i) = (k_p(0) - k_p(\infty)) \exp(-ki) + k_p(\infty). \quad (\text{II.67})$$

Численные значения параметров уравнений приведены в таблице II.7.

Вместе с тем, изучение кинетики полимеризации стирола методом ЭПР + ГПХ дало возможность установить концентрацию макрорадикалов и их молекулярную массу по ходу процесса. Эти результаты привели к выводу, что k_p сохраняет постоянное значение (см. также рисунок II.41) и, следовательно, не зависит от длины цепи.

Использование метода MALDI-TOF для измерения молекулярной массы также дает иные результаты. Отмечено, что в этих экспериментах зависимость k_p от длины цепи проявляется только при $i \leq 100$ (рис. II.46в). Кривую $k_p(i)$ аппроксимируют соотношением:

$$k_p(i)/k_p(\infty) = i/(i - i_{\min}), \quad (\text{II.68})$$

где $i > i_{\min} + 1$.

Т а б л и ц а II.7

Численные значения параметров уравнений (II.65) и (II.66)

Система*		Уравнение (II.65)			Уравнение (II.66)		
		$k_p(0)$	$k_p(\infty)$	B	$k_p(0)$	$k_p(\infty)$	$k \cdot 10^3$
ММА	25°C	438	166	517	430	221	1,831
	50°C	924	208	1091	906	376	0,951
	70°C	1662	112	1402	1618	437	0,766
Ст	25°C	121	27,5	723	119	51	1,495
	40°C	239	95	294	231	119,5	2,792
	55°C	413	152	380	399	199	2,238
	70°C	615	150	832	607	270	1,352

Примечание. * ММА — метилметакрилат, Ст — стирол.

По-видимому, причина различий заключается в недостаточном учете инструментального уширения при определении молекулярной массы методом ГПХ. Вместе с тем, в методе MALDI-TOF также усматривают вероятный источник ошибок — зависимость чувствительности интенсивности сигнала от массы макромолекулы. Таким образом, оба метода определения молекулярной массы вызывают нарекания.

Характер изменения констант с длиной цепи (высокие величины первых членов и быстрая их нивелировка до стационарного значения) аналогичен полученному Флори для реакций поликонденсации, что послужило основанием для формулировки его знаменитого принципа.

Таким образом, можно заключить, что не следует ожидать заметного падения k_p при увеличении длины макро-радикалов сверх 10 звеньев. Положение с константой обрыва более определено. Факт зависимости k_t от длины цепи макро-радикала показан прямыми кинетическими экспериментами, в частности, методом ЭПР. Теоретическое обоснование дает диффузионная модель Бенсона — Норса.

Зависимость $k_t(i)$ для различных мономеров и условий полимеризации выражают степенным законом:

$$k_t(i, i) = k_t(1, 1)i^{-e}.$$

Такой вид связан с тем, что при импульсном инициировании, которое обычно используют в целях определения абсолютной величины кинетических констант, ММР макро-радикалов предполагается близким к монодисперсному. При взаимодействии разнодлинных цепей константы усредняют:

$$k_t(i, j) = \frac{1}{2}(k_t(i, i) + k_t(j, j)) \quad \text{или} \quad k_t(i, j) = \sqrt{k_t(i, i) \cdot k_t(j, j)}.$$

Это следует из характера кинетики расхода радикалов в процессе полимеризации при импульсном инициировании. В отсутствие зависимости k_t от длины цепи кинетика будет описываться законом 2-го порядка:

$$\frac{dR}{dt} = -k_t R^2, \text{ при } t=0 \quad R=R_0;$$

$$\frac{R_0}{R} - 1 = k_t t.$$

Но если k_t зависит от i , ситуация меняется:

$$\frac{R_0}{R} - 1 = k_t t^{1-e}.$$

На рисунке II.47 в координатах реакции 2-го порядка представлена кинетическая кривая расхода радикалов при импульсном иницировании полимеризации. Если при малых временах (область I) закон 2-го порядка выполняется, показатель степени равен единице ($e = 0$), то с течением времени закон нарушается: сначала (область II) показатель степени падает до 0,5 ($e = 0,5$), затем (область III) несколько возрастает ($e = 0,16$).

Если учесть, что длина живых цепей растет пропорционально времени (II.64), то получится, что во временной области I обрываются самые короткие цепи, возможно, с длиной порядка единицы. Несколько большие гибнут во II-й области, и в III-й происходит обрыв самых длинных макрорадикалов.

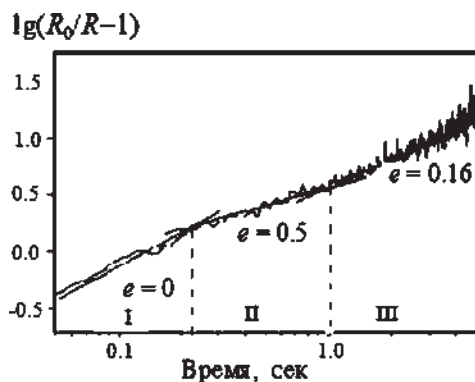


Рис. II.47

Кинетика изменения концентрации радикалов при импульсном фотоинициировании полимеризации дибутилового эфира итаконовой (данные М. Buback и др. [10])

Выразив константу обрыва как $k_t(i, i) = k_t(1, 1)i^{-e}$ и $i = k_p M t$, получим:

$$\frac{R_0}{R} - 1 = k_t(1, 1) \frac{(k_p M)^{-e}}{1 - e} t^{1-e}.$$

При этом значение e свое в каждой временной области, т. е. зависит размера цепи. Таким образом, в общем виде зависимость константы обрыва от длины может быть записана следующим образом:

$$k_t(i, i) = \begin{cases} k_t(1, 1) \cdot i^{-e_s}, & i < i_c; \\ k_t(1, 1) \cdot i_c^{-(e_s - e_L)} \cdot i^{-e_L}, & i > i_c, \end{cases} \quad (\text{II.69})$$

причем $i_c \approx 100$.

По физическому смыслу равенство (II.69) созвучно с моделью Бенсона — Норса: для коротких цепей доминирует поступательная диффузия и поэтому $e_s \approx 0,5$, для длинных — сегментальная диффузия, $e_L \approx 0,2$. В таблице II.8 содержатся данные экспериментальных исследований ряда систем. Заметим, что все они были получены для низких глубин превращения или при полимеризации в разбавленных растворах, другими словами, в отсутствие гель-эффекта.

Наличие связи величины константы обрыва цепи с ее длиной нашло отражение в характере функции ММР. Как показано на рисунке II.48, модель, основанная на чисто диффузионном механизме, приводит к расходящимся с экспериментом результатам (рис. II.48a), тогда как учет зависимости (II.69) позволяет количественно описать кривую распределения (рис. II.48б).

* * *

Кинетические особенности формирования линейных полимеров, рассмотренные в данной главе, безусловно, носят общий характер и должны бы учитываться при обсуждении вопросов, относящихся к кинетике формирования топологически более сложных веществ. Однако такая детализация не предусматривается, и без насущной необходимости кинетические подробности типа зависимости кинетических констант от длины цепи в дальнейшем будут игнорироваться.

Параметры соотношения (П.69)

Система	i_c	e_s	e_L	$k_t(1, 1) \cdot 10^{-7},$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
<i>n</i> -Додецилметакрилат, 0°C	50	0,64	0,18	1,1
<i>n</i> -Додецилметакрилат, 0°C	100	0,52	0,21	Нет
Циклогексилметакрилат, 0°C	90	0,50	0,22	3,7
Бензилметакрилат, 0°C	90	0,51	0,21	2,4
Бензилметакрилат, -10°C	90	0,45	0,16	1,3
Бензилметакрилат, -20°C	90	0,55	0,18	2,3
Стирол, 25-50°C	100	0,5	0,2	Нет данных
Стирол, 30°C	~100	0,5	0,24	9,9
Стирол, 25°C	~100	0,5	0,16-0,18	11
Стирол, 80°C, 2200 атм.	~100	0,5	0,26	7
Стирол, 50°C, в растворе	~100	0,5	0,20	Нет данных
Метилметакрилат, 25-50°C	100	0,5	0,20	Нет данных
Метилметакрилат, 30°C	~100	0,5	0,15	6,1
Метилметакрилат, 25°C	~100	0,5	0,16-0,17	5
Метилметакрилат, 50°C, в растворе	~100	0,5	0,20	Нет данных

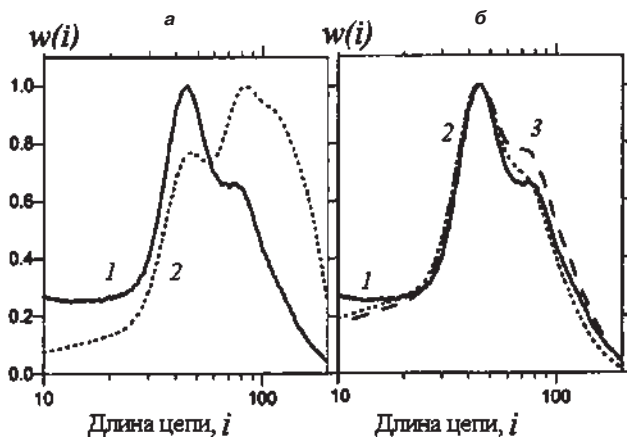


Рис. П.48

Кривые ММР полистирола при импульсном иницировании:

1 — эксперимент; 2 и 3 — расчет. а — диффузионная модель; б — учтена зависимость k_t от длины цепи, $k_t(i, j) = k_{t0}(ij)^{-b}$, $k_{t0} = 1,97 \cdot 10^8$, $b = 0,12$ (2) и $0,16$ (3) (данные D. A. Shipp и др. [11]).

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В англоязычной литературе для обозначения механизмов реакций ветвления — сополимеризационного, конвергентного (сходящегося) и дивергентного (расходящегося) часто употребляют термины: grafting through (прививка через), grafting onto (прививка на) и grafting from (прививка от).

7.1. ПОЛИМЕРЫ ТИПА НЕРЕГУЛЯРНЫХ ДЕРЕВЬЕВ КЕЙЛИ

Будем рассматривать слабо- и сильноразветвленные полимеры с нерегулярной топологией, т. е. типа НРДК. Первые, в частности, образуются за счет реакции передачи цепи на полимер.

7.1.1. РЕАКЦИЯ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕР

В результате полимеризации этилена, ведущейся в условиях высоких давления (150–300 МПа) и температуры (150–320°C), образуется разветвленный полиэтилен низкой плотности. Основным механизмом, обеспечивающим длинноцепочечное ветвление, является отрыв H-атома от основной макромолекулы концевым радикалом и продолжение роста цепи на образовавшемся таким образом срединном радикале (механизм, впервые предложенный Флори). Передача цепи через полимер в заметной степе-

ни наблюдается при радикальной полимеризации алкилакрилатов и винилацетата (при 60°C относительная константа $k_{trp}/k_p = 1,4 \cdot 10^{-4}$). Причем в последнем случае происходит также отрыв атома водорода растущим радикалом от ацетатной CH_3 -группы.

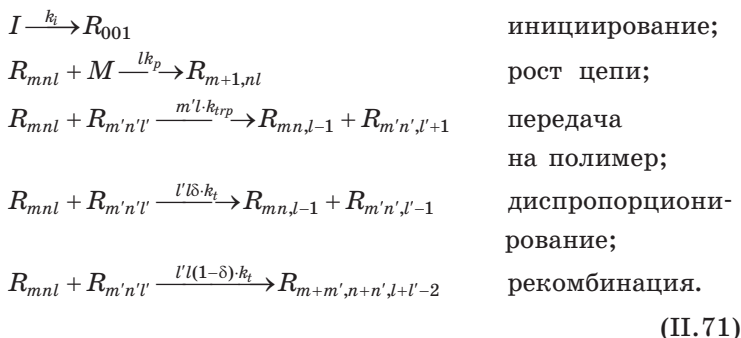
Эффективная константа скорости реакции передачи через полимер в случае полиметилметакрилата на порядок меньше, а в случае полистирола даже на несколько порядков меньше по сравнению с поливинилацетатом. Реакция передачи цепи через полимер осуществляется не только при свободнорадикальной, но и в «живом» режиме контролируемой радикальной полимеризации.

Для характеристики полимера используем векторное обозначение, а именно, R_{mnl} , где m — число звеньев, n — число разветвляющих звеньев, l — число радикалов в макромолекуле. Таким образом,

$$\begin{aligned} \sum_{m,n,l} R_{mnl} &= N, \quad \sum_{m,n,l} m R_{mnl} = \\ &= M_0 - M, \quad \sum_{m,n,l} n R_{mnl} = B, \quad \sum_{m,n,l} l R_{mnl} = R, \end{aligned} \quad (\text{II.70})$$

где N — общее число макромолекул, включая макрорадикалы; $M_0 - M$ — масса полимера (M — мономер), B — число ветвей, точнее, точек ветвления; R — радикалов.

Формирование полимера представляется следующей схемой.



Отметим, что константа инициирования учитывает его эффективность, а коэффициент δ представляет собой долю диспропорционирования в общей реакции квадратичного обрыва.

Система уравнений, соответствующая схеме (II.71), имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{dR_{mnl}}{dt} = & lk_p MR_{m-1,nl} - \\
 & - R_{mnl}(lk_p M + mk_{trp}R + lk_{trp}(M_0 - M) + lk_t R) + \\
 & + k_{trp} \sum_{m'=1}^{m-1} \sum_{n'=0}^n \sum_{l'=1}^{l-1} l' R_{m'n'l'}(m - m') R_{m-m',n-n',l-l'} + \\
 & + (l+1)k_{trp} R_{mn,l+1}(M_0 - M) + mk_{trp} R_{mn,l-1}R + (l+1)\delta k_t R_{mn,l+1}R + \\
 & + \frac{1}{2}(1-\delta)k_t \sum_{m'=1}^{m-1} \sum_{n'=0}^n \sum_{l'=1}^{l+1} l' R_{m'n'l'}(l - l' + 2) R_{m-m',n-n',l-l'+2}. \quad (\text{II.72})
 \end{aligned}$$

m, n, l пробегает значения от 0 до бесконечности.

Систему (II.72), как обычно, сворачиваем, используя ПФ

$$\Phi(s, p, q) = \sum_{m,n,l} s^m p^n q^l R_{mnl},$$

где s, p, q относятся соответственно к числу звеньев, ветвей и радикалов.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Phi}{\partial t} = & (s-1)qk_p \Phi_q M - s(1-pq)k_{trp} \Phi_s R + (1-q)k_{trp} \Phi_q (M_0 - M) + \\
 & + qk_i I + \delta k_t \Phi_q R + \frac{1}{2}(1-\delta)k_t \Phi_q^2 - qk_t \Phi_q R. \quad (\text{II.73})
 \end{aligned}$$

Здесь скобки (s, p, q) опущены для компактности записи. Φ_q и Φ_s представляют собой первые производные Φ соответственно по q и s .

$$\Phi(1, 1, 1) = N, \Phi_q(1, 1, 1) = R, \Phi_s(1, 1, 1) = M_0 - M.$$

Система уравнений для моментов ПФ:

$$\frac{d\Phi}{dt} = k_i I - \frac{1}{2}(1-\delta)k_t \Phi_q^2;$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\Phi_s}{dt} &= k_p \Phi_q M; \\
\frac{d\Phi_q}{dt} &= k_i I - k_t R^2; \\
\frac{d\Phi_p}{dt} &= k_{trp} \Phi_s R; \\
\frac{d\Phi_{ss}}{dt} &= 2k_p \Phi_{sq} M + (1-\delta)k_t \Phi_{sq}^2; \\
\frac{d\Phi_{sq}}{dt} &= k_p \Phi_q M + k_p \Phi_{qq} M + k_{trp} \Phi_{ss} R - k_{trp} \Phi_{sq} (M_0 - M) + \\
&\quad + (1-\delta)k_t \Phi_{sq} \Phi_{qq} - k_t \Phi_{sq} R; \\
\frac{d\Phi_{qq}}{dt} &= 2k_{trp} \Phi_{sq} R - 2k_{trp} \Phi_{qq} (M_0 - M) + (1-\delta)k_t \Phi_{qq}^2 - 2k_t \Phi_{qq} R; \\
\frac{d\Phi_{sp}}{dt} &= k_p \Phi_{qp} M + k_{trp} \Phi_s R + k_{trp} \Phi_{ss} R; \\
\frac{d\Phi_{qp}}{dt} &= k_{trp} \Phi_s R + k_{trp} \Phi_{sq} R - k_{trp} \Phi_{sp} R - k_{trp} \Phi_{qp} (M_0 - M) + \\
&\quad + (1-\delta)k_t \Phi_{qp} \Phi_{qq} - k_t \Phi_{qp} R; \\
\frac{d\Phi_{pp}}{dt} &= 2k_{trp} \Phi_{sp} R.
\end{aligned} \tag{II.74}$$

Двойные нижние индексы означают, что ПФ дважды продифференцирована, т. е. речь идет о вторых моментах.

Систему (II.74) преобразуем, представив все переменные как функции глубины превращения α .

$$\begin{aligned}
\frac{dN}{d\alpha} &= \frac{1+\delta}{2} \frac{k_t R}{k_p (1-\alpha)}; \\
\frac{d\Phi_p}{d\alpha} &= \frac{k_{trp}}{k_p} \frac{\Phi_s}{1-\alpha}; \\
\frac{d\Phi_{ss}}{d\alpha} &= \frac{2\Phi_{sq} M_0}{R} + \frac{(1-\delta)k_t \Phi_{sq}^2}{k_p R (1-\alpha)};
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\Phi_{sq}}{d\alpha} &= \frac{(\Phi_q + \Phi_{qq})M_0}{R} + \frac{k_{trp}}{k_p} \left(\frac{\Phi_{ss}}{1-\alpha} - \frac{\Phi_{sq}M_0\alpha}{R(1-\alpha)} \right) + \\
&+ \frac{k_t\Phi_{sq}}{k_p(1-\alpha)} \left((1-\delta)\frac{\Phi_{qq}}{R} - 1 \right); \\
\frac{d\Phi_{qq}}{d\alpha} &= \frac{2k_{trp}}{k_p(1-\alpha)} \left(\Phi_{sq} - \frac{\Phi_{qq}M_0}{R} \right) + \frac{k_t\Phi_{qq}}{k_p(1-\alpha)} \left((1-\delta)\frac{\Phi_{qq}}{R} - 2 \right); \\
\frac{d\Phi_{sp}}{d\alpha} &= \frac{\Phi_{qp}M_0}{R} + \frac{k_{trp}}{k_p} \frac{\Phi_s + \Phi_{ss}}{1-\alpha}; \\
\frac{d\Phi_{qp}}{d\alpha} &= \frac{k_{trp}}{k_p} \frac{\Phi_s + \Phi_{sq} - \Phi_{sp}}{1-\alpha} - \frac{k_{trp}\Phi_{qp}}{k_p} \frac{M_0\alpha}{R(1-\alpha)} + \\
&+ \frac{k_t\Phi_{qp}}{k_p} \frac{(1-\delta)\Phi_{qq} - R}{R(1-\alpha)}; \\
\frac{d\Phi_{pp}}{d\alpha} &= 2 \frac{k_{trp}\Phi_{sp}}{k_p(1-\alpha)}.
\end{aligned} \tag{II.75}$$

Решение системы (II.75) показало, что при определенных условиях наступает гелеобразование. Кривые 1 и 2 на рисунке II.49 демонстрируют стремление средней степени полимеризации P_w к бесконечности при некотором значении глубины превращения, которое принимаем за гель-точку.

Зависимость гель-точки α_c от кинетических параметров процесса полимеризации приведена на рисунке II.50а–в.

Представленные на рисунке II.50 данные свидетельствуют о том, что реализуется линейная зависимость обратной величины α_c от эффективной константы скорости реакции передачи на полимер k_{trp}/k_p , причем на оси абсцисс отсекается некоторая величина $(k_{trp}/k_p)_c$; при этом значении константы, как явствует из рисунка II.50а, $\alpha_c = 1$, т. е. при меньших — гелеобразование отсутствует. Наклон прямых пропорционален начальной концентрации мономера (рис. II.50а, врезка), обратно пропорционален удельной скорости обрыва $k_t R/k_p$ (рис. II.50б, врезка) и пропорционален величине $1 - \delta$ (рис. II.50в, врезка), т. е.

Рис. П.49
Зависимость средней
степени полимеризации P_w
от конверсии
($M_0 = 10$ моль/л,
 $k_t R/k_p = 10^{-2}$ моль/л):
 $k_{trp}/k_p \cdot 10^4 = 6$ (1), 4 (2), 3 (3), 2 (4),
1 (5); $\delta = 0$.

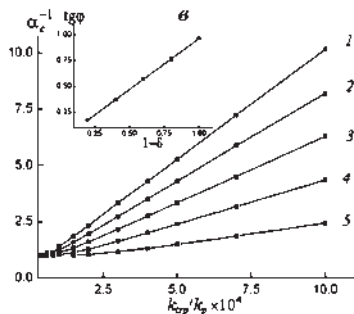
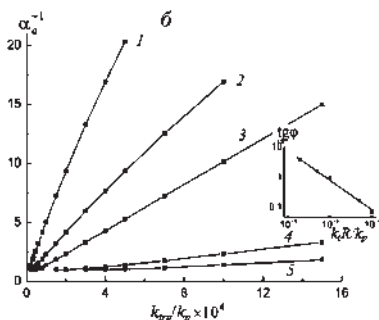
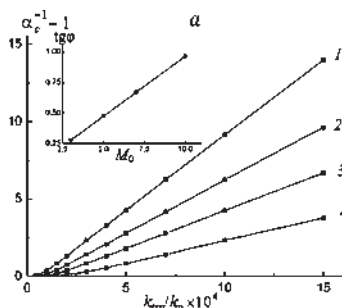
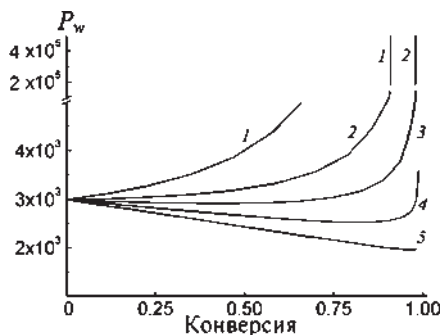


Рис. П.50
Зависимость критической конверсии (гель-точки) α_c
от константы скорости реакции передачи на полимер k_{trp}/k_p
(на врезках везде зависимость наклона прямых $\text{tg} \theta$
от соответствующего переменного параметра):

$a - k_t R/k_p = 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$, $\delta = 0$, $M_0 = 10$ (1), 7 (2), 5 (3) и 3 моль·л $^{-1}$ (4); $b - \delta = 0$,
 $M_0 = 10$ моль·л $^{-1}$, $k_t R/k_p \cdot 10^3 = 0,2$ (1), 0,5 (2), 1 (3), 5 (4) и 10 моль·л $^{-1}$ (5); $в -$
 $M_0 = 10$ моль·л $^{-1}$, $k_t R/k_p = 10^{-3}$, $\delta = 0$ (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,6 (4) и 0,8 моль·л $^{-1}$ (5).

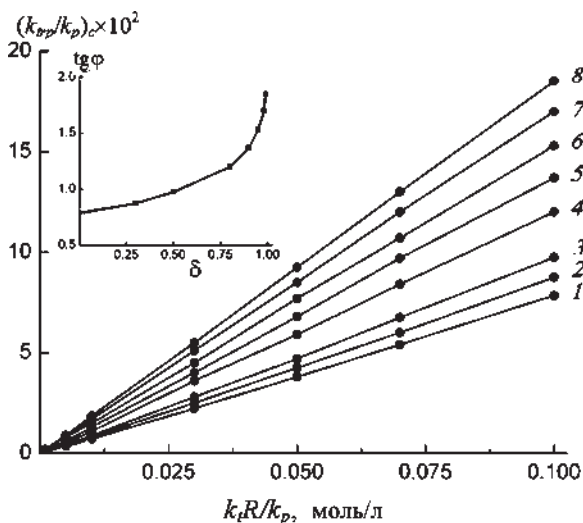


Рис. П.51

Зависимость критического значения константы скорости реакции передачи на полимер $(k_{trp}/k_p)_c$ от кинетических параметров полимеризации ($M_0 = 10$ моль·л⁻¹) (на врезке зависимость наклона прямых $\text{tg } \theta$ от параметра δ):

$\delta = 0$ (1), 0,3 (2), 0,5 (3), 0,8 (4), 0,9 (5), 0,95 (6), 0,97 (7) и 0,98 (8).

доле рекомбинационного вклада в реакцию квадратичного обрыва. Следовательно, формулу для критической конверсии можно представить таким образом:

$$\alpha_c^{-1} = 1 + (1 - \delta)M_0(k_{trp} - (k_{trp})_c) / k_t R.$$

В свою очередь, предельное значение константы передачи является функцией кинетических параметров. На рисунке П.51 дана зависимость $(k_{trp}/k_p)_c$ от удельной скорости обрыва $k_t R / k_p$ и параметра δ . Прямые $(k_{trp}/k_p)_c = f(k_t R / k_p)$ имеют тем больший наклон, чем больше величина параметра δ . При стремлении δ к единице $\text{tg } \theta \rightarrow \infty$ (врезка), указывая на то, что $(k_{trp}/k_p)_c$ беспредельно растет. Это означает, что в отсутствие рекомбинации гель не образуется.

Концентрацию разветвляющих звеньев $B = \Phi_p$ получаем достаточно просто.

$$\frac{dB}{d\alpha} = \frac{k_{trp}M_0\alpha}{k_p(1-\alpha)};$$

$$B = -\frac{k_{trp}M_0}{k_p}(\ln(1-\alpha) + \alpha).$$

Учитывая общую концентрацию макромолекул N , получим число точек ветвления на цепь B_n :

$$B_n = \frac{2k_{trp}M_0}{(1+\delta)k_tR} \left(1 + \frac{\alpha}{\ln(1-\alpha)} \right). \quad (\text{II.76})$$

Заметим, что для определения числа ветвей B_t , необходимо учесть расход растущих ветвей B за счет обрыва по рекомбинационному механизму.

$$dB/d\alpha = \frac{k_{trp}M_0\alpha - (1-\delta)k_tB}{k_p(1-\alpha)}; \quad (\text{II.77})$$

$$B_t = \frac{k_{trp}M_0}{k_p(\varepsilon-1)\varepsilon} (1-\varepsilon\alpha - (1-\alpha)^\varepsilon), \quad \varepsilon = \frac{(1-\delta)k_t}{k_p}.$$

На рисунке II.52 представлены кривые конверсионной зависимости среднего числа ветвей, приходящихся на

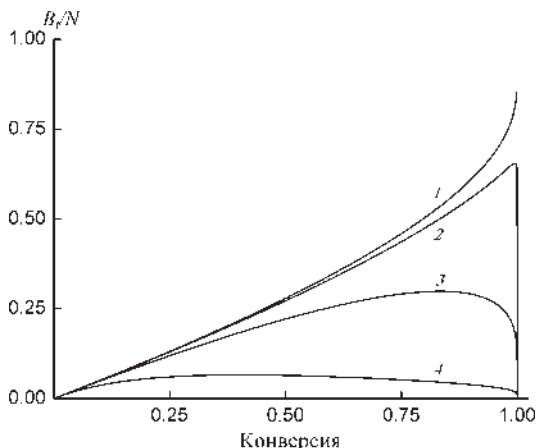


Рис. II.52

Конверсионная зависимость числа ветвей, приходящихся на цепь ($M_0 = 10$ моль/л, $k_tR/k_p = 10^{-3}$ моль/л, $k_{trp}/k_p = 10^{-4}$):

$\varepsilon = 0$ (1), 0,1 (2), 1 (3), 10 (4).

одну макромолекулу, для некоторых значений константы ε , варьирование которой обеспечено за счет величины δ .

В случае реакции обрыва путем диспропорционирования, т. е. при $\delta = 1$, предельное содержание ветвей менее одной на цепь (кривая 1). В рассмотренных примерах δ принимает значения, близкие к единице (0,999, 0,9999, 0,99999, так как $k_t/k_p = 10^4$), т. е. обрыв только в незначительной степени осуществляется путем рекомбинации. Тем не менее число ветвей понижается тем значительнее, чем больше ε (кривые 2–4).

Зависимости средних чисел разветвляющих звеньев на макромолекулу B_n и $B_w = 1 + \Phi_{pp}/B$ от глубины превращения представлены на рисунке II.53.

Сравнение кривых $B_w(\alpha)$ и $P_w(\alpha)$ показывает, что они ведут себя аналогичным образом: как правило, растут, причем темп роста зависит от величины относительной константы передачи цепи на полимер; в точке геля в обоих случаях кривые стремятся к бесконечности. В противоположность этому кривые $B_n(\alpha)$ и $P_n(\alpha)$ кардинально различаются. Первые демонстрируют рост от нуля тем более значительный, чем больше константа передачи, вторые — снижаются от некоторого определенного значения, причем темп определяется механизмом обрыва и не зависит от константы передачи. Эта разница находит отражение в характере зависимости индекса полидисперсности от конверсии (рис. II.53в).

Приведенные на рисунке II.53в данные относятся к низкому значению константы передачи, обеспечивающему отсутствие гелеобразования даже при чисто рекомбинационном механизме обрыва ($\delta = 0$). Индексы полидисперсности распределения ветвей по макромолекулам B_w/B_n весьма велики в начале полимеризации и, снижаясь по ходу процесса, остаются достаточно большими при любых δ (кривые 1 и 2). В то же время индексы полидисперсности ММР P_w/P_n почти на всем протяжении реакции слабо растут, незначительно отличаясь от исходных значений, определяемых механизмом обрыва, и только в конце полимеризации заметно увеличиваются (кривые 1' и 2').

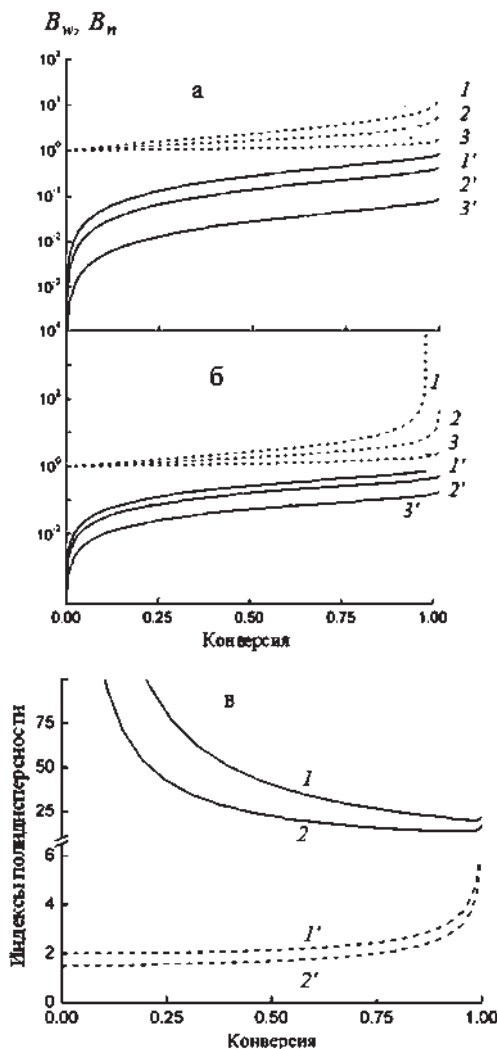


Рис. 11.53

Зависимость среднего числа точек ветвления на цепь B_w ($1, 2, 3$) и B_n ($1', 2', 3'$). ($M_0 = 10$ моль/л, $k_t R/k_p = 10^{-2}$ моль/л):

$a - \delta = 1$; $k_{trp}/k_p \cdot 10^4 = 10$ ($1, 1'$), 5 ($2, 2'$) и 1 ($3, 3'$); $б - \delta = 0$; $k_{trp}/k_p \cdot 10^4 = 5$ ($1, 1'$), 3 ($2, 2'$) и 1 ($3, 3'$); $в -$ конверсионная зависимость индексов полидисперсности распределения ветвей по макромолекулам B_w/B_n ($1, 2$) и макромолекул по размерам P_w/P_n ($1', 2'$); $k_{trp}/k_p = 10^{-4}$, $\delta = 1$ ($1, 1'$) и 0 ($2, 2'$).

Таким образом, даже в случае малой вероятности реакции передачи цепи на полимер мы имеем широкое распределение макромолекул по ветвям.

Величина относительной константы передачи цепи на полимер за счет отрыва Н-атома от основной цепи порядка $1 \cdot 10^{-4}$ при энергии активации, близкой к нулю. Несколько больше константа отрыва Н-атома от боковых алкильных групп звеньев полиалкилакрилатов и поливинилацетата — порядка $3 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, эти полимеры характеризуются слабым ветвлением.

7.1.2. СВЕРХРАЗВЕТЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Для получения СРП используют разнообразные методы химии полимеров: поликонденсацию, циклотримеризацию, трехмерную полимеризацию.

7.1.2.1. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

П. Флори первым теоретически вероятностным методом изучил процесс поликонденсации мономеров типа AB_m и показал, что в этом случае гель-точка не достижима, но ширина ММР неограниченно растет, когда конверсия по группам $A \alpha_A \rightarrow 1$.

Ж. Фреше предложил характеризовать структуру разветвленных макромолекул на основе вероятностного подхода.

Если обозначить через d , l и t — число разветвляющих, линейных и концевых звеньев в молекуле, состоящей суммарно из m звеньев AB_2 , то между этими числами имеется связь:

$$m = d + l + t = 2t + l - 1, \text{ поэтому } d = t - 1. \quad (\text{II.78})$$

Вероятность p обнаружения соответствующих звеньев определяется через величину конверсии α_B по группам B как:

$$\begin{aligned} p(d) &= \alpha_B^2; \\ p(l) &= 2\alpha_B(1 - \alpha_B); \\ p(t) &= (1 - \alpha_B)^2. \end{aligned} \quad (\text{II.79})$$

Отсюда степень разветвления DB_F по Фреше

$$DB_F = \frac{d+t}{d+l+t} = 1 - 2\alpha_B + 2\alpha_B^2. \quad (\text{II.80})$$

Степень ветвления по Фрею

$$DB = \frac{2d}{2d+l} = \alpha_B, \quad (\text{II.81})$$

что согласуется с определением Флори.

Фрей с сотр. получили общее выражение для степени ветвления при поликонденсации олигомеров типа AB_n , где $n > 2$. В этих случаях необходимо принимать во внимание функциональность узлов ветвления, которая зависит от глубины превращения, скажем, при $n = 3$ узел может быть бифункциональным, когда только две B -группы прорегировали (по Фрею sd), и трехфункциональным, d . Степень ветвления на основе AB_3

$$\begin{aligned} DB &= \frac{2d+sd}{\frac{2}{3}(3d+2sd+l)}; \\ p(d) &= \alpha_B^3; \\ p(sd) &= 3\alpha_B^2(1-\alpha_B); \\ p(l) &= 3\alpha_B(1-\alpha_B)^2; \\ p(t) &= (1-\alpha_B)^3; \\ DB &= \frac{2\alpha_B^3 + 3\alpha_B^2(1-\alpha_B)}{2(\alpha_B^3 + 2\alpha_B^2(1-\alpha_B) + \alpha_B(1-\alpha_B)^2)} = \\ &= \frac{\alpha_B(3-\alpha_B)}{2} \rightarrow \frac{4}{9} \approx 0,44. \end{aligned}$$

С ростом n предельная степень ветвления падает, стремясь к значению $1/e \approx 0,368$ при $n \rightarrow \infty$.

Рассчитанная функция распределения макромолекул по d и степени полимеризации n представлена на рисунке II.54 при значении $\alpha_B = 0,4$.

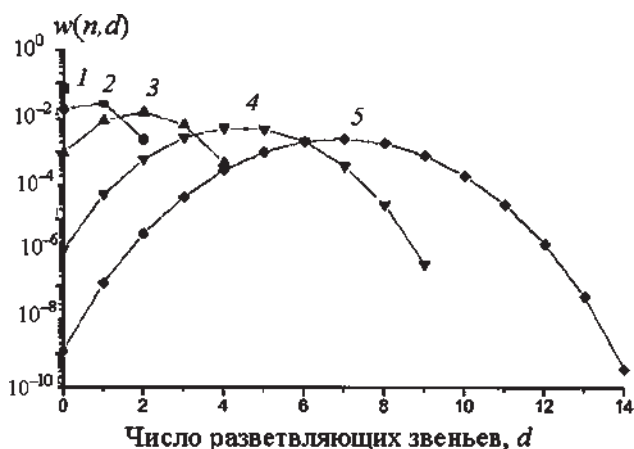


Рис. П.54

Весовая функция распределения числа разветвляющихся звеньев в зависимости от степени полимеризации (данные U. Beginn и др. [12]): $n = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 30 (5), $\alpha_B = 0,4$.

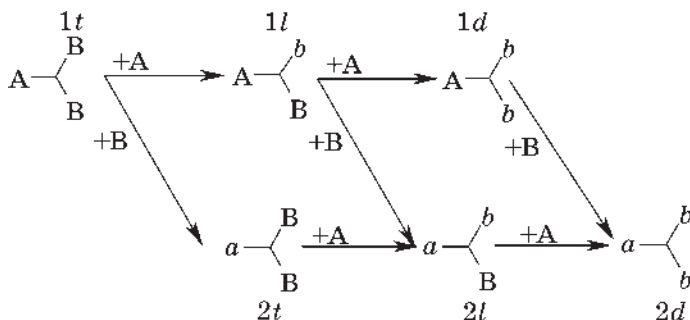


Рис. П.55

Схема поликонденсации мономера AB_2 (заглавными буквами обозначены реагирующие группы, строчными — прореагировавшие)

Максимальное значение d определено из формулы (П.70) при условии $l = 0$:

$$d_{\max}(n) = \begin{cases} \frac{n-2}{2}, & n \text{ — четное;} \\ \frac{n-1}{2}, & n \text{ — нечетное.} \end{cases}$$

Как видно, наиболее вероятная концентрация молекул содержит половину от максимально возможного значения разветвляющих звеньев. Кинетический подход позволяет учитывать эффект замещения. Возможные реакции и обозначения реагентов (по терминологии С. И. Кучанова «монады») представлены на схеме рисунка II.55. Каждая из реакций приводит к образованию соответствующих диад.

В случае, когда реакция одной из групп меняет реакционную способность двух других, процесс поликонденсации в пределе может определяться 12-ю кинетическими константами.

$$K = \begin{bmatrix} k_{1t1t} & k_{1l1t} & k_{2t1t} & k_{2l1t} \\ k_{1t1l} & k_{1l1l} & k_{2t1l} & k_{2l1l} \\ k_{1t1d} & k_{1l1d} & k_{2t1d} & k_{2l1d} \end{bmatrix}.$$

Подстрочными индексами обозначены реагирующие монады.

Обычно химическое строение мономеров таково, что речь может идти об эффекте замещения относительно групп *B*, т. е. набор констант может быть представлен так:

$$K = \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k_1 & k_2 \\ k_2 & k_2 & k_2 & k_2 \\ k_1 & k_2 & k_1 & k_2 \end{bmatrix}.$$

В этой постановке общая кинетическая схема процесса записывается следующим образом:

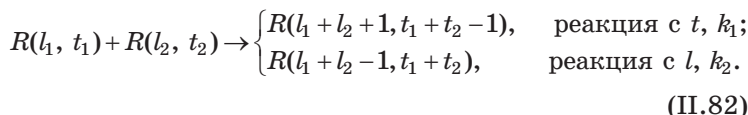


Схема (II.81) приводит к бесконечной системе уравнений (II.83)¹⁷.

¹⁷ Не путать *t* как время с обозначением терминальных групп.

$$\begin{aligned}
\frac{dR(0,1)}{dt} &= -R(0,1)(2k_1N + k_2L + 2k_1T); \\
\frac{dR(l,t)}{dt} &= -R(l,t)(k_2L + 2k_1T + R(2k_1t + k_2l)) + \\
&+ 2k_1 \sum_{l_1=0}^l \sum_{t_1=1}^t R(l_1, t_1)((t - t_1 + 1)R(l - l_1 - 1, t - t_1 + 1)) + \\
&+ k_2 \sum_{l_1=0}^l \sum_{t_1=1}^t R(l_1, t_1)((l - l_1 + 1)R(l - l_1 + 1, t - t_1)). \quad (\text{II.83})
\end{aligned}$$

с начальными условиями: $R(0, 1) = N_0$, $R(l, t) = 0$ для $l, t = 1, 2, \dots$

В системе использованы обозначения:

$$N = \sum_{l,t} R(l, t), \quad L \equiv \sum_{l,t} lR(l, t), \quad T \equiv \sum_{l,t} tR(l, t).$$

Решать систему (II.82) удобно в свернутом виде, используя производящую функцию $\Phi(s, p) = \sum_{l,t} s^l p^t R(l, t)$, где фиктивные переменные s и p относятся, соответственно, к l - и t -звеньям. Таким образом, простой подстановкой вместо бесконечной системы (II.82) получаем уравнение в частных производных (II.83).

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi(s, p)}{\partial t} &= -\Phi(s, p)(2k_1T + k_2L) - N(2k_1p\Phi_p + k_2s\Phi_s) + \\
&+ \Phi(s, p)(2k_1s\Phi_p + k_2\Phi_s); \quad (\text{II.84})
\end{aligned}$$

$$\Phi_s \equiv \frac{\partial \Phi(s, p)}{\partial s}, \quad \Phi_p \equiv \frac{\partial \Phi(s, p)}{\partial p}.$$

Поскольку решить уравнение в частных производных (II.84), особенно, с произвольным значением кинетических констант k_1 и k_2 не представляется возможным, последовательным дифференцированием (II.84) по переменным s и p с последующим приравнованием их единице получаем систему уравнений (II.85) для моментов производящей функции.

$$\Phi(1, 1) = N, \quad \Phi_s(1, 1) = L, \quad \Phi_p(1, 1) = T;$$

$$\begin{aligned}\Phi_{ss} &\equiv \frac{\partial^2 \Phi(1, 1)}{\partial s^2} = \sum_{l,t} l^2 R(l, t) - L; \\ \Phi_{sp} &\equiv \frac{\partial^2 \Phi(1, 1)}{\partial s \partial p} = \sum_{l,t} l t R(l, t); \\ \Phi_{pp} &\equiv \frac{\partial^2 \Phi(1, 1)}{\partial p^2} = \sum_{l,t} t^2 R(l, t) - T.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{dN}{dt} &= -N(2k_1 T + k_2 L); \\ \frac{dL}{dt} &= -k_2 L N + 2k_1 T N; \\ \frac{dT}{dt} &= -2k_1 T N; \\ \frac{d\Phi_{ss}}{dt} &= -2k_2 \Phi_{ss} N + 4k_1 \Phi_{sp} N + 2L(2k_1 T + 2k_1 \Phi_{ps} + k_2 \Phi_{ss}); \\ \frac{d\Phi_{sp}}{dt} &= -(2k_1 + k_2) \Phi_{sp} N + 2k_1 \Phi_{pp} N + T(2k_1 \Phi_{sp} + k_2 \Phi_{ss}) + \\ &+ L(2k_1 \Phi_{pp} + k_2 \Phi_{sp}) + 2k_1 T^2; \\ \frac{d\Phi_{pp}}{dt} &= -4k_1 \Phi_{pp} N + 2T(2k_1 \Phi_{pp} + k_2 \Phi_{sp})\end{aligned}\tag{II.85}$$

с начальными значениями: $N = N_0$, $L = 0$, $T = N_0$, $\Phi_{ss} = \Phi_{sp} = \Phi_{pp} = 0$.

Если $R(l, t)$ — концентрация молекул данного строения (с данным количеством линейных и хвостовых звеньев), то с учетом (II.7) получаем среднее число соответствующих звеньев на макромолекулу:

$$\begin{aligned}L_n &= \frac{1}{N} \sum_{l,t} l R(l, t) = \Phi_s / \Phi; \\ T_n &= \frac{1}{N} \sum_{l,t} t R(l, t) = \Phi_p / \Phi; \\ D_n &= \frac{1}{N} \sum_{l,t} (t-1) R(l, t) = \bar{T}_n - 1.\end{aligned}\tag{II.86}$$

Среднечисленный размер макромолекулы

$$P_n = \frac{1}{N} \sum_{l,t} (2t + l - 1) R(l, t) = 2T_n + L_n - 1. \quad (\text{II.87})$$

Средневесовые значения структурных параметров определяют формулы:

$$\begin{aligned} L_w &= \frac{\sum_{l,t} l^2 R(l, t)}{\sum_{l,t} l R(l, t)} = \frac{\Phi_{ss}}{\Phi_s} + 1, \quad T_w = \frac{\sum_{l,t} t^2 R(l, t)}{\sum_{l,t} t R(l, t)} = \frac{\Phi_{pp}}{\Phi_p} + 1; \\ D_w &= \frac{\sum_{l,t} t^2 R(l, t) - 2 \sum_{l,t} t R(l, t) + N}{\sum_{l,t} t R(l, t) - N} = \frac{\Phi_{pp} - 2\Phi_p + \Phi}{2\Phi_p + \Phi_s - \Phi}; \\ P_w &= \frac{4 \sum_{l,t} t^2 R(l, t) + 4 \sum_{l,t} l t R(l, t) + \sum_{l,t} l^2 R(l, t) + N - 4T - 2L}{2 \sum_{l,t} t R(l, t) + \sum_{l,t} l R(l, t) - N} = \\ &= \frac{4\Phi_{pp} + 4\Phi_{sp} + \Phi_{ss} - \Phi_s + \Phi}{2\Phi_p + \Phi_s - \Phi}. \end{aligned} \quad (\text{II.88})$$

Глубина превращения по B -группам $\alpha_B = \alpha_A/2$. При этом число цепей $N/N_0 = 1 - \alpha_A$. Следовательно, степень полимеризации $P_n = (1 - 2\alpha_B)^{-1}$ вне зависимости от кинетических условий (рис. II.56, кривая 1). Вместе с тем среднemasовая степень полимеризации и, соответственно, параметр ширины ММР $\gamma = P_w/P_n$ зависят от соотношения кинетических констант k_1 и k_2 существенным образом (рис. II.56).

Как видно, при большом значении k_2 , т. е. когда реагируют преимущественно срединные функциональные l -группы (положительный эффект замещения), ширина ММР растет уже при малых конверсиях (кривая 1), $\gamma \rightarrow 2$ (показанный на графике разрыв функции от 1,9 до 2). Заметим, что степень полимеризации также близка к 2. При малых значениях k_2 , т. е. при условии достаточной реакционной способности функциональных групп, принадле-

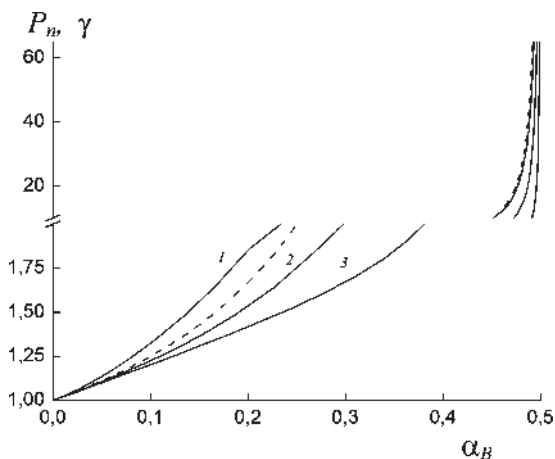


Рис. П.56
Изменение параметров ММР в ходе реакции:
 P_n (пунктир), $\gamma = P_w/P_n$ (1, 2, 3):
 $k_2/k_1 = 10$ (2), 1 (3), 0,1 (4).

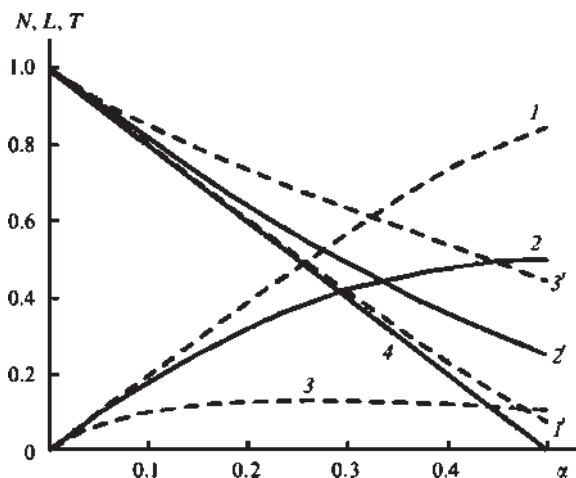


Рис. П.57
Изменение в ходе реакции общего относительного содержания в системе звеньев L (1, 2, 3) и T (1', 2', 3'). 4 — общее число молекул, N .
 $D = T - N$ (все величины отнесены к начальному числу молекул мономера, N_0):
 $k_2/k_1 = 0,1$ (1, 1'), 1 (2, 2') и 10 (3, 3').

жащих t -звеньям (отрицательный эффект замещения или его отсутствие), заметный рост величины γ наблюдается при высоких глубинах превращения (кривые 2 и 3).

Общая относительная (отнесенная к N_0) концентрация концевых звеньев в системе убывает с конверсией тем значительнее, чем меньше отношение k_2/k_1 (см. рис. II.57). При обратном соотношении даже в конце реакции общее содержание t -звеньев в системе довольно велико.

Величина отношения констант k_2/k_1 сказывается на характере накопления l -звеньев: при малой величине их концентрация растет с глубиной превращения почти линейно, тогда как при большом значении k_2/k_1 число l -звеньев достигает довольно быстро некоторой предельной величины и в дальнейшем слабо убывает.

Поскольку $D = T - N$, из рисунка видно, что при низком значении k_2/k_1 общая концентрация d -звеньев незначительна и увеличивается с ростом величины отношения констант второго и первого присоединения.

Данные рисунка II.39 дают возможность рассчитать параметр DB по формуле (II.80). Кривые $DB(\alpha_B)$ приведены на рисунке II.58. Как видно, положительный эффект замещения позволяет получить высокие значения параметра DB , тогда как при малых значениях отношения k_2/k_1 DB невелико.

Хотя по этому параметру СРП могут быть сравнимы с дендримерами, для которых $DB = 1$, однако отличия существенны вследствие наличия в случае СРП широкого распределения по массе и структуре.

На рисунке II.59 показано, как в процессе поликонденсации меняется в макромолекулах среднее содержание реакционноспособных звеньев — линейных и концевых. В случае низкого значения величины k_2 l -звенья быстро накапливаются, а t -звенья до самых глубоких конверсий остаются на уровне — одно на молекулу. Высокое значение k_2 приводит, естественно, к обратному эффекту: относительно медленному накоплению l -звеньев вследствие их расхода и более быстрому накоплению в структуре макромолекул t -звеньев.

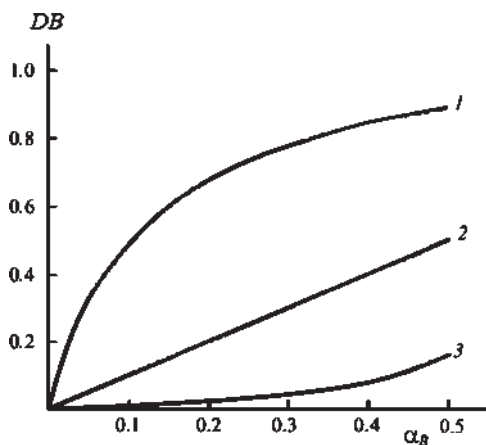


Рис. II.58
Изменение в ходе реакции параметра DB :
 $k_2/k_1 = 10$ (1), 1 (2) и 0,1 (3).

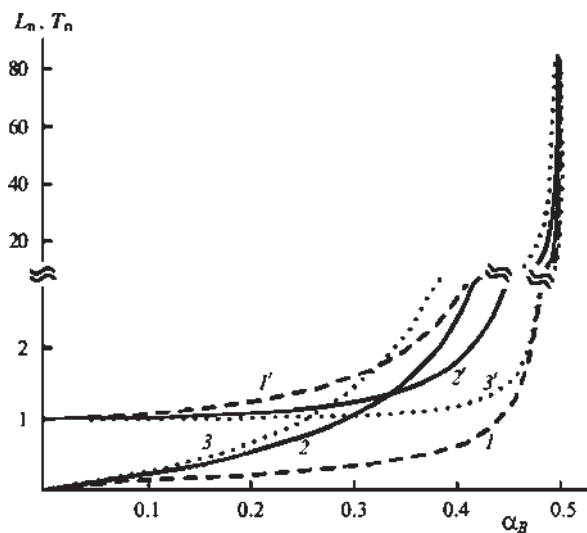


Рис. II.59
Изменение в ходе реакции структурных характеристик
макромолекул: срединные (линейные) (1, 2, 3)
и концевые (1', 2', 3') звенья:
 $k_2/k_1 = 10$ (1, 1'), 1 (2, 2') и 0,1 (3, 3').

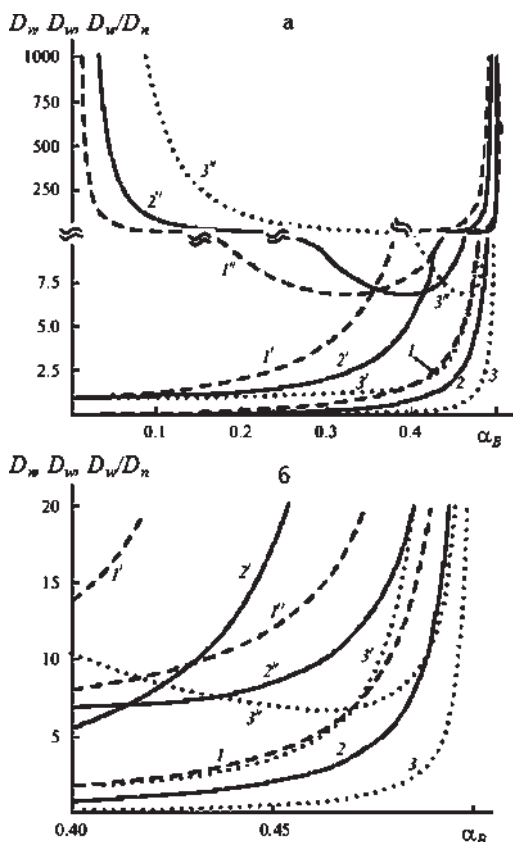


Рис. П.60

Изменение в ходе реакции характеристики ветвления макромолекул:
 D_n (1, 2, 3), D_w (1', 2', 3'), D_w/D_n (1'', 2'', 3''):

$a - 0 < \alpha_B < 0,5$; $б - 0,4 < \alpha_B < 0,5$; $k_2/k_1 = 10$ (1, 1', 1''), 1 (2, 2', 2''), 0,1 (3, 3', 3'').

Среднечисленная степень ветвления D_n , как видно из данных, представленных на рисунке П.60, слабо растет с глубиной превращения, особенно при малом значении k_2 . Вместе с тем параметр ширины распределения D_w/D_n меняется в широких пределах. Обращает на себя внимание необычный, но вполне объяснимый, экстремальный вид зависимости этого параметра от конверсии: дело в том, что при $\alpha \rightarrow 0$ $D_n \rightarrow 0$, в то время как $D_w \rightarrow 1$. Минимальная

величина $D_w/D_n \approx 6,8$ очень слабо зависит от соотношения кинетических констант (в третьем знаке). Но положение точки минимума по оси конверсий с падением величины k_2 заметно смещается в сторону больших значений α_B .

Одним из способов преодоления широкого распределения СРП по размерам и структурным параметрам стало использование сомономеров общей формулы RB_f , что приводит к ограничению роста макромолекул вследствие исчезновения в них групп A , как это показано на схеме рисунка II.61.

В принципе, B -группы сомономеров могут различаться по реакционной способности, скажем, B и B' . С учетом этого обстоятельства схема (II.81) принимает вид:

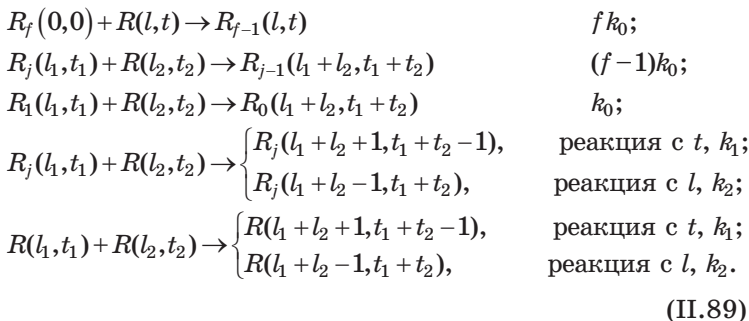
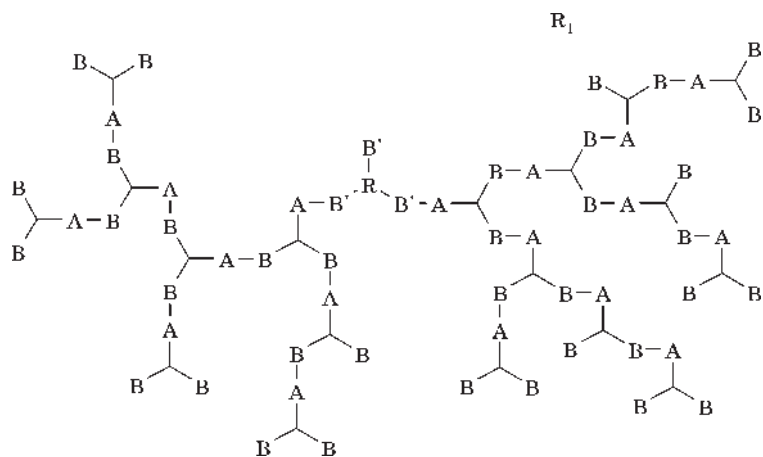
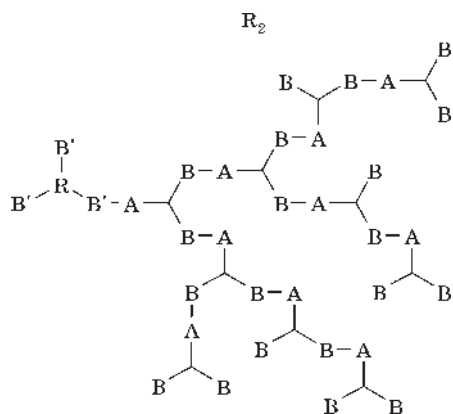
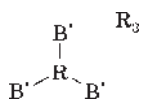


Схема (II.89) приводит к бесконечной системе уравнений (II.90).

$$\begin{aligned}
 \frac{dR_f(0, 0)}{dt} &= -fk_0R_f(0, 0)A; \\
 \frac{dR_j(l, t)}{dt} &= -R_j(l, t)(jk_0 + k_2l + 2k_1t)A + \\
 &+ (j+1)k_0 \sum_{l_1=1}^{l-1} \sum_{t_1=1}^{t-1} R_{j+1}(l_1, t_1)R(l-l_1, t-t_1) + \\
 &+ 2k_1 \sum_{l_1=1}^{l-1} \sum_{t_1=1}^{t-1} R_j(l_1, t_1)t_1R(l-l_1-1, t-t_1+1) + \\
 &+ k_2 \sum_{l_1=1}^{l-1} \sum_{t_1=1}^{t-1} R_j(l_1, t_1)l_1R(l-l_1+1, t-t_1);
 \end{aligned}$$



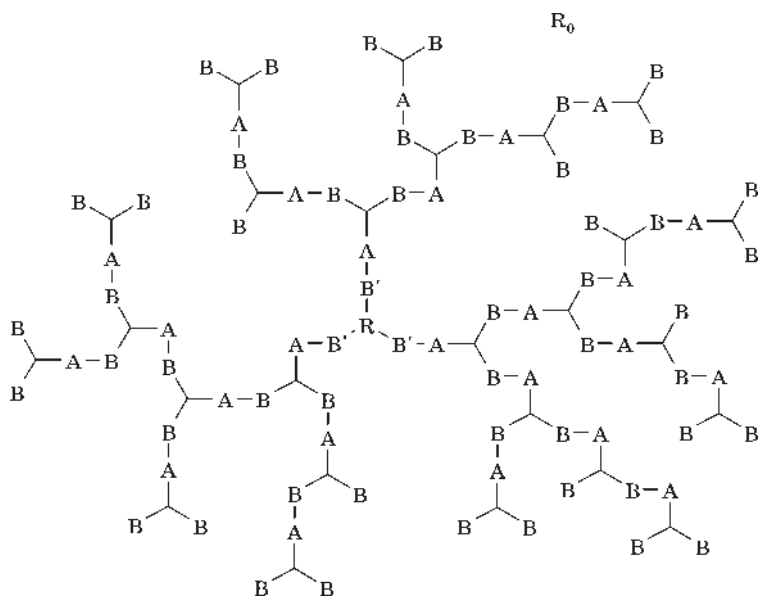


Рис. П.61
 Схема сополиконденсации RB_3' и AB_2
 (подстрочный индекс в обозначениях макромолекул
 обозначает число непрореагировавших групп B' сомономера RB_3')

$$\begin{aligned}
\frac{dR(0,1)}{dt} &= -R(0,1)(k_0F + 2k_1A + k_2L + 2k_1T); \\
\frac{dR(l,t)}{dt} &= -R(l,t)(k_0F + k_2L + 2k_1T + R(2k_1t + k_2l)) + \\
&+ 2k_1 \sum_{l_1=0}^l \sum_{t_1=1}^t R(l_1, t_1)((t - t_1 + 1)R(l - l_1 - 1, t - t_1 + 1)) + \\
&+ k_2 \sum_{l_1=0}^l \sum_{t_1=1}^t R(l_1, t_1)((l - l_1 + 1)R(l - l_1 + 1, t - t_1)) \quad (\text{II.90})
\end{aligned}$$

с начальными условиями:

$$\begin{aligned}
R_f(0, 0) &= n_0, R(0, 1) = A_0, R(l, t) = R_j(l, t) = 0 \\
&\text{для } l, t = 1, 2, \dots, j = 1, 2, \dots, f - 1. \\
A &= \sum_{l,t} R(l, t), \quad L \equiv \sum_{l,t,j} l[R(l, t) + R_j(l, t)]; \\
T &\equiv \sum_{l,t,j} t[R(l, t) + R_j(l, t)]; \\
F &\equiv \sum_{l,t,j} jR_j(l, t) + fR_f.
\end{aligned}$$

С использованием ПФ

$$\Phi(s, p) = \sum_{l,t} s^l p^t R(l, t), \quad G(s, p, q) = \sum_{l,t,j} s^l p^t q^j R_j(l, t)$$

получаем:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi}{\partial t} &= -\Phi(k_0F + 2k_1T + k_2L) - A(2k_1p\Phi_p + k_2s\Phi_s) + \\
&+ \Phi(2k_1s\Phi_p + k_2\Phi_s); \\
\frac{dR_f}{dt} &= -fk_0R_fA; \\
\frac{\partial G}{\partial t} &= -A(qk_0G_q + 2k_1pG_p + k_2sG_s) + \\
&+ \Phi(k_0fq^{f-1}R_f + k_0G_q + 2k_1sG_p + k_2G_s), \quad (\text{II.91})
\end{aligned}$$

$\Phi_s, \Phi_p, G_s, G_p, G_q$ — производные по переменным, обозначенным подстрочным индексом. Для компактности выражений скобки (s, p) и (s, p, q) опущены.

Обычным путем приходим к системе уравнений для моментов ПФ. Нулевые $A = \Phi(1, 1)$, $N = \Phi(1, 1) + G(1, 1, 1)$ и первые $F = G_q(1, 1, 1)$, $L = \Phi_s(1, 1) + G_s(1, 1, 1)$, $T = \Phi_p(1, 1) + G_p(1, 1, 1)$ моменты определяются системой (II.92). Разумно включить сюда уравнение для R_f .

$$\begin{aligned}\frac{dR_f}{dt} &= -fk_0R_fA & \frac{dF}{dt} &= -k_0FA; \\ \frac{dN}{dt} &= -A(k_0F - fk_0R_f + 2k_1T + k_2L) & \frac{dL}{dt} &= -k_2LA + 2k_1TA; \\ \frac{dA}{dt} &= -A(k_0F + 2k_1T + k_2L) & \frac{dT}{dt} &= -2k_1TA.\end{aligned}\tag{II.92}$$

Отсюда получаем связь между концентрациями функциональных групп.

$$\begin{aligned}R_f &= n_0e^{-fk_0\tau}; \\ F &= \frac{f(f-1)k_{01}n_0}{fk_{01}-k_{02}}(e^{-k_{02}\tau} - e^{-fk_{01}\tau}); \\ T &= A_0e^{-2k_1\tau}; \\ L &= \frac{k_1A_0}{2k_1-k_2}(e^{-k_2\tau} - e^{-2k_1\tau}),\end{aligned}\tag{II.93}$$

где $d\tau = A dt$.

Формально расходы функциональных групп B и B' не зависят друг от друга, определяясь исключительно присущими только им кинетическими константами и условным временем τ . Однако последнее зависит от кинетики изменения концентрации A -групп, которая связана с концентрациями и кинетическими параметрами обоих сомономеров согласно уравнению (II.94).

$$\begin{aligned}\alpha_A = 1 - A/A_0 &= \frac{n_0}{A_0}(1 - e^{-fk_{01}\tau}) + \\ &+ \frac{f(f-1)k_{01}n_0}{(fk_{01}-k_{02})A_0} \left\{ 1 - e^{-k_{02}\tau} - \frac{k_{02}}{fk_{01}}(1 - e^{-fk_{01}\tau}) \right\} + \\ &+ \frac{2k_1}{2k_1-k_2} \left\{ 1 - e^{-k_2\tau} - \frac{k_2}{2k_1}(1 - e^{-2k_1\tau}) \right\} + 1 - e^{-2k_1\tau}.\end{aligned}\tag{II.94}$$

Поэтому определенная взаимосвязь должна существовать.

Среднечисленная степень полимеризации P_n определяется соотношением (II.95). При подсчете числа цепей N будем исходить и того, что начальная их концентрация включает только мономерные молекулы AB_2 , поэтому первая их реакция с корневым сомономером RB_f , в отличие от последующих, не меняет число цепей. Формально этот результат следует из определения общего числа макромолекул как $N = \Phi + G$.

$$\begin{aligned} P_n^{-1} = \frac{N}{A_0} &= 1 - \frac{f(f-1)k_{01}n_0}{(fk_{01} - k_{02})A_0} \left\{ 1 - e^{-k_{02}\tau} - \frac{k_{02}}{fk_{01}}(1 - e^{-fk_{01}\tau}) \right\} - \\ &- \frac{2k_1}{2k_1 - k_2} \left\{ 1 - e^{-k_2\tau} - \frac{k_2}{2k_1}(1 - e^{-2k_1\tau}) \right\} - 1 + e^{-2k_1\tau} = \\ &= 1 - \alpha_A + \frac{n_0}{A_0}(1 - e^{-fk_{01}\tau}). \end{aligned} \quad (\text{II.95})$$

Как обычно, обратная величина P_n линейно падает с конверсией по группам A за вычетом тех из них, которые пошли на первое присоединение к RB_f , и, следовательно, зависит от относительной концентрации $r = n_0/A_0$ сомономера R_f и его функциональности f .

Предельное значение $P_{n, \lim}$ при $\alpha_A = 1$ равно:

$$P_{n, \lim}^{-1} = \frac{n_0}{A_0}(1 - e^{-fk_{01}A_0}), \text{ поскольку } \tau_{\lim} = \int_0^{\infty} A dt = A_0.$$

Полученные величины позволяют охарактеризовать степень разветвленности полимеров DB . Строго говоря, надо бы дополнительно учесть узел, образуемый корневым звеном. Однако этот вклад мал для больших макромолекул.

На рисунке II.62 приведены конверсионные кривые концентраций T -, L -, B' -звеньев, параметра разветвленности, а также степени полимеризации P_n в зависимости от концентрации и функциональности корневого сомономера RB_f . Как свидетельствуют приведенные на рисунке данные, концентрация RB_f в используемом диапазоне

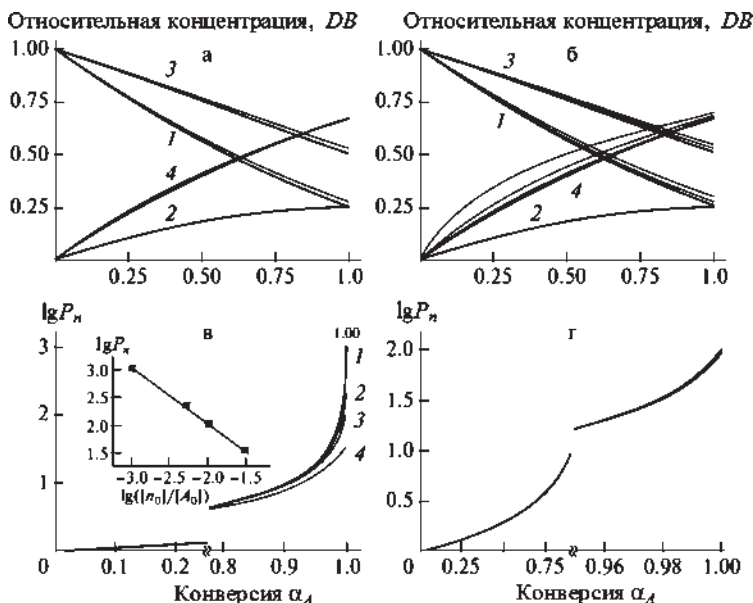


Рис. II.62

Зависимость концентрации функциональных групп (а, в) и степени полимеризации (б, г) от конверсии при изменении концентрации корневого сомономера (а, б) и его функциональности (в, г) ($k_2/k_1 = k_{01}/k_1 = k_{02}/k_1 =$):

а — $f = 4$, $n_0/A_0 = 0,001-0,03$. Кривые T/A_0 (1), L/A_0 (2), B'/fr (3), DB (4); б — $f = 4$, $n_0/A_0 = 0,001$ (1), 0,005 (2), 0,01 (3), 0,03 (4). На врезке показана корреляция между $P_{n, \lim}$ и n_0/A_0 ; в — $f = 3, 5, 10, 20$; $n_0/A_0 = 0,01$. Кривые T/A_0 (1), L/A_0 (2), B'/fr (3), DB (4); стрелкой показан рост функциональности; г — $f = 3, 5, 10, 20$; $n_0/A_0 = 0,01$.

(максимум, до 3% мол.) и его функциональность оказывают слабое влияние на структуру полимера. Исключение составляет зависимость P_n от n_0/A_0 (рис. II.62б). На врезке показано, что предельная величина степени полимеризации обратно пропорциональна концентрации корневого сомономера. Отсутствие подобной зависимости от его функциональности (рис. II.62г) обусловлено тем, что в рамках предложенной схемы процесса первая реакция RB_f не меняет число цепей.

С этим же обстоятельством связан и характер зависимости P_n от кинетических констант k_{01} и k_{02} (см. рис. II.63):

при росте первой степень полимеризации падает (кривые 1 и 2, рис. П.63б), тогда как вторая себя не проявляет (кривые 3 и 4). В отличие от концентрации и функциональности корневого сомономерера реакционная способность функциональных групп B' оказывает решающее влияние на кинетику их превращения (кривые 3.1–3.4, рис. П.62а), что вполне естественно. Однако даже при значительной величине констант они полностью не расходятся (кривая 3.2: $k_{01}/k_1 = k_{02}/k_1 = 5$). При меньшей величине констант значительная доля B' оказывается не прореагировавшей.

В то же время на кинетике превращения B -групп (кривые 1 и 2) эти факторы почти не сказываются. Любопыт-

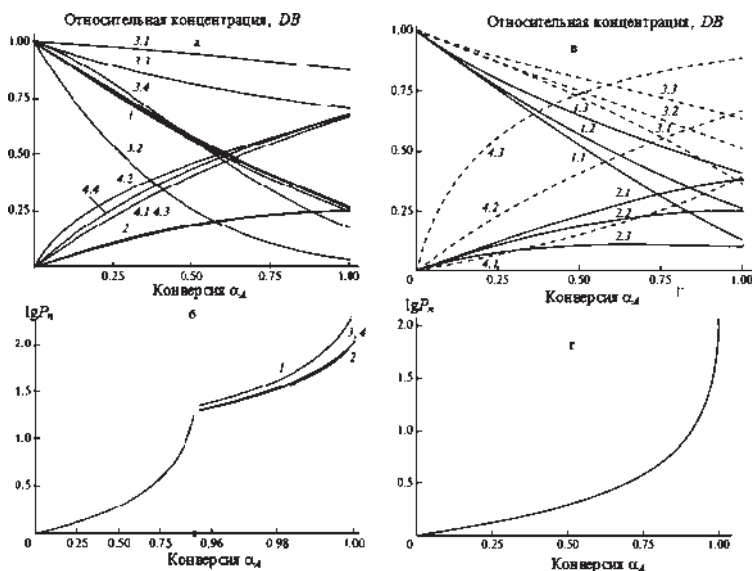


Рис. П.63

Зависимость концентрации функциональных групп (а, в) и степени полимеризации (б, г) от конверсии при изменении кинетических констант k_{01} и k_{02} (δ , ϵ) ($f = 4$, $n_0/A_0 = 0,01$; $k_2/k_1 = 1$ (а, в), $k_{01}/k_1 = k_{02}/k_1 = 1$ (б, г)):

а — кривые T/A_0 (1), L/A_0 (2), B'/fr (3.1–3.4), DB (4.1–4.4). $k_{01}/k_1 = 0,2$ (3.1, 4.1), 5 (3.2, 4.2), 1 (3.3, 3.4, 4.3, 4.4); $k_{02}/k_1 = 1$ (3.1, 4.1, 3.2, 4.2), 0,2 (3.3, 4.3), 5 (3.4, 4.4); б — $k_{01}/k_1 = 0,2$ (1), 5 (2), 1 (3, 4); $k_{02}/k_1 = 1$ (1, 2), 0,2 (3), 5 (4); в — кривые T/A_0 (1.1–1.3), L/A_0 (1.1–2.3), B'/fr (1.1–3.3), DB (1.1–4.3). $k_2/k_1 = 0,2$ (1.1, 2.1, 3.1, 4.1), 1 (1.2, 2.2, 3.2, 4.2), 5 (1.3, 2.3, 3.3, 4.3); г — $k_2/k_1 = 0,2, 1, 5$.

но, что степень ветвления DB оказывается более чувствительной к свойствам корневого звена — функциональности (кривые 4, рис. П.63в) и кинетическим константам k_{01} и k_{02} (кривые 4.1–4.4, рис. П.63а), несмотря на то, что этот структурный параметр определяется концентрациями T и L . Очевидно, что так проявляется роль общей концентрации макромолекул N , формула (П.80), с учетом того, что $D = T - N$.

Напротив, реакционная способность B -групп, принадлежащих основному мономеру, оказывает существенное влияние на кинетику превращения B' -групп (кривые 3.1–3.3, рис. П.63в). Тот факт, что кинетика расхода групп t (кривые 1.1–1.3, рис. П.63в) и l (кривые 2.1–2.3), а также параметра DB (кривые 4.1–4.3), при изменении реакционной способности B -групп, удивления не вызывает. А нечувствительность к этому фактору средней степени полимеризации (рис. П.63г) означает, что P_n регулируется корневым звеном. По-видимому, слабое влияние корневого звена на кинетику расхода B -групп и обратный эффект сильной зависимости от их реакционной способности кинетики превращения B -групп обусловлено соотношением концентраций корневого и основного звеньев.

Для оценки индекса полидисперсности $\gamma = P_w/P_n$ необходимо обратиться ко вторым моментам ПФ-системе (П.96).

$$\frac{d\Phi_{ss}}{dt} = -\Phi_{ss}(fk_{01}R_f + k_{02}F + 2k_1G_p + k_2G_s) - A(2k_2\Phi_{ss} - 4k_1\Phi_{sp}) + 2\Phi_s(2k_1\Phi_p + 2k_1\Phi_{sp} + k_2\Phi_{ss});$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{sp}}{dt} = & -\Phi_{sp}(fk_{01}R_f + k_{02}F + 2k_1G_p + k_2G_s) - \\ & -A(2k_1\Phi_{sp} - 2k_1\Phi_{pp} + k_2\Phi_{sp}) + \\ & + \Phi_p(2k_1\Phi_p + 2k_1\Phi_{sp} + k_2\Phi_{ss}) + \\ & + \Phi_s(2k_1\Phi_{pp} + k_2\Phi_{sp}); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{pp}}{dt} = & -\Phi_{pp}(fk_{01}R_f + k_{02}F + 2k_1G_p + k_2G_s) + \\ & + 2\Phi_p(2k_1\Phi_{pp} + k_2\Phi_{sp}) - 4k_1\Phi_{pp}A; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dG_{ss}}{dt} &= -A(2k_2G_{ss} - 4k_1G_{sp}) + \\
&+ 2\Phi_s(k_{02}G_{sq} + 2k_1G_p + 2k_1G_{sp} + k_2G_{ss}) + \\
&+ \Phi_{ss}(fk_{01}R_f + k_{02}F + 2k_1G_p + k_2G_s); \\
\frac{dG_{sp}}{dt} &= -A(2k_1G_{sp} - 2k_1G_{pp} + k_2G_{sp}) + \\
&+ \Phi_p(k_{02}G_{sq} + 2k_1G_p + 2k_1G_{sp} + k_2G_{ss}) + \\
&+ \Phi_s(k_{02}G_{pq} + 2k_1G_{pp} + k_2G_{sp}) + \\
&+ \Phi_{sp}(fk_{01}R_f + k_{02}F + 2k_1G_p + k_2G_s); \\
\frac{dG_{pp}}{dt} &= -4k_1G_{pp}A + 2\Phi_p(k_{02}G_{pq} + 2k_1G_{pp} + k_2G_{sp}) + \\
&+ \Phi_{pp}(fk_{01}R_f + k_{02}F + 2k_1G_p + k_2G_s); \\
\frac{dG_{sq}}{dt} &= -A(k_{02}G_{sq} + k_2G_{sq} - 2k_1G_{pq}) + \\
&+ \Phi_s(k_{01}f(f-1)R_f + k_{02}G_{qq} + 2k_1G_{pq} + k_2G_{sq}); \\
\frac{dG_{pq}}{dt} &= -A(k_{02} + 2k_1)G_{pq} + \\
&+ \Phi_p(k_{01}f(f-1)R_f + k_{02}G_{qq} + 2k_1G_{pq} + k_2G_{sq}); \\
\frac{dG_{qq}}{dt} &= -A(2k_{02}G_{qq} - f(f-1)(f-2)k_{01}R_f).
\end{aligned} \tag{II.96}$$

Действительно,

$$\begin{aligned}
\lambda_2 &= \sum_{t,l,j} (f-j)n^2R_j + \sum_{t,l} n^2R = \\
&= \sum_{t,l,j} (f-j)(2t+l-1)^2R_j + \sum_{t,l} (2t+l-1)^2R = \\
&= 4G_{pp} + G_{ss} - G_s + fG - G_q + 4G_{ps} + 4\Phi_{pp} + \\
&+ \Phi_{ss} - \Phi_s + \Phi + 4\Phi_{ps},
\end{aligned} \tag{II.97}$$

поскольку в разветвленной макромолекуле, образованной из AB_2 , общее число звеньев n связано с числом концевых t и серединных l звеньев соотношением $n = t + l - 1$, а количество фрагментов, присоединенных к корневому звену R_j -макромолекулы, равно $f - j$. $P_w = \lambda_2/A_0$.

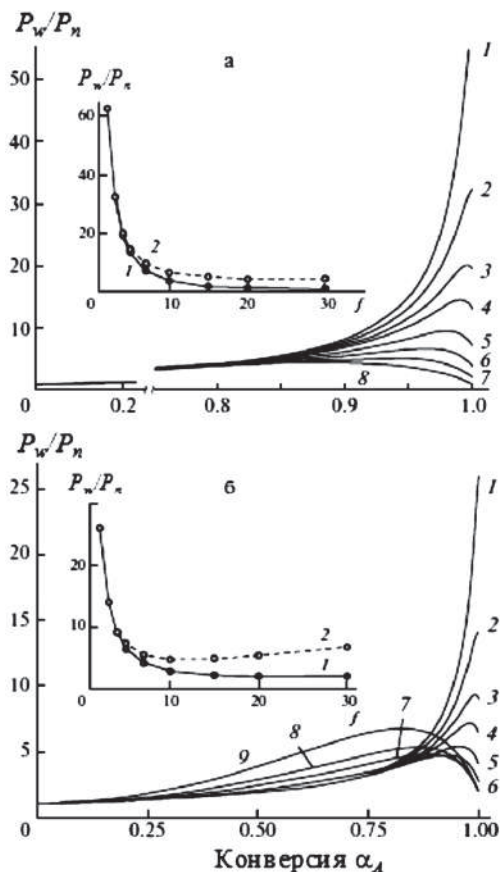


Рис. II.64

Кинетика изменения индекса полидисперсности P_w/P_n в процессе сополиконденсации AB_2 и RB_f ($k_{01}/k_1 = k_{02}/k_1 = k_2/k_1 = 1$) (на врезках зависимость предельного (1) и максимального (2) значения индекса полидисперсности от функциональности корневого звена RB_f):

$a - n_0/A_0 = 0,01, f = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 7 (5), 10 (6), 15 (7) и 30 (8); $б - n_0/A_0 = 0,02, f = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 7 (5), 10 (6), 15 (7), 20 (8) и 30 (9).

На рисунке II.64 показано, как в ходе реакции поликонденсации меняется индекс полидисперсности $\gamma = P_w/P_n$ в зависимости от функциональности сомономеров RB_f . В отсутствие последнего γ растет от единицы до бесконечности.

Уже наличие бифункционального RB_2 ограничивает ширину ММР, хотя предельное значение P_w/P_n достаточно велико (кривые 1).

По мере увеличения f кривые $\gamma(\alpha_A)$ приобретают экстремальный вид. При этом $\gamma(1)$ уменьшается, в пределе стремясь к некоторому минимальному значению (рис. II.64а, кривая 8, рис. II.64б, кривые 7–9 и на врезках — 1). В то же время максимальное значение γ_{\max} спадает с меньшей интенсивностью и при больших значениях f остается на уровне 4 (рис. II.64а, врезка, кривая 2) или даже несколько возрастает в случае большей концентрации корневого сомомера (рис. II.64б, врезка, кривая 2). Следует заметить, что γ_{\max} относится к большим глубинам превращения с тенденцией снижения по мере увеличения функциональности. Этот эффект особенно заметен при большом содержании корневого звена (рис. II.64б, кривая 9). Поскольку среднечисленная степень полимеризации абсолютно не связана с функциональностью корневого звена (рис. II.62г), влияние f на индекс полидисперсности обусловлено исключительно зависимостью $P_w(f)$.

На рисунке II.65 представлены кривые зависимости предельного значения индекса полидисперсности $\gamma(1)$ от функциональности корневого звена f для различных величин содержания RB_f (рис. II.65а) и кинетических констант (b и v). Оказалось, что с достаточной точностью все кривые описываются уравнением (II.98):

$$\gamma(1) = A + Br^{-1}f^{-2}, \quad (\text{II.98})$$

где $r = n_0/A_0$.

Параметры уравнения A и B приведены в таблице II.9. Оба параметра зависят от величины кинетических констант. При равных константах $A = 1$, $B = 3$ (строки 1–3; в случае высокой концентрации RB_f , строка 4, $A = 1,7$). Когда их относительные значения отличны от единицы, A превышает единицу (строки 5–10), причем иногда существенно (строки 5 и 6). При вариации k_{01} и k_{02} параметр B уменьшается (строки 5–8), а при изменении константы k_2/k_1 пропорционально растет или снижается (строки 3, 9

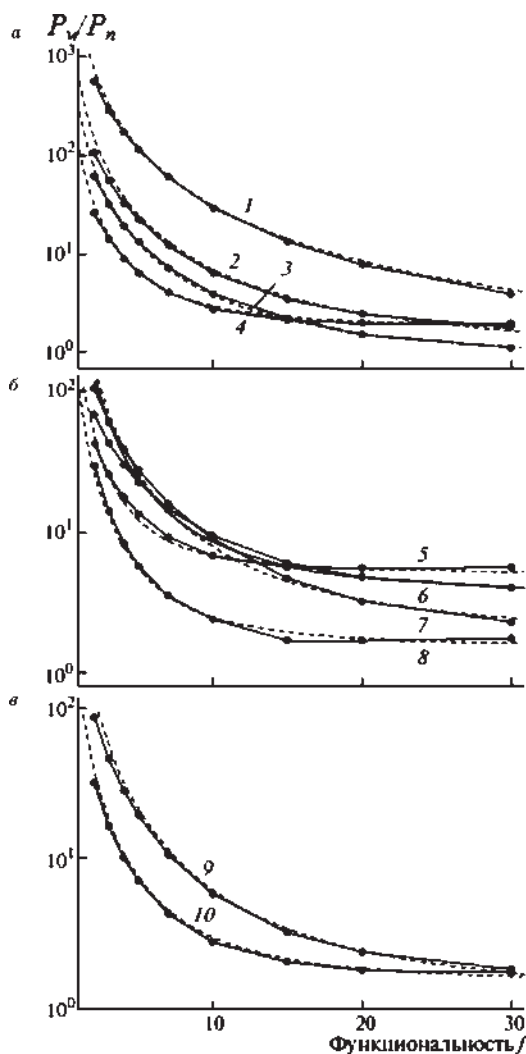


Рис. П.65

Зависимость полидисперсности $\gamma(1)$ от функциональности корневого звена f (сплошные кривые — расчет по формуле (П.95), штриховые — по формуле (П.97)):

1-4 — $k_{01}/k_1 = k_{02}/k_1 = k_2/k_1 = 1$; $n_0/A_0 = 0,001$ (1), 0,005 (2), 0,01 (3), 0,02 (4); 5-8 — $n_0/A_0 = 0,01$, $k_2/k_1 = 1$; $k_{01}/k_1 = 2$ (5, 8), 1 (6), 0,5 (7); $k_{02}/k_1 = 2$ (8), 1 (5), 0,5 (6, 7); 9, 10 — $n_0/A_0 = 0,01$, $k_{01}/k_1 = k_{02}/k_1 = 1$; $k_2/k_1 = 0,5$ (9), 2 (10).

Зависимость параметров уравнения (II.97) A и B от кинетических условий процесса сополиконденсации

№ кривых	n_0/A_0	k_{01}/k_1	k_{02}/k_1	k_2/k_1	A	B
1	0,001	1	1	1	1	3
2	0,005	1	1	1	1	3
3	0,01	1	1	1	1	3
4	0,02	1	1	1	1,7	3
5	0,01	2	2	1	5	1,8
6	0,01	2	1	1	3,5	0,5
7	0,01	0,5	0,5	1	1,8	0,6
8	0,01	1	0,5	2	1,5	1
9	0,01	1	1		1,2	6
10	0,01	1	1	0,5	1,5	1,5

и 10). Поскольку уравнение (II.97) эмпирическое, физический смысл этих закономерностей не ясен.

Однако очевидно, что параметр A представляет собой минимальное значение индекса полидисперсности, которое может быть достигнуто при заданных кинетических условиях. Данные таблицы П.9 показывают, что за счет увеличения функциональности корневого звена не во всех случаях можно снизить индекс полидисперсности до единицы.

Выше приведенные расчеты не учитывали возможность реакции циклизации. Вместе с тем изучение СРП на основе силоксисиланов типа AB_2 , AB_4 и AB_6 показало, что процесс поликонденсации сопровождается внутримолекулярной циклизацией, вследствие чего молекулярная масса ограничивается величиной ~ 5000 – $10\,000$, а индекс полидисперсности ~ 2 . Обращает на себя внимание сильная зависимость циклизации от концентрации корневых звеньев (рис. П.66а): в отсутствие таковых доля циклизированных макромолекул достигает 100% и снижается практически до нуля с ростом их концентрации, что коррелирует с падением молекулярной массы (рис. П.66б).

Для решения задач, подобных изучению реакции циклизации, где определяющую роль играет конфигурация и конформация макромолекул, обычно прибегают к компьютерному моделированию.

Чаще всего используют метод Монте-Карло (МК). Комбинированный подход к решению задачи о циклизации разработал К. Душек с сотр. Время имитируется числом МК-шагов. Скорость всех реакций определяется концентрацией реагирующих веществ, т. е. их числом, отнесенным к объему системы, и кинетическими константами,

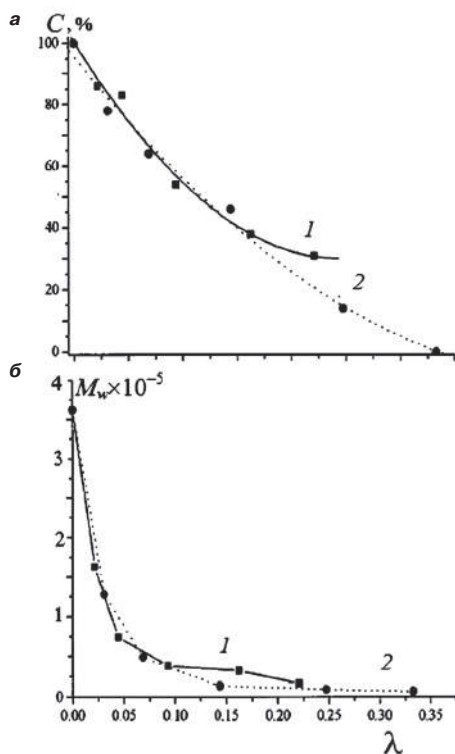
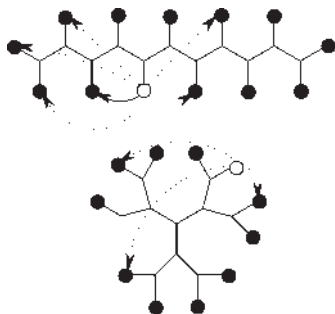


Рис. П.66

Зависимость (а) выхода циклических продуктов C и (б) величины средневзвешенной молекулярной массы от концентрации корневого звена (данные D. Parker, W. J. Feast [13]):

$$B_2 \text{ (1) и } B_3 \text{ (2); } \lambda = B_i/AB_2.$$

величина которых задается в зависимости от вида реагента, типа взаимодействующих функциональных групп и их местоположения в структуре реагирующих веществ. Например, как показано на схеме, возможны указанные стрелками мономолекулярные реакции циклизации, константа скорости каждой из которых будет определяться конформационной длиной цепи между реагирующими группами. Именно эта особенность, возможность конкретизации структуры реагентов и продуктов реакции, определяет преимущество метода перед традиционными способами решения уравнений химической кинетики. На каждом шаге разыгрывается вероятность акта реакции в соответствии с иерархией событий: сначала выбирается тип реакции, мономолекулярная циклизация или бимолекулярная роста цепи, затем реагенты, затем функциональные группы.



Этот выбор определяет величину кинетической константы и приращение соответствующего продукта реакции за МК-шаг, т. е. ее скорость. Поскольку в процессе решения моделируются конкретные топологические структуры, предложенный метод позволяет определить кинетику формирования архитектуры сетчатого полимера. При этом возможен учет таких факторов, как эффекты замещения и исключенного объема.

В качестве первого приближения вероятность циклизации считали как взвешенное среднее по двум предельным структурам: линейной и сферической, как показано

на схеме. При этом использовали соотношение Штокмайера — Якобсона: считали, что вероятность образования цикла, состоящего из m связей, $p_c(m) \propto m^{-3/2}$. Константу скорости циклизации получали, проводя усреднение по всем положениям B -групп.

Результат вычислений можно суммировать следующим образом:

1) при данной конверсии доля структур, содержащих циклы, растет с величиной молекулярной массы и стремится к некоторому предельному значению;

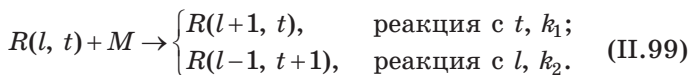
2) общее содержание циклических макромолекул растет с конверсией, в пределе стремясь к 100%;

3) степень циклизации зависит от гибкости структурных единиц, другими словами, от минимального размера цикла.

7.1.2.2. КОНДЕНСАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Реакция циклизации в принципе невозможна при синтезе СРП путем конденсационной полимеризации мономеров типа AB_m , схематический пример которой представлен на рисунке II.67. Это обусловлено тем, что вследствие ионизации группы A мономера функциональные B -группы теряют свою реакционную способность, которая восстанавливается после того, как A -группа прореагирует. Начинается процесс с акта взаимодействия групп B корневой молекулы и мономера. Таким образом, эта молекула является как бы инициатором, а дальнейший рост макромолекулы осуществляется за счет присоединения мономера, т. е. полимеризационным путем.

Процесс конденсационной полимеризации по аналогии с (II.82) схематически представляется следующим образом:



Здесь M — мономер, обладающий одной терминальной t -группой и не имеющий l -групп.

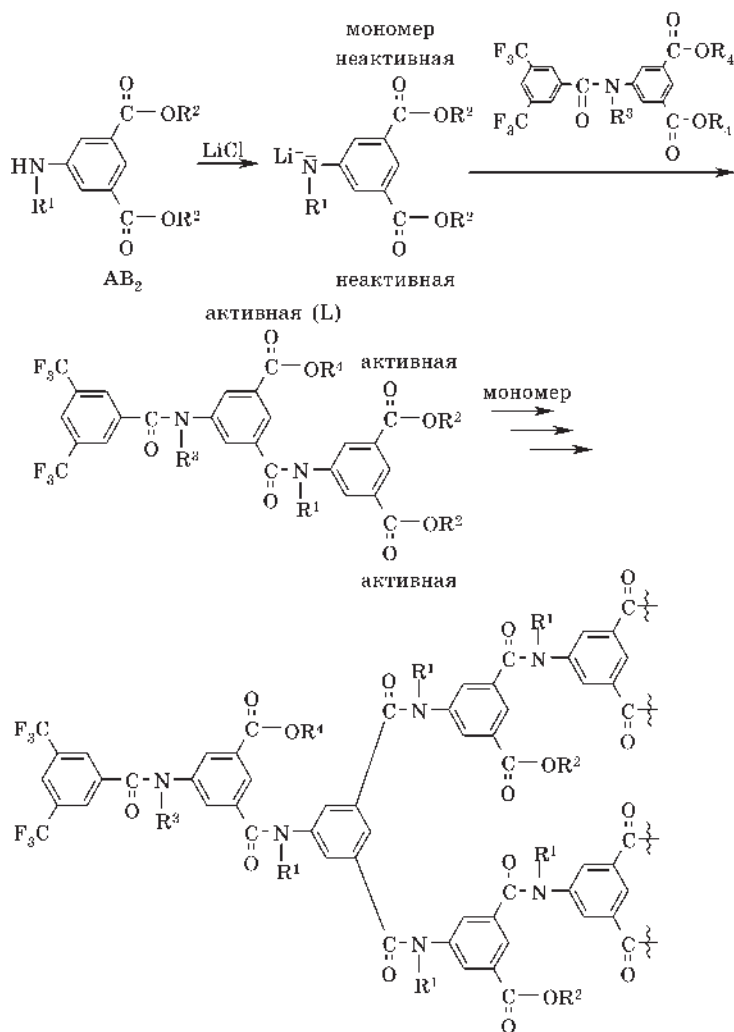


Рис. П.67

Пример конденсационной полимеризации. Реакция LiCl с молекулами типа AB_2 приводит к дезактивации функциональных групп B из-за индуктивного влияния отрицательного заряда на атоме азота. При этом группа A активность не утратила. После ее реагирования с группой B корневой молекулы и исчезновения заряда на азоте реакционная способность B -групп мономера восстанавливается (данные Т. Yokozawa и др. [14])

Соответствующая схеме (II.99) система уравнений имеет вид (II.100).

$$\begin{aligned}\frac{dM}{dt} &= -M(2k_1T + k_2L); \\ \frac{dR(l, t)}{dt} &= -R(l, t)(2k_1t + k_2l)M + \\ &+ M(2k_1tR(l-1, t) + k_2(l+1)R(l+1, t-1)).\end{aligned}\quad (\text{II.100})$$

Здесь T и L — общие концентрации терминальных и линейных звеньев. Начальные условия: $M = M_0$, $T = C = R_0(0, 1)$ — корневая молекула; $L = 0$; $R(l, t) = 0$; $l, t = 1, 2, \dots$

Свернув систему (II.99) при помощи ПФ, получаем уравнение (II.101) для ПФ и систему уравнений для ее моментов (II.102).

$$\frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial \tau} = -2s\Phi_s(s, q) + 2sq\Phi_s(s, q) + k(s - q)\Phi_q(s, q); \quad (\text{II.101})$$

$$d\Phi/d\tau = 0;$$

$$d\Phi_s/d\tau = k\Phi_q;$$

$$d\Phi_q/d\tau = 2\Phi_s - k\Phi_q;$$

$$d\Phi_{ss}/d\tau = 2k\Phi_{sq}; \quad (\text{II.102})$$

$$d\Phi_{sq}/d\tau = 2\Phi_s + 2\Phi_{ss} + k\Phi_{qq} - k\Phi_{sq};$$

$$d\Phi_{qq}/d\tau = 4\Phi_{sq} - 2k\Phi_{qq};$$

$$dM/d\tau = -2\Phi_s - k\Phi_q.$$

$$d\tau = k_1Mdt, \quad k = k_2/k_1.$$

Как и выше, подстрочные индексы обозначают соответствующую производную. Напомним, что моменты ММР λ_0 , λ_1 и λ_2 выражаются через моменты ПФ следующим образом:

$$\lambda_0 = C = \sum_{t, l} R(l, t) = \Phi;$$

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= M_0 - M = \sum_{t,l} (2t+l-1)R(l,t) = 2\Phi_s + \Phi_q - \Phi; \\ \lambda_2 &= \sum_{t,l} (2t+l-1)^2 R(l,t) = 4\Phi_{ss} + \Phi_{qq} + \Phi + 4\Phi_{sq} - \Phi_q; \\ T &= \sum_{t,l} tR(l,t) = \Phi_s, \quad L = \sum_{t,l} lR(l,t) = \Phi_q.\end{aligned}$$

Результаты численного интегрирования системы (II.102) приведены на рисунках II.68–II.71.

Изображенные на рисунке II.68 кинетические кривые имеют необычный вид: скорость все время растет. Это объясняется выбором координаты времени, которая включает в себя текущую концентрацию мономера.

Таким образом, характер кривых отражает увеличивающееся во времени число реакционноспособных функциональных групп (рис. II.69). В этом, в первую очередь, состоит кардинальное отличие данного процесса от обычной поликонденсации, в которой функциональные группы расходуются (рис. II.57).

Соотношение l - и t -групп определяет величина k_2/k_1 (см. рис. II.69). Чем она меньше, тем больше доля мало активных l -групп. Очевидно, справедливо и обратное положение: рост доли мало активных t -групп при увеличении отношения k_2/k_1 . При равных константах L и T равны (прямая 3, 3').

Как видно из рисунка II.68, скорость реакции тем выше, чем больше k_2/k_1 . Накопление мало активных t -групп (рис. II.69, прямые 1 и 2) не сказывается на кинетических кривых 1 и 2, как это следовало бы ожидать. Это опять-таки связано с тем, что в координату времени τ включена константа скорости k_1 . Ее уменьшение пропорционально снижает τ , поэтому на кинетических кривых не отражается.

Среднечисленная степень полимеризации не зависит от соотношения кинетических констант, $P_n = M_0\alpha_A/C \cdot P_w$, напротив, зависит, поскольку определяется выражением (II.88). Отсюда следует аналогичное соотношение для индекса полидисперсности P_w/P_n .

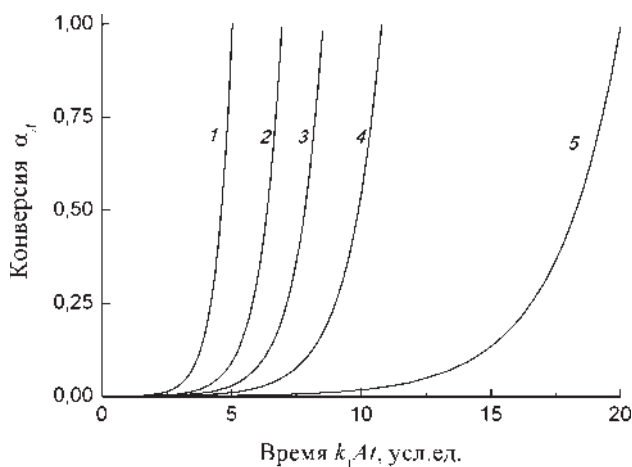


Рис. П.68

Кинетика расхода мономера:

$k_2/k_1 = 10$ (1), 2 (2), 1 (3), 0,5 (4) и 0,1 (5).

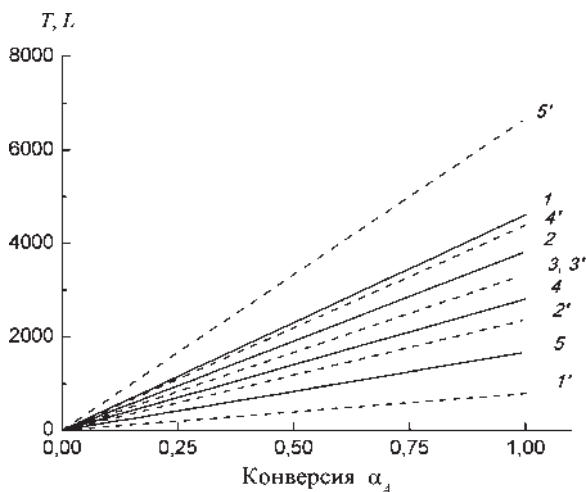


Рис. П.69

Кинетика накопления общей концентрации реакционноспособных функциональных групп T (1, 2, 3, 4, 5) и L (1', 2', 3', 4', 5').

Эти величины отнесены к концентрации корневых молекул C , поэтому они же являются средними числами t - и l -групп, приходящихся на макромолекулу ($M_0/C = 1 \cdot 10^4$):

$k_2/k_1 = 10$ (1, 1'), 2 (2, 2'), 1 (3, 3'), 0,5 (4, 4') и 0,1 (5, 5').

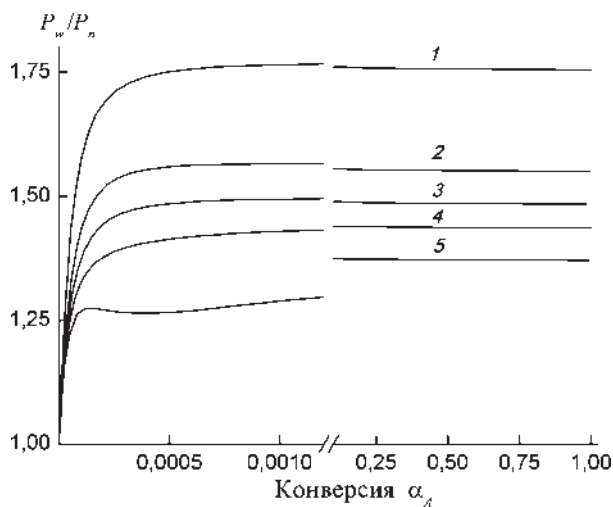


Рис. II.70

Кинетика изменения индекса полидисперсности ММР:

$k_2/k_1 = 10$ (1), 2 (2), 1 (3), 0,5 (4) и 0,1 (5).

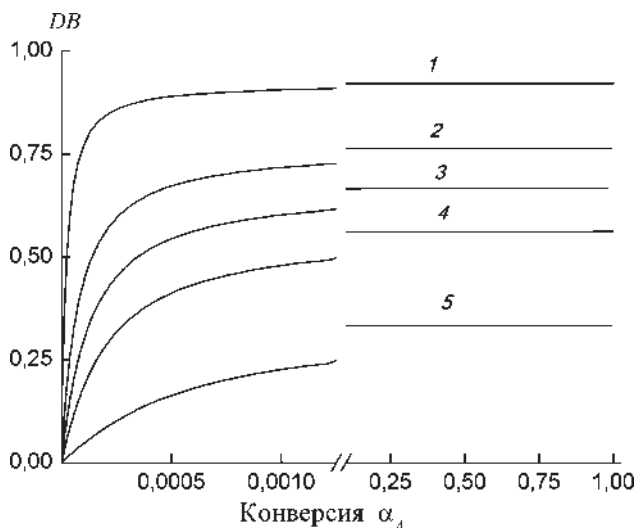


Рис. II.71

Кинетика изменения степени разветвленности DB:

$k_2/k_1 = 10$ (1), 2 (2), 1 (3), 0,5 (4) и 0,1 (5).

На рисунке II.70 показано, как в ходе процесса полимеризации меняется ширина ММР. В отличие от обычной поликонденсации (см. рис. II.56) при конденсационной полимеризации индекс полидисперсности растет только на самой ранней стадии, затем он запределивается и даже проявляет тенденцию к некоторому снижению.

Предельная величина индекса полидисперсности тем меньше, чем меньше отношение k_2/k_1 . В крайних случаях $P_w/P_n = 1$ при $k_2/k_1 = 0$ (линейная макромолекула) и $P_w/P_n \rightarrow 2$ при $k_2/k_1 \rightarrow \infty$ (псевдодендимер). Таким образом, использование конденсационной полимеризации как методики синтеза СРП позволяет существенно понизить ширину ММР.

На рисунке II.71 приведены кривые конверсионной зависимости параметра разветвленности DB . Практически на всем протяжении реакции он сохраняет постоянное значение, которое тем ниже, чем меньше k_2/k_1 . Рост DB относится только к самой начальной стадии. Очевидно, что такой вид кривых определяется характером накопления l - и t -звеньев: как следует из данных, приведенных на рисунке II.69, в ходе процесса их количество растет, но соотношение не меняется. Действительно, если $L = rT$, то

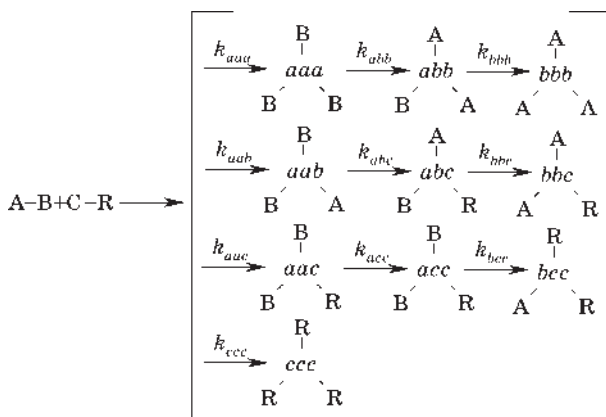
$$DB = \frac{2D}{2D + L} = \frac{2T - 2C}{2T - 2C + rT} \rightarrow \frac{2}{r + 2},$$

т. е. со временем DB принимает постоянное значение, зависящее только от величины r , которую определяет отношение кинетических констант. С ростом r (увеличение числа l -звеньев, в пределе — линейная макромолекула) $DB \rightarrow 0$, при падении r (уменьшение числа l -звеньев, в пределе — псевдодендимер) $DB \rightarrow 1$.

Основным признаком живого процесса является возможность его реанимирования путем добавления новой порции мономера. Конденсационная полимеризация отвечает этому условию. Однако для данного процесса, в отличие от обычных полимеризации и поликонденсации, специфичным является рост с конверсией числа реакционноспособных функциональных групп.

7.1.2.3.
ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ

Общая схема циклотримеризации моно- ($C-R$) и бифункциональных ($A-B$) олигомеров с учетом различной реакционной способности функциональных групп A , B и C выражается следующим образом:

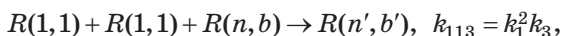
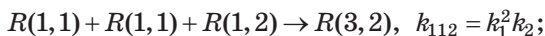
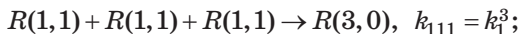


В общем случае кинетику процесса определяют десять констант скорости реакций. Очевидно, что при этих условиях провести даже качественный анализ невозможно. Поэтому рассмотрим случай с равной реакционной способностью функциональных групп A и B диизоцианата и произвольной — C моноизоцианата. Такое приближение сводит число констант до 4. С допущением аддитивности свободной энергии активации, т. е. в предположении, что константу скорости реакции $A + B + C$ k_{abc} можно выразить как $k_{abc} = k_a k_b k_c$, имеем всего две константы: k_1 , характеризующую реакционную способность моноизоцианата, и k_2 , относящуюся к группам $-NCO$ диизоцианата. При этом,

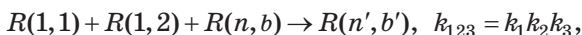
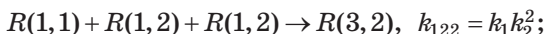
$$\begin{aligned}
 k_{aaa} &= k_{aab} = k_{abb} = k_{bbb} = k_2^3, \\
 k_{aac} &= k_{abc} = k_{bbc} = k_1 k_2^2, \\
 k_{acc} &= k_{bcc} = k_1^2 k_2, \\
 k_{ccc} &= k_1^3.
 \end{aligned}$$

Учет эффекта замещения усложняет кинетический анализ процесса еще в большей степени, ибо для полного его описания требуется 35 констант. Однако аналогичные вышеприведенным упрощения позволяют свести проблему к 3 константам: k_1 , k_2 и k_3 , причем k_3 характеризует реакционную способность второй — NCO-группы диизоцианата при условии, что первая прореагировала. Иными словами, k_3 относится к подвешенным функциональным группам.

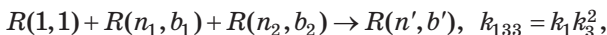
Если ввести обозначения: $R(n, b)$ — макромолекулы и, соответственно, их концентрация, где n — число звеньев в макромолекуле; b — число функциональных групп; $R(1, 1)$ и $R(1, 2)$ — исходные моно- и бифункциональные олигомеры, то:



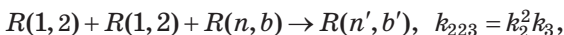
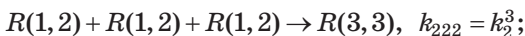
где $n' = n + 2$, $b' = b - 1$;



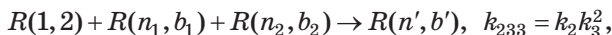
где $n' = n + 2$, $b' = b$;



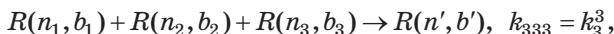
где $n' = n_1 + n_2 + 1$, $b' = b_1 + b_2 - 2$;



где $n' = n + 2$, $b' = b + 1$;



где $n' = n_1 + n_2 + 1$, $b' = b_1 + b_2 - 1$;



где $n' = n_1 + n_2 + n_3$, $b' = b_1 + b_2 + b_3 - 3$;

$$n = 3, 5, \dots, b = 1, 2, \dots, (n + 3)/2.$$

Система уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{dR(1,1)}{dt} &= -k_1 R(1,1) F^2; \\
 \frac{dR(1,2)}{dt} &= -2k_2 R(1,2) F^2; \\
 \frac{dR(n,b)}{dt} &= -bk_3 R(n,b) F^2 + k_1^2 R(1,1)^2 k_3 R(n-2, b+1) + \\
 &+ k_1 R(1,1) k_3^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^b j(b-j+2) R(i, j) R(n-i, b-j+2) + \\
 &+ 4k_2^2 R(1,2)^2 k_3 R(n-2, b-1) + k_1 R(1,1) k_2 R(1,2) k_3 R(n-2, b) + \\
 &+ 2k_2 R(1,2) k_3^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^b j(b-j+1) R(i, j) R(n-i, b-j+2) + \\
 &+ \frac{1}{3} k_3^3 \sum_{i=1}^{n-2b+1} \sum_{j=1}^{n-2b+1} \sum_{m=1}^{n-2b+1} \sum_{l=1}^{n-2b+1} jl(b-j-l+3) R(i, j) R(m, l) R(n-i-m, b-j-l+3);
 \end{aligned}
 \tag{II.103}$$

$$F = k_1 A + k_2 B + k_3 C,$$

где A , B и C — концентрация функциональных групп моно-, би- и полифункциональных олигомеров, соответственно.

Использование ПФ $\Phi(s, q) = \sum_{n,b} s^n q^b R(n, b)$ позволяет описать кинетику процесса системой уравнений

$$\begin{aligned}
 F &= k_1 A + k_2 B + k_3 C; \\
 \frac{dR(1,1)}{dt} &= -k_1 R(1,1) F^2; \\
 \frac{dR(1,2)}{dt} &= -2k_2 R(1,2) F^2; \\
 \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial t} &= -k_3 q \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial q} F^2 + \\
 &+ \frac{1}{3} \left(s k_1 R(1,1) + 2s q k_2 R(1,2) + k_3 \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial q} \right)^3.
 \end{aligned}
 \tag{II.104}$$

ПФ включает только продукты реакции и, следовательно, $n = 3, 5, 7, \dots$

На рисунке II.72 представлена зависимость средних степеней полимеризации $P_n(a)$ и $P_w(b)$ от глубины пре-

вращения α и кинетических условий процесса — соотношения реагентов и эффекта замещения. Процесс полициклотримеризации сопровождается, как можно судить по резкому росту P_w (б), гелеобразованию. Вместе с тем, вплоть до точки геля среднечисленная степень полимеризации растет незначительно (а). Увеличение

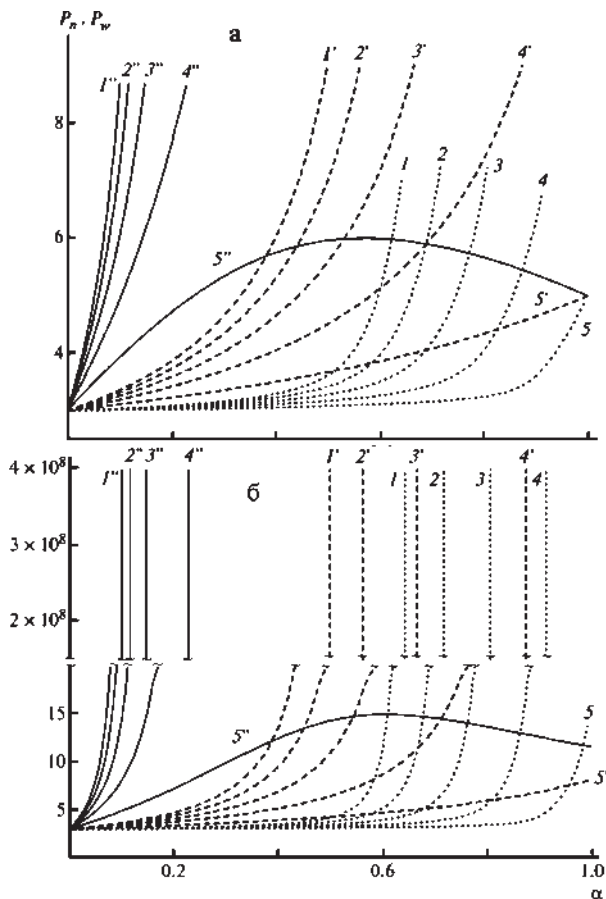
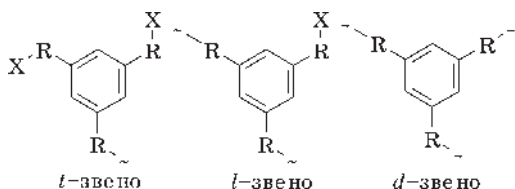


Рис. П.72
Зависимость средних степеней полимеризации
от глубины превращения α :

а — P_n ; б — P_w . $k_1 = k_2$. $n_1 = 0$ (1, 1', 1''), 0,2 (2, 2', 2''), 0,4 (3, 3', 3''), 0,6 (4, 4', 4'') и 0,8 (5, 5', 5''). $k_3/k_1 = 0,1$ (1-5), 1 (1'-5') и 10 (1''-5'').

доли монофункционального компонента монотонно сдвигает гель-точку в сторону больших конверсий вплоть до значения $n_1 = 0,8$. Отрицательный эффект замещения слегка приводит к некоторому росту величины критической конверсии (кривые 1–4), тогда как положительный — существенно ее снижает (кривые 1''–4'').

Топологическая структура СРП, формирующихся путем полициклотримеризации, определяется соотношением t -, l - и d -звеньев:



где X — непрореагировавшие NCO-группы или нереакционноспособные «хвосты» монофункционального реагента.

Их доля (T , L и D) в макромолекуле и, соответственно, параметр Фрея DB , характеризующий степень разветвленности, естественно, определяется кинетическими условиями процесса. Поскольку звенья трехфункциональные, DB связан со структурой полимера формулой

$$DB = \frac{2D}{2D + L}.$$

На рисунке II.73 представлена зависимость значения DB от глубины превращения при различном составе реакционной смеси и с учетом эффекта замещения. Следует заметить, что процессы поликонденсации AB_2 и полициклотримеризации в отношении формирования топологической структуры кардинально различаются (ср. рис. II.58 и II.73): в первом случае отрицательный эффект замещения снижает величину DB , во втором — приводит к значительному ее росту, правда, только при высоких глубинах превращения (кривые 1–5).

Это обусловлено тем, что, как показано на рисунке II.74, при умеренной глубине превращения накапливаются, в основном, низкомолекулярные олигомеры (на рисунке

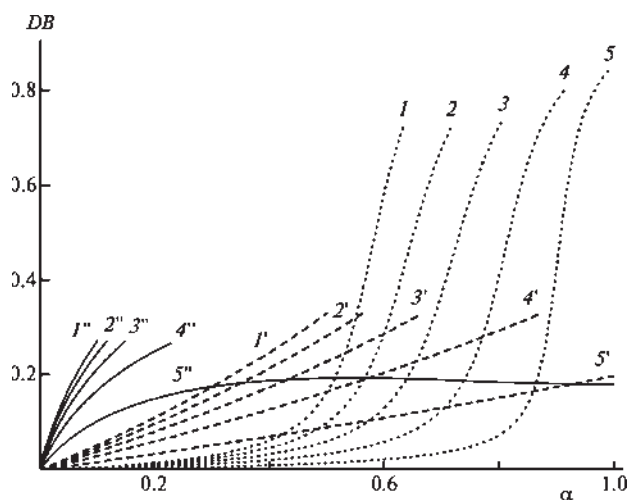


Рис. II.73

Зависимость параметра разветвления Фрея DB от конверсии и кинетических условий процесса (обозначения как на рисунке II.72)

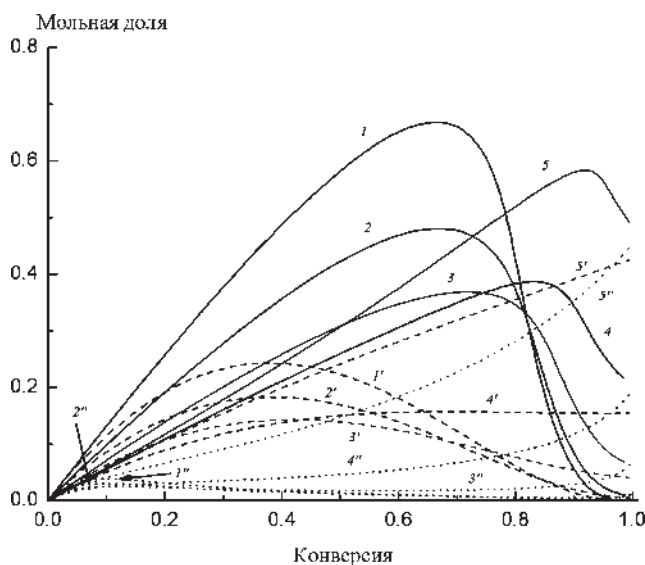


Рис. II.74

Зависимость суммарной концентрации тримеров от конверсии и кинетических условий процесса (обозначение как на рисунке II.72)

показано, как образуются тримеры — первичный продукт циклотримеризации; при этом надо иметь в виду, что тример включает в себя компоненты $R(3, 0)$, $R(3, 1)$, $R(3, 2)$ и $R(3, 3)$ из-за преимущественного расхода терминальных групп (рис. П.74, кривые 1–5). И только в конце процесса протекают реакции между l -группами, приводя к накоплению узлов ветвления.

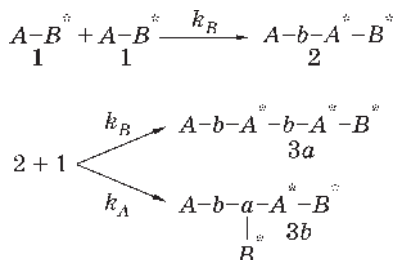
Напротив, положительный эффект замещения ведет к заметному накоплению тримеров на поздней стадии (см. рис. П.74, кривые 3''–5''). К тому же формирование СРП обрывается в геле-точке, которая приходится на низкие значения конверсии при положительном эффекте замещения (см. рис. П.74, кривые 1''–4''), и продолжается до высоких глубин превращения в противоположном случае.

7.1.2.4.

САМОКОНДЕНСИРУЮЩАЯСЯ ВИНИЛОВАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Хотя процесс, получивший название самоконденсирующейся виниловой полимеризации (self-condensing vinyl polymerization, SCVP), относят к полимеризационному типу, по кинетическим признакам это типичная реакция поликонденсации. При этом используют в качестве строительного материала инимеры — соединения, несущие одновременно способную к полимеризации винильную и иницирующую группы.

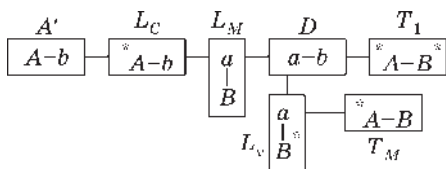
Если молекулу инимера обозначить как AB^* , где A — винильная, B^* — иницирующая группа, причем химический механизм иницирования безразличен, схему процесса можно представить следующим образом:



Химическая природа активного центра может быть любой: радикал, стабилизированный 2,2,6,6-тетраметилпиперидинилоксидом (ТЕМПО), лабильные алкилгалоидные связи, обеспечивающие реализацию живой полимеризации по механизму ATRP, триэтилсилоксигруппа, под действием нуклеофильного агента обратимо отщепляющаяся от инимера (RAFT). Рост цепи начинается с димеризации. В последующем появляется возможность разветвления (3b). В общем, процесс соответствует схеме, определяющей поликонденсационный тип образования макромолекул.

Как видно из схемы, начиная с димера, полимеры, получаемые в этом процессе и путем поликонденсации мономеров типа AB_2 , проявляют несомненное сходство. Во-первых, каждая макромолекула содержит одну A -группу, способную реагировать с A^* и B^* , которые аналогичны B -группам в СРП, полученных на основе AB_2 . Во-вторых, в обоих случаях этих групп тем больше, чем больше степень полимеризации макромолекулы.

Как и при поликонденсации, в структуре макромолекул, полученных методом SCVP, имеются три типа звеньев: терминальные (T_M и T_1), линейные (L_C , L_M и L_V) и разветвляющие (D), как показано ниже. Кроме того, следует выделить «иницирующее» звено A' . Кроме этого, линейные звенья различаются по их происхождению: в результате реакции винильной A -группы мономера (индекс v) или полимера (индекс c).

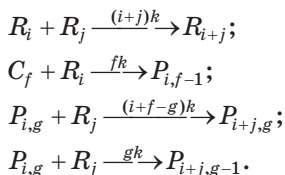


Однако между этими двумя процессами существует кардинальное различие. При поликонденсации расходуются обе реакционноспособные группы, A и B , а при SCVP расходуются только A -группа, общая же концентрация активных центров, $A^* + B^*$, остается постоянной

(B^* переходит в A^*). Тем не менее можно показать, что кинетические закономерности обоих процессов: характер роста степени полимеризации, индекса полидисперсности, степени ветвления, — весьма близки. При этом равенство кинетических констант k_A и k_B соответствует эффекту замещения при поликонденсации.

Однако зависимость параметра DB от соотношения констант для этих процессов различаются. Если при поликонденсации DB тем выше, чем больше отношение k_2/k_1 , то в случае SCVP кривая зависимости DB от k_A/k_B проходит через максимум, достигая величины 0,5 при $k_A/k_B = 2,6$. В этом проявляется особенность последнего процесса: как преимущественное реагирование винильной связи с группой A^* , так и с группой B^* стимулирует образование линейной структуры.

При равенстве кинетических констант $k_A = k_B = k$ общая схема имеет вид:



Здесь R_i — макромолекула размером i , имеющая A -группу, $P_{i,g}$ — без таковой и имеющая g активных центров от инициатора; число активных центров в такой макромолекуле равно $i + f$; C_f — f -функциональный инициатор.

Решение соответствующих уравнений дает следующие результаты. При $\alpha_A \rightarrow 1$

$$\begin{aligned} P_n &= f\varphi; \\ P_w &= f\varphi + (1 + \varphi)^2, \end{aligned}$$

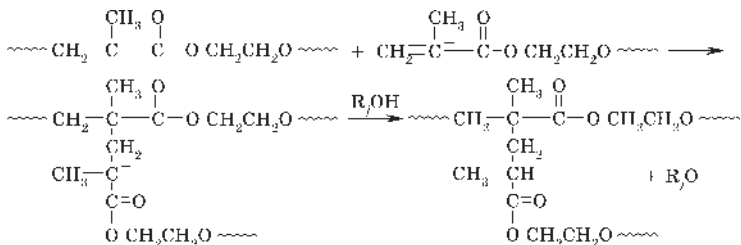
где $\varphi = M_0/(fC_f)$ — отношение активных групп инициатора и инициатора.

$$\gamma = 1 + \frac{(1 + \varphi)^2}{f\varphi} \rightarrow P_n f^{-2}.$$

В случае, когда $\phi \gg 1$, а именно этот вариант представляет практический интерес, вероятность роста цепи на инициаторе мала по сравнению с вероятностью взаимодействия А-групп с иницирующими группами цепей.

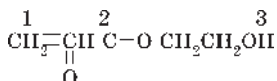
7.1.2.5. АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА

По схеме, сочетающей черты живой полимеризации (постоянство концентрации активных центров) и поликонденсации (реакция макромолекул друг с другом), протекает так называемая полимеризация с переносом протона. Этот механизм присущ ряду эфиров и амидов акриловой и метакриловой кислот. Показано, что при полимеризации гидроксиалкилметакрилатов под действием калия первоначально образовавшийся при присоединении растущего алкоксидного аниона к двойной связи карбанион может не только присоединять протон, но и взаимодействовать с двойной связью другой молекулы.

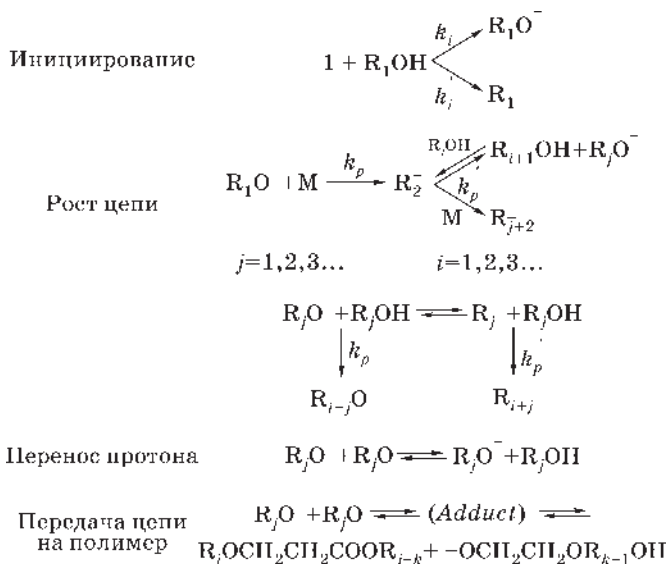


При этом образуется карбоцепной фрагмент и регенерируется карбанион, который способен отрывать протон от любой гидроксильной группы.

Гидроксиалкилметакрилаты в условиях анионной полимеризации проявляют множественную реакционную способность по отношению к иницирующим и растущим анионам одновременно в трех позициях:



Подобную множественную реакционную способность, определяющую механизм полимеризации, можно представить в виде следующей упрощенной кинетической схемы:

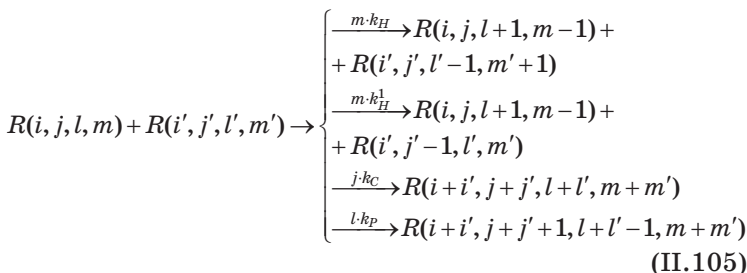


Здесь I — инициатор, R_j обозначает j -мер с концевой двойной связью, R_j^- — карбанион, образующийся при присоединении любого аниона к двойной связи или по реакции кислотно-основного равновесия с константой равновесия K .

В сущности, по аналогичной схеме протекает полимеризация диглицидиловых эфиров 5-окси-изофталевой и 4,4-бис-(гидроксифенил)-валериановой кислот, сополимеризация 2-диметиламиноэтилметакрилата с метакриловым инимером. В конкретных примерах процесс активировали рядом нуклеофильных агентов, в частности, КОН, тетраметиламмоний хлоридом. Благодаря более высокой кислотности А-группы (А — фенольная и карбоксильная группы) по сравнению с вторичным гидроксилом, образующимся при раскрытии эпоксидного кольца (В — эпоксидная группа), протон быстро переходит к последнему с

регенерацией А-активного центра. В результате получается, что, в основном, образуются *ab*-связи, и только с исчерпанием А-групп в заметной степени включается реакция полимеризации по эпоксидным группам и, соответственно, резко растет молекулярная масса.

Процесс анионной полимеризации гидроксисилкилметакрилатов можно описать следующими четырьмя основными реакциями:



Здесь $R(i, j, l, m)$ обозначает концентрацию макромолекул, содержащих i — звеньев мономера (степень полимеризации), j — енолятных анионов, l — оксианионных центров и m — групп ОН.

$$\begin{aligned} \frac{dR(i, j, l, m)}{dt} = & -R(i, j, l, m) \left\{ \begin{aligned} & m \cdot [k_h \sum l' R(i', j', l', m') + \\ & + k'_h \sum j' R(i', j', l', m')] + \\ & + [j \cdot k'_h + l \cdot k_h] \sum m' R(i', j', l', m') + \\ & + [j \cdot k_C + l \cdot k_P] \sum R(i', j', l', m') + \\ & + k_C \sum j' R(i', j', l', m') + \\ & + k_P \sum l' R(i', j', l', m') \end{aligned} \right\} + \\ & + (m+1) R(i, j, l-1, m+1) [k_h \sum l' R(i', j', l', m') + \\ & + k'_h \sum j' R(i', j', l', m') + \\ & + [k_h (l+1) R(i, j, l+1, m-1) + \\ & + k'_h (j+1) R(i, j+1, l, m)] \sum m' R(i', j', l', m') + \\ & + k_C \sum (j-j') R(i-i', j-j', l-l', m-m') R(i', j', l', m') + \\ & + k_P \sum (l-l'+1) R(i-i', j-j'-1, l-l'+1, m-m') R(i', j', l', m'). \end{aligned}$$

При этом $\sum R(i, j, l, m) = N$ — общая концентрация цепей,

$$\begin{aligned}\sum iR(i, j, l, m) &= 1, & \sum jR(i, j, l, m) &= C; \\ \sum lR(i, j, l, m) &= O, & \sum mR(i, j, l, m) &= H;\end{aligned}$$

$$\Phi(\vec{q}) = \sum q_1^i q_2^j q_3^l q_4^m R(i, j, l, m),$$

q_i — фиктивная переменная, относящаяся к соответствующей функциональной группе макромолекулы. $\vec{q} \equiv \{q_1, q_2, q_3, q_4\}$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial t} &= -\Phi(\vec{q})(k_c C + k_p O) - \left(k'_h q_2 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} + k_h q_3 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} \right) H - \\ &- q_4 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_4} (k_h O + k'_h C) + q_3 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_4} (k_h O + k'_h C) + \\ &+ \left(k_h q_4 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} + k'_h \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} \right) H + q_2 \left(k_c \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} + k_p \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} \right) \Phi(\vec{q}) - \\ &- \Phi(\vec{1}) \left(k_c q_2 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} + k_p q_3 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} \right);\end{aligned}$$

$$\frac{dN}{dt} = -N(k_c C + k_p O);$$

$$\frac{d\Phi_1}{dt} = 0, \quad \Phi_1 = 1;$$

$$\frac{dO}{dt} = -k_p NO + k'_h CH;$$

$$\frac{dC}{dt} = k_p \Phi NO - k'_h CH;$$

$$\frac{dH}{dt} = -k'_h CH;$$

$$\frac{dM}{dt} = -M[k_p O + k_c C] + k_h R_1 H - k_h OM - k'_h MC;$$

$$\frac{dR_1}{dt} = -R_1[k_p \Phi(\vec{1}) + k_h H] + k_h MO - R_1[k_p O + k_c C] + k_h MC;$$

$$\frac{d}{dt}\Phi_{11} = 2(k_c\Phi_{12} + k_p\Phi_{13});$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\Phi_{12} &= (k_c\Phi_{12} + k_p\Phi_{13})C - k'_h\Phi_{12}H + k_cC + k_pO + \\ &+ k_c\Phi_{22} + k_p\Phi_{23} + Nk_p\Phi_{13};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\Phi_{13} &= k_c\Phi_{23} + k_p\Phi_{33} + (k_c\Phi_{12} + k_p\Phi_{13})O - k_hH\Phi_{13} - \\ &- k_pN\Phi_{13} + \Phi_{14}(k'_hC + k_hO);\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\Phi_{14} &= (k_c\Phi_{12} + k_p\Phi_{13})H + k_c\Phi_{24} + k_p\Phi_{34} - \\ &- \Phi_{14}(k'_hC + k_hO) + k_hH\Phi_{13};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\Phi_{22} &= 2(k_c\Phi_{22} + k_p\Phi_{23})C + 2k_p\Phi_{23}N + \\ &+ 2(k_cC + k_pO)C - 2k'_h\Phi_{22}H;\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\Phi_{23} &= -Hk_h\Phi_{23} - Nk_p\Phi_{23} + \Phi_{24}(k'_hC + k_hO) + \\ &+ (k_c\Phi_{23} + k_p\Phi_{33})C - k'_h\Phi_{23}H + O(k_cC + k_pO) + \\ &+ (k_c\Phi_{22} + k_p\Phi_{23})O + Nk_p\Phi_{33};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\Phi_{24} &= -\Phi_{24}(k'_hC + k_hO) + Hk_h\Phi_{23} + (k_c\Phi_{22} + k_p\Phi_{23})H + \\ &+ (k_c\Phi_{24} + k_p\Phi_{34})C - k'_h\Phi_{24}H + H(k_cC + k_pO) + Nk_p\Phi_{34};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\Phi_{33} &= -2Hk_h\Phi_{33} + 2\Phi_{34}(k'_hC + k_hO) + \\ &+ 2(k_c\Phi_{23} + k_p\Phi_{33})O - 2k_pN\Phi_{33};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\Phi_{34} &= -\Phi_{34}(k'_hC + k_hO) + Hk_h\Phi_{33} + (k_c\Phi_{24} + k_p\Phi_{34})O - \\ &- k_hH\Phi_{34} - k_pN\Phi_{34} + \Phi_{44}(k'_hC + k_hO) + \\ &+ (k_c\Phi_{32} + k_p\Phi_{33})H;\end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt}\Phi_{44} = -2\Phi_{44}(k'_hC + k_hO) + 2(k_c\Phi_{42} + k_p\Phi_{43})H + 2k_hH\Phi_{34}.$$

Значения среднечисленной (P_n) и среднемассовой (P_w) степеней полимеризации

$$P_n = \begin{cases} 1/N; \\ \frac{1-M-R_1}{N-M-R_1} \end{cases} \text{ и } P_w = \begin{cases} 1+\Phi_{11}; \\ 1+\frac{\Phi_{11}}{1-M-R_1}. \end{cases}$$

Здесь приведены два варианта выражений для средних степеней полимеризации, чтобы сравнить различие между этими параметрами, рассчитанными при учете и без учета мономера. Последний в зависимости от способа выделения полимера может захватываться полимером, по крайней мере, частично, или не захватываться вовсе.

Первый способ условно назовем «поликонденсационным», а второй — «полимеризационным». В первом случае мономер рассматривали как цепь единичной длины, т. е. он (мономер) учитывался при расчете массы и числа молекул. Во втором случае в полимер входят макромолекулы с длиной цепи, равной и выше двух. R_1 учитывали из тех соображений, что при выделении полимера этот активный центр превращается в мономер.

Характер изменения концентрации функциональных групп и активных растущих центров показан на рисунке II.75. При равенстве реакционной способности алкоксидных и енолятных анионов расходование двойных связей описывается экспоненциальным законом. Концентрация алкоксианионов остается постоянной вплоть до практически полного исчерпания гидроксильных групп. Примерно за это же время расходуются и молекулы мономера. Дальнейший рост цепи осуществляется на алкоксианионах и на енолятных анионах за счет двойных связей исключительно макромономера.

Снижение реакционной способности енолятного аниона по сравнению с алкоксианионом приводит к отклонению от экспоненциальной кинетики расходования двойных связей (рис. II.76). Длительность реакции возрастает тем больше, чем больше отношение k_c/k_p отличается от единицы.

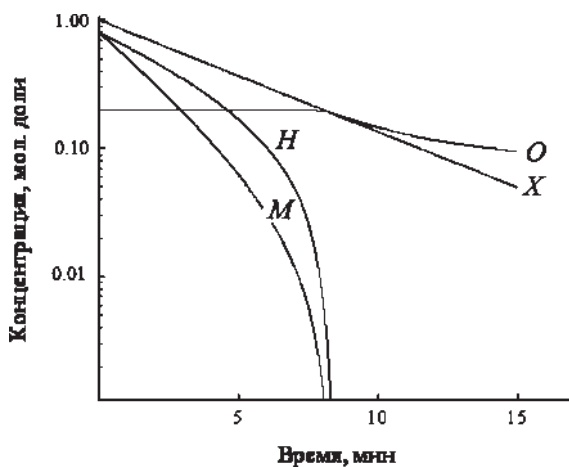


Рис. 11.75

Кинетические кривые расхода двойных связей X , гидроксильных групп H , алкоксианионов O и мономера M при $k_c/k_p = 1$, $k_h/k_p = k_h'/k_p = 10^3$ и $I_0/M_0 = 0,2$

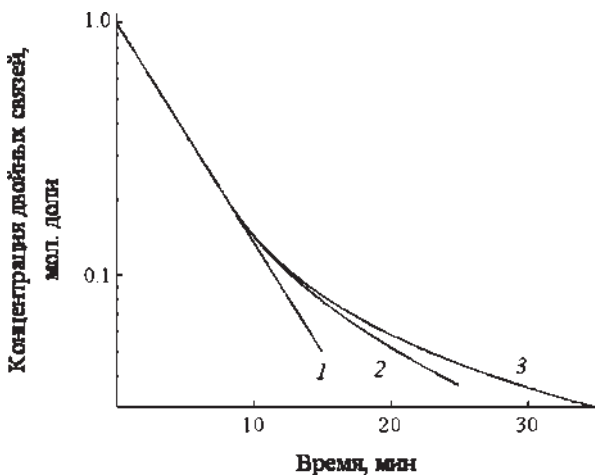


Рис. 11.76

Влияние реакционной способности енолятных анионов на кинетику полимеризации ($k_h/k_p = k_h'/k_p = 10^3$, $I_0/M_0 = 0,2$): $k_c/k_p = 1$ (1), 0,1 (2) и 0,01 (3).

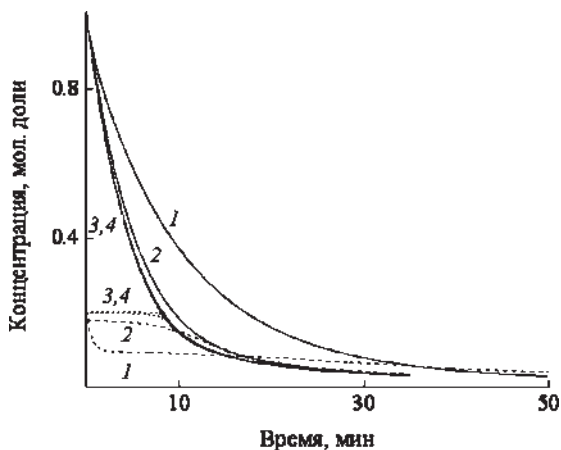


Рис. П.77

Влияние величины k_h' на кинетику расхода двойных связей (сплошные кривые) и алкоксианионов (штриховые кривые) при $k_h/k_p = 10^3$; $k_c/k_p = 0,01$, $k_h'/k_p = 1$ (1), 10 (2), 10^2 (3) и 10^3 (4)

Кинетика расхода двойных связей весьма чувствительна и к скорости меж- или внутримолекулярной передаче протона на енолятный анион (k_h') (рис. П.77).

Эта реакция завершает присоединение макромономера к растущему алкоксианиону и регенерирует его. Скорость полимеризации повышается с ростом величины k_h' . Интересно отметить, что при относительной скорости передачи протона на енолятный анион $k_h'/k_p \geq 10^2$ скорость расходования двойных связей становится нечувствительной к дальнейшему увеличению скорости передачи протона (рис. П.77, кривые 3 и 4).

Это означает, что если данное соотношение выполняется, то скорость полимеризации определяется скоростью присоединения алкоксианиона к двойной связи макромономера. Когда скорость передачи протона ниже критической величины, т. е. стабильность енолятного аниона достаточно высока, полимеризация протекает на обоих типах активных центров одновременно. Именно такая ситуация характерна для анионной полимеризации гидроксипропила метакрилата.

Увеличение конкурентоспособности и концентрации енолятного аниона по сравнению с алкоксианионом, как и следовало ожидать, вызывает рост индекса полидисперсности образующегося полимера, причем чем выше это различие, тем при меньшей глубине превращения начинается рост P_w/P_n (см. рис. II.78). Аналогичным образом ведет себя и индекс полидисперсности полимера как функция глубины превращения при повышении концентрации растущих цепей (см. рис. II.79).

Наличие реакции обмена протонов приводит к тому, что, как и в классическом варианте реакции поликонденсации, среднечисленная степень полимеризации является однозначной функцией глубины превращения и не зависит от кинетических параметров: концентрации активных центров и величины констант скорости элементарных реакций (см. рис. II.80).

Как и следовало ожидать, наблюдается небольшое различие в величине среднечисленной степени полимеризации,

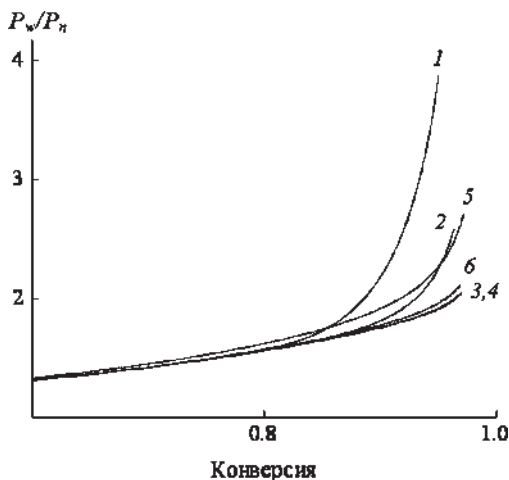


Рис. II.78

Влияние реакционной способности и концентрации енолятных анионов на ММР полимера ($I_0/M_0 = 0,2$; $k_h/k_p = 10^3$):

$k_c/k_p = 1$ (1), 0,1 (2), 0,01 (3-6); $k_h'/k_p = 10^3$ (1-3), 10^2 (4), 10 (5) и 1 (6).

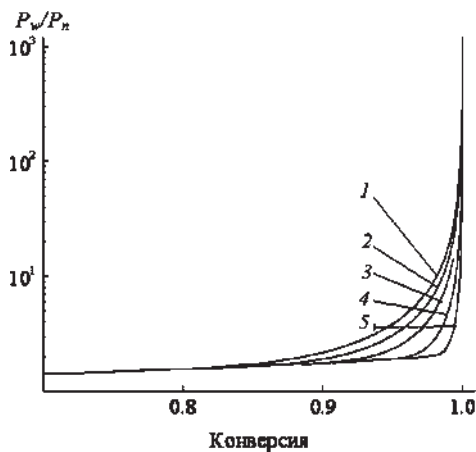


Рис. П.79

Влияние концентрации инициатора на ММР полимера
($k_c/k_p = 1$; $k_n/k_p = k_n'/k_p = 10^3$):

$I_0/M_0 = 0,2$ (1), 0,15 (2), 0,1 (3), 0,05 (4) и 0,02 (5).

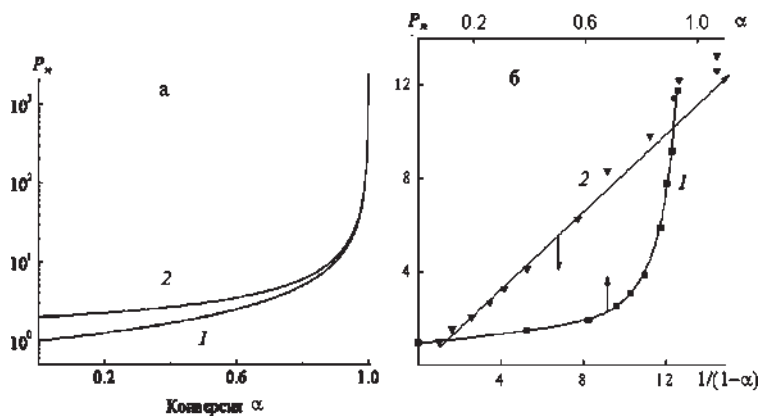
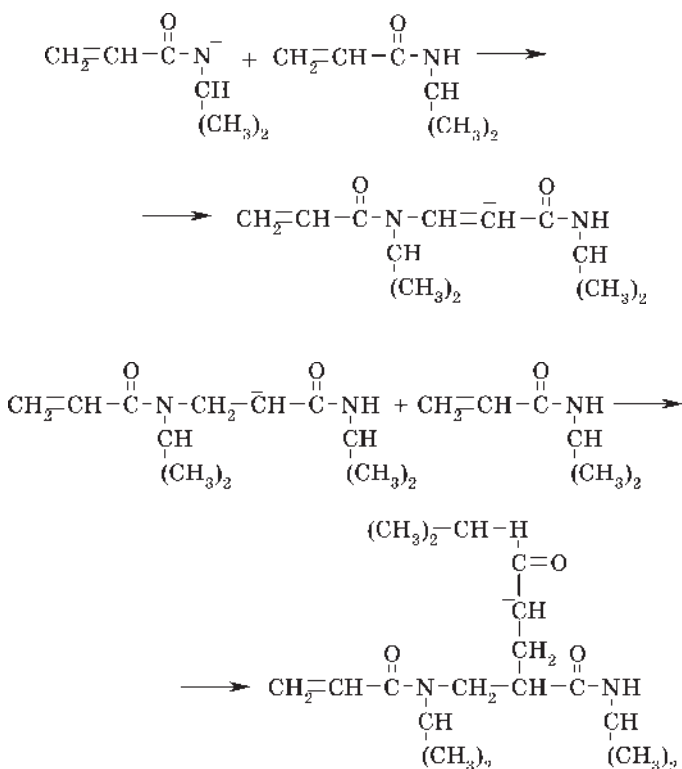


Рис. П.80

Конверсионная зависимость
среднечисленной степени полимеризации:

а — расчетные кривые с учетом (1) и без учета мономера (2); *б* — экспериментальные данные в прямых (1) и обратных (2) координатах: полимеризация гидроксиэтилакрилата в массе под действием *трет*-бутоксид лития ($I_0/M_0 = 0,0167$) при 23°C.

рассчитанной с учетом и без учета мономера при низких и умеренных конверсиях, которое фактически нивелируется при высоких глубинах превращения (рис. П.80а). При этом реализуется зависимость $P_n = 1/(1 - \alpha)$ (рис. П.80б, прямая 2), характерная для процесса поликонденсации. Продукты анионной полимеризации мономеров типа N-метилол-метакриламида представляют собой СРП, содержащие в своей структуре гетероцепные и карбоцепные фрагменты с концевыми связями $-\text{C}=\text{C}$ и амидными группами, которые образуются по реакциям



7.1.2.6.
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

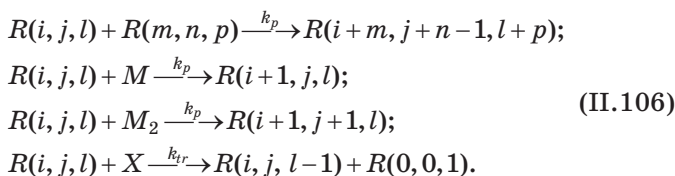
Полимеризация и/или сополимеризация бифункциональных, в общем случае, полифункциональных олигомеров является очевидным способом получения СРП. В связи с этим особый смысл приобретает вопрос о гель-точке. Мы уже сталкивались с этим вопросом, в частности, при обсуждении реакции передачи цепи на полимер. Подробнее рассмотрим проблему гелеобразования в следующей главе. Пока же остановимся на сравнительно простом случае сополимеризации моно- и бифункциональных мономеров в отсутствие обрыва и при мгновенном инициировании.

Процесс формирования полимера путем полимеризации можно рассматривать как двухстадийный. Первая стадия — линейная полимеризация, или образование линейной цепи, по определению А. А. Берлина, β -полимера. Вторая стадия — реакция полимерного активного центра с подвешенными функциональными группами, что фактически представляет собой сшивание цепей. Следует заметить, что эти стадии часто не разнесены по времени. Однако можно рассуждать о ситуации, когда реакция сшивания не осуществляется и тогда представить, какова структура гипотетических линейных макромолекул, главным образом, ММР и доля ρ подвешенных функциональных групп.

Согласно расчетам В. Штокмайера при сшивании линейных цепей величина критической конверсии α_c связана с их структурными параметрами формулой $\alpha_c = (\rho P_w - 1)^{-1}$. Следовательно, расширения конверсионной области формирования СРП можно достигнуть, снижая степень полимеризации первичных цепей, т. е. гипотетического полимера, получаемого в отсутствие реакции сшивания. При заданном значении величины критической конверсии (в идеале $\alpha_c = 1$) между долей сшивающего реагента ρ и степенью полимеризации P_w имеется обратно пропорциональная зависимость, т. е. чем больше ρ , а именно это требуется для образования СРП, тем меньше должна быть P_w . Высокой величины критической конверсии путем снижения ве-

личины P_w можно достигнуть за счет увеличения концентрации инициатора, агентов передачи или обрыва цепи.

В этом случае схема включает в себя стадии роста цепи с константой k_p и передачи цепи на агенте передачи X с константой k_x . Реакционная способность всех функциональных групп, как подвешенных, так и исходных, одна и та же, т. е. отсутствует эффект замещения. Этот вариант процесса полимеризации изображается схемой (II.106).



Реагенты, принимающие участие в реакциях формирования полимеров, описаны векторным образом. Макромолекула, в составе которой m звеньев, n функциональных групп (для виниловых полимеров число двойных связей) и p активных центров, $m, n, p = 0, 1, 2, 3, \dots$ и т. д. вплоть до бесконечности, обозначена как $R(m, n, p)$, $R(0, 0, 1)$ — первичный активный центр, M и M_2 — моно- и бифункциональный мономеры.

Как видно, в акте роста цепи число звеньев и активных центров суммируется, общее число функциональных групп уменьшается на одну.

Схеме (II.106) соответствует система уравнений (II.107).

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -k_p MR; \\ \frac{dM_2}{dt} &= -2k_p M_2 R; \\ \frac{dX}{dt} &= -k_{tr} XR; \\ \frac{dN}{dt} &= k_{tr} XR - k_p FR; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dF}{dt} &= 2k_p M_2 R - k_p F R; \\
\frac{dR(0, 0, 1)}{dt} &= -k_p R(0, 0, 1)(M + 2M_2 + F) + k_{tr} X R; \\
\frac{dR(1, 0, 1)}{dt} &= k_p (M + 2M_2)(R(0, 0, 1) - R(1, 0, 1) - \\
&\quad - k_p F R(1, 0, 1) - k_{tr} X R(1, 0, 1)); \\
\frac{dR(j, m, n)}{dt} &= n k_p M (R(j-1, m, n) - R(j, m, n)) - \\
&\quad - k_p R(j, m, n)(nF + mR) + \\
&\quad + 2n k_p M_2 (R(j-1, m-1, n) - R(j, m, n)) + \\
&\quad + \sum_{i,k,p} k(n-p) R(i, k, p) R(j-i, m-k+1, n-p) - \\
&\quad - k_{tr} X (nR(j, m, n) - (n+1)R(j, m, n+1)), \\
j &= 2, 3, \dots, m = 1, 2, \dots, n = 1, 2, \dots;
\end{aligned} \tag{II.107}$$

$$R = \sum_{j,m,n}^{\infty} n R(j, m, n);$$

$$F = \sum_{j,m,n}^{\infty} m R(j, m, n);$$

$$N = \sum_{j,m,n}^{\infty} R(j, m, n).$$

Здесь допущено равенство констант роста цепи для всех функциональных групп и звеньев сомономеров.

Соответственно, изменение концентраций мономеров M и M_2 , агента передачи цепи X , подвешенных функциональных групп F и макромолекул N описывается уравнениями (II.108).

$$\begin{aligned}
M &= M_0 e^{-\tau} & X &= X_0 e^{-\varepsilon \tau}; \\
M_2 &= M_{2,0} e^{-2\tau} & F &= 2M_{20} (e^{-\tau} - e^{-2\tau}); \\
N &= R + X_0 (1 - e^{-\varepsilon \tau}) - M_{20} (1 - e^{-\tau}) & \tau &= k_p R t; \\
& & \varepsilon &= k_{tr} / k_p.
\end{aligned} \tag{II.108}$$

Как сказано выше, по реакции активных центров с подвешенными функциональными группами образуются точки ветвления B .

$$\frac{dB}{d\tau} = F;$$

$$B = M_{20}(1 - 2e^{-\tau} + e^{-2\tau}) = M_{20}(1 - e^{-\tau})^2.$$

Согласно Флори условием для гель-точки является образование, по крайней мере, одного узла сшивки на первичную цепь, концентрация которых равна $N_0 = R + X_0(1 - e^{-\varepsilon\tau})$. Здесь индекс 0 при концентрации цепей означает, что узлов сшивки не возникло. Для реализации сшивания активному центру необходимо еще раз прореагировать с функциональной группой другой цепи, т. е. узел сшивки включает две точки B .

$$2B/N_0 = 1;$$

$$\frac{2M_{20}(1 - e^{-\tau_c})^2}{R + X_0(1 - e^{-\varepsilon\tau_c})} = 1;$$

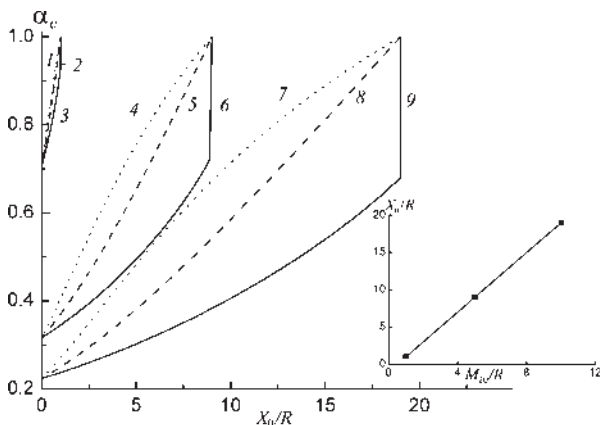


Рис. II.81

Зависимость величины критической конверсии α_c от концентрации агента передачи X_0 .

На врезке приведено корреляционное соотношение между X_0 и M_{20} при условии $\alpha_c = 1$:

$M_{20}/R = 1$ (1-3), 5 (4-6) и 10 (7-9); $\varepsilon = 2$ (1, 4, 7), 1 (2, 5, 8) и 0,5 (3, 6, 9).

$$e^{-\tau_c} = 1 - \alpha_c;$$

$$\alpha_c^2 + \frac{X_0}{2M_{20}}(1 - \alpha_c)^2 = \frac{R + X_0}{2M_{20}}. \quad (\text{II.109})$$

На рисунке II.81 показана зависимость величины критической конверсии от концентрации X_0 при некоторых значениях M_{20} . Как следует из формулы (II.108), при $X_0 = 0$ $\alpha_c^2 = \frac{R}{2M_{20}}$, и это соответствует начальным точкам кривых на рисунке II.81. Конечные точки определяет равенство $R + X_0 = 2M_{20}$, представленное на врезке. Следовательно, увеличение доли бифункционального мономера в исходной системе, а значит, и в цепи сополимера, требует пропорционально увеличить концентрацию агента передачи.

7.2. ПОЛИМЕРЫ С ОПРЕДЕЛЕННОЙ АРХИТЕКТУРОЙ (РЕГУЛЯРНЫЕ ДЕРЕВЬЯ КЕЙЛИ)

Открытие М. Шварцем живущего состояния полимеров привело к бурному развитию работ в области направленного синтеза макромолекул с определенной архитектурой, которые в последующие полвека были получены путем анионной, катионной, контролируемой радикальной полимеризацией.

7.2.1. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАКРОМОНОМЕРОВ (GRAFTING THROUGH)

Универсальный прием формирования полимеров любого топологического строения основан на использовании макромономеров (ММ) в качестве компонентов сополимеризации. По-видимому, впервые этот термин (или макромер) был предложен Г. Шульцем и Р. Малковичем как наименование макромолекул, обычно не слишком большой молекулярной массы, с полимеризационноспособной одной или двумя концевыми группами. При сополимери-

зации ММ с монофункциональными мономерами в первом случае образуются щетки с более или менее регулярным расположением «щетинок» по цепи, во втором — рассмотренные выше СРП.

Состав и строение сополимера описывается уравнением Майо — Льюиса (I.8), которое вследствие обычно практикуемой большой разницы в концентрациях ММ (M_1) и мономера (M_2) модифицируется

$$\frac{dM_1}{dM_2} = r_1 \frac{M_1}{M_2}.$$

Отсюда доля μ вошедшего в сополимер ММ

$$\mu = \frac{M_{10} - M_1}{M_{20}\alpha_2} = \frac{M_{10}}{M_{20}} \frac{1 - (1 - \alpha_2)^n}{\alpha_2}.$$

Очевидно, что при низком содержании ММ вероятность образования диад ничтожно мала. Однако распределение ветвей по цепи будет близко к случайному, если константа сополимеризации равна единице. В противном случае в ходе процесса сополимер будет обогащаться ($r_1 < 1$) или обедняться ($r_1 > 1$) ММ, т. е. длина последовательности звеньев мономера M_2 будет, соответственно, уменьшаться или увеличиваться.

На рисунке II.82 изображена зависимость константы радикальной сополимеризации ММ с концевыми *n*-винилбензильной (1) и метакрильной (2) группами, полученного координационной полимеризацией на титановом катализаторе *n*-гексилизоцианата, со стиролом (1) и метилметакрилатом (2) от степени полимеризации.

Падение величины константы сополимеризации можно было бы связать с жесткостью цепи полиизоцианата. Однако такую же закономерность наблюдают и в случае гибкоцепных ММ. Сравнение констант сополимеризации для мономера и ММ в случае полиметилметакрилата показывает (табл. II.10), что r_1 существенно уменьшается во вторых системах, т. е. понижается вероятность реакции $\sim\text{ММ}^\bullet + \text{ММ}$.

Возможно, причину этого явления следует искать в наличии диффузионной составляющей в константе скорости

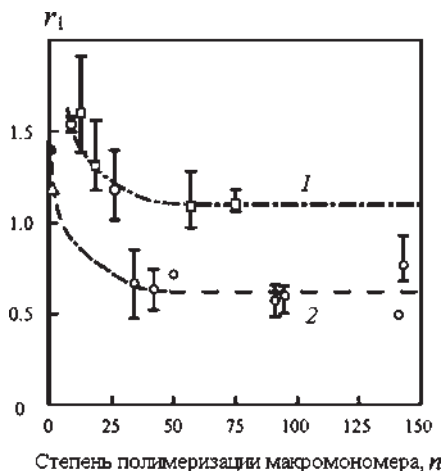


Рис. П.82

Зависимость константы радикальной сополимеризации r_1 ММ с концевыми n -винил-бензильной (1) и метакрильной (2) группами от длины цепи n (данные S. Kawaguchi и др. [15]):

1 — поли- n -гексилизоцианат + стирол; 2 — поли- n -гексилизоцианат + метилметакрилат.

Таблица П.10

Сравнение констант сополимеризации мономеров и ММ
(данные P. Rajatapiti и др. [16])

Система	r_1
n -Бутилакрилат + полиметилметакрилат, $M_n = 2,8 \cdot 10^3$	1,23
n -Бутилакрилат + метилметакрилат	1,88, 2,86
Этилакрилат + полиметилметакрилат, $M_n = 10^3$	1,67
Этилакрилат + метилметакрилат	1,83, 2,00, 2,04

реакции роста цепи, как это обсуждалось выше (см. раздел 6.5.2). Хотя последняя мала по сравнению с константой взаимодействия радикалов, тем не менее сегментальная диффузия внутри переходного комплекса согласно модели Бенсона — Норса должна играть определенную роль.

В зависимости от химической природы концевых функциональных групп сополимеризация ММ, как собственно

и полимеризация, может быть осуществлена различными способами: как обычная или контролируемая радикальная, как анионная или координационная, по механизму метатезиса.

При радикальной полимеризации сравнительные оценки кинетических констант роста и обрыва цепи для ММ (полистирол и полиметилметакрилат с концевыми метакрилоильной и винилбензильной группами) и соответствующих мономеров показывают, что первые значительно меньше (на порядки) вторых. По-видимому, этот эффект обусловлен стерическими затруднениями. Действительно, с увеличением длины ММ скорость процесса падает и снижается степень полимеризации. Так, полимеризация полибутилакрилата с акрильной или метакрильной концевой группой наилучшим образом протекает в блоке, но только до степени полимеризации ММ $n = 26$. Дальнейшее увеличение n приводит к снижению выхода и степени полимеризации продукта.

Полимеризация в бензоле полиоксиэтиленоксида ($n = 40$) с концевой ундецил- α -метакрильной группой проявляет те же кинетические закономерности. Однако в водном растворе скорость процесса резко увеличивается (реакция заканчивается за 30 мин, тогда как в бензоле — десятки часов), степень полимеризации достигает значения 130–160 вместо 7, и энергия активации снижается от 179 до 57 кДж/моль. По-видимому, это связано с мицеллообразованием — возникновением структур, в которых концевые гидрофобные группы ММ кластеризуются, что благоприятствует протеканию реакции роста цепи. Действительно, исследование водных растворов полиэтиленоксидов с концевыми гидрофобными группами методом статического светорассеяния и с помощью флюоресцентных проб (пирен) показало наличие мицелл, содержащих от ~10 до ~1000 ММ, в зависимости от длины цепи ММ и природы концевых групп. Замечено, что степень полимеризации полиММ, как правило, превышает число компонентов в мицелле, что, по-видимому, указывает на возможность протекания реакции не только внутри кластера.

Торможение полимеризации по стерическим причинам характерно и для других механизмов. Так, при ATRP ММ на основе *n*-бутилакрилата ($n = 25$ и 42) с концевой акрильной группой образуются «щетки» со степенью полимеризации 22 и 12, соответственно. Как и при радикальной полимеризации, выход и степень полимеризации растут с концентрацией ММ (поливиниловый эфир с концевой метакрильной группой) и падают с длиной цепи так, что ММ практически невозможно заполимеризовать, если $n > 100$.

Анионная полимеризация требует высокой степени чистоты системы. Очевидно, что избавление ММ от примесей — задача далеко не простая. Но при соблюдении соответствующих условий удастся заполимеризовать ММ на основе изопрена, бутадиена и стирола.

При координационной полимеризации предельный выход определяется типом катализатора и величиной ММ. Степень полимеризации полиММ практически не меняется в ходе процесса, индекс полидисперсности больше 2. Очевидно, что это не живой и не контролируемый процесс.

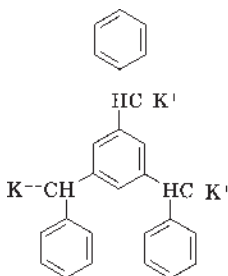
ММ различной химической структуры, но с норборнеолом в качестве концевой группы, были заполимеризованы по механизму метатезиса с раскрытием цикла. Реакция имеет все признаки «живущего» процесса и в случае относительно невысокой молекулярной массы протекает практически на 100%. Так, например, выход полиММ на основе этиленоксида с $M_n = 1500$ и 2800 составлял ~100%, для 4700 не превышал 30%, в случае 11 000 реакция вообще не шла.

7.2.2. ДИВЕРГЕНТНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА (GRAFTING FROM), ПРИНЦИП «CORE FIRST» (ИСХОДЯ ИЗ КОРНЯ)

Естественным путем формирования звездообразных макромолекул путем полимеризации является использование полифункциональных инициаторов как корневых звеньев. Живущий режим процесса обеспечивает задан-

ную длину ветвей, тогда как их число задается функциональностью инициатора.

Например, инициатором анионной полимеризации служит производное 1,2,3-трис-(α -метокси-бензил)бензола. Опыт показывает, что продукт состоит из трех фракций, молекулярные массы которых относились как 1 : 2 : 3. Таким образом, даже в лучшем случае не все три функциональные группы инициатора оказываются эффективными и наряду со звездообразной макромолекулой образуются линейные как результат активности одной и двух групп. По-видимому, более успешно осуществляется катионная полимеризация. Так, например, в работе Дж. Кеннеди с соавторами полимеризация изобутилена на иницирующей системе 3,3',5,5'-тетра(2-ацетоксиизопропил)-дифенил/ BCl_3 привела к образованию полимера с функциональностью $4,06 \pm 0,4$, а на системе 1,3,5-три-(2-гидроксиизопропил)бензол/ BCl_3 был получен полиизобутилен с функциональностью $3,0 \pm 0,1$.



О живущем характере процесса свидетельствует прямолинейная зависимость молекулярной массы от выхода, представленная на рисунке II.83. Число цепей N при этом сохраняет постоянное значение. Вместе с тем, имеются указания на то, что если функциональность инициатора больше 4, то его иницирующая способность падает.

Для реализации процессов синтеза звездообразных полимеров путем контролируемой радикальной полимеризации, а именно ATRP, предложено большое число

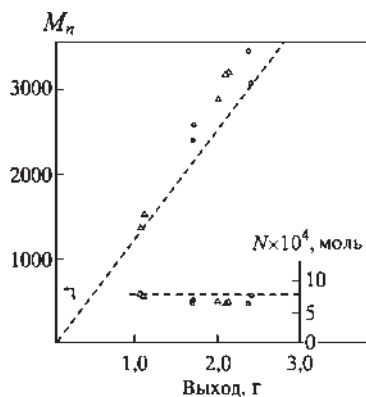


Рис. П.83
Катионная полимеризация
изобутилена
на системе 1,3,5-три-
(2-гидроксиизопропил)-
бензол/ BCl_3
в растворе (O) —
диметилсульфоксида и (Δ) —
диметилацетамида
(данные J. P. Kennedy и др. [17])

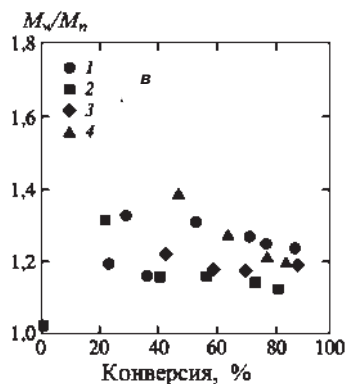
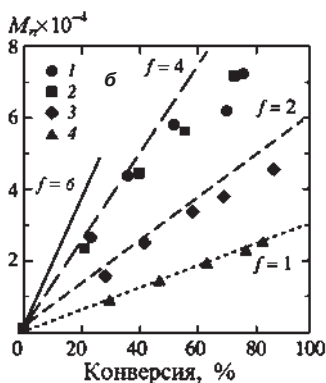
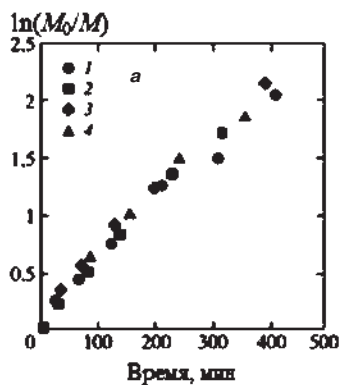


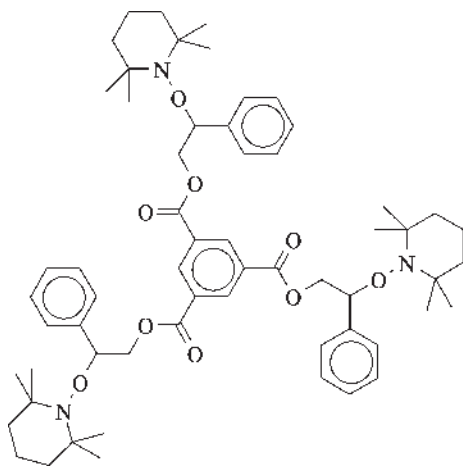
Рис. П.84
ATRP-полимеризация
n-бутилакрилата на
f-функциональном инициаторе
(данные К. Matyjaszewski
и др. [18]):

a — выход полимера в координатах ре-
акции 1-го порядка; *б* — молекулярная
масса; *в* — индекс полидисперсности.
f = 6 (1), 4 (2), 2 (3) и 1 (4). Прямые
(б) — теоретическая зависимость.

полифункциональных инициаторов. Как правило, в этом случае удастся практически на 100% сформировать продукт с заданным числом лучей и с низкой полидисперсностью. Кинетические особенности ATRP-процесса можно увидеть на примере полимеризации *n*-бутилакрилата (рис. II.84). Мономер расходуется по первому порядку (рис. II.84а), указывая на постоянство концентрации активных центров. Молекулярная масса растет пропорционально конверсии в случае моно- и бифункционального инициатора (рис. II.84б), что свидетельствует о живущем характере процесса. Отклонение от данной зависимости в случае четырех- и шестилучевых звезд, возможно, связано с некорректностью определения молекулярной массы разветвленных полимеров методом ГПХ с калибровкой по линейному полистиролу. Тем не менее, согласно оценке индекс полидисперсности достаточно мал (рис. II.84в). Таким образом, можно с уверенностью говорить о том, что процесс ATRP на полифункциональных инициаторах протекает в живущем режиме. Хотя вероятность бимолекулярного обрыва мала, в принципе, при полимеризации на *f*-функциональных инициаторах она может расти в f^2 раз, что сказывается на увеличении молекулярной массы по сравнению с расчетной.

Для синтеза архитектурно сложных полимеров используют также радикальную полимеризацию, контролируемую стабильными, главным образом, нитроксильными радикалами (NMRP). В этом случае используют полифункциональные инициаторы с концевыми нитроксильными группами.

Пример одного из них показан на схеме. В отличие от предыдущего метода в данном процессе сохраняется равенство концентраций иницирующих и «спящих» радикалов. Как показано выше (см. раздел 6.2.1.6, рис. II.27), даже для линейных цепей до довольно высоких значений конверсии величина параметра полидисперсности γ превышает единицу. В случае полифункциональных инициаторов большие глубины превращения осложнены образованием продуктов рекомбинации.



К подходам, базирующимся на принципе «от корня к ветвям», следует отнести процессы поликонденсации. Еще Флори предложил синтезировать звездообразные полимеры по реакции $B_f + AB$, при условии, что концентрации разветвляющего агента B_f и AB сильно различаются, чтобы была возможность, во-первых, исчерпывающего реагирования функциональных групп корневого звена, во-вторых, получить достаточно длинные лучи. Очевидно, что в силу статистического характера процесса число и длина ветвей будут иметь некоторое распределение.

Недостатков классической поликонденсации лишена конденсационная полимеризация. Опыт показывает, что на корнях *a* и *b* (схема рис. II.85) лучи растут с различной скоростью, генерируя, в том числе, звезды с меньшим, чем задано инициатором, числом ветвей. Этого не наблюдается в случае инициатора *в*. По-видимому, эффект обусловлен стерическими помехами. Вместе с тем, при большом отношении «мономер/*в*» с заметным выходом образуется линейный полимер как продукт самоконденсации мономера.

В качестве корня могут фигурировать линейные макромолекулы. В методе «grafting from» первоначально синтезируют путем сополимеризации или модификации

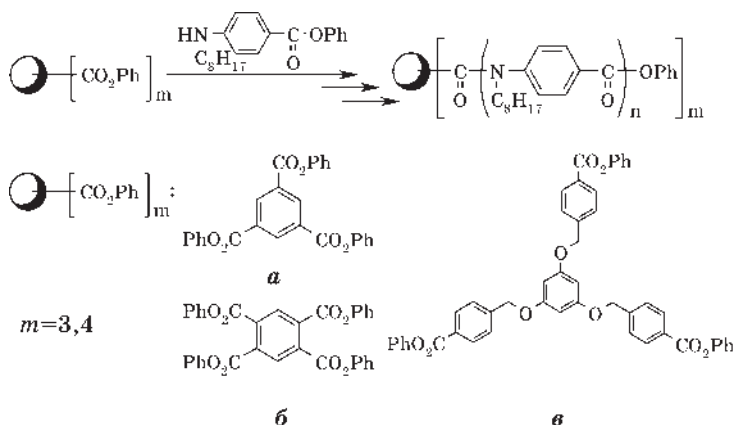


Рис. П.85
 Схема конденсационной полимеризации
 фенил(4-октиламино)-бензоата, иницируемой 3- (а, в)
 4-функциональными (б) фенилбензоатами

основную цепь с целью включения звеньев с подвешенными функциональными группами, предназначенными для иницирования полимеризации по тому или иному механизму. Очевидно, что число и распределение ветвей определяется кинетическими условиями формирования основной цепи, тогда как химическая и топологическая структура боковых ответвлений регулируется второй стадией процесса.

7.2.3. КОНВЕРГЕНТНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА (GRAFTING ONTO), ПРИНЦИП «ARMS FIRST» (СНАЧАЛА ВЕТВИ)

Более эффективными являются методы, использующие предварительно синтезированные ММ с одной или двумя концевыми реакционноспособными группами. ММ, полученные путем анионной полимеризации, с целью формирования макромолекул заданной архитектуры используются двояким образом: или непосредственно в реакции с электрофильными группами, принадлежащими некоторой корневой структуре, или после функционализации

путем взаимодействия с соответствующими агентами, вследствие чего становится возможным их дальнейшее реагирование.

Например, четырехлучевую симметричную звезду можно получить, сшивая макроанионы полиметилметакрилата 1,2,4,5-тетра(бромометил)бензолом.

Этот же принцип используют для синтеза гребней и «щеток» как «grafting onto». По любому механизму получают основную макромолекулу, содержащую звенья с подвешенными электрофильными группами, которые способны реагировать с макроанионами.

При втором подходе макроанион трансформируют с целью использования в дальнейшем. Если, например, живые полистирольные цепи обработать 1,1-бис(3-хлорметилфенил)этиленом, а затем в присутствии бутиллития 1-(4-(4-бромометил)фенил)-1-фенилэтиленом, то получится способный к димеризации реагент, причем димер может в свою очередь димеризоваться. Так получают четырех- и восьмилучевые звезды (рис. П.86).

Путем сочетания обоих подходов получают гребни с ветвями типа V и Y. Например, в результате последова-

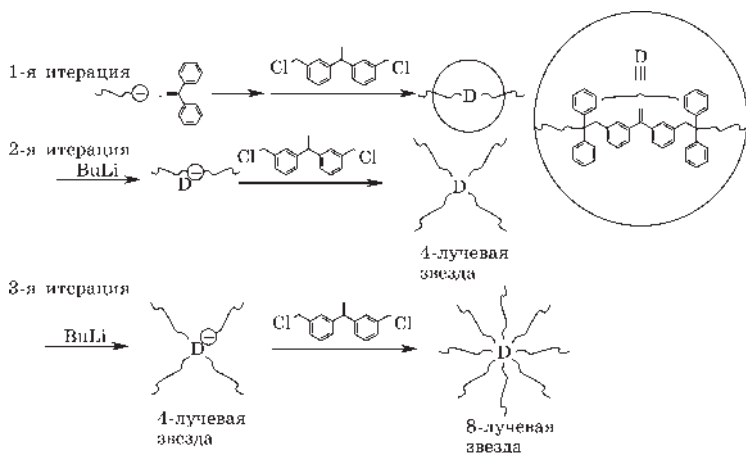


Рис. П.86
Получение звезд, исходя из макроанионов

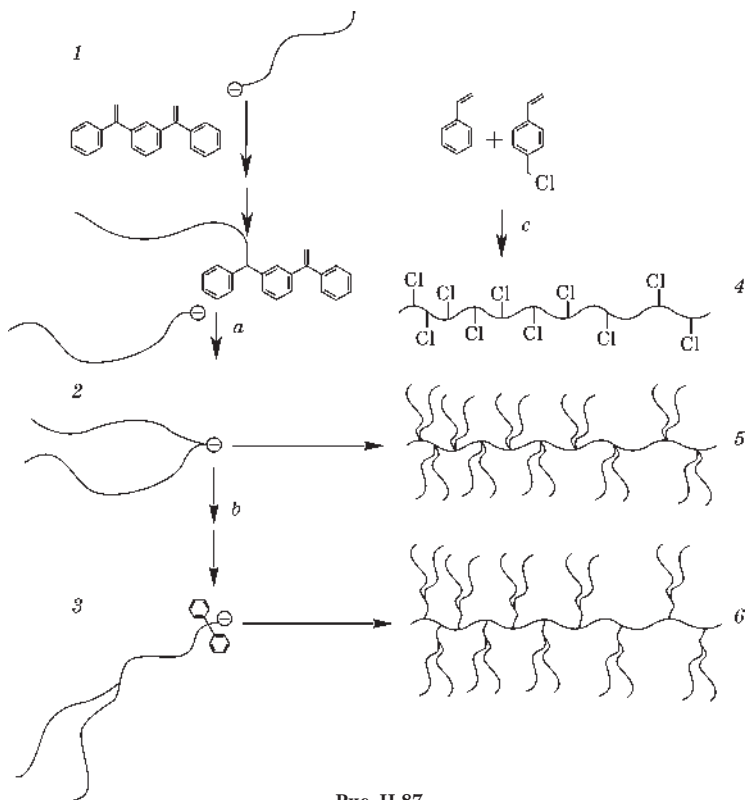


Рис. II.87

Синтез гребней с ветвями V- и Y-типа.

Реакция (a) макроанионов с 1,1-дифенилэтиленом (1) ведет к образованию макроаниона V-типа (2), который путем полимеризации (б) дает макроанион Y-типа (3). Их прививка на сополимер (4), полученный сополимеризацией (с) стирола и Cl-метилстирола, ведет к образованию гребней (5) и (6).

тельной реакции двух макроанионов с 1,1-дифенилэтиленом синтезирован макроанион V-типа, который прививался на макромолекулу, содержащую *n*-хлорметилстирольные звенья (рис. II.87). Если использовать V-макроанион как инициатор анионной полимеризации, то образуется ММ Y-типа.

Ко второму подходу можно отнести так называемый DVB-метод, который заключается в том, что макроанионом

инициируют полимеризацию небольшого количества дивинилбензола. Полученный продукт, в свою очередь, может служить инициатором полимеризации. Но главное, для чего нужен дивинилбензол, это возможность присоединения дополнительных активных цепей к подвешенным двойным связям. Таким образом, заполимеризованный дивинилбензол служит корнем для звезды. Полимеризация диенового мономера под действием макроинициаторов приводит, как правило, к формированию полимеров со случайным числом лучей.

В качестве реагента, образующего полифункциональный корень, применяются также и иные бифункциональные мономеры, например, 4-(хлор-диметилсилил)стирол. Последний, заполимеризованный анионно по двойным связям, вступает в реакцию с макроанионом по связи $C-Cl$.

ММ, полученные путем катионной, контролируемой радикальной полимеризацией и иными способами, позволяющими регулировать их молекулярную массу и ММР, используют для получения макромолекул с заданной архитектурой аналогичным образом.

В последнее время завоевывает популярность click-метод. В полимерной практике чаще используют катализируемое $Cu(I)$ 1,3-диполярное циклоприсоединение азидов и алкинов. Этот метод дает возможность достаточно легко получать функционализированные ММ и на их основе — макромолекулы с заданным топологическим строением. Ярким примером применения click-химии с целью синтеза звездообразных полимеров может служить работа Х. Гао и К. Матяшевского (рис. II.88). В ММ полистирола вводили азидные концы. Трех- и четырехфункциональные ядра имели алкинные концевые группы, $-CH_2-C\equiv CH$. Азид-алкинная конденсация протекает количественно в присутствии $CuBr/N, N', N'', N''$ -пентаметил-диэтилентриамина как катализатора с образованием 1,2,3-триазольного цикла.

В меньшей степени используется другой способ сборки архитектурно сложных макромолекул — реакция Дильса — Альдера (см. рис. II.89).

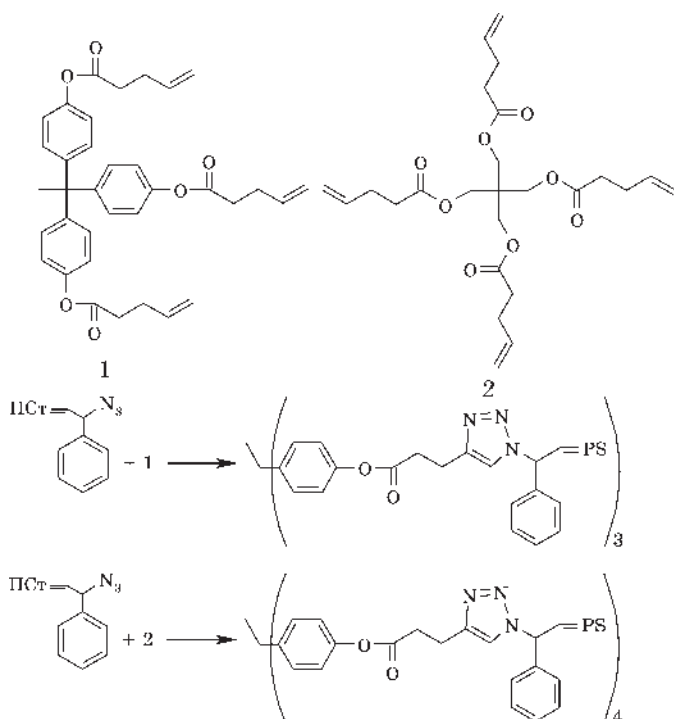
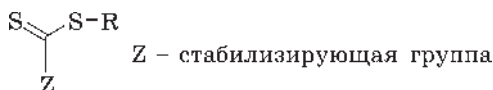


Рис. П.88
Click-синтез 3- и 4-лучевых звезд

К тому же типу реакций следует отнести метод RAFT, в котором архитектуру полимера определяет реагент (медиатор), обеспечивающий обменные реакции, чаще всего имеющий структуру эфира дитиокарбоновой кислоты:



В ходе полимеризации растущая цепь P_n^\bullet обменивается с радикалом R , который инициирует новый макро-радикал. Таким образом, суть процесса состоит в том, что формируются линейные цепи, которые обратимо реагируют с медиатором, т. е. «сначала ветви».

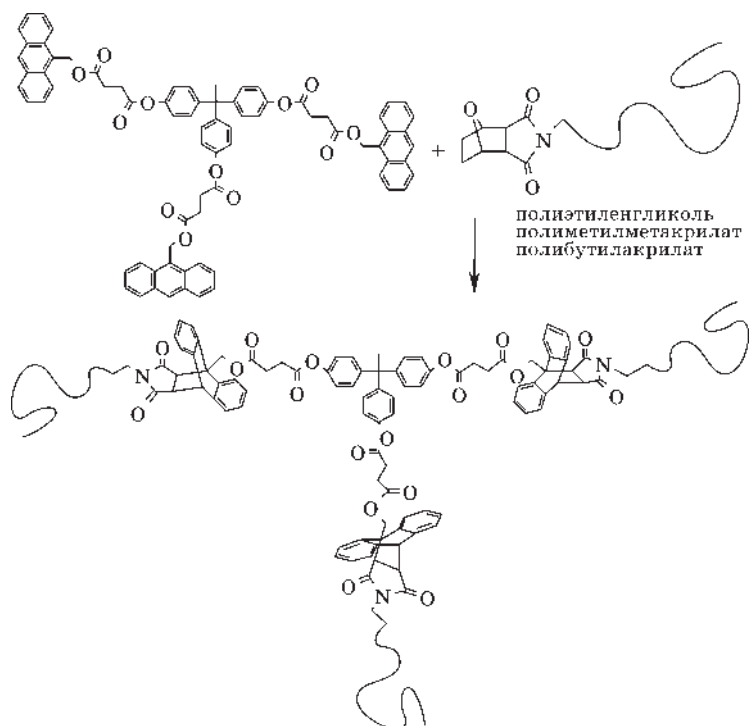
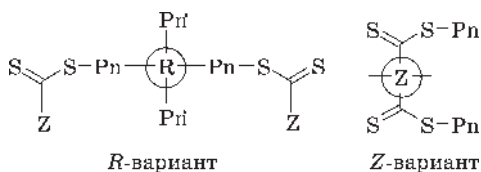


Рис. П.89

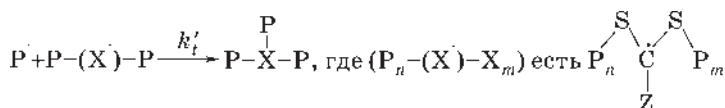
Синтез 3-лучевых звезд по реакции Дильса — Альдера.

Корневое звено с концевыми антраценовыми группами синтезировано, исходя из 1,1,1-трис(4-гидроксифенил)этана. ММ метилметакрилата и бутилакрилата, как и полиэтиленгликоль, функционализированы с образованием малеимидных групп, конденсация которых с антраценом ведет к получению трехлучевых звезд

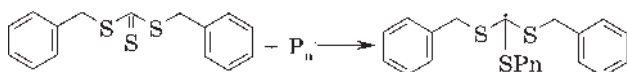
Если R полифункционален (R -вариант), то это ведет к образованию звездной структуры. Альтернативный Z -вариант связан с полифункциональностью Z -группы. Эти структуры представлены на схеме.



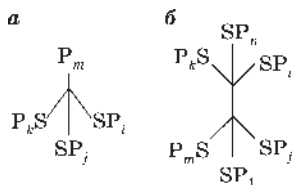
Следует обратить внимание еще на одну особенность этого типа полимеризации: возможность реакции рекомбинации «спящего» и активного радикалов с образованием ветвей, причем константы скорости этой реакции и обрыва линейных макрорадикалов сопоставимы по величинам.



Эффективный способ синтеза звезд основан на использовании дибензилтритиокарбоната. Помимо стандартных реакций обмена в этом случае имеет место присоединение макрорадикала к сульфидной группе:



В конце концов, образуются четырехлучевые звезды (а) и с небольшой вероятностью — шестилучевые (б): в случае RAFT-полимеризации бутилакрилата константа рекомбинации спящих радикалов на три-четыре порядка меньше, чем обычная k_t . А при полимеризации стирола эта стадия вообще отсутствует.



7.3. ДЕНДРИМЕРЫ И ДЕНДРОНЫ

После сообщения о «каскадном синтезе» (1978 г.) и нескольких патентов в начале 80-х годов последовал шквал публикаций, в которых рассматривались различные аспекты формирования дендримеров (Д). Эстетически

привлекательные структуры, большое число периферических групп с регулируемой функциональностью и следующие отсюда уникальные физические свойства характеризуют этот класс макромолекул.

7.3.1. ДИВЕРГЕНТНЫЙ И КОНВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗЫ

Было разработано два принципиально различных способа синтеза Д: дивергентный и конвергентный. Первый можно назвать «core first», и заключается он в присоединении мономеров типа AB_f , обычно $f = 2$ или 3 , сначала к центральному реагенту типа B_n , $n \geq 2$, (ядро, корень), тем самым формируется первое поколение (генерация), затем к продукту присоединяют новые мономеры — вторая генерация и т. д. Разработка дивергентного синтеза, исторически первого, связана с именами Д. Томалиа, Дж. Ньюкома, А. М. Музафарова.

Принципиальная схема синтеза поли(амидоамина), осуществленная Томалиа, представлена на рисунке II.90. Аналогичная схема иллюстрирует разработанный Музафаровым процесс синтеза Д на основе полиметилсилсесквиоксана (рис. II.91). Ключевым моментом в синтезе каждой генерации является чередование двух реакций: в первом случае образование периферийных групп $-\text{CO}_2\text{Me}$ (собственно рост цепи) и замещение их на аминогруппы (активация); во втором — цепь растет с образованием групп $-\text{SiOEt}$ с последующим замещением на $-\text{SiCl}$. Поэтому же принципу к настоящему времени получено много химически разнообразных Д, например, на основе полиуретана, полифенилена, полиаллилкарбосиланов различного химического строения, а также полимеров, содержащих в цепи иные атомы — S, P, Ge, Sn, или комплексы атомов переходных металлов в корневом звене или как периферийные функциональные группы.

Постадийный характер поликонденсационного процесса синтеза Д ведет к накоплению дефектов в его химической структуре тем в большей степени, чем больше ге-

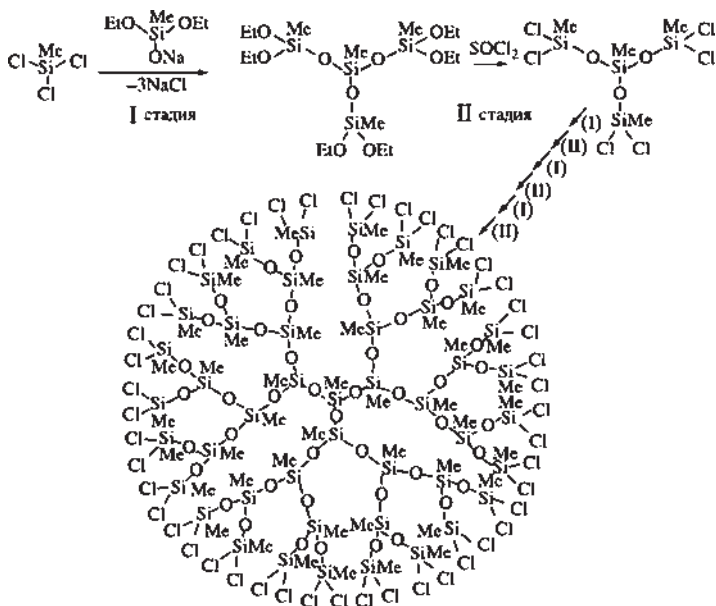


Рис. П.91
Синтез Д по Музафарову

нераций. Это обусловлено тем, что с каждой последующей генерацией экспоненциально растет число функциональных групп, которые должны прореагировать, чтобы обеспечить формирование следующей генерации, следовательно, растет вероятность побочных реакций. На рисунке П.92 приведен пример синтеза Д на основе полипропиленimina. Стадии А и В ведут к формированию идеальной структуры, тогда как пути С, результат неполного протекания реакции Михаэля, и D, реакция циклизации, — источник дефектов.

В таблице П.11 приведены полученные данные средней дефектности Д в зависимости от размера — числа генераций. В последнем столбце — рассчитанное значение чистоты, иными словами, процент бездефектных макромолекул. Тем не менее индекс полидисперсности остается низким, $\gamma \leq 1,001$. Помимо статистических причин,

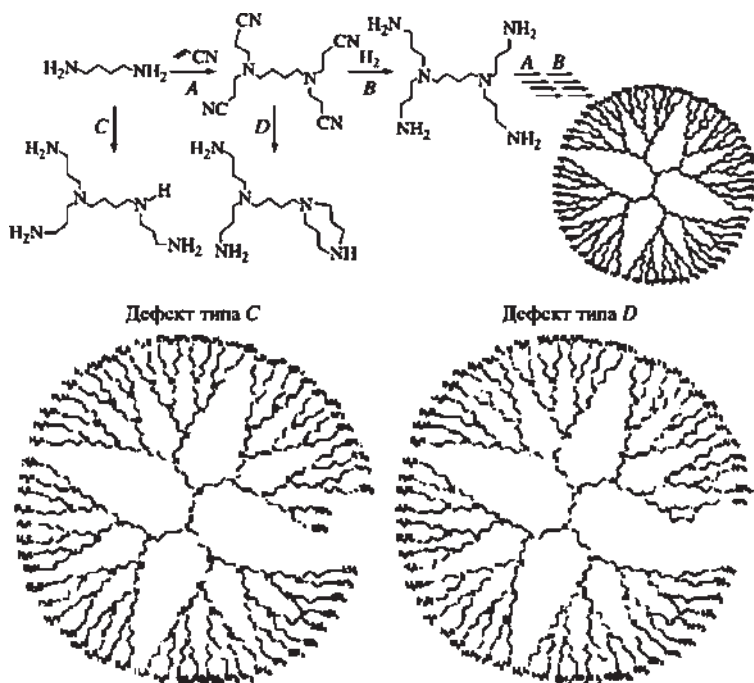


Рис. П.92
Реакции образования дефектов при синтезе Д
на основе пропиленimina

Таблица П.11

Зависимость дефектности Д от числа генераций

Номер генерации и число концевых групп	Дефектов на концевую группу, %		Чистота Д, %
	путь C	путь D	
1/4	1,0	0,0	96,0
2/8	1,0	0,55	86,7
3/16	1,65	0,50	63,8
4/32	0,97	0,77	41,3
5/64	0,58	0,65	23,1

по-видимому, определенную роль играет структурный фактор. Дело в том, что, как показывает компьютерное моделирование, значительная доля периферийных звеньев находится в свернутом состоянии внутри объема макромолекулы (рис. П.93). Причем величина этой доли существенно увеличивается с номером генерации, о чем

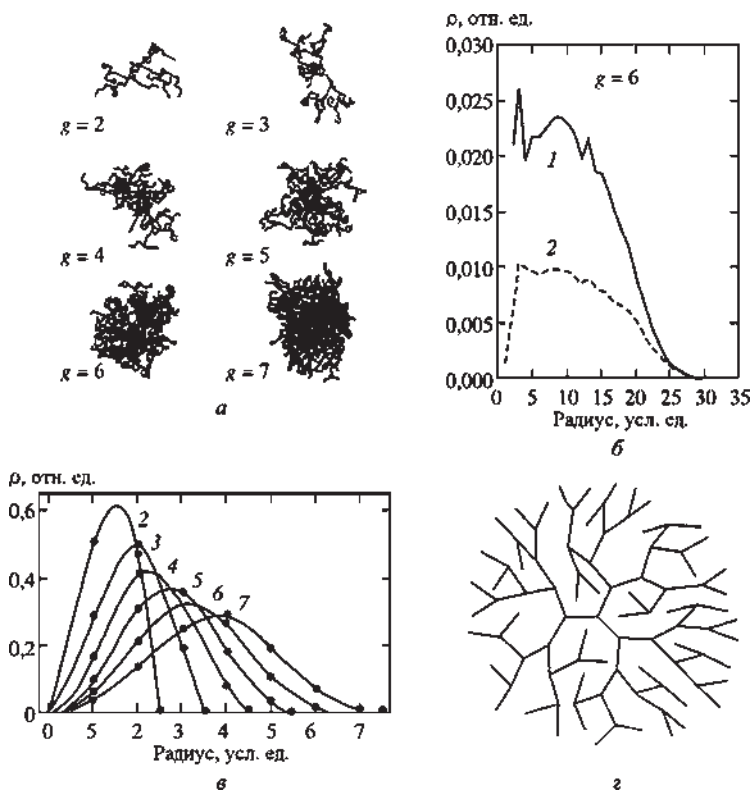


Рис. П.93
Распределение периферийных групп в объеме Д
(данные M. L. Mansfield, L. I. Klushin [19],
D. Boris, M. Rubinstein [20]):

a — проекция Д на плоскости, g — номер генерации; $б$ — кривые распределения звеньев в объеме всех (1) и периферийных (2), $g=6$; $в$ — кривые распределения периферийных звеньев в зависимости от номера генерации, которые обозначены цифрами на графике; z — схематическое изображение пространственной структуры, $g=4$.

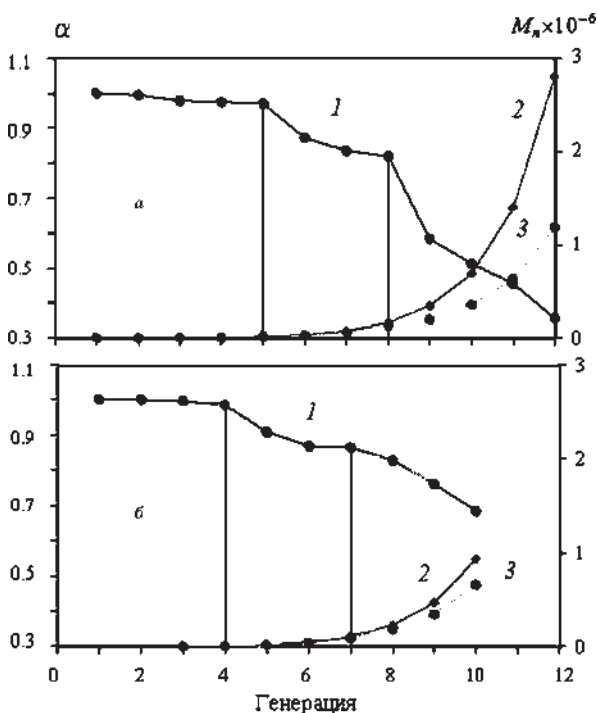


Рис. П.94

Характеристика Д на основе амидоамина с 3- (а) и 4-функциональным корнем (б) (данные Д. А. Tomalia [21]):

α — степень насыщения периферического слоя (1) и молекулярная масса в теории (2) и эксперименте (3).

свидетельствует положение максимума кривых распределения периферийных групп в объеме Д.

Прямое измерение содержания функциональных групп в периферийном слое показало, что эта величина равна 100% только при низких генерациях, с повышением размера Д она уменьшается (рис. П.94, кривая 1). Одновременно с этим растет разница между теоретическим (кривая 2) и измеренным (кривая 3) значениями молекулярной массы, что свидетельствует о росте дефектности структуры. Этот эффект зависит от функциональности корневого звена: больше в случае $f = 3$ (а) и меньше в случае $f = 4$ (б).

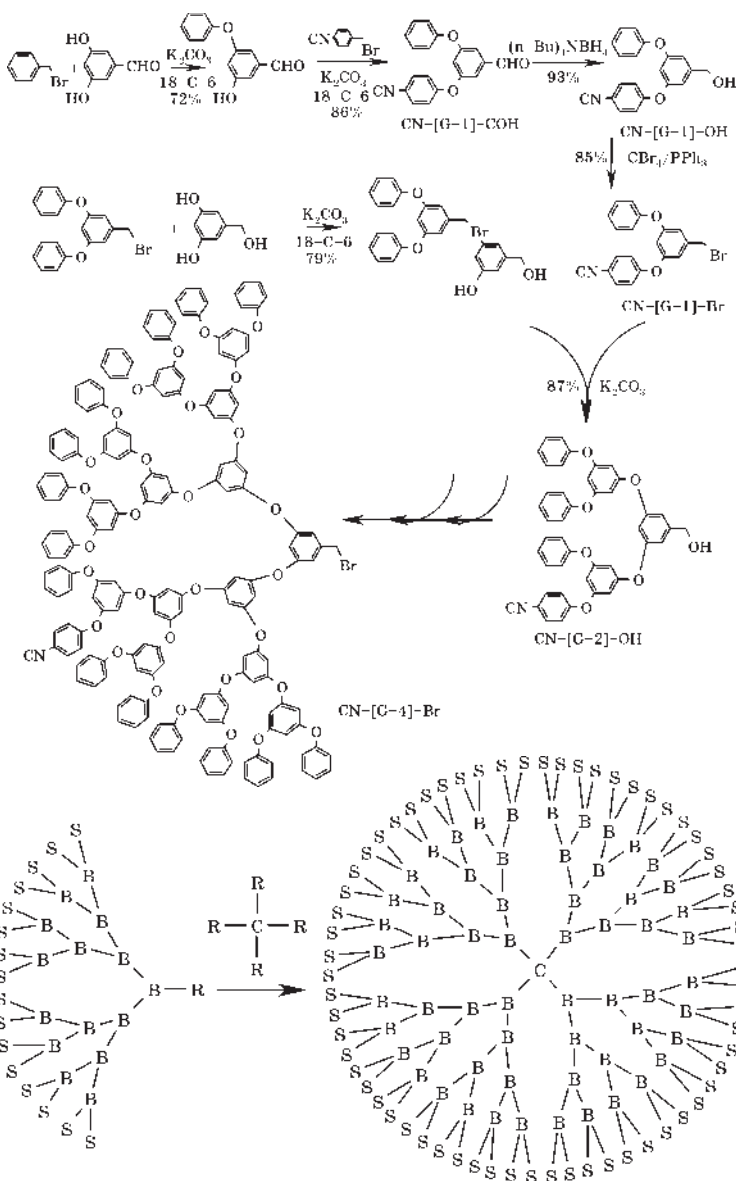


Рис. П.95
Конвергентный метод синтеза Д

Очевидно, что дефицит функциональных групп на периферии затрудняет протекание бимолекулярных реакций А и В, но не препятствует мономолекулярным реакциям С и D.

Разработка метода конвергентного синтеза принадлежит Ж. Фреше и К. Хаукеру. Суть его состоит в том, что сначала формируются дендронные ветви из нескольких генераций, благодаря чему появляется определенное множество периферийных функциональных групп и фокальное звено. Реакция многостадийная, но в отличие от предыдущего случая каждая из стадий не требует большого избытка одного из реагентов. Кроме того, на каждом этапе продукты можно сравнительно легко очистить. Наконец, имеется возможность для вариации состава периферийных звеньев (в приведенном примере введена CN-группа). Сформированные ветви образуют D по реакции фокальных групп с корневым фрагментом (рис. II.95). Оказалось, что синтезированные таким способом D имеют существенно меньшую дефектность. Главное же его преимущество заключается в возможности широко варьировать структуру за счет разнообразия дендронных ветвей. Пример такого D, содержащего разнородные ветви двух типов, показан на рисунке II.96.

Очевидно, что такой «сополимер» можно получить только конвергентным способом.

Другое преимущество конвергентной стратегии заключается в возможности вариации корневого фрагмента. Недостатком метода служат стерические трудности при взаимодействии объемных дендронных ветвей с ядром. Это обстоятельство накладывает ограничения на величину реагента, т. е. на число генераций дендрона.

Использование методов click-химии дало возможность упростить технологию получения D и дивергентным, и конвергентным способом. Формирование дендронных ветвей (конвергентный синтез) представлено на рисунке II.97. Хотя каждая генерация возникает за две стадии (синтез триазольного цикла и регенерация азидной группы), но эти реакции протекают легко практически со 100% -ным выходом.

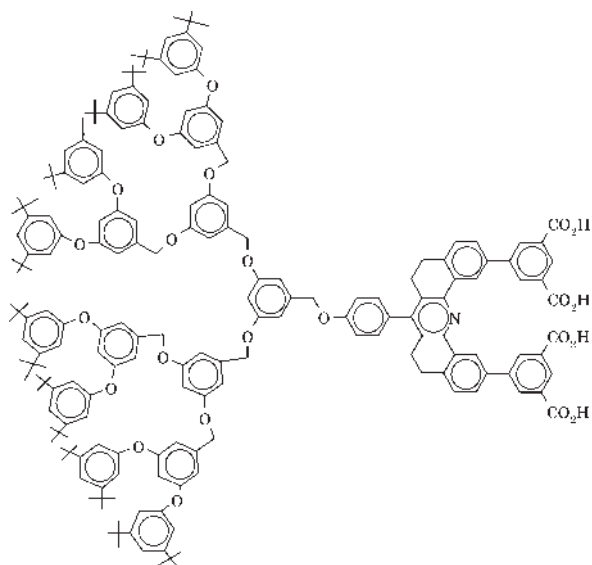


Рис. II.96
Дендример, содержащий два типа ветвей, $g = 2$

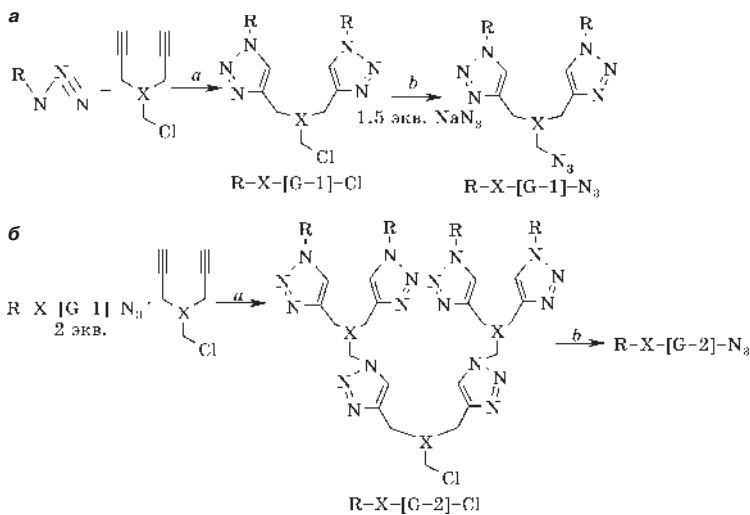


Рис. II.97
Синтез дендронов click-реакцией (а)
с последующей регенерацией азидной группы (б)

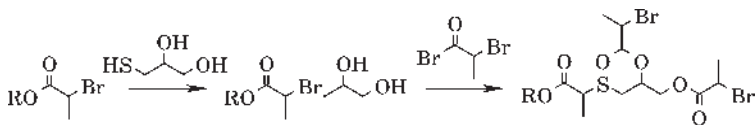


Рис. II.98

Двухстадийный дивергентный синтез дендронов

Пример дивергентного метода получения Д представлен на рисунке II.98. Синтез каждой генерации состоит из двух стадий, причем основную реакцию α -бромэфира с тио-группой следует рассматривать как click-процесс.

Все Д и дендроны были получены путем поликонденсации. Как правило, молекулярная масса фрагмента цепи, заключенного между узлами, невелика. Увеличить размер межузловой цепи возможно, если использовать методы живой полимеризации. Стратегия в этом случае заключается в том, что корневой фрагмент или Д первой генерации используются как инициатор живой полимеризации по анионному, катионному с раскрытием цикла или ATRP-механизмам. По достижении заданной длины полимерной цепи проводят реакцию обрыва активного центра так, чтобы получить разветвление и продолжить полимеризацию, тем самым сформировать следующее поколение. При этом возможно использовать иной мономер. Возможно и комбинирование механизмов полимеризации, скажем, радикальный ATRP и анионный: сначала анионным путем полимеризуют окись этилена, после чего, превратив гидроксильные группы в 2-бромпропионатные, ведут радикальную полимеризацию стирола.

Полимеры, получаемые путем живой полимеризации, иницируемой полифункциональными концевыми группами предыдущего поколения, получили название дендримероподобных звездных полимеров (dendrimer-like star polymers).

На рисунке II.99 представлены примеры Д-подобных полимеров первой, второй и третьей генерации на основе ϵ -капролактона. В качестве корневого звена использована 2,2-бис(фенилдиоксиметил)пропионовая кислота.

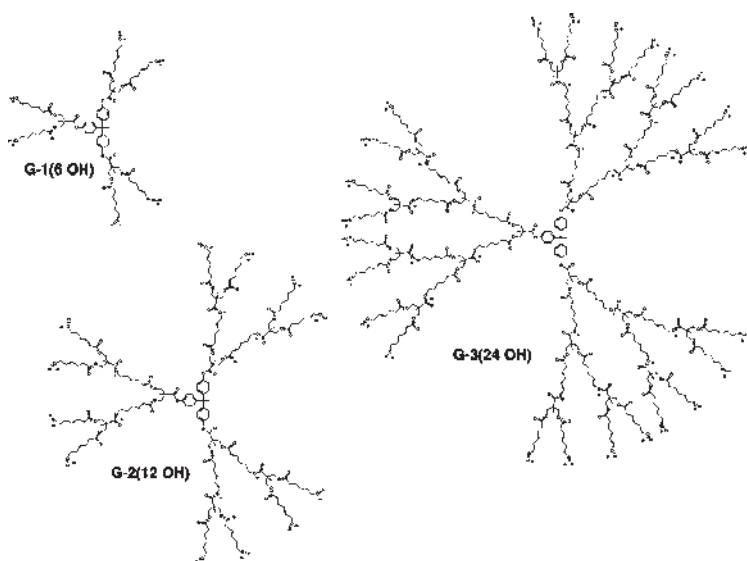


Рис. П.99
Примеры Д-подобных полимеров

Вовлечение в процесс синтеза макромономеров позволяет получать Д-подобные полимеры конвергентным путем. Пример такой стратегии представлен на рисунке П.100. Полистирольные макроанионы образуют звездообразный макромономер (анион), прореагировав с соответствующим количеством 4-(хлордиметилсилил)стирола (на рис. П.100 — цифра в скобках). Полученный макроанион иницирует полимеризацию, которую обрывают описанным способом с формированием Д-образного полимера второй генерации. Полидисперсность Д-образных полимеров по сравнению с Д выше. Когда в роли полифункционального инициатора выступает дендример, т. е. полимеризация протекает только за счет инициирования периферийными функциональными группами, формируются многолучевые звезды.

Благодаря возможности широко варьировать химическую природу функциональных групп удастся применять различные типы живой полимеризации: анионную, кати-

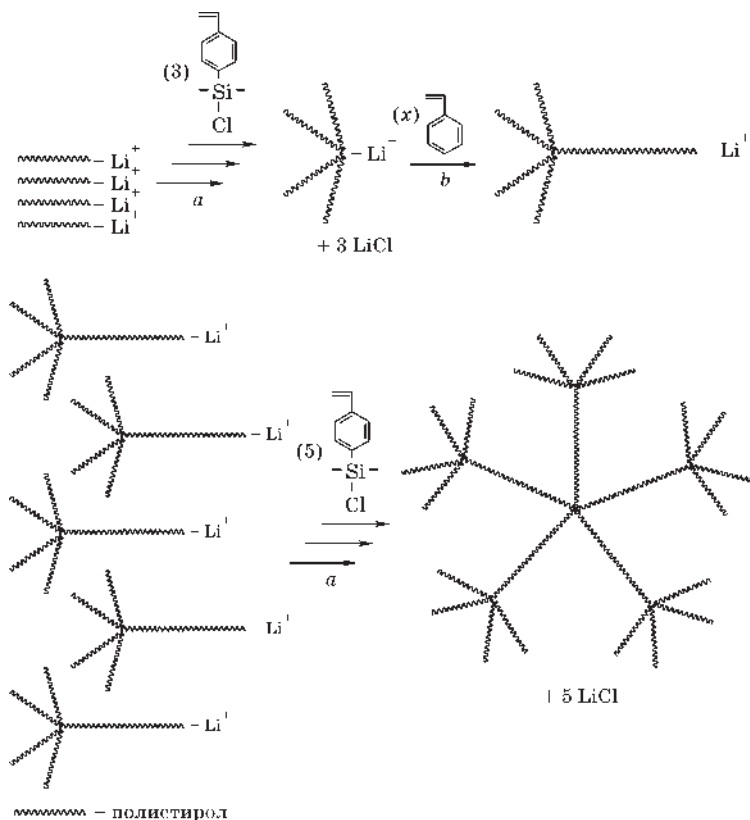


Рис. П.100

Двухстадийный конвергентный синтез Д-образных полимеров с использованием макроанионов:

a — конденсация; *b* — полимеризация.

онную, контролируемую радикальную, каталитическое раскрытие циклов (например, ϵ -капролактон), а также их сочетание при сополимеризации. Используются также группы, обеспечивающие возможность проведения click-реакций, например азидных —N_3 . Образующаяся полимерная «корона» может кардинально менять растворимость Д. Полидисперсность таких звезд близка к теоретическому значению.

7.3.2. ДЕНДРИТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Д и другие звездные полимеры с пространственно симметричным строением можно рассматривать как совокупность дендронов, связанных точечным ядром. Если в качестве связки выступают цепные молекулы, то возникают разнообразные продукты, обычно называемые дендриграфтами. Как правило, дендриграфты получаются при взаимодействии фокальных групп дендронов с макромолекулами, несущими соответствующие функциональные группы (процессы типа grafting onto). Процессы полимеризации существенно увеличивают возможности вариации архитектуры дендритных полимеров. При использовании дендронов в качестве инициаторов полимеризации получают продукты, называемые Д-полимерными гибридами.

Функциональная группа фокального звена дендрона относительно просто модифицируется, что позволяет вовлекать ее в разнообразные реакции, в том числе инициировать процессы полимеризации. По-видимому, впервые осуществил такую полимеризацию по механизмам NMRP и ATRP Фреше с сотр., синтезировав полистирол с дендроном в качестве концевой группы. В дальнейшем аналогичные гибриды получали путем анионной, катионной, контролируемой радикальной полимеризации, а также по реакции метатезиса с каталитическим раскрытием цикла. Типичный пример приведен на рисунке П.101 — ATRP-полимеризация метилакрилата.

Дендроны с соответствующими функциональными группами могут участвовать в реакциях полимеризации как макромономеры. При наличии двойной связи осуществляются процессы радикальной гомополимеризации и сополимеризации с обычными мономерами. Если последняя протекает более или менее удовлетворительно, то в первом процессе достаточно высокую степень полимеризации удастся получить только при наличии спейсера между дендритной и реакционной группами. Кроме того, для завершения реакции требуется значительное время и ре-

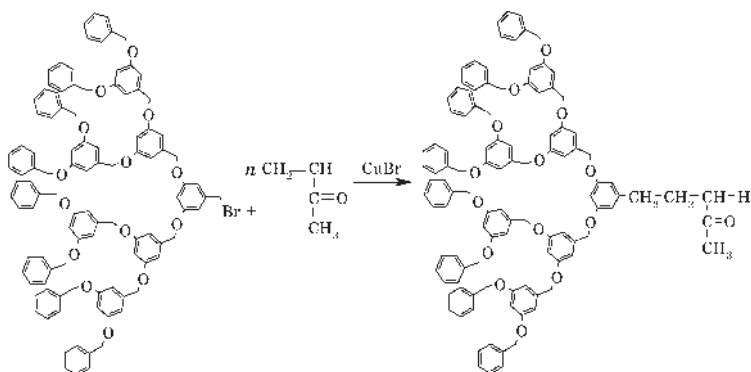


Рис. П.101

ATRP-полимеризация метилакрилата, иницируемая дендрон — формирование «веера»

зультулирующая величина P_n тем меньше, чем большим числом генераций характеризуется дендрон. Очевидно, что эти трудности объясняются чисто стерическими причинами. Стерические проблемы проявляются в кинетических особенностях процессов: обрыв цепи, в основном, происходит на первичных радикалах или диффузионным путем. Стерические ограничения, связанные с размерами дендронов, слабо сказываются на результатах реакции ММ с длинным полимерным «хвостом».

Дендриграфты получают также и по другим реакциям фокальных групп, в частности, путем контролируемой радикальной полимеризации, каталитического раскрытия цикла или поликонденсации. Однако благодаря сравнительно большой величине звена (если считать вдоль образующейся цепи) в этих случаях особых кинетических проблем не наблюдается.

Широкие возможности для конструирования различных архитектурных типов открывают реакции присоединения реакционноспособных фокальных групп дендронов к концевым группам цепных молекул. При этом для формирования топологически сложных сополимеров используют практически весь арсенал органической химии, включая click-реакции.

При наличии соответствующих групп в макромолекулах конвергентная стратегия, т. е. реакции типа «grafting onto», приводит к образованию дендриграфтов. Для их синтеза применяется также дивергентный метод, т. е. реакции типа «grafting from», если корневым фрагментом служат цепные молекулы, содержащие более точек роста, чем одну.

Сравнение этих трех подходов, полимеризацию макромономеров, их прививку к сформированной цепи и образование дендронных ветвей на иницилирующей макромолекуле, приводит к следующему выводу. Если в первом случае молекулярно-массовые характеристики продукта реакции зависят от строения макромономера (наличие и размер спейсера, число генераций) и условий полимеризации, то во втором и третьем — эти параметры определяются строением исходной макромолекулы. Однако при конвергентном подходе проблемой, особенно для больших генераций, является полнота превращения, которая из-за стерических ограничений может не достигать 100%. Третий метод, как и при дивергентном синтезе дендримеров, чреват возникновением структурных дефектов.

Особое место занимают так называемые арборесцентные полимеры (от *лат.* arborescens — подобный дереву), по существу относящиеся к полимерам типа НРДК, хотя их рассматривают как класс дендритных структур. Основанием для этого служит каскадный метод синтеза, заключающийся в том, что к звеньям корневой цепи прививаются цепи первого поколения, к ним в свою очередь — цепи второго поколения и т. д. Этот процесс может быть осуществлен конвергентным (grafting onto) или дивергентным путем (grafting from). При этом привитые ветви распределены случайно вдоль цепей, служащих в качестве основы, а не строго по их концам.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

КРИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ

8.1. ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТОВ ГЕЛЬ-ТОЧКИ

Величина критической конверсии в процессах образования сетчатых полимеров, так называемая гель-точка, характеризующая переход системы от текучего состояния к состоянию с равновесным модулем упругости, представляет собой важную характеристику как с технологической, так и теоретической точки зрения. При глубине превращения, меньшей гель-точки, полимер характеризуется конечной величиной молекулярной массы. При более высоких конверсиях молекулярная масса формально становится бесконечной, или точнее говоря на языке математики, высшие моменты ММР, начиная со второго, обращаются в бесконечность. Установление связи величины критической конверсии со структурными и кинетическими параметрами процесса дает возможность сформулировать условия получения сетчатого полимера с требуемыми физико-механическими характеристиками.

Образование нерастворимого геля или микрогелевых¹⁸ частиц чревато осложнениями в технологических процессах получения полимеров. Особенно остро эта проблема стоит в связи с задачей синтеза СРП методами трехмерной полимеризации и поликонденсации.

¹⁸ Термин «микрогель» был предложен W. O. Baker, Ind. Eng. Chem., 41, 511 (1949) для обозначения сшитых внутримолекулярно частиц, имеющих размеры порядка сотен нанометров.

Для определения величины критической конверсии в процессах поликонденсации и полимеризации требуется различный математический подход. В первом случае применим статистический метод. В частности, с применением методов комбинаторики Флори и Штокмайера решали задачи о поликонденсации f -функциональных мономеров, сшивания полимеров и трехмерной сополимеризации. Позднее С. И. Кучановым было показано, что применимость вероятностных подходов ограничивается системами, в которых отсутствует эффект замещения. В противном случае необходим строгий кинетический расчет. Для описания процессов трехмерной полимеризации часто используют, следуя Флори и Штокмайеру, вероятностные соображения. Однако решать эти задачи следует только кинетически, т. е. путем интегрирования соответствующих систем дифференциальных уравнений. Следует обратить внимание читателя на то, что системы кинетических уравнений в редких случаях решаются аналитически. Как можно было убедиться ранее, успех достижим при использовании численного решения.

При рассмотрении вопроса о гель-точке ключевым является представление о функциональности исходных реагентов. Количественно эту величину выражают через средние значения, f_n, f_w , причем именно последняя, средневесовая функциональность, как показал еще Флори, играет ключевую роль в определении величины критической конверсии и параметров структуры сетчатых полимеров.

В данной главе стоит задача определить области применимости статистического и кинетического подходов. На этом основании изложить обоснованные результаты по вычислению величины критической конверсии при различных механизмах формирования полимеров. Подход, основанный на концепции блоков связей и сочетающий кинетический и вероятностный методы, позволяет существенно облегчить решение тех задач, для которых чисто статистический метод оказывается неприменимым.

8.2. ПРОЦЕССЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

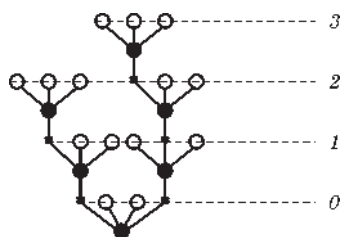
8.2.1. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

П. Флори первым предложил использовать статистический подход для описания кинетики поликонденсации и структуры получаемых таким путем полимеров. В частности, методом комбинаторики было рассчитано ММР при f -функциональной поликонденсации и получено условие для критической конверсии. Позднее для таких расчетов был использован формализованный и потому более простой и элегантный метод, основанный на теории ветвящихся процессов.

В предположении, что реакции циклизации исключены, структуру макромолекулы представляют в виде ветвящегося дерева (рис. П.102), причем за корень может быть принято любое звено или целый фрагмент. Чтобы связать структуру макромолекулы с процессом ее образования, в качестве таких фрагментов выбирают молекулы реагентов. Далее рассматривают вероятности перехода от поколения к поколению (корень принимают за нулевое поколение) как результат образования соответствующих связей. Величину вероятностей перехода определяют кинетические параметры процесса, глубина превращения по функциональным группам и их концентрация. Для анализа вероятностей используют язык производящих функций.

Ключевым моментом теории ветвящихся процессов является то обстоятельство, что величина вероятностей перехода от поколения к поколению не зависит от его

Рис. П.102
Представление продукта (гекса-мер) поликонденсации четырехфункционального олигомера в виде дерева (цифры указывают номер поколения. Символами \circ и \bullet обозначены непрореагировавшие и прореагировавшие функциональные группы, \bullet — «тело» олигомера)



номера (кроме нулевого), вычисление же ПФ сводится к решению алгебраических уравнений.

На простом примере f -функциональной поликонденсации покажем принцип определения величины критической конверсии.

В каждом поколении, кроме нулевого, f -функциональное звено может произвести максимум $f - 1$ звеньев, причем вероятность того, что каждая из функциональных групп прореагировала, т. е. произвела новое звено, равна величине конверсии, α . Вероятность p_i произвести i из $f - 1$ звеньев равна:

$$p_i = \frac{(f-1)!}{i!(f-1-i)!} \alpha^i (1-\alpha)^{f-1-i}. \quad (\text{II.110})$$

Таким образом, ПФ вероятностей

$$\Phi(q) = \sum_{i=0}^{f-1} q^i \frac{(f-1)!}{i!(f-i-1)!} \alpha^i (1-\alpha)^{f-i-1} = (1-\alpha + \alpha q)^{f-1}.$$

Условие гелеобразования определяется из решения уравнения (II.111)

$$u(q) = q\Phi\{u(q)\} = q\{1 - \alpha + \alpha u(q)\}^{f-1}. \quad (\text{II.111})$$

ПФ $u(q)$ характеризует ММР полимера. Моментам этой функции соответствуют моменты ММР, отнесенные к общей концентрации звеньев в системе. Так, $u(1)$ есть первый момент ММР, первая производная по q при $q = 1$ — второй момент и т. д.

Критическим будет то значение конверсии α , при котором производная $\partial u(q) / \partial q|_{q=1}$ обращается в бесконечность.

$$\frac{\partial u(q)}{\partial q} = \{1 - \alpha + \alpha u(q)\}^{f-1} + q\alpha(f-1)\{1 - \alpha + \alpha u(q)\}^{f-2} \frac{\partial u(q)}{\partial q}. \quad (\text{II.112})$$

При $q = 1$ $u(1) = 1$ и

$$\left. \frac{\partial u(q)}{\partial q} \right|_{q=1} = \frac{1}{1 - \alpha(f-1)}. \quad (\text{II.113})$$

Отсюда следует условие гелеобразования

$$\alpha_c(f-1) = 1. \quad (\text{II.114})$$

Заметим, что величину конверсии получаем путем решения дифференциального уравнения для функциональных групп

$$\frac{dF}{dt} = -kF^2, \quad \alpha = 1 - \frac{F}{F(0)}.$$

С учетом РТФ имеем:

$$\alpha_c(f_w - 1) = 1, \quad (\text{II.115})$$

где f_w — средневесовая функциональность; $f_w = \sum_i i n_i$, $n_i = \frac{i m_i}{\sum_j j m_j}$, m_i — мольная концентрация мономера, содержащего i -функциональных групп.

Важные системы состоят из мономеров с различной функциональностью и разнотипными функциональными группами (A и B), причем реагирование однотипных групп друг с другом невозможно, а константа скорости реакции между разнотипными группами одна и та же. В этом случае необходимо рассмотреть две ПФ, каждая из которых относится к одному из мономеров.

Пусть один имеет функциональность f_A , второй — f_B , глубина превращения по группам A — α_A , по группам B — α_B .

Поскольку $F_{A,0} - F_A = F_{B,0} - F_B$, $\alpha_A = \frac{F_{B,0}}{F_{A,0}} \alpha_B$.

Мономер, несущий группы A , порождается реагированием B -групп, поэтому аналогом формулы (II.110) будет:

$$p_{Ai} = \frac{(f_B - 1)!}{i!(f_B - 1 - i)!} \alpha_B^i (1 - \alpha_B)^{f_B - 1 - i},$$

и аналогом формулы (II.111):

$$u_A(q_A, q_B) = q_A \{1 - \alpha_B + \alpha_B u_B(q_A, q_B)\}^{f_B - 1}.$$

Здесь фигурируют две фиктивные переменные, q_A и q_B , относящиеся к соответствующим мономерам.

Вторая ПФ имеет аналогичный вид:

$$u_B(q_A, q_B) = q_B \{1 - \alpha_A + \alpha_A u_A(q_A, q_B)\}^{f_A - 1}.$$

Критическое условие находим таким же способом, как и выше, только дифференцировать приходится две ПФ, u_A и u_B , по двум переменным, q_A и q_B . В результате получаем систему уравнений, которая при $q_A = q_B = 1$ приводится к виду:

$$du_A/dq_A = 1 + \alpha_B(f_B - 1)du_B/dq_A;$$

$$du_A/dq_B = \alpha_B(f_B - 1)du_B/dq_B;$$

$$du_B/dq_A = \alpha_A(f_A - 1)du_A/dq_A;$$

$$du_B/dq_B = 1 + \alpha_A(f_A - 1)du_A/dq_B.$$

Здесь приняты обозначения типа:

$$du_A/dq_A \equiv \partial u_A(q_A, q_B)/\partial q_A|_{q_A=q_B=1}.$$

Отсюда следует:

$$du_A/dq_A = 1 + \alpha_B(f_B - 1)\alpha_A(f_A - 1)du_A/dq_A,$$

и критическое условие

$$\alpha_{Ac}\alpha_{Bc}(f_A - 1)(f_B - 1) = 1.$$

С учетом РТФ окончательно получаем:

$$\alpha_{Ac}\alpha_{Bc}(f_{wA} - 1)(f_{wB} - 1) = 1. \quad (\text{II.116})$$

Если реакционная способность функциональных групп *изначально* различна, то применение статистического подхода допустимо. Так, например, при реакции диизоцианата (*A*) с глицерином (*B*) вторичная и первичная гидроксильные группы последнего неравноценны по своей реакционной способности. Поэтому формула для критической конверсии будет иметь вид:

$$\frac{2}{3}\alpha_{Ac}(2\alpha_{B1c} + \alpha_{B2c}) = 1, \quad (\text{II.117})$$

где индекс 1 и 2 относится к первичной и вторичной гидроксильным группам глицерина соответственно. Величины конверсии функциональных групп α_{B1} и α_{B2} определяются путем решения соответствующих кинетических уравнений. При равной реакционной способности $\alpha_{B1c} = \alpha_{B2c}$ получаем формулу (II.116). Если функциональные груп-

пы реагентов различаются по реакционной способности, чтобы учесть это обстоятельство, формулу (II.116) также необходимо модифицировать. Например, для реакции $A_f + \sum_i B_i$ (подстрочный индекс обозначает число реакционноспособных функциональных групп в молекуле мономера) функциональные группы каждого из мономеров B_i характеризуются своей константой скорости реакции с A , так что для каждой из них в данный момент времени будет своя величина конверсии α_i .

Учет этого обстоятельства дает:

$$(f-1)\alpha_{Ac} \sum_i (i-1)n_i\alpha_{ic} = 1, \quad (\text{II.118})$$

где $n_i = \frac{iB_i}{\sum jB_j}$ — функциональная доля.

Очевидно, что при равных $\alpha_i = \alpha$ получаем (II.116).

Сшивание полимерных цепей бифункциональным агентом представляет собой предыдущий вариант с той особенностью, что средневесовая функциональность полимерного реагента равна средневесовой степени полимеризации, если каждое из звеньев полимерной цепи несет функциональную группу. P_w , как правило, много больше единицы. Кроме того, обычно концентрация сшивающего агента m_A много меньше концентрации функциональных групп полимера. Отсюда следует, что $\alpha_{Ac} \approx 1$, поэтому (II.116) трансформируется:

$$\alpha_{Bc}P_w = 1. \quad (\text{II.119})$$

Формально (II.119) совпадает с (II.115).

Если реакционноспособные функциональные группы имеются не в каждом звене, а их мольная доля $\rho < 1$, то $f_w = \rho P_w$, и, соответственно,

$$\alpha_{cB}(\rho P_w - 1) = 1. \quad (\text{II.120})$$

Простые соотношения, полученные статистическим методом, широко используют при анализе разнообразных процессов поликонденсации. Однако обычным для поли-

Относительные константы скорости (k_2/k_1) второго присоединения эпоксидной группы к амину

Температура, °С	ДДС	МДА	МДЭА	МХДА
80	0,46	0,65	—	0,67
135	0,42	—	0,66	0,64
160	0,51	—	—	0,70

Примечание. ДДС — 4,4'-диаминодифенилсульфон, МДА — 4,4'-метилена-диамин, МДЭА — 4,4'-метилена-бис-(2,6-диэтиланилин), МХДА — 4,4'-метилена-бис-(3-хлор-2,6-диэтиланилин).

функциональных реагентов является эффект замещения, заключающийся в том, что реакционная способность функциональных групп меняется после того, как первая из них прореагировала. Так, например, в реакции эпоксидных соединений с амином константы скорости реакции первичной аминогруппы k_1 и вторичной k_2 , возникающей как результат первой реакции, различны (табл. П.12).

С. И. Кучанов показал, что результат вычисления ММР при линейной поликонденсации с эффектом замещения кинетическим и статистическим путем зависит от метода расчета. Следовательно, статистический подход в этом случае непригоден. Также было показано, что статистический расчет величины критической конверсии приводит к ошибочным результатам, если процесс характеризуется наличием эффекта замещения. Столь же неконструктивным является использование статистического подхода к решению задачи о циклизации. В полной мере условия его применимости были установлены с использованием представления о блоках связей.

8.2.2. КОНЦЕПЦИЯ БЛОКОВ СВЯЗЕЙ

Понятие блоков связей было показано выше на примере линейной цепи гомополимера (см. главу 6). Более сложный случай — линейная цепь сополимера представлена в таблице П.13. Здесь мы ограничились блоками, величина которых не превышает трех связей. Набор блоков всех раз-

меров однозначно характеризует структуру цепи. Как видно, связь в блоке обозначается звеньями, которые соединены данной связью. В линейном гомополимере блоки различаются только длиной, т. е. числом составляющих блок связей. В этом случае соотношение между концентрациями блоков y_i и цепей x_i выражалось простым равенством (II.11), которое легко обобщить, воспользовавшись понятием концевых «оборванных» блоков (табл. II.13).

Концентрацию таких блоков с оборванной связью типа k , z_i^k , определяет формула (II.121):

$$z_i^k = y_i - y_{i+1}^k = y_i(1 - y_1^k), \quad (\text{II.121})$$

где y_{i+1}^k — обычный блок с концевой связью типа k ; y_1^k — единичный блок того же типа.

Здесь использовано символическое умножение, в котором подстрочные индексы, выражающие размер блока, суммируются аналогично тому, как это происходит с показателями степени при обычном умножении.

Т а б л и ц а II.13

Блоки связей для цепи сополимера $a-b-a-a-b-b-a-a-b-b-a-b-a$

Блок связей	Число связей в блоке	Число блоков в цепи	«Оборванные» блоки
$a-a$	1	3	$a-$
$a-b$	1	8	$a-, b-$
$b-b$	1	2	$b-$
$a-a-a$	2	1	$a-a-$
$a-a-b, b-a-a$	2	4	$a-a-, b-a-$
$a-b-a$	2	2	$a-b-$
$a-b-b, b-b-a$	2	4	$a-b-, b-b-$
$b-a-b$	2	1	$b-a-$
$a-a-a-b, b-a-a-a$	3	2	$a-a-a-, b-a-a-$
$a-a-b-a, a-b-a-a$	3	1	$a-a-b-, a-b-a-$
$a-a-b-b, b-b-a-a$	3	3	$a-a-b-, b-b-a-$
$b-a-b-b, b-b-a-b$	3	1	$b-a-b-, b-b-a-$

Для блоков с двумя «оборванными» связями

$$z_i^{k,m} = z_i^k (1 = y_1^m) \square y_i (1 = y_1^k) (1 = y_1^m) \quad (\text{II.122})$$

и т. д.

Цепь любой конфигурации, содержащей i связей и n концов, можно представить как блок той же конфигурации (звеньев на одно больше, чем связей), в котором n концевых связей оборваны. Таким образом,

$$x_{i+1} = y_i \prod_{j=1}^n (1 - y_1^j). \quad (\text{II.123})$$

Действительно, в соответствии с формулой (II.123) для линейной цепи (два конца) получаем:

$$\begin{aligned} x_i &= y_{i-1} (1 - y_1^1) (1 - y_1^2) = \\ &= y_{i-1} - y_i^1 - y_i^2 + y_{i+1}^{1,2} = y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}, \end{aligned}$$

то есть равенство (II.11), поскольку тип концов в данном случае значения не имеет.

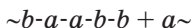
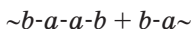
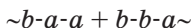
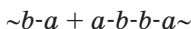
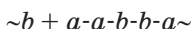
Таким образом, информация о структуре блока связей при помощи соотношения (II.123) дает возможность охарактеризовать топологическую структуру полимера.

В отсутствие эффекта замещения и реакций разрыва связей для описания кинетики достаточно перечислить все возможные способы построения блока любой конфигурации из его фрагментов, т. е. блоков, не превосходящих искомый по размеру и сложности. При указанных допущениях оказывается возможным использовать вероятностные методы.

При рассмотрении реакций образования связей, соединяющих фрагменты блока, возникает необходимость обобщения понятия функциональной группы. Действительно, взаимодействие последних приводит к возникновению связи вне зависимости от размера и строения той группировки, к которой принадлежала данная реакционно-способная группа (принцип Флори). С точки зрения скорости реакции это так. Но если стоит задача описания

структуры полимера, то вопрос о строении группировки становится не безразличным.

Рассмотрим, например, формирование блока $\sim b-a-a-b-b-a\sim$. В этом процессе следует учитывать следующие акты:



т. е. имеем дело с целым набором концевых блоков тем большим, чем больше рассматриваемый блок, тогда как с химической точки зрения (если предшествующее звено не влияет на реакционную способность) наличествуют всего три реакции: $a + a$, $a + b$, $b + b$. И если в последнем случае нас могут интересовать концентрации всего двух функциональных групп, то в предыдущем — важны концентрации большого числа групп, к которым также можно применить обобщенное понятие функциональной группы, учитывающее строение прилегающей группировки.

Замечательным свойством подхода, основанного на концепции блоков связей, является возможность точного решения задач кинетики поликонденсации, включая вопросы структуры сетчатых полимеров, при наличии эффекта замещения благодаря сочетанию кинетического и вероятностного методов.

Анализ структуры систем кинетических уравнений, описывающих процессы образования блоков связей, показал, что их можно разбить на замкнутые группы, каждая из которых относится к сравнительно небольшим блокам. Вследствие малости систем прямое решение дифференциальных уравнений не представляет трудностей даже при наличии эффекта замещения. Более крупные блоки и соответствующие цепи собираются из полученных кинетическим путем с использованием вероятностных рас-

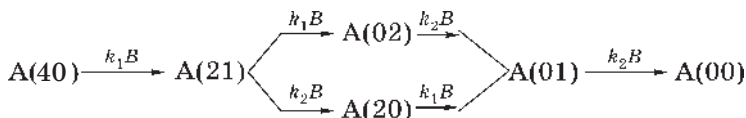
четов. Это становится возможным, если эффект замещения в реакциях, обеспечивающих эту сборку, отсутствует. Поясним этот прием на примере, моделирующем реакцию бифункционального эпоксидного олигомера с диаминном.

Положим, что звенья диамина формируют узлы сетчатого полимера, а эпоксидный олигомер — межузловые цепи. Первичные аминогруппы, реагируя с эпоксидной группой, приводят к возникновению вторичных групп. Но реакционная способность этих аминов различна (см. табл. П.12). Таким образом, мы сталкиваемся с типичным проявлением эффекта замещения.

Структуру сетки определяет концентрация узлов различной функциональности. Именно эти структурные элементы представляют собой блоки связей, концентрацию которых в данном случае следует вычислять кинетическим методом, т. е. путем решения соответствующих кинетических уравнений. Число присоединенных к узлу олигомерных фрагментов характеризует его функциональность. Если в скобках обозначить число первичных (первая цифра) и вторичных (вторая цифра) водородных атомов, то группы, принимающие участие в построении сетки, можно обозначить следующим образом:

- $A(40)$ — исходный амин, узел нулевой функциональности, A_0 ;
- $A(21)$ — продукт реакции одной из первичных аминогрупп, функциональность 1, A_1 ;
- $A(20)$ — функциональность 2, A_2 ;
- $A(02)$ — функциональность 2, A_2 ;
- $A(01)$ — трехфункциональный узел, A_3 ;
- $A(00)$ — четырехфункциональный узел, A_4 .

Превращение узлов изображается следующей схемой:



Через B обозначены эпоксидные группы.

Система уравнений для всех аминогрупп записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \frac{dB}{dt} &= -k_1 B\{4A(40) + 2A(21) + 2A(20)\} - \\
 &\quad - k_2 B\{A(21) + 2A(02) + A(01)\}; \\
 \frac{dA(40)}{dt} &= -4k_1 BA(40); \\
 \frac{dA(21)}{dt} &= 4k_1 BA(40) - (2k_1 + k_2)BA(21); \\
 \frac{dA(02)}{dt} &= 2k_1 BA(21) - 2k_2 BA(02); \\
 \frac{dA(20)}{dt} &= -2k_1 BA(20) + k_2 BA(21); \\
 \frac{dA(01)}{dt} &= 2k_1 BA(20) + 2k_2 BA(02) - k_2 BA(01); \\
 \frac{dA(00)}{dt} &= k_2 BA(01).
 \end{aligned}
 \tag{II.124}$$

Начальные условия: $A(40) = A_0$, $A(21) = A(20) = A(02) = A(01) = A(00) = 0$.

На рисунке II.103 показано, как в ходе реакции меняется относительная концентрация узлов $a_i = A_i/A_0$ различной функциональности. Характерно, что в координатах концентрация — конверсия кривые для разных значений $\beta = k_2/k_1$ имеют подобный вид: максимальное значение концентраций a_i относится к одному и тому же значению глубины превращения независимо от величины относительной константы скорости реакции вторичной аминогруппы. В то же время само максимальное значение меняется в зависимости от кинетических параметров реакции поликонденсации.

Поскольку предполагается, что реакционная способность эпоксидных групп не меняется в ходе реакции, для расчета структуры сетки можно использовать вероятностный подход, используя вычисленные значения концентраций узлов.

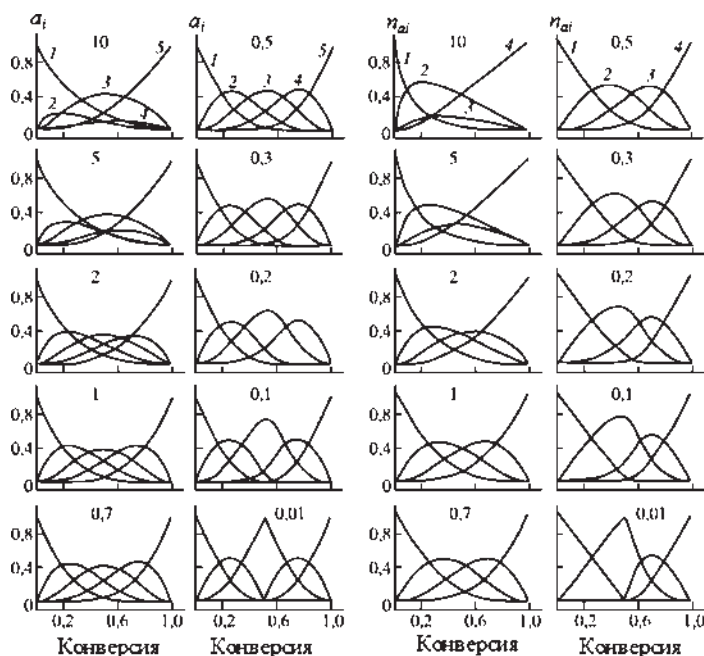


Рис. 11.103

Изменение в ходе реакции относительной концентрации узлов различной функциональности и величин n_{ai} в ходе процесса поликонденсации (цифрами на графиках обозначена величина эффекта замещения $\beta = k_2/k_1$):

a_0 (1), a_1 (2), a_2 (3), a_3 (4) и a_4 (5); n_{a1} (1), n_{a2} (2), n_{a3} (3) и n_{a4} (4).

В соответствии с теорией ветвящихся процессов необходимо ввести функцию $u(q)$, характеризующую вероятность производства цепи олигомера в последующем поколении такой же цепью в предыдущем.

$$u(q) = q \left(1 - \alpha + \alpha \sum_i n_{ai} u^{i-1}(q) \right), \quad (\text{II.125})$$

где q — фиктивная переменная; α — глубина превращения по эпоксидным группам, n_{ai} — доля i -функциональных узлов:

$$n_{ai} = \frac{iA_i}{\sum_i iA_i}.$$

На рисунке П.103 также приведены кривые изменения величин n_{ai} в ходе процесса поликонденсации при различных соотношениях констант скорости реакций первого и второго присоединения. Обращает на себя внимание тот факт, что n_{a1} во всем интервале глубины превращения снижается, начиная с единицы. И это несмотря на то, что молярная концентрация монофункционального узла $a1$ сначала растет от нулевого значения, и только затем, достигнув некоторого максимума, падает.

Это несоответствие вполне понятно, поскольку начало реакции состоит именно в образовании исключительно монофункциональных узлов, относительная доля которых поэтому равна единице и уменьшается по мере возникновения узлов более высокой функциональности. Доля бифункциональных узлов растет, свидетельствуя, казалось бы, о формировании линейных цепей.

Дифференцирование уравнения (П.125) приводит к выражению условия гелеобразования

$$\frac{\partial u(q)}{\partial x} = \left(1 - \alpha + \alpha \sum_i n_{ai} u^{i-1}(q)\right) + q\alpha \sum_i (i-1)n_{ai} u^{i-2}(q). \quad (\text{П.126})$$

При $q = 1, u(1) = 1$ и

$$\frac{\partial u(1)}{\partial q} = \frac{1}{1 - \alpha \sum_i (i-1)n_{ai}}. \quad (\text{П.127})$$

Таким образом, критическая конверсия по эпоксидным группам определяется как решение уравнения

$$\alpha_c \sum_i (i-1)n_{ai} = 1. \quad (\text{П.128})$$

Формально уравнение (П.128) совпадает с критическим условием при f -функциональной поликонденсации (П.115) $\alpha_c (f_w - 1) = 1$ с той, однако, разницей, что средневесовая функциональность $f_w = \sum_i i n_i$ в уравнении (П.128)

меняется в ходе процесса, т. е. является функцией глубины превращения α , а не характеристикой исходной системы.

На рисунке II.104 приведены кривые уравнения $y(\alpha) = 1 - \alpha \sum_i (i-1)n_{ai}$ для различных значений β . Величина α_c определяется условием $y(\alpha) = 0$. На рисунке II.105 представлены значения критической конверсии α_c в зависимости от величины кинетической константы β (кривая 2). Там же показана связь между α_c и β для систем $B_2 + A(41)$ (кривая 1), $B_2 + A(21)$ (кривая 3) и $B_2 + B_3 + A(20)$ (кри-

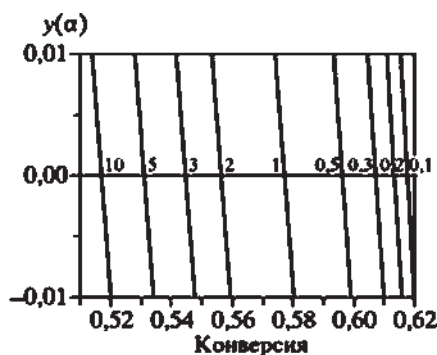


Рис. II.104

Кривые уравнения $y(\alpha) = 1 - \alpha \sum_i (i-1)n_{ai}$ для различных значений β (цифры на графике). Система $B_2 + A(40)$

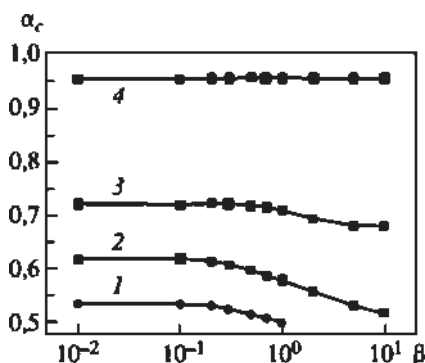


Рис. II.105

Значения критической конверсии α_c в зависимости от величины кинетической константы β (пояснения в тексте)

вая 4). В последнем случае введен трифункциональный реагент B_3 , чтобы обеспечить возможность формирования сетчатого полимера, так как сшивающий компонент $A(20)$ бифункциональный. Как видно, в тех случаях, когда концентрация узлов определяется эффектом замещения, результат решения зависит от величины β (кривые 1–3), что никак не следует из статистической теории. Кривая 4 демонстрирует отсутствие такой зависимости, поскольку эффект замещения сказывается только на величине конверсии $\alpha_A(t)$, но не на концентрации узлов, которая связана с α_B по вероятностному закону.

На эту особенность проявления эффекта замещения впервые обратил внимание С. И. Кучанов, доказавший, что в последнем случае процесс поликонденсации развивается как «идеальный», т. е. описывается в терминах теории вероятности.

Нетрудно показать, что при выполнении требований статистики для зависимости n_{ai} от конверсии получим известную формулу.

Действительно, согласно теории вероятностей,

$$A_i = A \frac{f!}{i!(f-i)!} \alpha_A^i (1 - \alpha_A)^{f-i}, \quad (\text{II.129})$$

где A_i — концентрация i -функционального узла; f — его максимально возможная функциональность; α_A — конверсия по амину.

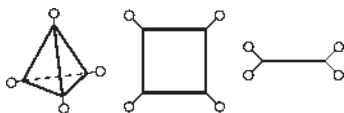
Поскольку $n_{ai} = \frac{iA_i}{\sum_i iA_i}$, подстановка формулы (II.129) в

уравнение (II.128) дает следующий результат: $\alpha \alpha_A (f - 1) = 1$, что совпадает с формулой (II.116) для сополиконденсации 2- и f -функциональных реагентов.

Обращает на себя внимание тот факт, что при низких значениях (но не нулевом!) константы β величина критической конверсии стремится к постоянному значению, в частности, в случае системы $B_2 + A_4 \alpha_c = 0,618$. Это объясняется тем обстоятельством, что процесс поликонденсации приобретает стадийный характер. На первой стадии

реагируют первичные аминогруппы тем полнее, чем ниже значение β . Глубина реакции достигает при этом совершенно определенной величины. Например, в случае эквивалентной системы $B_2 + A_4$ это 50% превращения по группам B . Вторая стадия сводится к накоплению полифункциональных узлов в таком количестве, чтобы реализовать гель-точку. Очевидно, что дополнительная конверсия при этом должна быть совершенно определенной.

С. И. Кучановым был разработан метод решения задач гомополиконденсации f -функциональных мономеров, сочетающий кинетический и статистический подходы. Его суть заключается в том, что рассматривается эволюция монад — мономерных звеньев полимерной системы. Поскольку значение f невелико, соответствующая система, состоящая из $f + 1$ кинетических уравнений, также мала. К тому же она замкнута. Поэтому при любом значении констант скорости всех реакций, в том числе, с учетом эффекта замещения, можно получить набор концентраций всех монад как функцию времени. Эта задача аналогична (II.11). Одновременно получается набор всех возможных связей, т. е. их вероятности. Наличие этих данных позволяет построить ветвящийся процесс и использовать его для получения гель-точки и параметров сетчатой структуры. Достоинством метода является возможность учитывать конфигурацию монады. Так, например, четырехфункциональный мономер может иметь следующие структуры.



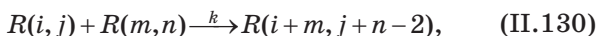
Принципиальная разница между ними заключается в том, что при наличии эффекта замещения превращение одной функциональной группы меняет реакционную способность трех групп в пирамиде, двух в квадрате и одной в гантеле.

8.2.3. КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

При решении кинетических задач будем использовать ПФ, а реагенты, принимающие участие в реакциях формирования полимеров описывать векторным образом.

8.2.3.1. ОДНОТИПНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

В этом случае макромолекула изображается как $R(m, n)$, где m — число звеньев в цепи; n — число функциональных групп. Этот вид реакций описывается схемой (II.130).



приводящей к бесконечной системе дифференциальных уравнений (II.131).

$$\begin{aligned} \frac{dR(i, j)}{dt} = & -k j R(i, j) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n R(m, n) + \\ & + \frac{1}{2} k \sum_{n=1}^{j-1} \sum_{m=1}^{i-1} (j-n) R(i-m, j-n) n R(m, n). \end{aligned} \quad (\text{II.131})$$

Система (II.127) относится к типу уравнения Смолуховского. В общем виде в этих процессах принимается, что кинетические константы зависят от размера реагирующих частиц, k_{ij} . Оно описывает широкий круг процессов коагуляции и поэтому его анализу и решениям посвящено много работ. Здесь для простоты положено, что $k_{ij} \equiv k$.

В терминах ПФ система (II.131) имеет вид (II.132):

$$\frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial t} = -k q_2 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} F + \frac{1}{2} k \left(\frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} \right)^2, \quad (\text{II.132})$$

$F = \sum_{i,j} j R(i, j)$ — общая концентрация реакционноспособных функциональных групп.

Поскольку между размером макромолекулы i и числом присоединенных к ней функциональных групп j имеется однозначная связь, а именно,

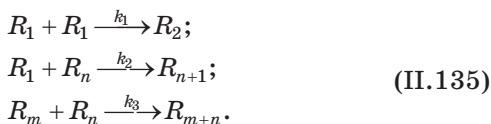
$$j = (f_n - 2)i + 2. \quad (\text{II.133})$$

Соотношения (II.130)–(II.132) можно упростить, ограничившись одной переменной, скажем, числом звеньев. Тогда уравнение (II.132) примет вид:

$$\frac{\partial \Phi(q)}{\partial t} = -kq \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q} F + \frac{1}{2} k \left(\frac{\partial \Phi(q)}{\partial q} \right)^2. \quad (\text{II.134})$$

Уравнение (II.134) в принципе имеет аналитическое решение.

Если процесс протекает с эффектом замещения в первой сфере, т. е. после реагирования первой функциональной группы, все остальные имеют одну и ту же, но отличную от первой реакционную способность, схема (II.130) и система уравнений (II.131) усложняются. В этом случае необходимо различать исходные молекулы и продукты поликонденсации из-за разницы в реакционной способности их функциональных групп. Таким образом,



В схеме (II.135), учитывающей функциональность согласно соотношению (II.133), подстрочный индекс означает число звеньев в макромолекуле. Наличие различных кинетических констант отражает эффект замещения.

Рассмотрим упрощенный вариант, основанный на предположении об аддитивности энергии активации, вследствие чего $k_2/k_1 = \varepsilon$, $k_3/k_1 = \varepsilon^2$. С учетом этих допущений получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{k_1 dt} &= -fR_1(fR_1 + \varepsilon F); \\ \frac{dR_2}{k_1 dt} &= -\varepsilon(2f - 2)R_2(fR_1 + \varepsilon F) + f^2 R_1^2; \\ \frac{dR_3}{k_1 dt} &= -\varepsilon(3f - 4)R_3(fR_1 + \varepsilon F) + \varepsilon f R_1(2f - 2)R_2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_n}{k_1 dt} = & -\varepsilon(nf - 2n + 2)R_n(fR_1 + \varepsilon F) + \varepsilon fR_1((n-1)(f-2) + 2)R_{n-1} + \\ & + \frac{\varepsilon^2}{2} \sum_{i=2}^{n-2} (if - 2i + 2)R_i((f-2)(n-i) + 2)R_{n-i}, \end{aligned} \quad (\text{II.136})$$

где $n = 4, 5, \dots$, $F = \sum_{i=2} (if - 2i + 2)R_i$.

В отличие от предыдущего случая ПФ не включает в себя исходные реагенты: $\Phi(q) = \sum_{i=2} q^i R_i$.

Уравнение для ПФ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(q)}{k_1 \partial t} = & \frac{1}{2} q^2 f^2 R_1^2 - \varepsilon^2 (q(f-2)\Phi'(q) + 2\Phi(q))F + \\ & + \varepsilon(q-1)fR_1(q(f-2)\Phi'(q) + 2\Phi(q)) + \frac{\varepsilon^2}{2} (q(f-2)\Phi'(q) + 2\Phi(q))^2, \end{aligned} \quad (\text{II.137})$$

где $\Phi'(q)$ — первая производная по q . При $t = 0$ $R_i = 0$, $\Phi(q) = 0$, $R_1 = R_0$.

Гель-точку находим, решая уравнение (II.136) методом моментов ПФ.

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{k_1 dt} &= \frac{1}{2} f^2 R_1^2 - \frac{\varepsilon^2}{2} F^2; \\ \frac{d\Phi'}{k_1 dt} &= f^2 R_1^2 + \varepsilon f R_1 F; \\ \frac{d\Phi''}{k_1 dt} &= f^2 R_1^2 + 2\varepsilon f R_1((f-2)\Phi'' + f\Phi') + \varepsilon^2((f-2)\Phi'' + f\Phi')^2; \\ \frac{dR_1}{k_1 dt} &= -f^2 R_1^2 - \varepsilon f R_1 F; \\ F &= (f-2)\Phi' + 2\Phi. \end{aligned} \quad (\text{II.138})$$

Результат решения приведен на рисунке II.106. Как видно, при некотором значении глубины превращения второй момент ПФ Φ'' драматически увеличивается. Касательная к кривым в области роста отсекает на оси абсцисс точку, значение которой принимается за критическую конверсию. С этим явлением мы встречались ранее

при рассмотрении конверсионной зависимости P_w (см. рис. П.49 и П.72), фактически второго момента ММР.

Гель-точка зависит от функциональности f и константы ε , как показано на рисунке П.107.

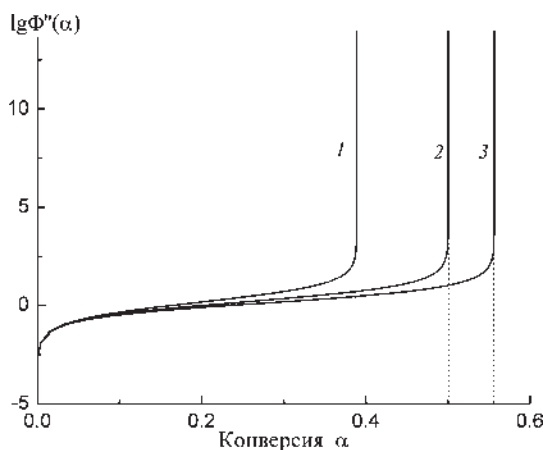


Рис. П.106
Конверсионная зависимость второго момента ПФ $\Phi''(\alpha)$ ($f = 3$):
 $\varepsilon = 0,5$ (1), 1 (2) и 2 (3).

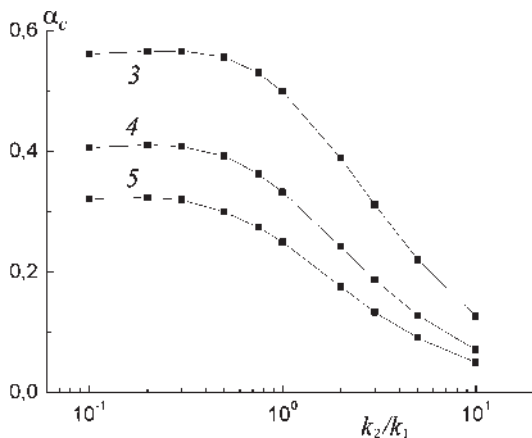


Рис. П.107
Эффект замещения при f -функциональной поликонденсации
(значение f приведено на графике)

Как видно, отрицательный эффект замещения ($k_2/k_1 < 1$) ведет к росту величины критической конверсии, положительный ($k_2/k_1 > 1$) существенно уменьшает гель-точку. При этом последняя тем ниже, чем больше f .

Эффект запределивания величины критической конверсии при понижении константы ε свидетельствует о переходе процесса в двухстадийный режим. На первой стадии образуется димер, вторая представляет собой реакцию его поликонденсации. Глубина превращения на первом этапе составляет $1/f$, функциональность образовавшегося продукта — $2(f-1)$. Критическая конверсия этого продукта составит величину $1/(2f-3)$. Таким образом, общая конверсия в точке геля будет равна:

$$\alpha_c = \frac{1}{f} + \left(1 - \frac{1}{f}\right) \frac{1}{2f-3} = \frac{3f-4}{f(2f-3)}. \quad (\text{II.139})$$

Формула (II.139) дает значение $\alpha_c = 0,556$ для $f = 3, 0,4$ для $f = 4$ и $0,314$ для $f = 5$.

8.2.3.2. РАЗНОТИПНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Более обычным является случай взаимодействия разнотипных функциональных групп, что требует введения второго параметра в обозначение макромолекул, но теперь мы опускаем характеристику величины макромолекулы и определяем ее числом функциональных групп каждого типа.

$$R(i, j) + R(m, n) \xrightarrow{k} R(i+m-1, j+n-1)$$

Соответственно,

$$\begin{aligned} \frac{dR(i, j)}{dt} = & -kiR(i, j) \times \sum_{m,n=1}^{\infty} nR(m, n) - kjR(i, j) \times \sum_{m,n=1}^{\infty} mR(m, n) + \\ & + k \sum_{m,n=1}^{i-1, j-1} (j-n+1)R(i-m, j-n+1) \cdot (m+1)R(m+1, n) \end{aligned} \quad (\text{II.140})$$

и далее в терминах $\Pi\Phi$

$$\frac{\partial\Phi(\vec{q})}{\partial t} = -kq_1 \frac{\partial\Phi(\vec{q})}{\partial q_1} F_2 - kq_2 \frac{\partial\Phi(\vec{q})}{\partial q_2} F_1 + k \frac{\partial\Phi(\vec{q})}{\partial q_1} \frac{\partial\Phi(\vec{q})}{\partial q_2}. \quad (\text{II.141})$$

Вектор $\vec{q} \equiv q_1, q_2$. Фиктивные переменные q_1 и q_2 относятся к различным функциональным группам:

$$F_1 = \sum_{i,j} iR(i, j), \quad F_2 = \sum_{i,j} jR(i, j).$$

Уравнение (II.141) преобразуется в систему (II.142) для моментов $\Pi\Phi$:

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_{i,j} R(i, j), & \Phi_1 &= \sum_{i,j} iR(i, j), & \Phi_2 &= \sum_{i,j} jR(i, j), \\ \Phi_{11} &= \sum_{i,j} i(i-1)R(i, j), & \Phi_{12} &= \sum_{i,j} ijR(i, j), & \Phi_{22} &= \sum_{i,j} j(j-1)R(i, j). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{kdt} &= -\Phi_1\Phi_2; \\ \frac{d\Phi_1}{kdt} &= \frac{d\Phi_2}{kdt} = -\Phi_1\Phi_2; \\ \frac{d\Phi_{11}}{kdt} &= -2\Phi_{11}\Phi_2 + 2\Phi_{11}\Phi_{12}; \\ \frac{d\Phi_{12}}{kdt} &= -\Phi_{12}\Phi_2 - \Phi_{12}\Phi_1 + \Phi_{11}\Phi_{22} + \Phi_{12}^2; \\ \frac{d\Phi_{22}}{kdt} &= -2\Phi_{22}\Phi_1 + 2\Phi_{12}\Phi_{22}. \end{aligned} \quad (\text{II.142})$$

Численное решение системы (II.142) показало наличие критической конверсии, при которой вторые моменты $\Pi\Phi$ неограниченно растут. Относительно характера связи этих величин с функциональностью исходных реагентов, f и g , можно судить по данным, приведенным в таблице II.14. Очевидно, что строго выполняется равенство $(\alpha_f\alpha_g)_c^{-1} = (f-1)(g-1)$, знакомое нам из статистических расчетов — уравнение (II.115).

При наличии эффекта замещения в компоненте одного типа и отсутствии такового во втором для решения задачи применим метод, основанный на концепции блоков

**Зависимость величин критической конверсии
от функциональности реагентов, концентрации которых
равны $n_f = n_g$**

		f, c	α_g, c	$(\alpha_f \alpha_g)_c$	$(f-1)(g-1)$
2	3	0,866	0,578	0,500	2
2	4	0,817	0,408	0,330	3
3	3	0,500	0,500	0,250	4
3	4	0,472	0,354	0,167	6
4	4	0,333	0,333	0,111	9

связей (см. раздел 8.2.2). Если эффект замещения присущ обоим компонентам, необходимо прибегнуть к кинетическому подходу, подобного тому, который был продемонстрирован выше для f -функциональной поликонденсации с эффектом замещения.

8.2.3.3. ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ

Реакция полициклотримеризации в силу ее особенностей, описанных в разделе 3.4.2, требует специального подхода. Как выше, будем использовать метод ПФ, который дал возможность описать кинетику процесса системой уравнений (П.142). Однако мы ограничимся учетом только функциональных групп в продуктах реакции, поэтому ПФ имеет вид $\Phi(q) = \sum_n q^n R(n)$, а ее моменты запишутся как:

- $\Phi(1) = N$ — число цепей;
- $\frac{\partial \Phi(1)}{\partial q} \equiv \Phi_q = C$ — общее число функциональных групп,
 $\bar{f}_n = \Phi_q / \Phi(1)$;
- $\frac{\partial^2 \Phi(1)}{\partial q^2} \equiv \Phi_{qq}$ — второй момент
 $\bar{f}_w = \Phi_{qq} / \Phi_q + 1$.

Система уравнений для моментов ПФ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\frac{d\Phi}{dt} &= -k_3\Phi_q F^2 + \frac{1}{3}F^3; \\ \frac{d\Phi_q}{dt} &= 2k_2R_b(2)F^2 - k_3\Phi_q F^2; \\ \frac{d}{dt} \frac{qq}{dt} &= 2F((k_3 \quad qq \quad 2k_2R_b(2))^2 \quad k_3 \quad qq F); \\ F &= k_1A + k_2B + k_3C,\end{aligned}$$

где A , B и C — концентрация функциональных групп моно-, би- и полифункциональных олигомеров, соответственно.

Начальные условия: A_0 , B_0 , $C = 0$, $\Phi(q) = 0$, соответственно, равны нулю и все ее моменты.

На рисунке П.108 представлены результаты расчетов, показывающих зависимость величины критической конверсии α_c от состава реакционной смеси и относительной реакционной способности функциональных групп, но без

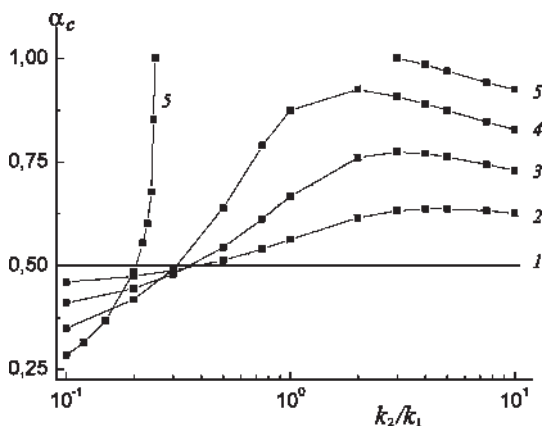


Рис. П.108

Зависимость величины критической конверсии от концентрации монофункционального изоцианата и его реакционной способности ($k_3 = k_2$):

$n_1 = 0$ (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,6 (4) и 0,8 (5).

учета эффекта замещения, т. е. $k_1 \neq k_2 = k_3$. Высокое содержание монофункционального компонента (кривая 5) ведет к естественному результату — отсутствию гель-точки. Однако это явление наблюдается только в случае сравнительно близкой реакционной способности реагентов (см. интервал разрыва кривой 5).

Если разница велика, то гель-точка достижима. Экзотический характер зависимости, а именно, уменьшение величины критической конверсии от концентрации обрывателя цепи развития сетки, монофункционального агента, в случае его низкой реакционной способности обусловлен тем, что сетка формируется, главным образом, за счет бифункционального агента, и α_c падает из-за снижения доли последнего. Заметим, что рассмотренный пример мог быть проанализирован методами статистики, чего нельзя сделать в нижеследующем случае.

На рисунке II.109 представлены результаты расчетов, показывающих зависимость величины критической конверсии α_c от состава реакционной смеси и величины эффекта замещения, т. е. относительной реакционной

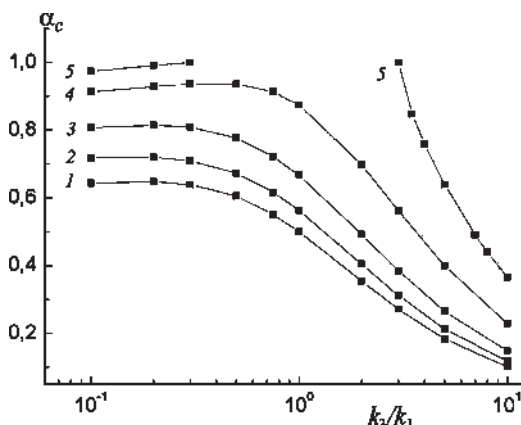


Рис. II.109
Зависимость величины критической конверсии от состава реакционной смеси и величины эффекта замещения ($k_1 = k_2$):
 $n_1 = 0$ (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 0,6 (4) и 0,7 (5).

способности функциональных групп C (величины k_3) при условии, что $k_1 = k_2$. Характерно, что положительный эффект замещения понижает величину критической конверсии, тогда как отрицательный — ведет к некоторому повышению α_c . Надо заметить, что эта закономерность типична для обычных процессов поликонденсации. Положение разрыва кривой 5 свидетельствует о том, что высокая концентрация моnofункционального агента исключает образование сетки только в случае относительно слабого эффекта замещения.

8.3. ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В случае полимеризации макромолекулу, в составе которой m звеньев, n функциональных групп (для виниловых полимеров число двойных связей) и p активных центров, $m, n, p = 0, 1, 2, 3, \dots$ и т. д. вплоть до бесконечности, обозначим как $R(m, n, p)$. Исходный f -функциональный олигомер в этом обозначении изобразится как $R(1, f, 0)$. Конечно, этот способ описания обращен к самой простой кинетической схеме и поэтому не учитывает некоторых деталей топологической структуры, однако для демонстрации принципов подхода этих характеристик достаточно.

В случае радикальной полимеризации схема включает в себя стадии инициирования (I — инициатор, ϕ — эффективность инициирования, k_i — константа скорости реакции инициирования), роста цепи с константой k_p , квадратичного обрыва рекомбинацией (k_{tc}) и диспропорционированием (k_{td}), передачи цепи на агенте передачи X (k_x) и линейного обрыва типа ингибирования на агенте Y (k_y). Для простоты сделано допущение о том, что инициирование осуществляется путем мономолекулярного распада инициатора I . Реакционная способность «подвешенных» функциональных групп и исходных одна и та же, т. е. отсутствует эффект замещения. Этот вариант процесса полимеризации изображается схемой (II.143).

$$\begin{aligned}
I &\xrightarrow{k_i} 2\phi R(0, 0, 1) \\
R(i, j, l) + R(m, n, p) &\rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{k_p} R(i + m, j + n - 1, l + p) \\ \xrightarrow{k_{tc}} R(i + m, j + n, l + p - 2) \\ \xrightarrow{k_{td}} R(i, j, l - 1) + R(m, n, p - 1); \end{cases} \\
R(i, j, l) + X &\xrightarrow{k_x} R(i, j, l - 1) + R(0, 0, 1); \\
R(i, j, l) + Y &\xrightarrow{k_y} R(i, j, l - 1), \tag{II.143}
\end{aligned}$$

где $R(0, 0, 1)$ — первичный активный центр.

Как видно, в акте роста цепи число звеньев и активных центров суммируется, общее число функциональных групп уменьшается на одну. Реакции квадратичного обрыва приводят к уменьшению общего числа активных центров на два.

Схема (II.143) приводит к бесконечной системе уравнений

$$\begin{aligned}
\frac{dI}{dt} &= -k_i I; \\
\frac{dR(0, 0, 1)}{dt} &= 2\phi k_i I - R(0, 0, 1)(k_p F + k_x X + k_t R + k_y Y) + k_x X R; \\
\frac{dR(i, j, l)}{dt} &= -R(i, j, l)\{k_p(lF + jR) + l(k_x X + k_t R)\} + \\
&+ R(i, j, l + 1)(k_y Y + k_x X + k_{td} R) + \\
&+ k_p \sum_{m, n, p}^{i, j, l} \{n(l - p)R(i - m, j - n + 1, l - p) + \\
&+ p(j - n + 1)R(i - m, j - n + 1, l - p)\}R(m, n, p) + \\
&+ \frac{1}{2}k_{tc} \sum_{m, n, p}^{i, j, l} \{(l - p + 1)R(i - m, j - n + 1, l - p + 1)(p + 1)R(m, n, p + 1)\}. \tag{II.144}
\end{aligned}$$

Здесь R — общая концентрация активных центров; F — общая концентрация функциональных групп; $k_t = k_{tc} + k_{td}$ — суммарная константа квадратичного обрыва цепи.

Как принято, используем ПФ:

$$\Phi(q_1, q_2, q_3) = \sum_{m, n, p}^{\infty} q_1^m q_2^n q_3^p R(m, n, p),$$

где фиктивные переменные связаны с определенной структурной характеристикой: q_1 — с числом звеньев; q_2 — с числом функциональных групп; q_3 — с числом активных центров в макромолекуле.

Система (II.144) в терминах ПФ приводит к уравнению в частных производных следующего вида:

$$\begin{aligned} \frac{(\bar{q})}{\partial t} = & \varphi k_i q_3 I + k_p \left\{ q_3 \frac{(\bar{q})}{\partial q_2} \frac{(\bar{q})}{\partial q_3} - q_3 F \frac{(\bar{q})}{\partial q_3} - q_2 R \frac{(\bar{q})}{\partial q_2} \right\} + \\ & + (k_y Y + k_x X)(1 - q_3) \frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_3} + \frac{1}{2} k_{tc} \left(\frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_3} \right)^2 + (k_{td} - q_3 k_t) \frac{\partial \Phi(\bar{q})}{\partial q_3} R, \end{aligned} \quad (\text{II.145})$$

где вектор $\bar{q} \equiv (q_1, q_2, q_3)$.

Решать уравнение (II.145) будем, преобразовав его в систему для моментов ПФ. $N = \Phi(\vec{1}) = \sum_{m,n,p} R(m, n, p)$ — общая концентрация цепей (нулевой момент).

Первые моменты:

$$M = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_1} = \sum_{m,n,p} m R(m, n, p) — \text{общая концентрация мономерных звеньев в системе;}$$

$$F = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_2} = \sum_{m,n,p} n R(m, n, p) — \text{концентрация функциональных групп,}$$

$$R = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_3} = \sum_{m,n,p} p R(m, n, p) — \text{концентрация активных центров.}$$

Вторые моменты — $\Phi_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi(\vec{1})}{\partial q_i \partial q_j}$, $i, j = 1, 2, 3$:

$$\Phi_{11} = \sum_{m,n,p} m(m-1)R(m, n, p) \quad \Phi_{12} = \sum_{m,n,p} mnR(m, n, p)$$

$$\Phi_{13} = \sum_{m,n,p} mpR(m, n, p);$$

$$\Phi_{21} = \sum_{m,n,p} n(n-1)R(m, n, p) \quad \Phi_{23} = \sum_{m,n,p} npR(m, n, p)$$

$$\Phi_{33} = \sum_{m,n,p} p(p-1)R(m, n, p).$$

Система дифференциальных уравнений для моментов имеет вид:

$$\begin{aligned}
 dI/dt &= -k_i I; \\
 dN/dt &= 2\phi k_i I - k_p FR - 1/2 k_{tc} R^2 - k_y YR; \\
 dM/dt &= 0; \\
 dF/dt &= -k_p FR; \\
 dR/dt &= 2\phi k_i I - k_t R^2 - k_y YR; \\
 dX/dt &= -k_x XR; \\
 dY/dt &= -k_y YR; \\
 d\Phi_{11}/dt &= 2k_p \Phi_{12} \Phi_{13} + k_t (\Phi_{13})^2; \\
 d\Phi_{12}/dt &= k_p (\Phi_{13} \Phi_{22} + \Phi_{12} \Phi_{23} - R \Phi_{12}) + k_t \Phi_{13} \Phi_{23}; \\
 d\Phi_{13}/dt &= k_p (\Phi_{13} \Phi_{23} + \Phi_{12} \Phi_{33} + R \Phi_{12}) - \\
 &\quad - (k_x X + k_y Y) \Phi_{13} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{13}; \\
 d\Phi_{22}/dt &= 2k_p (\Phi_{22} \Phi_{23} - R \Phi_{22}) + k_t (\Phi_{23})^2; \\
 d\Phi_{23}/dt &= k_p ((\Phi_{23})^2 + \Phi_{22} \Phi_{33} - R \Phi_{23} + R \Phi_{22}) - \\
 &\quad - (k_y Y + k_x X) \Phi_{23} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{23}; \\
 d\Phi_{33}/dt &= 2k_p \Phi_{23} (\Phi_{33} + R) - \\
 &\quad - 2(k_y Y + k_x X) \Phi_{33} + k_t (\Phi_{33} - 2R) \Phi_{33}.
 \end{aligned}
 \tag{II.146}$$

Решение системы (II.146) позволяет получить полную информацию о кинетике полимеризации.

8.3.1. ЖИВАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Рассмотрим простейший пример — «живую» полимеризацию с мгновенным иницированием. При этом выполняются условия: все константы, кроме k_p , равны 0; при $t = 0$ $R(1, f, 0) = M_0$, $F = F_0$, $R(0, 0, 1) = R$, $N = M + R$, причем $M \gg R$.

Для нулевого и первых моментов получаем

$$N = R + M_0 + F - F_0;$$

$$F = F_0 e^{-k_p R t}.$$

Глубина превращения по функциональным группам

$$\alpha = \frac{F_0 - F}{F_0} = 1 - e^{-k_p R t};$$

$$\frac{dR(1, f, 0)}{dt} = -f k_p R(1, f, 0) R;$$

$$R(1, f, 0) = M_0 e^{-f k_p R t}.$$

Учитывая возможность РТФ, получим для концентрации непрореагировавших олигомеров m : $m = \sum_i M_i (1 - \alpha)^i$, где M_i — начальная концентрация i -функционального олигомера. Исходная функциональность $F_0 = \sum_i i M_i$, однако для простоты введем представление об f -функциональном олигомере, причем f может принимать не только целочисленное значение. M_i и R во времени не меняются.

Принято считать, что математическим критерием гелеточки является обращение в бесконечность второго момента распределения по молекулярным массам. Однако, как следует из физического смысла процесса гелеобразования, именно число функциональных групп (так же как и активных центров) обеспечивает темп роста цепи. Следовательно, определяющим фактором является распределение макромолекул по функциональности. В терминах моментов ПФ это будет величина второго момента ПФ по функциональности, $\Phi_{22}(t) = \sum_{m,n,p} n(n-1)R(m, n, p, t)$.

Кинетика изменения Φ_{22} определяется системой (II.147), состоящей всего из трех уравнений:

$$d\Phi_{22}/dt = 2k_p(\Phi_{22}\Phi_{23} - R\Phi_{22});$$

$$d\Phi_{23}/dt = k_p((\Phi_{23})^2 + \Phi_{22}\Phi_{33} - R\Phi_{23} + R\Phi_{22}) \quad (\text{II.147});$$

$$d\Phi_{33}/dt = 2k_p\Phi_{23}(\Phi_{33} + R).$$

При $t = 0$ $\Phi_{22}(0) = f(f-1)M_0$, $\Phi_{23} = \Phi_{33} = 0$.

Помимо константы роста k_p кинетика зависит только от двух параметров — R и $\Phi_{22}(0)$. Таким образом, при мгновенном иницировании и в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи полученная величина критической конверсии α_c является однозначной функцией второго момента ПФ по функциональности $\Phi_{22}(0)$ и концентрации активных центров R .

Вычисление вторых моментов аналитически, как видно, практически невозможно даже для самой простой кинетической схемы. Численный расчет приводит к результатам, один из примеров которых приведен на рисунке II.110.

Кривые изменения величины $\Phi_{22}(t)$ в ходе процесса живой полимеризации в отсутствие реакций передачи цепи и при условии мгновенного иницирования имеют весьма характерный вид. Как видно, в крайне узком интервале глубин превращения $\Phi_{22}(t)$ увеличивается на порядки, демонстрируя стремление к бесконечности. Таким образом, без существенной ошибки за величину критической конверсии может быть принято то значение, которое отсекается на оси абсцисс асимптотой к кривой $\lg \Phi_{22}(t) - \alpha$ (ср. рис. II.106).

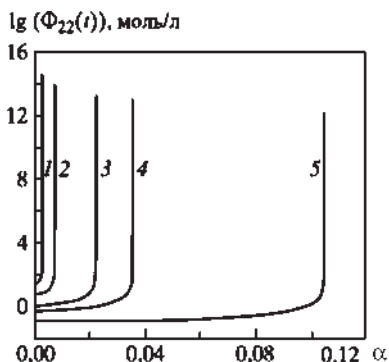


Рис. II.110

Кинетические кривые изменения второго момента распределения по функциональности $\Phi_{22}(t)$ при мгновенном иницировании ($I_0 = 10^{-3}$ моль/л):

$\Phi_{22}(0) = 20$ (1), 5 (2), 1 (3), 0,5 (4), 0,1 моль/л (5).

На рисунке П.111а показана зависимость величины критической конверсии α_c от $\Phi_{22}(0)$ в двойных логарифмических координатах при различных значениях концентрации R .

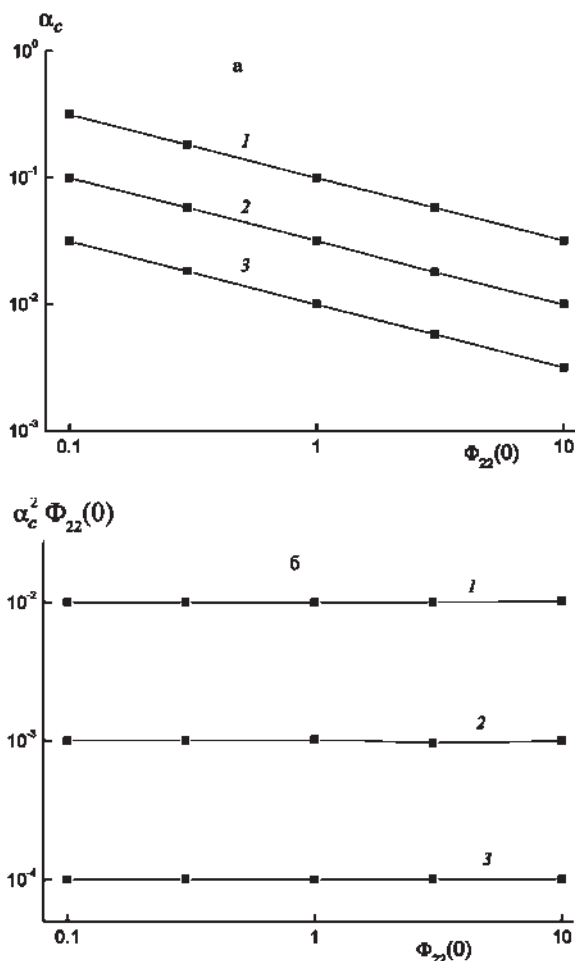


Рис. П.111
Зависимость α_c от $\Phi_{22}(0)$
в процессе живой полимеризации с мгновенным иницированием:
 $R = 10^{-2}$ (1), 10^{-3} (2), 10^{-4} (3).

Как видно, для всех R выполняется корневой закон. И, как показано на рисунке II.111б, прямые в соответствующих координатах отсекают на оси ординат значения, в точности равные величине R . Таким образом, для живой полимеризации при мгновенном инициировании величину критической конверсии определяет формула (II.148).

$$\alpha_c^2 = \frac{R}{\Phi_{22}(0)}. \quad (\text{II.148})$$

Физический смысл зависимости (II.148) заключается в том, что для образования сшивки необходимо как минимум последовательное осуществление двух реакций функциональных групп: во-первых, приводящая к включению полифункционального олигомера в полимерную цепь и, следовательно, к появлению подвешенной функциональной группы, вследствие реакции которой, во-вторых, собственно и образуется сшивка.

В случае бифункционального олигомера M_2

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= k_p(1-\alpha)R; \\ \frac{dM_2}{dt} &= -2k_p M_2 R; \\ \frac{dX}{dt} &= 2k_p M_2 R - k_p X R; \\ \frac{dZ}{dt} &= k_p X R; \\ \frac{dM_2}{d\alpha} &= -2 \frac{M_2}{1-\alpha}; \\ \frac{dX}{d\alpha} &= 2 \frac{M_2}{1-\alpha} - \frac{X}{1-\alpha}; \\ \frac{dZ}{d\alpha} &= \frac{X}{1-\alpha}; \\ Z &= M_{2,0} \alpha^2. \end{aligned}$$

Если учесть критерий Флори для гелеобразования, гласящий, что гель-точке соответствует одно звено сшивки на цепь, т. е. $2Z = R$, следовательно,

$$\alpha_c^2 = \frac{R}{2M_{2,0}}, \quad (\text{II.148a})$$

что соответствует (II.148), так как в рассмотренном случае $\Phi_{22}(0) = 2M_{2,0}$.

Экспериментальные данные, полученные N. Ide и Т. Fukuda при сополимеризации стирола с 4,4'-двинилбифенилом, а также К. Matyjaszewski с сотр. на системе метилакрилат + диакрилат этиленгликоля (рис. II.112), подтвердили справедливость соотношения (II.148). В этих работах процессы протекали по механизму NMRP и ATRP, т. е. в режиме живой полимеризации. Обращает на себя внимание тот факт, что экспериментальные точки лежат выше расчетной кривой, причем отклонение тем больше, чем сильнее разбавлена система. Эта закономерность указывает на то, что причиной сдвига гель-точки является реакция внутримолекулярного сшивания. В то же время наблюдается практическое совпадение значений α_c — расчетных и экспериментально полученных при блочной полимеризации (точки 2).

Исследованию числа функциональных групп как фактора гелеобразования посвящены работы К. Matyjaszewski

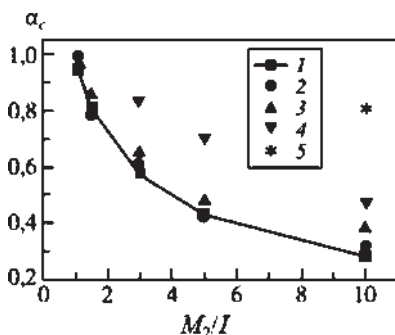


Рис. II.112

Зависимость гель-точки от величины отношения диакрилата к инициатору при ATRP — сополимеризации метилакрилата с диакрилатом этиленгликоля (данные К. Matyjaszewski и др. [22])

1 — расчет, 2–5 — эксперимент. Концентрация метилакрилата, моль/л : 8,5 (2), 6 (3), 2,5 (4) и 1 (5).

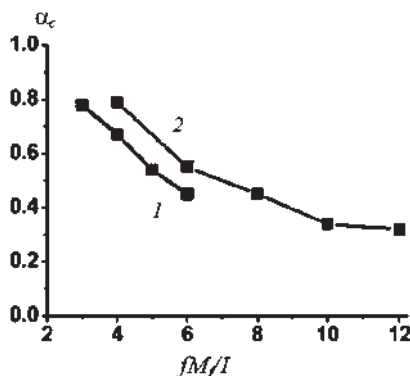


Рис. II.113

Зависимость значения точки геля от функциональности сшивающих сомономеров (данные К. Matyjaszewski и др. [23]):

$M_f/I = 1$ (1) и 2 (2).

с сотр. На рисунке II.113 представлена зависимость значения точки геля от функциональности сшивающих сомономеров при фиксированной их концентрации. f -функциональные сомомеры (f от 2 до 6) имели акрилатные реакционноспособные группы. Гель-точка закономерно снижается с ростом функциональности и концентрации сшивающего сомомера (точки на кривой 1 соответствуют последовательно $f = 3, 4, 5, 6$, на кривой 2 — 2, 3, 4, 5, 6).

Характер этой закономерности показан на рисунке II.114, точки на котором получены путем обработки данных таблицы II.15. Как видно, с хорошей точностью выполняется квадратичный закон, но в отличие от формулы (II.148) в знаменателе аргумента стоит первый момент распределения по функциональности, fM_f , а не $f(f-1)M_f$. Кроме того, коэффициент пропорциональности заметно больше единицы. Возможно, такое несоответствие связано с наличием реакции внутрицепного сшивания, так как проводили процесс не в блоке (концентрация метилакрилата 6 моль/л, ср. рис. II.112). Вероятно, ее интенсивность зависит также от функциональности.

Дополнительное осложнение при трехмерной полимеризации связано с тем, что у полифункциональных сомо-

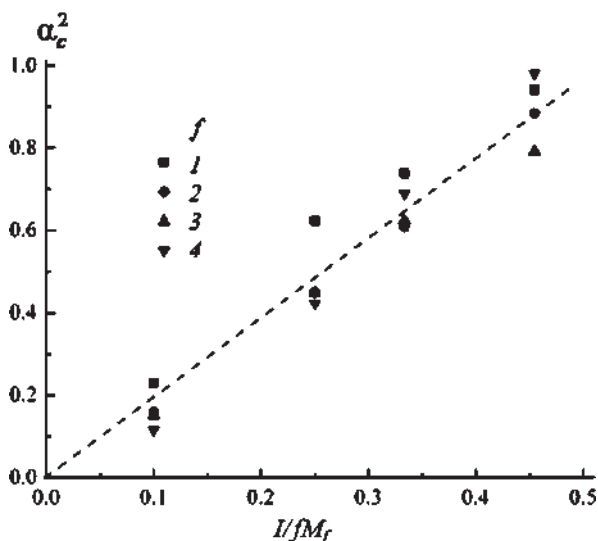


Рис. П.114

Зависимость величины критической конверсии от концентрации сшивающего сомономера (функциональность показана на графике, пунктирная прямая приведена исключительно для ориентировки).

Т а б л и ц а П.15

Зависимость величины критической конверсии от концентрации и функциональности сшивающего сомономера

fM_f/f	2	3	4	5	6
2,2	0,97	0,94	0,89	0,99	Гель
3	0,86	0,78	0,79	0,83	Гель
4	0,79	0,67	0,67	0,65	0,82
10	0,48	0,40	0,39	0,34	0,34

номеров реакционная способность исходной и подвешенной функциональных групп может быть различной.

Формально эти случаи можно рассматривать как эффект замещения. В отличие от реагентов поликонденсационного типа при полимеризации эффект замещения, по-видимому, имеет не химическую природу, но скорее обусловлен стерическими ограничениями. Тем не менее следует оценить влияние этого эффекта на величину кри-

тической конверсии. К сожалению, на этот счет экспериментальных данных весьма немного.

Для учета исходных и подвешенных функциональных групп введем ПФ, характеризующую систему в начальном состоянии.

$$Z(q) = \sum_i q^i M_i,$$

$$i = 1, 2, \dots, f,$$

где M_i — концентрация i -функциональных мономеров.

Систему кинетических уравнений можно представить:

$$\frac{dM_i}{dt} = -ik_{p1}M_iR,$$

откуда следует простое уравнение для производящей функции:

$$\frac{\partial Z(q)}{\partial t} = -qk_{p1} \frac{\partial Z(q)}{\partial q} R. \quad (\text{II.149})$$

Решение уравнения (II.149) дает:

$$Z(q) = \sum_{i=1}^f q^i M_{i,0} e^{-ik_{p1}\tau},$$

где $M_{i,0}$ — начальная концентрация i -функционального мономера, $\tau = Rt$.

Уравнение (II.149) может быть решено методом моментов (как и ранее, индекс «2», характеризующий функциональность реагента, означает дифференцирование по q столько раз, сколько он повторяется). Последовательное дифференцирование (II.149) приводит к незамкнутой системе:

$$\begin{aligned} \frac{dZ}{dt} &= -k_{p1}RZ_2; \\ \frac{dZ_2}{dt} &= -k_{p1}R(Z_2 + Z_{22}); \\ \frac{dZ_{22}}{dt} &= -k_{p1}R(2Z_{22} + Z_{222}); \\ \frac{dZ_{222}}{dt} &= -k_{p1}R(3Z_{222} + Z_{2222}) \end{aligned} \quad (\text{II.150})$$

и т. д.

Однако следует заметить, что благодаря ограничению исходной системы мономеров по функциональности, системе (II.150) удастся обрезать. Действительно,

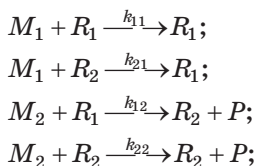
$$\begin{aligned} Z_2(q) &= \sum_{i=1}^f i q^{i-1} M_i; \\ Z_{22}(q) &= \sum_{i=1}^f i(i-1) q^{i-2} M_i; \\ Z_{222}(q) &= \sum_{i=1}^f i(i-1)(i-2) q^{i-3} M_i \end{aligned}$$

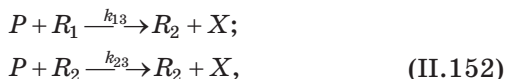
и т. д. Так что $Z_{22} = 0$ для линейной полимеризации ($f = 1$), $Z_{222} = 0$, когда функциональность не больше двух, $Z_{2222} = 0$, если $f = 3$.

Схема, описывающая процесс трехмерной полимеризации и учитывающая изменение константы роста цепи по подвешенным группам (k_{p2}), естественно, становится более сложной. Соответственно, системы дифференциальных уравнений для концентраций макромолекул и моментов производства функций изменятся. Во-первых, как и выше, величина критической конверсии зависит только от второго момента начального распределения мономеров по функциональности, $Z_{22}(0)$; во-вторых, в случае живой полимеризации применима следующая формула:

$$\alpha_c = \left(\frac{k_{p1} R}{k_{p2} Z_{22}(0)} \right)^{1/2}. \quad (\text{II.151})$$

Рассмотрим процесс живой трехмерной сополимеризации моно- и бифункционального мономеров, описывающийся схемой, в которой предполагается мгновенное иницирование и произвольные значения кинетических констант.





где M_1 и M_2 — моно- и бифункциональный сомономер; P — подвешенная функциональная группа; X — узел сшивки, а R_1 и R_2 — активные центры, концевое звено которых образовано соответствующим мономером. Первый индекс в обозначении кинетических констант соответствует типу функциональной группы, второй — типу активного центра. Обращаем внимание на то, что по реакции любого активного центра с подвешенной группой образуется активный центр второго типа, т. е. предполагается химическая идентичность обеих функциональных групп бифункционального мономера; поэтому во втором уравнении системы (II.153), описывающей кинетику процесса, появляется коэффициент 2.

$$\begin{cases}
 \frac{dM_1}{dt} = -M_1(k_{11}R_1 + k_{21}R_2) = -k_1M_1(k'_1R_1 + k'_2R_2); \\
 \frac{dM_2}{dt} = -2M_2(k_{12}R_1 + k_{22}R_2) = -2k_2M_2(k'_1R_1 + k'_2R_2); \\
 \frac{dP}{dt} = 2M_2(k_{12}R_1 + k_{22}R_2) - P(k_{31}R_1 + k_{32}R_2) = \\
 = 2k_2M_2(k'_1R_1 + k'_2R_2) - k_3P(k'_1R_1 + k'_2R_2); \\
 \frac{dX}{dt} = k_3P(k'_1R_1 + k'_2R_2).
 \end{cases}
 \tag{II.153}$$

Мы приняли $k_{ij} = k_i k'_j$ ($i, j = 1, 2, 3$); такое упрощение довольно часто применяют в кинетических расчетах. Оно ведет к равенству $r_1 r_2 = 1$, которое нередко выполняется в процессах сополимеризации. Отметим, что значения констант скоростей предполагаются неизменными, по крайней мере, вплоть до гелевой точки.

Из условия стационарности по активным центрам следует:

$$\begin{aligned}
 R_1 &= R_2 \frac{k_1 M_1}{2k_2 M_2 + k_3 P} \cdot \frac{k'_2}{k'_1}; \\
 R &= R_1 + R_2 = R_2 \left(1 + \frac{k_1 M_1}{2k_2 M_2 + k_3 P} \cdot \frac{k'_2}{k'_1} \right).
 \end{aligned}$$

Решение системы (II.153) при условии $d\tau = (k_1'R_1 + k_2'R_2)dt$ приводит к выражениям:

$$X = 2M_{20} \frac{k_2}{2k_2 - k_3} \left(\frac{k_3}{2k_2} (e^{-2k_2\tau} - 1) + 1 - e^{-k_3\tau} \right);$$

$$1 - \alpha = \frac{M_1}{M_{10}} = e^{-k_1\tau}. \quad (\text{II.154})$$

Здесь M_{10} и M_{20} — начальные концентрации сомономеров; α — глубина превращения мономера M_1 .

Согласно критерию Флори условием точки гелеобразования является равенство $2X = R$. Отсюда, приняв $\varepsilon_2 = k_2/k_1$, $\varepsilon_3 = k_3/k_1$, получаем

$$\frac{R}{2M_{20}} = \frac{2\varepsilon_2}{2\varepsilon_2 - \varepsilon_3} \left(\frac{\varepsilon_3}{2\varepsilon_2} ((1 - \alpha_c)^{2\varepsilon_2} - 1) + 1 - (1 - \alpha_c)^{\varepsilon_3} \right), \quad (\text{II.155})$$

где α_c — критическая конверсия гелеобразования.

Если допустить, что $k_1 = k_2 = k_3$, то приходим к формуле (II.148а).

Выше мы получили выражение (II.151), которое в терминах уравнения (II.155) имеет вид (II.156):

$$\alpha_c^2 = \frac{1}{\varepsilon_3} \cdot \frac{R}{2M_{20}}, \quad (\text{II.156})$$

причем $\varepsilon_2 = 1$.

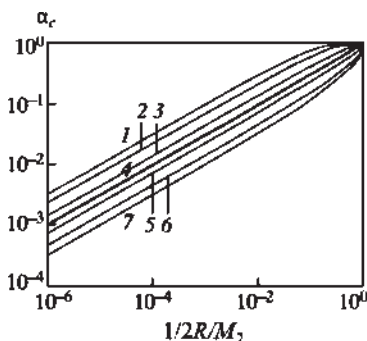


Рис. II.115
Зависимость α_c от $\frac{R}{2M_2}$

при $\varepsilon_2 = 1$, $\varepsilon_3 = 0,1$ (1), $0,2$ (2), $0,5$ (3), 1 (4), $1,9$ (5), 5 (6) и 10 (7)

Результаты расчета по формуле (II.156) при тех же условиях, а именно, при $\varepsilon_2 = 1$ и переменных значениях ε_3 , приведены на рисунке II.115.

Как видно, прямолинейная зависимость реализуется не во всем интервале значений переменных, а примерно при $\alpha_c < 0,5$. Смещение прямолинейных участков кривых относительно прямой 4 ($\varepsilon_3 = 1$) в точности равно значению $-\frac{1}{2}\lg \varepsilon_3$. Следовательно, формула (II.156) справедлива именно в этом интервале.

Допустим равную реакционную способность функциональных групп как в исходном, так и «подвешенном» состоянии. В этом случае $k_1 \neq k_2 = k_3$ и тогда получаем соотношение (II.157).

$$\frac{R}{2M_{20}} = (1 - (1 - \alpha_c)^\varepsilon)^2, \quad \varepsilon = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$$

или

$$\alpha_c = 1 - \left(1 - \sqrt[\varepsilon]{\frac{R}{2M_{20}}}\right)^{1/\varepsilon}. \quad (\text{II.157})$$

На рисунке II.116 представлена зависимость α_c от $\frac{R}{2M_{20}}$, рассчитанная по уравнению (II.157). Как видно, до довольно высоких значений $\frac{R}{2M_{20}}$ выполняется корневой закон

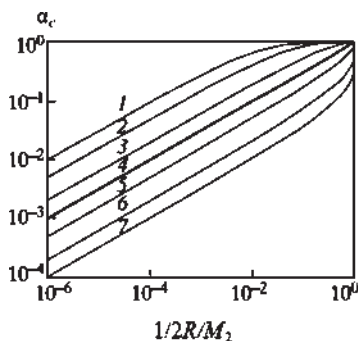


Рис. II.116

Зависимость α_c от $\frac{R}{2M_2}$

при $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0,1$ (1), 0,2 (2), 0,5 (3), 1 (4), 2 (5), 5 (6) и 10 (7)

с множителем, равным $1/\varepsilon$ (смещение равно $-\lg \varepsilon$). Иными словами, для реальных условий $\alpha_c^2 = \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \frac{R}{2M_{20}}$.

Очевидно, что полученные формулы представляют собой первый член разложения правой части уравнения (II.155) по степеням α_c . Легко показать, что в общем случае такое разложение приводит к следующему соотношению:

$$\alpha_c^2 = \frac{1}{\varepsilon_2 \varepsilon_3} \cdot \frac{R}{2M_{20}}. \quad (\text{II.158})$$

В работе Иде и Фукуды для контролируемой радикальной сополимеризации стирола и 4,4'-дивинилбифенила по механизму NMRP получены такие значения кинетических констант: $k_2/k_1 = 0,38$ и $k_3/k_1 = 1$. В последующей работе тех же авторов приведены данные по связи величины критической конверсии с концентрациями активных центров и сшивающего агента (сомономера). Сопоставление величин α_c , полученной в эксперименте и вычисленной по формуле (II.158), представлено на рисунке II.117.

Коэффициент пропорциональности практически равен единице, точнее, тангенс угла наклона прямой равен 1,06,

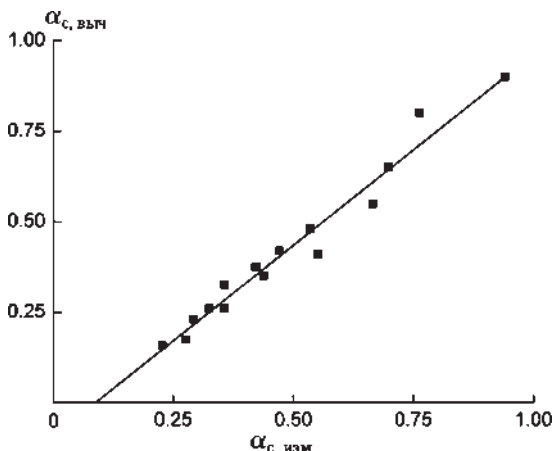


Рис. II.117

Корреляция экспериментальных ($\alpha_{c, \text{изм}}$) и вычисленных ($\alpha_{c, \text{выч}}$) по уравнению (II.154) значений α_c (данные N. Ide, T. Fukuda [24])

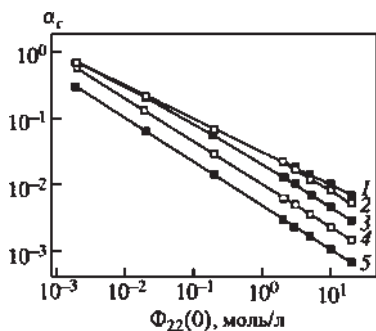


Рис. П.118

Зависимость величины критической конверсии α_c от $\Phi_{22}(0)$ в процессе живой полимеризации с произвольной скоростью иницирования $W_i = k_i I_0 / k_p$ ($I_0 = 10^{-3}$ моль/л):
 $k_i/k_p = 1$ (1), 10^{-1} (2), 10^{-2} (3), 10^{-3} (4) и 10^{-4} (5) моль/л.

однако на оси абсцисс отсекается величина 0,09. Следовательно, экспериментальное значение гель-точки превышает расчетную величину. По-видимому, это обусловлено протеканием реакции циклизации.

Таким образом, следует заключить, что соотношение (П.158) удовлетворительно описывает данные эксперимента. Неожиданным оказывается тот факт, что приближение (П.158) оказалось применимым даже для $\alpha_c > 0,5$.

Усложним задачу, исключив допущение мгновенного иницирования. Такой процесс описывает система (П.147), но с меняющейся величиной R : $dR/dt = k_i I$.

На рисунке П.118 представлена зависимость величины критической конверсии от $\Phi_{22}(0)$ при различной скорости иницирования W_i . Как видно, степенной характер зависимости сохраняется, но с падением W_i показатель степени меняется от $-1/2$ до $-2/3$.

Действительно, при низком значении константы иницирования k_i накопление цепей R будет определяться выражением

$$R = I_0(1 - e^{-k_i t}) \approx I_0 k_i t = W_i t.$$

Поскольку

$$\frac{d \ln(1 - \alpha)}{dt} = k_p R;$$

$$-\ln(1-\alpha) \approx \alpha = \frac{1}{2} k_p W_i t^2 = \frac{k_p R^2}{2W_i},$$

принимая во внимание критическое условие (II.148), получим

$$\alpha_c^3 = \frac{W_i}{k_p \Phi_{22}^2(0)}. \quad (\text{II.159})$$

Физический смысл зависимости, представленной на рисунке II.118, можно понять, рассмотрев кинетику накопления активных центров (концентрации цепей) при произвольной скорости инициирования (рис. II.119).

Все кривые характеризуются наличием двух областей: в первой концентрация радикалов R растет пропорционально $\alpha^{1/2}$, во второй $R = I_0$. Если при высокой скорости инициирования (кривая 1) первая область относится к очень низким значениям конверсии, а при экспериментально определяемых значениях ($\alpha \sim 10^{-2}-1$) $R = \text{const}$, то при медленном инициировании (кривые 4, 5) накопление активных центров по корневому закону протекает именно в значимой конверсионной области. Соответственно, в первом случае справедливым оказывается соотношение (II.148), во втором — (II.159).

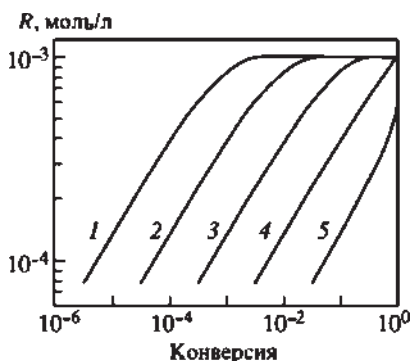


Рис. II.119

Кинетика накопления макрорадикалов в процессе живой полимеризации с произвольной скоростью инициирования ($I_0 = 10^{-3}$ моль/л): $k_i/k_p = 1$ (1), 10^{-1} (2), 10^{-2} (3), 10^{-3} (4) и 10^{-4} (5) моль/л.

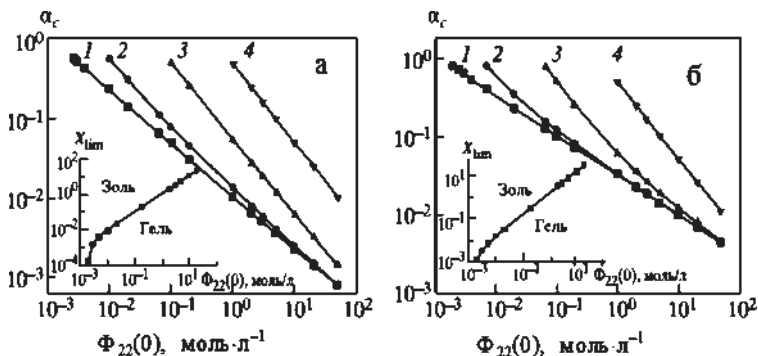


Рис. II.120

Зависимость α_c от концентрации агента передачи цепи X_0 в процессе живой полимеризации ($I_0 = 10^{-3}$ моль/л; $k_i/k_p = 1$) (а) и 10^{-3} моль/л (б) (во врезках приведены кривые X_{lim} , ограничивающие область гелеобразования):

$X_0 = 10^{-3}$ (1), 10^{-2} (2), 10^{-1} (3) и 1 (4) моль/л.

Реакция передачи цепи представляет собой один из способов сдвига точки геля вплоть до ликвидации гелеобразования, если стоит задача получения СРВ (см. главу 7). Далее рассмотрен процесс живой полимеризации с произвольной скоростью инициирования и передачей цепи через агент X . На рисунке II.120 показано, как реакция передачи цепи сказывается на величине критической конверсии.

При низкой концентрации агента передачи X_0 характер зависимости α_c от $\Phi_{22}(0)$ целиком определяет скорость инициирования (прямые 1 на рисунке II.120а, б, относящиеся, соответственно, к высокой и низкой скорости инициирования). Высокое значение X_0 приводит к тому, что α_c становится обратно пропорциональной $\Phi_{22}(0)$ и не зависит от скорости инициирования (прямые 4). Реакция передачи цепи сдвигает α_c в область высоких конверсий, и при определенной концентрации X_{lim} гель-точка может быть недостижима. На врезках рисунка II.120 показана корреляция между X_{lim} и $\Phi_{22}(0)$. Как видно, в широком интервале значений переменных реализуется пропорциональное соотношение.

8.3.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРЫВОМ ЦЕПИ

Для кинетических расчетов тривиальной радикальной полимеризации, сопровождающейся реакцией квадратичного обрыва цепи, обычно допускают наличие стационарной концентрации активных центров R (I.4). На рисунке П.121 представлена зависимость величины критической конверсии от $\Phi_{22}(0)$ при различных значениях R .

Как видно, по мере роста концентрации сшивающего компонента характер зависимости меняется от обратно пропорционального до корневого, причем последнему при-
сущи крайне низкие значения α_c . И, как следует из анализа данных, приведенных на рисунке П.121, в первой области выполняется закон

$$\alpha_c = \frac{1}{3} \frac{k_t R}{k_p \Phi_{22}(0)}, \quad (\text{П.160})$$

во второй

$$\alpha_c = \left(\frac{R}{\Phi_{22}(0)} \right)^{1/2}. \quad (\text{П.161})$$

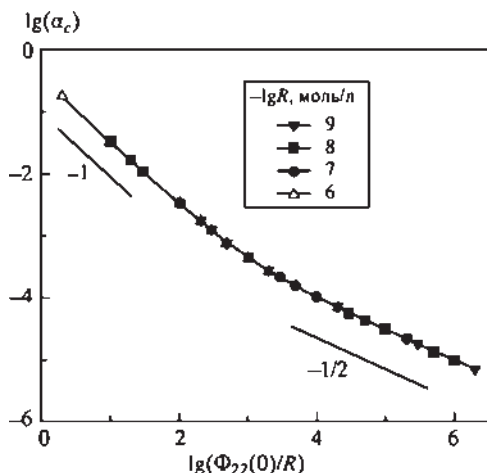


Рис. П.121
Зависимость α_c от $\Phi_{22}(0)$ при различных значениях R

При обрыве цепи путем диспропорционирования аналогом формулы (II.160) служит (II.162)

$$\alpha_c = \frac{1}{2} \frac{k_t R}{k_p \Phi_{22}(0)}. \quad (\text{II.162})$$

Влияние линейного обрыва в широком интервале скоростей инициирования на величину критической концентрации иллюстрирует рисунок II.122 и выражает формула (II.163).

$$\alpha_c = \frac{1}{2} \frac{k_y Y_0}{k_p \Phi_{22}(0)}. \quad (\text{II.163})$$

Экспериментальную проверку вышеприведенных формул весьма трудно реализовать, ибо известно, что на начальной стадии трехмерной радикальной полимеризации высока вероятность реакции неэффективной циклизации, или внутрицепного сшивания. Поскольку время формирования цепи порядка секунды, что соответствует долям процента по глубине превращения, на этой начальной стадии полимеризации образуется разбавленный раствор полимера.

Поэтому активный центр будет с большей вероятностью реагировать с подвешенными функциональными группами, принадлежащими собственной цепи, чем с группами чужих цепей. Иными словами, внутримолекулярная реакция циклизации будет превалировать над межмолекулярной реакцией сшивания. Действительно, объем клубка растущей цепи со степенью полимеризации P в первом приближении пропорционален $P^{3/2}$. Соответственно, средняя концентрация подвешенных функциональных групп пропорциональна величине $P^{-1/2}$. Тогда вероятность того,

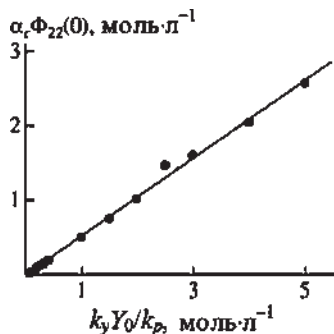


Рис. II.122
Зависимость величины критической концентрации от условий ингибированной полимеризации:
 $W_i/k_p = 10^{-9} - 10^{-1} (\text{моль/л})^2$.

что хотя бы одна группа прореагирует с концевым радикалом, т. е. образуется внутрицепная сшивка, пропорциональна $P^{1/2}$.

Дальнейшее развитие событий носит ярко выраженный автоускоренный характер: чем больше сшивков внутри цепи, тем меньше объем клубка, следовательно, выше концентрация подвешенных групп и выше вероятность реакции внутримолекулярного сшивания. Увеличение длины цепи означает также уменьшение их концентрации и, соответственно, снижение вероятности образования межцепных сшивков. Вместе с тем, межцепная сшивка, приводящая на этой стадии к образованию разветвленных макромолекул, также повышает вероятность циклизации, ибо их объем тем более компактен, чем выше разветвленность.

Согласно Г. В. Королеву, начиная с некоторого момента, а именно, при достижении конверсии $\alpha_{c1} = \frac{1}{(f-1)P_n}$ все возникающие активные цепи неизбежно реагируют с двойными связями частиц микрогеля, так что новые частицы не образуются, а процесс полимеризации реализуется как увеличение их размеров. Глубина превращения внутри частиц достигает своего предельного значения. В дальнейшем реакция в основном протекает не в объеме, а в пограничной зоне микрогеля. Радиусы частиц микрогеля достигают величины 10^2 – 10^3 нм, т. е. макроскопических размеров по сравнению с макромолекулярными. Иными словами, выполняется условие $M_w \rightarrow \infty$. К тому же эта ситуация типична для постгелевой области при любых процессах гелеобразования: как только возник бесконечный кластер, дальнейший ход процесса сводится к увеличению его массы. Таким образом, α_{c1} можно рассматривать как гель-точку.

С увеличением размеров частиц микрогеля при некоторой конверсии их объемная доля достигнет значения, соответствующего порогу протекания. Это значение конверсии представляет собой вторую точку геля, α_{c2} , которую обычно фиксируют как начало гелеобразования. При этом $\alpha_{c2} > \alpha_{c1} > \alpha_c$, где α_c — расчетное значение.

При ионной контролируемой радикальной полимеризации, как мы видели, реакция циклизации также возможна. Однако выражена она весьма слабо. И причина этого заключается в том, что по сравнению с радикальными процессами в этом случае концентрация изначально растущих цепей высока, а их рост замедлен. Таким образом, возможность сравнения расчета с экспериментом, исключающим циклизацию, связана с увеличением начальной концентрации цепей и кардинальным уменьшением их длины. Другими словами, необходимо увеличивать скорость инициирования и/или использовать ингибитор.

Последний прием был использован в работе Г. В. Королева и др., результаты которой представлены в таблице II.16. Полимеризацию диметакрилата триэтиленгли-

Таблица II.16

Зависимость величины критической конверсии
от концентрации ингибитора

Концентрация ингибитора, моль/л	α_c	
	эксп.	расчет
Тринитротолуол (ТНТ)		
0,05	~0,01	0,0009
0,1	0,06	0,0018
0,2	0,08	0,0036
0,5	0,11	0,009
Бензохинон (БХ)		
0,005 (4)*	0,065	0,0018
0,005 (2)*	0,055	0,0018
0,005 (1)*	0,045	0,0018
0,01	0,085	0,0036
0,05	0,125	0,018
0,1	0,135	0,036
0,3	0,16	0,072
0,5	0,19	0,18

Примечание. * В скобках указана скорость инициирования $W_i \cdot 10^7$ моль·л⁻¹·с⁻¹.

коля инициировали дициклогексилперкарбонатом при соотношении (исключая опыты, отмеченные *) инициатор/ингибитор = 2/1. Заметим, что константа обрыва $k_y \approx 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в случае тринитротолуола, в случае бензохинона — $k_y \approx 2 \cdot 10^3$. Тенденция к сближению расчетных и измеренных значений α_c по мере увеличения концентрации ингибитора, особенно для более активного бензохинона, явно просматривается. Таким образом, можно считать, что в идеальном случае полученные формулы могут описывать процесс радикальной трехмерной полимеризации.

Циклизации удастся избежать путем снижения концентрации сшивающего сомомера. Эту особенность процесса продемонстрировал А. Мацумото с сотр.

Как показано в таблице II.17, при сополимеризации стирола и *м*-дивинилбензола (ДВБ) разница между вычисленными и экспериментально полученными значениями гели-точки тем меньше, чем ниже доля последнего: при 0,17% отношение $\alpha_{c, \text{экс.}} / \alpha_{c, \text{выч.}} = 1,3$. Еще более близкие значения получены при сополимеризации метилметакрилата с 0,03% этилендиметакрилата, бутилендиметакрилата и диметакрилата нонапропиленгликоля: 1,28, 1,05 и 1,06, соответственно.

Таблица II.18 содержит формулы для различных механизмов трехмерной полимеризации. Определяющим фактором во всех случаях является величина $\Phi_{22}(0)$.

Расчет показывает, что, как правило, кривые зависимости α_c от кинетических параметров и величины $\Phi_{22}(0)$

Т а б л и ц а II. 17

Зависимость величины критической конверсии от доли ДВБ

ДВБ, мол.%	$P_w \cdot 10^{-3}$	$\alpha_{c, \text{выч.}}$	$\alpha_{c, \text{экс.}}$
1	1,19	0,0425	0,215
0,5	0,79	0,133	0,333
0,25	0,74	0,271	0,488
0,17	0,67	0,435	0,549

демонстрируют наличие двух предельных участков, соответствующих малому и большому значениям $\Phi_{22}(0)$, следовательно, высокой и низкой величине критической конверсии. В таблице П.18 приведены критериальные значения этой величины, отвечающие точке кроссовера.

Т а б л и ц а П.18

Формулы для критической конверсии (α_c)

Тип процесса	Φ_{22} мала, с велика	Φ_{22} велика, α_c мала	Критериальные условия
«Живущая» полимеризация, мгновенное иницирование	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{R} = 1$		$\frac{k_i}{k_p} > \sqrt{R \Phi_{22}}$
То же + передача цепи	$\alpha_c = 0,5 \cdot \frac{k_x X_0}{k_p \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{R} = 1$	$\Phi_{22} < \frac{(k_x X_0)^2}{k_p^2 R}$
«Живущая» полимеризация, медленование	$\frac{\alpha_c^3 k_p \Phi_{22}^2}{W_i} = 1$		$\frac{k_i}{k_p} < \sqrt{I_0 \Phi_{22}}$
То же + передача цепи	$\alpha_c = 0,5 \cdot \frac{k_x X_0}{k_p \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^3 k_p \Phi_{22}^2}{W_i} = 1$	$\Phi_{22} < \frac{(k_x X_0)^3}{k_p^2 k_i I_0}$
Медленное иницирование, обрыв рекомбинацией	$\alpha_c = 0,33 \cdot \frac{k_t R}{k_p \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^3 k_p \Phi_{22}^2}{W_i} = 1$	$\Phi_{22} < \frac{\sqrt{k_t^3 W_i}}{k_p^2}$
Медленное иницирование, линейный обрыв	$\alpha_c = 0,5 \cdot \frac{k_{ty} Y}{k_p \Phi_{22}(0)}$		
FSSE, обрыв диспропорционированием	$\alpha_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{k_t W_i}}{k_{p2} Z_{22}}$		$\frac{k_{p1} Z_{22}}{\sqrt{k_t W_i}} < \frac{k_t}{k_{p2}}$
Передача цепи через полимер	$\alpha_c^{-1} = 1 + (1 - \delta) M_0 (k_{trp} - (k_{trp})_c) / k_t R$		

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В настоящей главе обсуждаются кинетические особенности формирования полимерных сеток. В соответствии с общим кинетическим принципом необходим различный подход к полимеризации, поликонденсации и процессам сшивания как способам их образования.

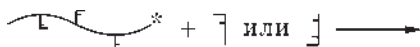
9.1. ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

9.1.1. ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

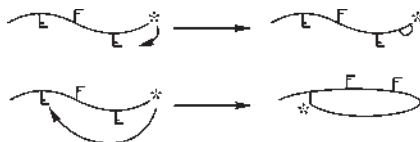
Выше мы показали, что на начальной стадии трехмерной полимеризации высока вероятность реакции неэффективной циклизации, или внутрицепного сшивания.

А. Мацумото приводит такую упрощенную, но достаточно наглядную схему трехмерной (со)полимеризации олигомеров, содержащих две двойные связи:

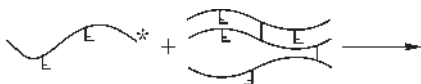
1. Рост линейных цепей, несущих подвешенные двойные связи.



2. Первичная внутримолекулярная циклизация.



3. Межмолекулярная сшивка цепей.



4. Внутримолекулярное сшивание (вторичная циклизация) в разветвленных макромолекулах.



Реакции (3) и (4) ведут к формированию микрогелевых частиц.

Качественная картина ясна. Количественные результаты получены методами компьютерного моделирования. В частности, Ю. М. Сивергин показал, что реакция внутримолекулярного сшивания протекает уже со значением длины цепи $P_n \approx 3-5$, что подвергает сомнению гипотезу А. А. Берлина об образовании длинных цепей β -полимера с $P_n \approx 10^3-10^4$ звеньев, причем каждое звено содержит подвешенную двойную связь.

Оценка расхода подвешенных функциональных групп может служить тестом на реакцию циклизации: их конверсия будет тем выше, чем интенсивнее протекает процесс внутримолекулярного сшивания. На рисунке П.123 приведены

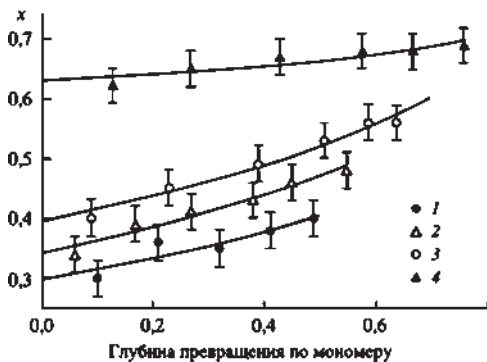


Рис. П.123

Зависимость конверсии подвешенных двойных связей (x) от глубины превращения по мономеру при исходной концентрации 1,4-дивинилбензола 5 (1), 2 (2), 1 (3) и 0,5 моль/л (4) (данные О. Окаи и др. [25])

соответствующие данные для радикальной полимеризации 1,4-дивинилбензола в растворе толуола. Как видно, при экстраполяции кривых относительной конверсии подвешенных двойных связей к нулю по общей глубине пре- вращения на оси ординат отсекается тем большее значение, чем больше разбавлена система.

Вероятность циклизации в значительной степени за- висит от молекулярной структуры реагентов и гибкости образующейся цепи. Примером могут служить данные, приведенные на рисунке II.124. В отличие от гомополи- меризации метилметакрилата (кривая 6) в процессе трех- мерной сополимеризации молекулярная масса увеличи- вается (кривые 1–5), демонстрируя тенденцию выхода на гель-точку, причем характер роста зависит от природы сомономеров. В случае относительно коротких цепей (кри- вые 4 и 5) особенно велико значение критической конвер- сии, но экстраполированная к нулевому выходу величина M_w сравнительно мала. Это может быть связано с тем, что значительную и превалирующую роль играет реакция пер- вичной циклизации. В случае длинных цепей (кривые 1 и 2) важное значение приобретают вторичная циклизация и сшивание, приводящее к интенсивному разветвлению. Отражением этого, по-видимому, являются «нулевые» значения M_w , закономерно увеличивающиеся с длиной сшивающего сомономеров.

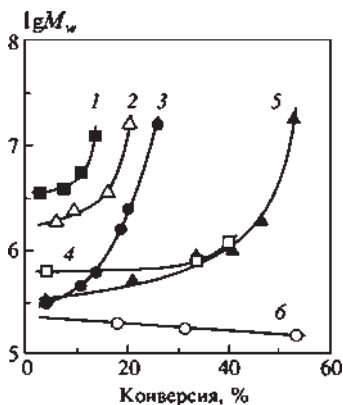


Рис. II.124

Изменение молекулярной массы полиметилметакрилата в зависимости от длины цепи сомономеров — диметакрилата полиэтиленгликолей. Концентра- ция последних — 1 мол. %. Условия полимеризации: 50°C, мономер/1,4-диоксан = 1/4, концентрация инициатора (азоизо- бутиронитрил) 0,04 моль/л (данные А. Matsumoto и др. [26]). Число оксиэтиленовых звеньев: 23 (1), 9 (2), 1 (3), 3 (4) и 2 (5); (6) — гомополимеризация метилметакрилата.

Однако процесс внутримолекулярного сшивания не ограничен областью низкой конверсии. Как показал Н. Wesslau на примере реакции сополимеризации стирола с различными диметакрилатами, вероятность циклизации с глубиной превращения растет, достигая предельного значения примерно к 10%, причем эта величина меняется в зависимости от молекулярной структуры сшивающего агента в широких пределах (0,11–0,63).

У. П. Шрёдер и В. Оппеман методом компьютерного моделирования нашли, что значительная доля сшивающего сомономеров сосредоточена в небольших по размеру циклах (рис. П.125, кривая 1), о чем свидетельствует кривая 2, показывающая, что циклы содержат незначительную часть монофункционального мономера. Существенную роль при этом играет реакционная способность сшивающего агента: чем она выше, тем меньше степень внутримолекулярного сшивания.

Реакция вторичной циклизации служит предпосылкой образования микрогеля. Ярким примером микрогелевого механизма трехмерной радикальной полимеризации служит реакция полимеризации олигоэфиракрилатов, подробно изученная в работах Г. В. Королева и описанная в его обзорах и монографиях.

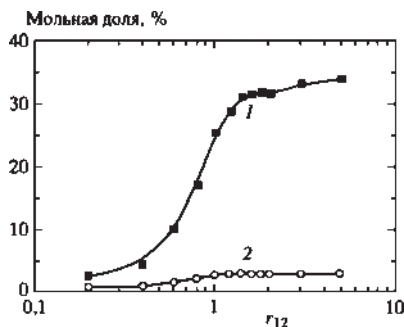


Рис. П.125

Зависимость доли моно- и бифункционального сомономеров, содержащихся в циклах, от реакционной способности последнего (состав смеси — 16:1; метод моделирования — Монте-Карло)

(данные У. П. Schröder, В. Oppemann [27]):

1 — сшивающий реагент; 2 — мономер.

Формирование микрогеля в результате внутримолекулярного сшивания приводит к ν -синерезису — вытеснению из объема микрогелевой частицы низкомолекулярных компонентов реакционной системы, сомономеров, инициатора, по существу, к фазовому разделению. Этот

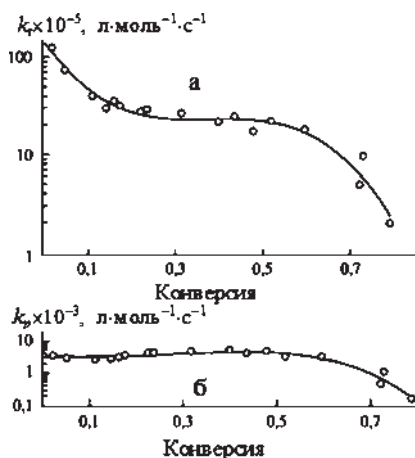


Рис. П.126

Изменение констант бимолекулярного обрыва (а) и роста (б) по ходу полимеризации диметакрилата диэтиленгликоля (данные Е. Andrzejewska [28])

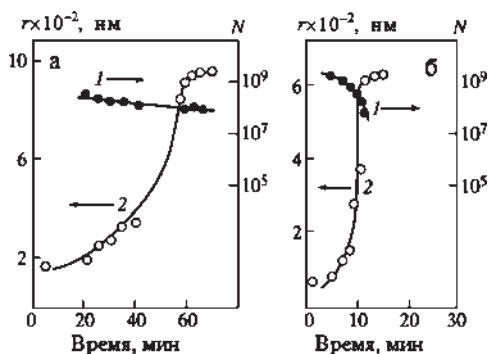


Рис. П.127

Изменение числа (1) и размера (2) частиц микрогеля в процессе радикальной полимеризации диметакрилатов триоксиэтиленгликоля (а) и бис(триэтиленгликоль)-фталата (б) (данные Г. В. Королев и др. [29])

процесс носит автоускоренный характер: падение локальной концентрации олигомера в объеме микрогелевой частицы увеличивает вероятность реакции внутрицепного сшивания, рост плотности сшивки усиливает микросинергизм. К этому добавляется гель-эффект: подвижность макрорадикалов в сетке резко падает, время их жизни растет, длина кинетической цепи из подвешенных функциональных групп также возрастает. Таким путем уже на малых глубинах превращения формируется крайне неоднородная структура реакционной системы: частицы микрогеля с практически предельной величиной конверсии в среде непрореагировавшего олигомера.

Проявление гель-эффекта иллюстрирует рисунок П.126а, на котором показано, как меняется величина константы бимолекулярного обрыва по ходу фотополимеризации диметакрилата диэтиленгликоля. Как видно, константа обрыва падает практически с самого начала процесса. В то же время константа роста сохраняет свое значение до глубины примерно 50% (рис. П.126б), после чего наблюдается уменьшение обеих констант. Согласно Королеву, начиная с некоторого момента, который рассматривается как первая гель-точка, все возникающие активные цепи реагируют с двойными связями частиц микрогеля, новые частицы не образуются, а процесс полимеризации реализуется как увеличение их размеров.

Действительно, методом статического светорассеяния было показано, что с глубиной превращения число частиц (N) убывает, а их размеры (R) растут (рис. П.127). Этой стадии реакции соответствует плато на кривой изменения константы обрыва (см. рис. П.126а). В таблице П.19 представлены данные L. Rey и др. [30] по размеру микрогелевых частиц, полученные методом динамического светорассеяния при сополимеризации диметакрилата тетраэтоксипропилированного бисфенола А (по номенклатуре авторов D121) со стиролом или дивинилбензолом.

В обоих случаях на начальной стадии полимеризации наблюдается образование частиц микрогеля и рост их средних размеров. Начиная с некоторого момента, возникает

**Кинетика формирования микрогеля вплоть
до гель-точки при трехмерной сополимеризации олигомера
D121 по данным динамического светорассеяния [30]:**
 v — объемная доля, d — диаметр

Сомо-	Вы- ход, %	d , нм	1-я фракция		2-я фракция		3-я фракция	
			v , %	d , нм	v , %	d , нм	v , %	d , нм
Стирол	0,75	8			100	6–12		
	2	9			100	9–18		
	3	13			100	13–27		
	4,2	18	54	8–12	46	23–35		
	4,8	23	37	7–9	63	24–31		
	5,2	33	15	4–6	46	14–25	39	44–92
	6,1	53	15	3–4	47	19–40	38	75–158
Диви- нилбен- зол	1	8	42	2–4	58	8–12		
	1,4	8	33	1–2	67	9–16		
	1,5	11	38	3–4	62	12–24		
	2	17	56	5–9	44	21–38		
	3,5	22	17	3–5	83	19–39		
	4	25	37	6–14	63	25–44		
	4,8	48	12	4–6	41	16–29	47	60–107
	6	70	40	3–14	42	22–90	9	238– 355

крупномасштабная фракция, что свидетельствует о развитии процесса сращивания частиц.

Частицы микрогеля обладают градиентной структурой. Как было показано методом ЭПР, протоны, расположенные внутри частицы, характеризуются низкой подвижностью. Реакционная способность внутренних и периферийных двойных связей различаются на порядки (рис. П.128), т. е. из-за диффузионных ограничений внутренние функциональные группы практически не способны реагировать. Более того, внутри частиц отмечено наличие «уловленных» радикалов. На их концентрацию решающее влияние оказывает состояние полимера. Как видно из данных, приведенных на рисунке П.129, в стеклообразном полимере, полученном полимеризацией диметакрилата этиленгликоля, накапливается значительное

количество радикалов (точки 1), тогда как высокоэластическое состояние (диметакрилат полиэтиленгликоля-600) способствует их гибели, существенно снижая величину концентрации (точки 2).

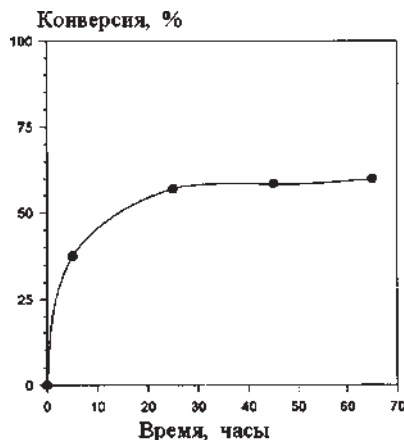


Рис. II.128

Кинетика реакции ацетата Hg-II с подвешенными двойными связями микрогеля 1,4-дивинилбензола (данные J. C. Hiller и W. Funke [31])

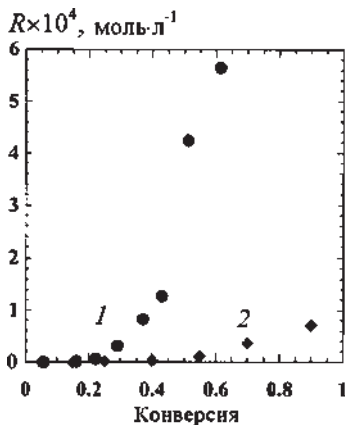


Рис. II.129

Концентрация замороженных радикалов в сетчатых полимерах на основе диметакрилатов диэтиленгликоля (1) и полиэтиленгликоля-600 (2) (данные Y. Zhang и др. [32])

Итак, в результате радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов формируется полимер с неоднородной надмолекулярной структурой. Но данный механизм присущ и другим системам, ибо в его основе лежит общая закономерность: на начальной стадии образуется разбавленный раствор достаточно длинных цепей.

При изучении процесса полимеризации олигоэфиракрилатов методом ЭПР было показано, что межзерновое пространство неоднородно. Оно состоит из микрообъемов, в каждом из которых процесс полимеризации протекает локально. Образующиеся при этом структуры характеризуются разным уровнем сшивки, разной степенью циклизации и разной связанностью узлов. Соответственно, каждый из этих микрообъемов характеризуется разными температурами стеклования T_g из-за разной подвижности элементов собственной структуры. «Замораживание» подвижности из-за стеклования является еще одним существенным фактором, определяющим как кинетику процесса на глубоких стадиях, так и конечную структуру.

Формирование неоднородной надмолекулярной структуры при сополимеризации стирола и дивинилбензола демонстрируют данные широкополосной диэлектрической спектроскопии. Два релаксационных пика, характеризующие микрогель и непрореагировавшую среду, с течением реакции сливаются, образуя широкую релаксационную область, свидетельствующую о наличии широкого распределения структурных элементов по температуре стеклования.

Картина рельефа морфологической структуры сополимеров олигомера D121 со стиролом или дивинилбензолом, полученная L. Rey и др. при помощи атомно-силовой микроскопии, показана на рисунке II.130. Очевидно, что высокая степень надмолекулярной неоднородности отражает столь же большой разброс в характеристике локальной архитектуры полимерной сетки.

Общую картину формирования сетчатого полимера путем радикальной полимеризации представляют ре-

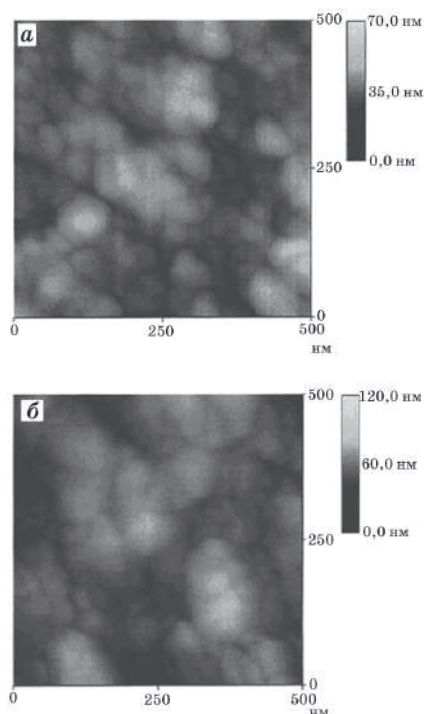


Рис. II.130

Рельеф морфологической структуры сополимеров олигомера D121 со стиролом (а) и дивинилбензолом (б) (данные L. Rey и др. [30])

зультаты компьютерного моделирования (см. рис. II.131 и II.132). В первой из них черными точками обозначены радикалы, светлосерым полимер. Области, окрашенные темно-серым, содержат «уловленные» радикалы. В пустом пространстве находится непрореагировавший мономер. Во второй представлена кинетика полимеризации диаллилизфталата. Особенностью моноаллиловых мономеров является то, что они полимеризуются с низкими скоростями и образуют олигомерные продукты. Поэтому процесс трехмерной полимеризации обычно не приводит к формированию макrogеля, а ограничивается микрогелевыми частицами.

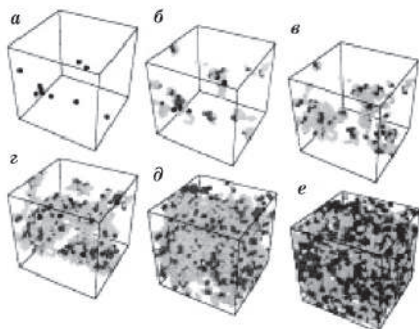


Рис. II.131
 Схема формирования
 сетчатого полимера
 путем радикальной
 полимеризации
 (данные J. B. Hutchison и
 K. S. Anseth [33]):

a — исходное состояние; *б* —
 образование микродельевых ча-
 стиц; *с* — начало их слияния;
г-е — формирование структу-
 рно неоднородного макрогеля.

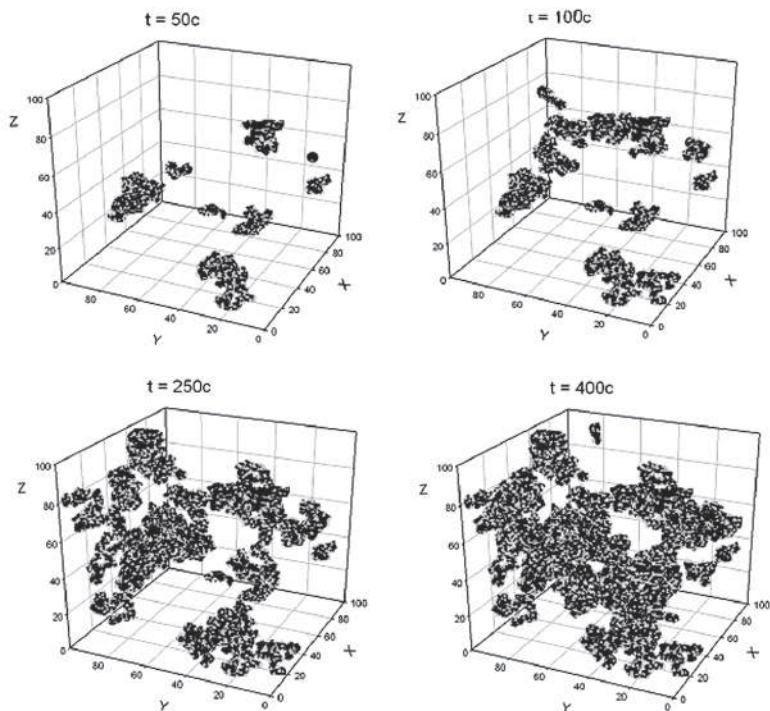


Рис. II.132
 Динамика развития трехмерной
 полимерной структуры диаллизофталата
 (данные Ю. М. Сивергина, С. М. Усманова и др. [34])

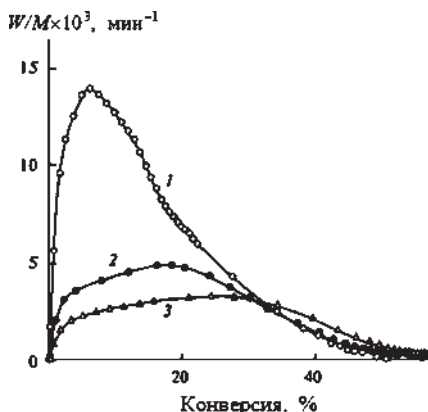


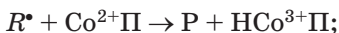
Рис. П.133

Влияние порфиринового комплекса кобальта на кинетику полимеризации диметакрилата этиленгликоля (данные С. В. Курмаз, В. П. Рощупкин [35]):

$\text{Co}^{2+}\text{П} \cdot 10^3$: 0 (1), 0,6 (2) и 3 моль/л (3). ДАК = $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 60°C .

На рисунке П.133 показано, как при наличии порфириновых комплексов кобальта ($\text{Co}^{2+}\text{П}$) меняется кинетика процесса трехмерной полимеризации: гель-эффект не только ослабевает, но и смещается в сторону больших конверсий, свидетельствуя об отсутствии микрогеля.

Дело в том, что при радикальной полимеризации эти комплексы служат не только агентами обратимого обрыва (см. раздел 6.2.1), но могут катализировать реакцию передачи цепи¹⁹ по схеме:



Эффективная константа передачи k_{tr}/k_p порядка 10^3 , тогда как для обычных агентов типа меркаптанов эта величина порядка единицы. Именно это обстоятельство определяет высокую эффективность порфириновых комплексов. Образовавшиеся при их наличии сетчатые полимеры об-

¹⁹ Смирнов, Б. Р. Доклады АН СССР / Б. Р. Смирнов, И. М. Бельговский, Г. В. Пономарев [и др.]. 254, 127 (1980).

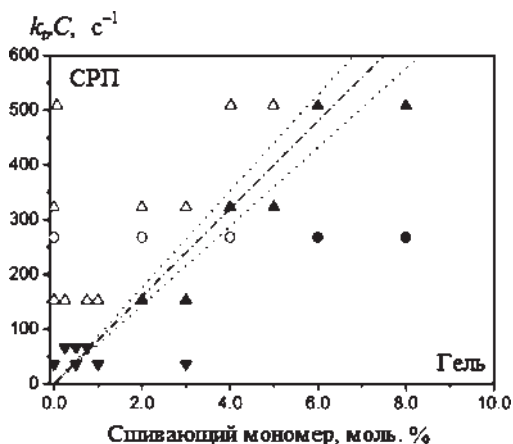


Рис. II.134

Условия, обеспечивающие получение СРП (заполненные значки относятся к сетчатым полимерам, пустые — к СРП; разные типы точек — к различным комплексам; точечные прямые обозначают 10%-ное отклонение от разграничивающей линии) (данные N. M. B. Smeets и др. [36])

ладают значительно более однородной надмолекулярной структурой, чем показано на вышеприведенных рисунках.

Ранее (см. раздел 7.1.2.5) было сказано об использовании реакции передачи цепи для синтеза СРП путем (со)-полимеризации полифункциональных мономеров. Очевидно, что порфириновые комплексы кобальта и в этом отношении весьма эффективны. На рисунке II.134 показаны условия, обеспечивающие получение СРП: как следует из приведенных данных, частота передачи цепи $k_{tr}C$, где C — концентрация каталитического комплекса, должна в 85 раз превышать долю сшивающего сомономера.

9.1.2.

ИОННАЯ И КОНТРОЛИРУЕМАЯ (ПСЕВДОЖИВАЯ) РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Живая полимеризация в любом ее варианте: анионная, катионная, контролируемая радикальная, — ведет к формированию сеток с практически гомогенной структурой. Однако и в этом случае реакция циклизации также воз-

**Сопоставление экспериментальных и расчетных значений α_c
для полимеризации диглицидилового эфира
дифенилолпропана под действием диметилбензиламина**

Температура, °С	Гель-точка, α_c	
	эксперимент	расчет
40	0,38	0,10
50	0,43	0,09
60	0,47	0,09
70	0,61	0,07

можно. Действительно, при изучении полимеризации диглицидилового эфира дифенилолпропана под действием диметилбензиламина Б. А. Розенберг с соавторами обнаружил, что наблюдается заметный сдвиг экспериментально измеренной гели-точки по сравнению с вычисленной (табл. П.20).

Обращает на себя внимание тот факт, что экспериментально полученные значения величины критической конверсии отличаются от расчетной не на порядки, как в случае радикальной полимеризации, а в разы, от четырех до девяти. Да и сами расчетные значения достаточно велики. Сравнительно слабая интенсивность реакции внутримолекулярного сшивания обусловлена, во-первых, низким значением среднечисленной степени полимеризации на начальной стадии реакции: в этом случае, как и в случае линейного аналога (фенилглицидиловый эфир), длина цепи не превышает десяти звеньев, что связано с наличием интенсивной реакции переноса цепи. Во-вторых, благодаря высокой концентрации цепей (концентрация инициатора 0,25 моль/л; даже если доля порождаемых им цепей не слишком велика, все равно это намного больше начальной концентрации макрорадикалов при радикальном иницировании) высока вероятность межмолекулярного сшивания. Подтверждением этих доводов служат данные рисунка П.135. Как видно, рост концентрации катализатора анионной полимеризации 1,4-дивинилбензола существенно увеличивает вероятность образования

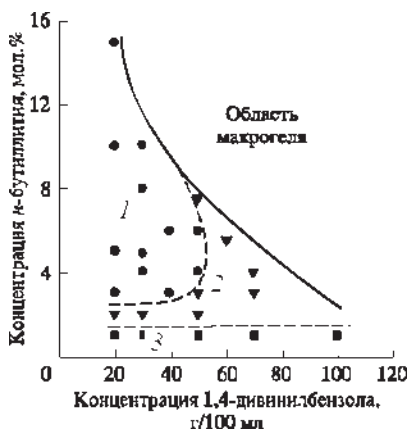


Рис. II.135

Зависимость структуры поли-1,4-дивинилбензола от концентрации мономера и катализатора *n*-бутил-лития. Области формирования (данные W. Funke и др. [37]):

1 — микрогель; 2 — разветвленный полимер; 3 — линейный полимер.

макрогеля даже в разбавленном растворе, так как падает длина первичных цепей. По мере концентрирования раствора микрогель (1) вообще исчезает, уступая свое место разветвленным макромолекулам (2) и, наконец, сплошной сетке.

При обычном режиме полимеризации, если ориентироваться на оценку Королева, при степени полимеризации порядка 10^3 – 10^4 звеньев концентрация цепей составляет величину 10^{-5} – 10^{-7} моль/л. Кроме этого, поскольку реакция квадратичного обрыва при живой полимеризации не определяет ее кинетику, гель-эффект мало вероятен.

Именно эта разница между режимами определяет различный характер процессов формирования и структуры сформированных полимеров. Это различие иллюстрирует рисунок II.136.

Несмотря на общность начальной фазы полимеризации (циклизация), дальнейшее развитие процесса в радикальном и ионном вариантах кардинально различается. Как показано в работе Б. А. Розенберга и др., кинетика анионной полимеризации диглицидилового эфира дифе-

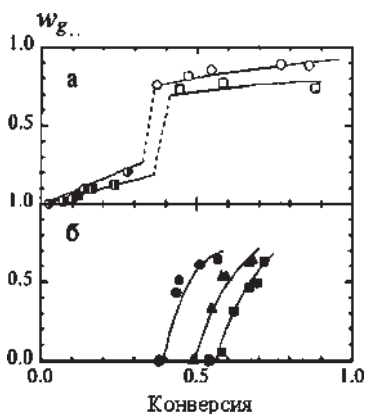


Рис. II.136

Выход гель-фракции w_g в случае обычной (а) и живой (б) сополимеризации стирола с 4,4'-дивинил-дифенолом. Молярная доля последнего: 0,02 (○, ●); 0,016 (▲); 0,01 (□, ■); (○ и □ — микрогель) (данные N. Ide и T. Fukuda [38]).

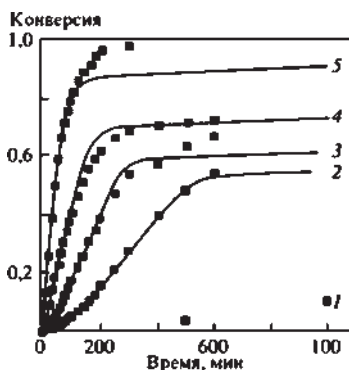


Рис. II.137

Кинетические кривые полимеризации диглицидилового эфира дифенилпропана, катализатор — диметилбензиламин (0,25 моль/л):

точки — расчет, кривые — эксперимент. Температура, °C (данные Б. А. Розенберг и др. [39]): 20 (1), 40 (2), 50 (3), 70 (4) и 100 (5).

нилолпропана под действием диметилбензиламина удовлетворительно описывается схемой реакции вплоть до стадии торможения, обусловленной стеклованием системы (рис. II.137). Следовательно, в этом случае реакция циклизации не приводит к формированию густо сшитых микрогелевых частиц, что связано с отсутствием гель-эффекта. Таким образом, приведенные данные подтверждают, что именно наличие гель-эффекта является необходимым условием для осуществления микрогелевого механизма при трехмерной полимеризации. Как показано на рисунке II.135, при ионной полимеризации микрогель образуется только в сильно разбавленном растворе.

Рисунок II.138 иллюстрирует кардинальную разницу в структурах сеток, формирующихся путем обычной и регулируемой радикальной полимеризации. Если в первом случае средняя величина межузловой цепи M_c остается практически неизменной на протяжении всего процесса на относительно низком уровне — том, который был

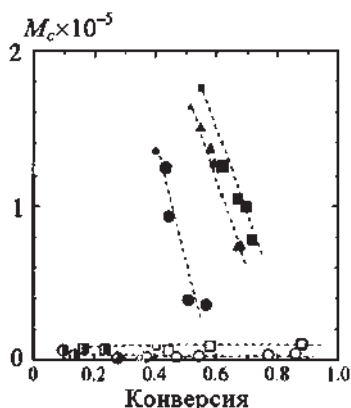


Рис. II.138
Формирование сетки
в процессах живой
и радикальной
полимеризации:
обозначения
как на рисунке II.136 [38]

заложен в микрогеле, то во втором — M_c от максимального значения сразу за точкой геля (см. рис. II.136) снижается во времени. При этом наблюдается зависимость этой величины от концентрации и расхода сшивающего сомономера.

А. R. Wang и S. Zhu изучали процесс формирования сетчатого полимера путем сополимеризации метилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля в режиме ATRP (рис. II.139). На рисунке II.139a показана конверсионная зависимость выхода

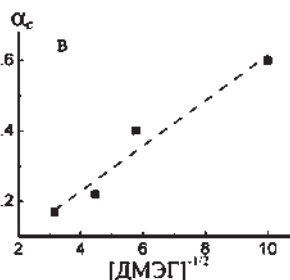
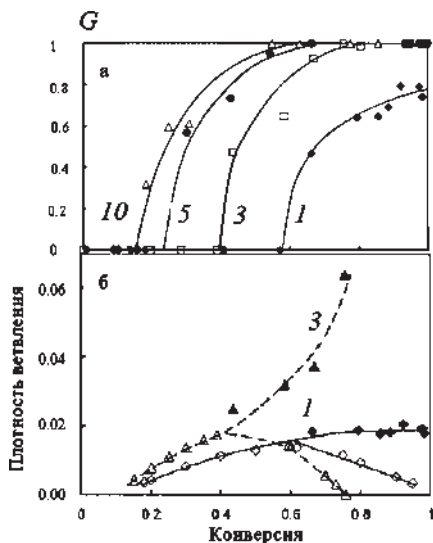


Рис. II.139
Сополимеризация
метилметакрилата и
диметакрилата этилен-
гликоля
(ДМЭГ) в режиме ATRP
(данные А. R. Wang,
S. Zhu [40]):

а — выход гель-фракции; б — доля разветвляющих звеньев в цепях сетки (черные символы) и золь-фракции (пустые символы), кривые — расчет; в — зависимость значения точки геля от доли сшивающего сомономера. Цифры на графике — мольная доля сшивающего сополимера в процентах.

гель-фракции от концентрации сшивающего мономера. Оценки показывают, что плотность ветвления соответствует расчетным значениям по теории Флори (рис. II.139б), а величины критической конверсии близки к теоретически вычисленным (рис. II.139в). Это свидетельствует о минимальном вкладе циклизации.

9.2. ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В отличие от полимеризации при поликонденсации рост цепей происходит постепенно с одновременным уменьшением их концентрации. Поэтому условия для реакции циклизации в начале процесса весьма неблагоприятны. Однако гелеобразование происходит при достаточно высоких значениях конверсии, так что вопрос о возможности образования внутрицепных сшивок до гель-точки не снимается.

Многочисленные данные дают основание для сомнений в том, что при поликонденсации микрогелевый механизм играет определяющую роль. Действительно, кинетика как реакций образования уретанов, так и процессов поликонденсации эпоксидных олигомеров в большинстве случаев описывается во всем интервале глубин превращения законами, вытекающими из химических представлений. Более того, прямое измерение продуктов поликонденсации диглицидилового эфира дифенилпропана и 3,3'-дихлор-4,4'-диамино-дифенилметана методом ГПХ (В. М. Ланцов и др.) показало, что вплоть до гель-точки их концентрация описывается статистическими закономерностями (рис. II.140).

Методами динамического светорассеяния и широкополосной диэлектрической спектроскопии было показано, что в процессе отверждения эпоксидных олигомеров аминами формируются кластеры, которые подобны динамическим гетерогенным структурам, теоретически предсказываемым и наблюдаемым в переохлажденных жидкостях. Таким образом, нет оснований для отождествления

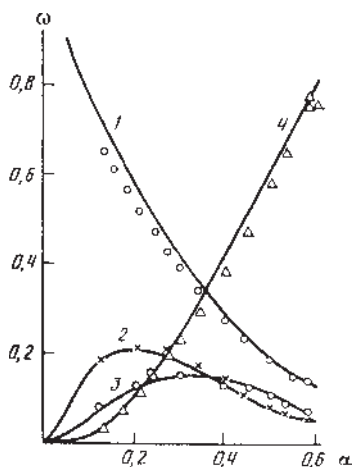


Рис. II.140
Изменение концентрации
компонентов системы
(весовые доли ω) при отвержде-
нии диглицидового эфира
дифенилолпропана (Э)
3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифе-
нилметаном (А). Точки —
эксперимент, кривые — расчет.
Компоненты (данные
В. М. Ланцов и др. [41]):

Э + А (1), ЭА (2), Э2А + ЭА2 (3), $\sum_{i,j} \text{Э}_i \text{А}_j$,
 $i + j > 3$ (4).

было показано, наиболее простым, но ограниченно при-
менимым, является статистический подход, базирую-
щийся на математической теории ветвящихся процессов.
В простейшем случае f -функциональной поликонденса-
ции структуру полимера определяет уравнение (II.164).

$$u(q) = q(1 - \alpha + \alpha u(q))^{f-1}. \quad (\text{II.164})$$

При $\alpha \leq \alpha_c$ единственным корнем уравнения (II.164)
при $q = 1$ является 1, но если $\alpha > \alpha_c$, то появляется второй
корень, $v < 1$, $v = (1 - \alpha + \alpha v)^{f-1}$ или, что то же,

$$\alpha \sum_{i=0}^{f-2} (1 - \alpha(1 - v))^i = 1.$$

микрогетерогенности при ра-
дикальной полимеризации и
поликонденсации. Как пра-
вило, поликонденсационные
сетки гомогенны. К. Dušek
проанализировал большое
число сетчатых полимеров,
сформированных таким пу-
тем, и пришел к выводу о
том, что гетерогенность,
если встречается, то не боль-
ше, чем в обычных стеклюю-
щихся жидкостях, в том чис-
ле и в несшитых полимерах.
В крайнем случае, она может
быть обусловлена негомоген-
ностью (недостаточным пе-
ремешиванием или термоди-
намической несовместимос-
тью) исходных систем.

Выше, в главе 8, мы об-
суждали способы решения
задачи о критической кон-
версии в процессах трехмер-
ной поликонденсации. Как

При $f = 2$ решение не ветвится, $v = 1$.

При $f = 3$ $v = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^2$.

При $f = 4$ $v = \frac{2\alpha^2 - 3\alpha + \sqrt{\alpha(4-3\alpha)}}{2\alpha^2}$ и т. д.

Параметр v имеет смысл вероятности того, что выбранная связь генерирует ветвь с ограниченным размером. Иными словами, вероятность того, что образовавшаяся связь неактивна, т. е. не принимает участия в формировании трехмерной структуры, но принадлежит той части полимера, которая растворима (золь-фракции), или неактивным цепям гель-фракции.

Таким образом, величина золь-фракции S определяется суммой вероятностей того, что функциональные группы произвольно выбранного звена не прореагировали или прореагировали, но произвели «неактивную» связь. И следовательно, выражается формулой (II.165).

$$S = \{1 - \alpha + \alpha v\}^f = v\{1 - \alpha(1 - v)\}. \quad (\text{II.165})$$

Структуру сетки определяет доля олигомеров, включенных в полимер i -связями:

$$v_i = \frac{f!}{i!(f-i)!} \alpha^i (1-v)^i \{1 - \alpha(1-v)\}^{f-i}, \quad (\text{II.166})$$

$$i = 2, 3, \dots, f.$$

При этом «хвосты» — олигомеры, «подвешенные» к сетчатой структуре, суть монофункциональные цепи. X — их численная доля.

$$X = v_1 = f\alpha(1-v)\{1 - \alpha(1-v)\}^{f-1} = fv(1-v)\alpha, \quad (\text{II.167})$$

v_2 — олигомеры, встроенные в цепи сетки.

Доля олигомеров, являющихся узлами сетки, равна

$$N = \sum_{i=3}^f v_i.$$

Если в реакции принимают участие несколько реагентов с различной функциональностью, вместо уравнения (II.164) появляется система (II.168):

$$u_i(\bar{q}) = q_i Z_{1i} \{u(\bar{q})\} = q_i \{1 - \alpha_i + \sum_j \alpha_{ij} n_j u_j(\bar{q})\}^{i-1}, \quad (\text{II.168})$$

где i — функциональность олигомера; $n_i = \frac{iN_i}{\sum_j jN_j}$ — функциональная доля; N_i — концентрация в молях. Вероятность реагирования (конверсия) функциональной группы i -го олигомера $\alpha_i = \sum_j \alpha_{ij} n_j$; α_{ij} — вероятность образования связи в результате реакции между функциональными группами i -го и j -го олигомеров. Общая глубина превращения $\alpha = \sum_i \alpha_i n_i$.

Соответственно усложняются все остальные формулы.

Часто реакция поликонденсации протекает в результате взаимодействия разнотипных групп: аминная + эпоксидная, гидроксильная + карбосильная, гидроксильная + изоцианатная и т. п. При этом обычно полифункциональный олигомер играет роль сшивающего агента, тогда как носитель второй — бифункциональный, достаточно высокомолекулярный, служащий источником цепей сетки. В этом случае производящие функции для ветвящегося процесса связаны с двумя типами звеньев: a — f -функциональные узлы и b — бифункциональные цепи:

$$\begin{aligned} u_a(q_a, q_b) &= q_a \{1 - \alpha_a + \alpha_a u_b(q_a, q_b)\}^{f-1} \\ u_b(q_a, q_b) &= q_b \{1 - \alpha_b + \alpha_b u_a(q_a, q_b)\}. \end{aligned} \quad (\text{II.169})$$

Решение системы (II.169) при $\bar{q} = \bar{1}$ в точке критической конверсии ветвится и при больших значениях конверсии определяется меньшими, чем единица, корнями $v_a = u_a(\bar{1})$ и $v_b = u_b(\bar{1})$. Как и в предыдущем случае, эти величины характеризуют топологическую структуру сетчатого полимера.

$$\begin{aligned} v_a &= \{1 - \alpha_a + \alpha_a v_b\}^{f-1} = \{1 - \alpha_a \alpha_b (1 - v_a)\}^{f-1}; \\ v_b &= \alpha_b (1 - v_a). \end{aligned} \quad (\text{II.170})$$

Золь-фракция содержит $\{1 - \alpha_a \alpha_b (1 - v_a)\}^f$ узлов и $\{1 - \alpha_a \alpha_b \times (1 - v_b)\}^2$ цепей. Гель-фракция включает в себя узлы v_i функциональности i :

$$v_i = \frac{f!}{i!(f-i)!} \alpha_a^i \alpha_b^i (1 - v_a)^i \{1 - \alpha_a \alpha_b (1 - v_a)\}^{f-i},$$

$$i = 1, 2, \dots, f. \quad (\text{II.171})$$

причем доля «хвостов»

$$X = v_1 = f \alpha_a \alpha_b (1 - v_a) \{1 - \alpha_a \alpha_b (1 - v_a)\}^{f-1}. \quad (\text{II.172})$$

Доля цепей — $\alpha_a \alpha_b (1 - v_b) \{2 - \alpha_a \alpha_b (1 - v_b)\}$. При этом доля эластически активных цепей $N_{\text{эа}}$ составит:

$$N_{\text{эа}} = \sum_{i=3}^f v_i \sum_{i=3}^f v_i. \quad (\text{II.173})$$

Таким образом, вероятностный подход позволяет характеризовать топологическую структуру полимера во всей области глубины превращения. В этом и состоит его привлекательность, помимо, конечно, математической простоты.

Примером успешного применения этого метода к конкретным системам служат работы М. А. Villar и др. по структуре и свойствам сетчатых полидиметилсилоксанов. На рисунке II.141а показано, как в процессе поликонденсации меняются характеристики топологической структуры полимера: золь-фракции ($1, 1'$) и весовой доли эластически активных ($2, 2'$), а также подвешенных цепей ($3, 3'$), — для случаев $A_4 + B_2 (1, 2, 3)$ и $A_3 + B_2 (1', 2', 3')$ при эквивалентном соотношении реакционноспособных групп.

Согласно формуле (II.116) величина критической конверсии в первом случае $\alpha_c = 3^{-1/2} = 0,577$, и во втором $\alpha_c = 2^{-1/2} = 0,707$. По достижении указанной конверсии идет формирование геля со значительной долей подвешенных цепей. Образование эластически активных цепей происходит с некоторым запаздыванием, и они начинают преобладать только на поздних стадиях процесса.

Более детальная картина сеточной архитектуры вырисовывается из характера распределения узлов сетки по

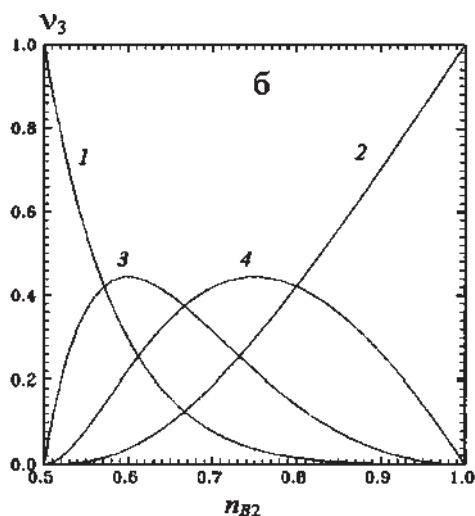
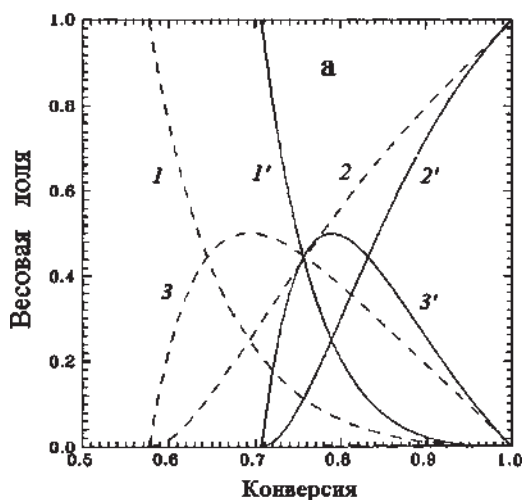


Рис. П.141

Характеристика топологической структуры полимера при вероятностном подходе (данные М. А. Villar и др. [42]):

а — процесс формирования структуры сетки при поликонденсации. 1, 1' — золь-фракция; 2, 2' — гель; 3, 3' — «хвосты» в случае четырех- (1, 2, 3) и трехфункционального (1', 2', 3') олигомеров; *б* — влияние состава мономерной смеси на топологическую структуру сетчатого полимера. 1 — золь-фракция; 2 — эластически активные цепи; 3 и 4 — численная и массовая доля подвешенных цепей.

элементам ее структуры. Так, на рисунке II.141б приведены соответствующие данные для эквивалентной системы $A_3 + B_2 + B_1$ при полном превращении. В зависимости от соотношения моно- и бифункционального компонентов n_{B_2} меняется доля сшивающих звеньев v_3 в цепях, принадлежащих золь-фракции (1) и количество этих звеньев в эластически активных цепях (2), число v_3 , связывающих подвешенные цепи с гелем (3) или в них содержащихся (4). Фактически концентрация v_3 характеризует величину массы соответствующих элементов структуры. Согласно формуле (II.116) формирование геля возможно, если $n_{B_2} > 0,5$. Рост доли бифункционального компонента сначала приводит к увеличению числа подвешенных цепей (кривая 3) и постепенному их удлинению (кривая 4). Дальнейший рост n_{B_2} сокращает как их число, так и длину. В то же время масса эластически активных цепей прогрессивно возрастает (кривая 2).

В работе М. А. Villar и др. проведено сопоставление расчета с экспериментом. Варьировали молекулярную массу монофункционального компонента от $\sim 2 \cdot 10^4$ до $\sim 10^5$, а также его содержание. Бифункциональный олигомер

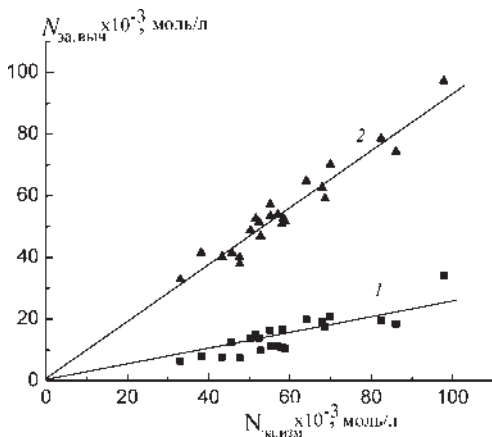


Рис. II.142

Сопоставление измеренной и вычисленной концентраций эластически активных цепей без учета (1) и с учетом (2) топологических узлов (данные М. А. Villar, E. M. Vallés [43])

имел $M_w \cong 2 \cdot 10^4$ и полидисперсность около 2. Как показано на рисунке П.142, прямая 1, вычисленные значения концентрации эластически активных цепей $N_{за}$ существенно ниже экспериментально полученных по набуханию. Однако, если принять во внимание наличие топологических узлов (зацеплений), зафиксированных сшивками, получается удовлетворительное совпадение (прямая 2). Вышеприведенная работа представляет собой пример использования макромономеров.

Сетчатые полимеры с идеальной топологической структурой были синтезированы М. Shibayama с сотр. путем сополиконденсации звездообразных макромономеров, несущих по четыре полиэтиленгликолевые ветви равной длины с реакционноспособными концевыми группами гидроксисукцинимидными и аминными. Такой результат был достигнут благодаря тому, что сомомеры образовывали гомогенную смесь, и вместе с тем из-за их достаточно компактной структуры зацепления отсутствовали. Экспериментально определенные параметры сеток удовлетворительно описывались статистическим расчетом.

В этом случае реакционная способность концевых групп в ходе реакции не изменялась, так как они были разъединены длинными цепями. Однако, если сшивающий реагент достаточно мал и возможен эффект замещения, то структуру сетки будет определять его величина, т. е. соотношение кинетических констант.

В случае наличия эффекта замещения вероятностный способ описания топологической структуры сетчатых полимеров приводит к ошибочным результатам. Чисто кинетический подход в лучшем случае позволяет рассчитать долю узлов различной функциональности, но не в силах изобразить архитектуру сетки. Поэтому помимо прямого компьютерного моделирования были предложены аналитические приемы, сочетающие кинетику и статистику, такие как концепция блоков связей, рекурсивный метод и некоторые другие. Суть заключается в том, что основные элементы структуры вычисляют, исходя из кинетических соображений, тогда как для построения из этих

«кирпичей» собственно структуры прибегают к вероятностным представлениям.

Обратимся к примеру, рассмотренному в предыдущей главе, эпокси-аминной системе, где четырехфункциональный амин образует узлы сетки, а из бифункционального эпоксидного олигомера формируются межузловые цепи. Концентрацию узлов определяет соответствующая кинетическая схема, а доли эластически активных и подвешенных цепей рассчитываем статистически. В соответствии с теорией ветвящихся процессов вводим производящую функцию $u(q)$, характеризующую вероятность производства цепи олигомера в последующем поколении такой же цепью в предыдущем:

$$u(q) = q \left(1 - \alpha + \alpha \sum_i n_{ai} u^{i-1}(q) \right), \quad (\text{II.174})$$

где q — фиктивная переменная; α — глубина превращения по эпоксидным группам; n_{ai} — доля i -функциональных узлов: $n_{ai} = \frac{iA_i}{\sum_i iA_i}$; A_i — текущая концентрация пос-

ледних. Таким образом, n_{ai} суть функции от α .

Как и выше при $\alpha > \alpha_c$ вторым корнем уравнения (II.174) при $q = 1$ является $v < 1$.

$$v = 1 - \alpha + \alpha \sum_i n_{ai} v^{i-1}. \quad (\text{II.175})$$

Этот параметр определяет все архитектурные характеристики сетчатого полимера.

Уравнение (II.175) преобразуется:

$$1 - v = \alpha \sum_i n_{ai} (1 - v^{i-1}), \quad (\text{II.176})$$

что позволяет путем деления на $1 - v$ понизить степень многочлена. Так, для рассмотренной в главе 4 системы $A(40) + B_2$ мы приходим к квадратному уравнению:

$$\frac{1}{\alpha} = 1 - n_{a1} + v(n_{a3} + n_{a4}) + v^2 n_{a4}. \quad (\text{II.177})$$

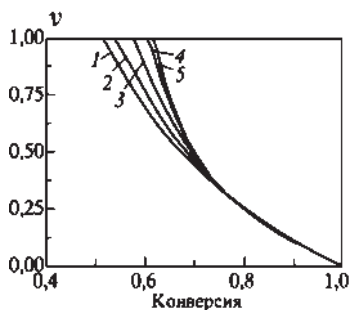


Рис. П.143
Зависимость параметра v
от глубины превращения
по группам В:

$k_2/k_1 = 10$ (1), 3 (2), 1 (3), 0,3 (4) и 0,1 (5).

На рисунке П.143 представлена зависимость параметра v от глубины превращения по группам В для разных значений эффекта замещения, т. е. отношения констант k_2/k_1 . Обращает на себя внимание тот факт, что эффект замещения проявляет себя вблизи точки геля, тогда как при высоких конверсиях он роли не играет.

Поскольку по физическому смыслу параметр v есть вероятность того, что образовавшаяся связь не ведет к бесконечной сеточной структуре, эффективность узлов как структурных элементов сетки будет зависеть от его значения.

$$\begin{aligned} v_0 &= \sum_i n_{ai} v^i; \\ v_1 &= (1-v) \sum_i i n_{ai} v^{i-1}; \\ v_2 &= \frac{1}{2} (1-v)^2 \sum_i i(i-1) n_{ai} v^{i-2}. \end{aligned} \quad (\text{П.178})$$

Эти узлы ведут к обрыву (v_1) или продолжению (v_2) цепей сетки, не к их разветвлению. Разветвляющими (v_a) будут те, чья реализованная функциональность не менее трех. В данном случае

$$v_a = (1-v)^3 \{n_{a3} + n_{a4}[(1-v) + 4v]\}. \quad (\text{П.179})$$

Неактивными цепями системы, составляющими золь-фракцию, будут те, оба конца которых или не прореагировали, или не ведут к бесконечной структуре, т. е. формула, определяющая величину гель-фракции, имеет вид:

$$G = 1 - S = 1 - (1 - \alpha + \alpha v)^2. \quad (\text{П.180})$$

У подвешенных цепей, «хвостов» (X), один конец неактивный, а второй присоединен к активному узлу, так что

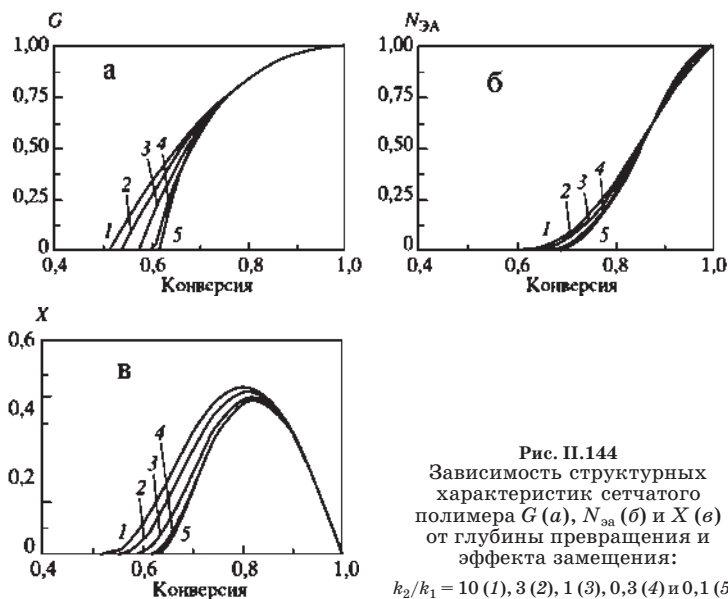
$$X = 2(1 - \alpha + \alpha v) v_a. \quad (\text{П.181})$$

Эластически активные цепи ($N_{\text{за}}$), концентрация которых определяет величину равновесного модуля, обоими концами соединены с активными узлами. Поэтому

$$N_{\text{за}} = v_a^2. \quad (\text{П.182})$$

На рисунке П.144 приведены кривые зависимости структурных характеристик сетчатого полимера от глубины превращения и эффекта замещения, т. е. от отношения констант k_2/k_1 . Различия в структуре нивелируется при больших конверсиях.

Несмотря ни на что, при образовании сетчатых полимеров путем поликонденсации реакцией циклизации пренебречь нельзя. Об этом свидетельствуют значения, полученные в ряде экспериментов данные по сдвигу гел-точек относительно расчетных значений.



9.3. СПШИВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

Формирование сетчатых полимеров путем сшивания макромолекул осуществляется за счет различных химических процессов как поликонденсационного, так и полимеризационного типа. В первом случае используют вероятностные подходы. Во втором учитывают, насколько это возможно, механизм реакции. Однако кинетика процесса и топологическая структура сетки в значительной степени будут определяться физическим состоянием исходной полимерной системы. В частности, известно, что для аморфных полимеров, не говоря о полукристаллических, характерно наличие разноточности как следствие межмолекулярного взаимодействия. Очевидно, что реакция преимущественно будет происходить в низкоплотных областях, производя неоднородную по топологии структуру.

Проблема возникновения неэффективных внутрицепных сшивок столь же актуальна в процессах сшивания, как и при других способах формирования сетчатых полимеров. Оценки вероятности циклизации, полученные Е. Helfand и А. Е. Tonelli, показали, что она растет с разбавлением полимерной системы, падает с увеличением степени сшивания и немонотонно зависит от длины сшивающего агента (рис. II.145). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что реакция циклизации протекает с большой вероятностью в любых системах и при любых процессах сшивания, вследствие чего образуется избыточное количество золь-фракции, а гель-точка значительно выше теоретического значения.

Представление об отсутствии побочных процессов лежало в основе методов получения идеальных сеток путем сшивания макромономеров по концевым группам, в основном трех- и четырехфункциональными узлами. Однако даже при строгом выполнении условий эквивалентности и стопроцентного превращения абсолютная идеальность не достижима, так как не удастся избежать циклизации. Нарушение эквивалентного соотно-

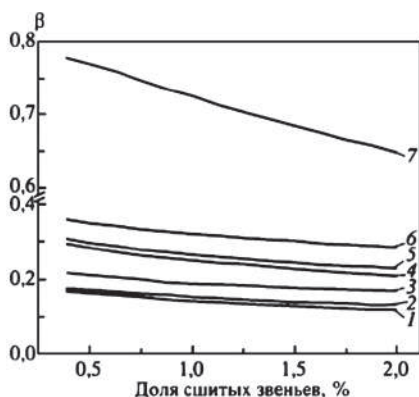


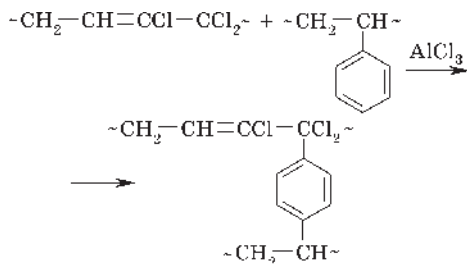
Рис. П.145

Зависимость вероятности циклизации β от длины L сшивающего агента и объемной доли полимера ν_2 (данные Е. Helfand и А. Е. Tonelli [44]):

$\nu_2 = 1$ (1, 2, 3), 0,5 (4, 5, 6) и 0,1 (7). $L = 0,2$ (1, 4), 0,6 (3, 6, 7) и 1 нм (2, 5).

шения реакционных групп и полноты конверсии ведет к дополнительному образованию подвешенных цепей и снижению средней функциональности узлов сетчатого полимера.

Особый вид сшивания связан с получением так называемых интерполимеров, образующихся в результате реакции функциональных групп одного полимера со звеньями второго. К примеру, в разбавленном нитробензольном растворе смеси полистирола и политрихлорбутадиена при катализе AlCl_3 протекает реакция Фриделя — Крафтса.



Аналогичным образом протекает реакция между полистиролом и поливинилхлоридом. Получен продукт взаимодействия последнего с поли-5-винилтетразолом.

Интерполимеры характеризуются растворимостью, отличной от обоих составляющих их компонентов. Смеси несшитых полимеров при низкой концентрации обнаруживают наличие микрофазового расслоения, а при большой — несовместимы. Вместе с тем, интерполимеры при небольших степенях сшивания проявляют «вынужденную» совместимость. При больших степенях сшивания образуются микро- и даже макрогели. Процесс сшивания проявляет черты автокатализа. Образование первых связей лимитируется взаимопроникновением клубков макромолекул, затем реакция протекает внутри агрегата, приводя к прогрессивному сжатию клубка с возникновением каждой внутрицепной связи и тем самым стимулируя дальнейшее развитие процесса.

В. А. Даванков и М. П. Цюрупа открыли новый тип сетчатых полимеров, получаемых сшиванием набухших макромолекул полистирола большим количеством реагентов, образующих жесткие мостики. Такие сверхсшитые полимеры благодаря крайне неоднородной топологической структуре сетки проявляют необычные сорбционные свойства.

Наиболее эффективными сшивающими агентами оказались производные ароматических углеводов, такие как 1,4-бис-(хлорметил)дифенил, *n*-ксилилендихлорид, трис-(хлорметил)-мезитилен, а также другие реагенты, способные вступать с фенильными ядрами полимера в реакцию Фриделя — Крафтса, например монохлордиметиловый эфир, диметилформаль и др. (рис. II.146). При этом связанными между собой оказываются не менее 40% звеньев. Понятно, что в таких условиях бессмысленно говорить о «хвостах» и межузловых цепях как элементах структуры. Сверхсшитый полимер следует рассматривать как систему связанных друг с другом циклов. В связи с этим возникает проблема распределения звеньев полимера по объему. Они концентриру-

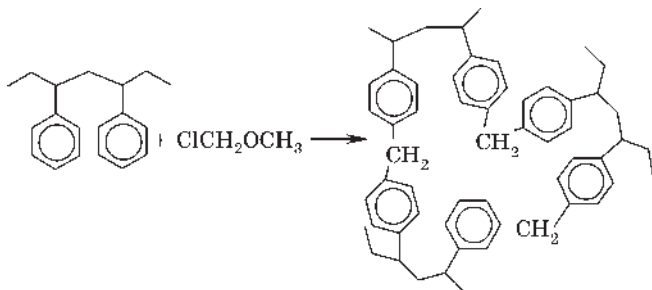


Рис. II.146

Сшивание полистирола монохлордиметилловым эфиром

ются в полициклических образованиях, между которыми возникают поры размером 1,5–3 нм. Тем не менее сформированный набухший гель представляет собой однофазную систему. Такое строение предопределяет наличие уникальных сорбционных характеристик сверхсшитых полистиролов.

Широкое распространение получил метод радиационного сшивания полимеров, причем в качестве источников ионизирующего излучения применяют ^{60}Co (γ -излучение) и ускорители электронов. Установлено, что радиационно-химические процессы в полимерах протекают с участием свободных радикалов. При действии излучения в полимерах наряду со сшиванием макромолекул образуются также внутримолекулярные связи, протекают процессы деструкции, реакции прививки, окисления, изомеризации.

Соотношение скоростей этих процессов сильно зависит от химической структуры полимера, его физического состояния, условий облучения. При сшивании значительная часть разорванных $\text{C}-\text{C}$ -связей рекомбинирует. При деструкции полимерные радикалы в результате реакции диспропорционирования стабилизируются с образованием двух устойчивых концевых групп. Оценить радиационный выход реакций сшивания и деструкции для полимеров, в которых оба эти процесса происходят одновременно, позволяет уравнение Чарлзби — Пиннера:

$$S + \sqrt{S} = \frac{50N_A}{M_n G_c} \cdot \frac{1}{D} + \frac{G_d}{G_c},$$

где S — содержание золь-фракции; N_A — число Авогадро; M_n — среднечисловая молекулярная масса исходного полимера; D — поглощенная доза (Мрад); G_d — радиационно-химический выход деструкции; G_c — радиационно-химический выход сшивания.

Следует заметить, что это уравнение выведено для наиболее вероятного ММР, которое, впрочем, реализуется, если число разрывов на цепь больше трех.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

В настоящей главе обсуждаются вопросы формирования надмолекулярной структуры в широком смысле, т. е. как собственно надмолекулярного, так и дисперсно-коллоидного уровней. При этом, в основном, речь пойдет о сетчатых полимерах. Действительно, в процессе отверждения олигомеров наступает момент, когда при определенных степенях превращения в системе может произойти фазовое разделение. Скорость физических и химических процессов, протекающих при формировании сеток, оказывает существенное, а иногда и определяющее влияние на их топологическую структуру. Одним из важных кинетических факторов, определяющих скорость и структурное направление процесса, является автокатализ.

10.1. РОЛЬ АВТОКАТАЛИЗА

С проблемами формирования надмолекулярной структуры мы уже сталкивались при рассмотрении кинетики сеткообразования. Мы видели, что этот структурный уровень зависит от условий проведения и кинетических особенностей процесса. Трехмерная полимеризация в разбавленном растворе или при наличии гель-эффекта ведет к микрогелевой структуре. С кинетической точки зрения в основе механизма процесса формирования надмолекулярной структуры лежит автокатализ. Действительно, внутрицепная сшивка, протекающая в разбавленном

растворе с высокой вероятностью ведет к компактизации клубка макромолекулы. Это увеличивает шансы циклизации. К тому же появляется синрезис — выталкивание низкомолекулярных компонентов системы из объема клубка. Гель-эффект усиливает проявление автокатализа. Естественно, необходимым условием появления микрогеля будет образование достаточно длинных цепей для обеспечения возможности первичной циклизации. Именно поэтому микрогелевый механизм маловероятен при поликонденсации.

На рисунке П.147а приведена микрофотография скола отвержденного диаминодифенилсульфоном диэпоксидного эфира дифенилонпропана, демонстрирующая вполне однородную надмолекулярную структуру. Однако ситуация кардинально меняется, если проводить реакцию в присутствии ультранизких концентраций функционализированных углеродных нанотрубок (рис. П.147б–г). Дело в том, что в результате обработки азотной и серной кислотами на поверхности трубок возникли гидроксильные группы, которые, как известно, существенно ускоряют реакцию эпоксидных соединений с аминами. Если принять во внимание автокаталитический характер процесса, то очевидно, что он локализуется в местах первичного катализа: гидроксилы, привитые к поверхности, катализируют реакцию эпоксидных групп, в результате реакции эпоксидных групп с амином образуются новые гидроксилы, ускоряющие процесс, т. е. последний приобретает фронтальный характер. Таким путем образуются глобу-

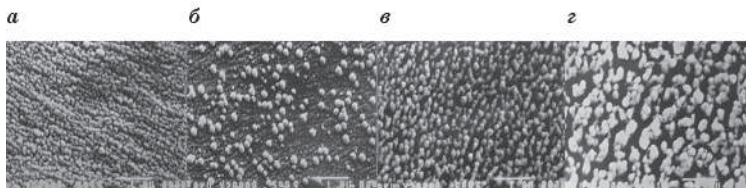


Рис. П.147

Микрофотографии образцов эпоксидной матрицы с различным содержанием функционализированных углеродных трубок (данные Р. В. Акатенков и др. [45]):

a — 0; *б* — 0,01; *в* — 0,1; *г* — 0,5 масс. %.

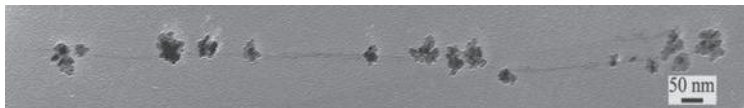


Рис. П.148

Микрофотография зародышей эпоксидной матрицы на углеродной трубке (данные Р. В. Акатенков и др. [45])

лы. Свидетельством этому служит рисунок П.148, на котором показана начальная стадия отверждения.

Как видно, на поверхности нанотрубки растут компактные образования. Очевидно, что они являются зародышами областей с более плотной упаковкой — глобулярных образований.

Таким образом, и в этом случае автокатализ служит движущей силой формирования глобулярной структуры.

10.2. ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Роль кинетических факторов особенно важна в случае многокомпонентных систем, когда процесс отверждения сопровождается фазовыми превращениями, релаксацией свободного объема, испарением растворителя и т. п. Для обозначения процессов фазового разделения, протекающих в таких смесях при их отверждении, в англоязычной литературе приняты сокращенные названия PIPS (polymerization-induced phase separation) или CRIMPS (cure reaction-induced microphase separation). Но прежде всего рассмотрим основные понятия о фазовом распаде.

10.2.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФАЗОВОМ РАСПАДЕ

Устойчивость любой многокомпонентной системы по отношению к фазовому разделению определяется характером концентрационной или температурной зависимости ее свободной энергии ΔG .

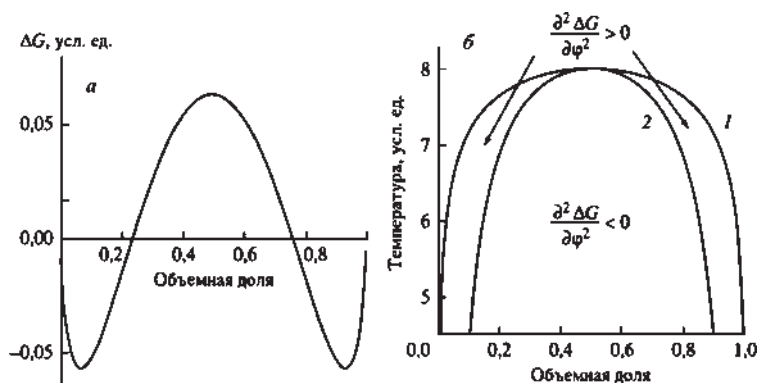


Рис. П.149
Зависимость свободной энергии смешения
от состава бикомпонентной смеси
при фиксированной температуре (а) и фазовая диаграмма (б):
1 — бинодаль; 2 — спинодаль.

На рисунке П.149а представлена зависимость свободной энергии смешения от состава ϕ двухкомпонентной смеси при фиксированной температуре. Точки минимума кривой $\Delta G(\phi)$, $\partial \Delta G / \partial \phi = 0$, ограничивают область устойчивости системы. На фазовой диаграмме (рис. П.149б) кривая 1, именуемая бинодалью, представляет собой температурную зависимость этих точек. Кривая 2 определяется температурной зависимостью точек перегиба, $\partial^2 \Delta G / \partial \phi^2 = 0$, и называется спинодалью. Она разделяет метастабильную область ($\partial^2 \Delta G / \partial \phi^2 > 0$) и область абсолютной неустойчивости ($\partial^2 \Delta G / \partial \phi^2 < 0$). Точка, в которой бинодаль и спинодаль совпадают, носит название верхней критической точки расслоения (или растворения для полимерных растворов) — ВКТР. Существуют фазовые системы, которые обладают нижней критической точкой — НКТР или даже двумя — ВКТР и НКТР.

В случае метастабильного состояния система устойчива относительно малых флуктуаций концентрации, но неустойчива относительно больших (критичных по масштабу и амплитуде) флуктуаций. Частота возникновения больших флуктуаций (зародышей будущей фазы) зависит

от положения конфигуративной точки относительно бинадали и спинодали и свойств системы, конкретнее, от степени ее пересыщения.

Как видно из схемы, представленной на рисунке П.150 (кривая 1), устойчивый рост зародыша возможен только в том случае, если его радиус не меньше критического $r_{кр}$: тогда выигрыш свободной энергии за счет увеличения объема (кривая 2) превышает потери, обусловленные ростом поверхности частицы (кривая 3). Величина критического радиуса зависит от степени пересыщения γ . В простейшем случае

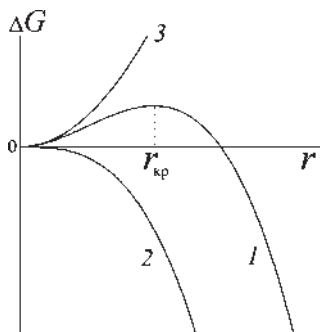


Рис. П.150
Зависимость свободной энергии образования частицы (1), ее объема (2) и поверхности (3) от радиуса

$$\ln \gamma = \frac{2\sigma V_m}{RT r_{кр}},$$

где σ — поверхностное (межфазное) натяжение; V_m — молярный объем; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Образование устойчивого зародыша в локальном месте сопровождается уменьшением концентрации соответствующего компонента в ближайшем к этому участку окружении. Возникает градиент концентрации, вызывающий процесс диффузионного транспорта вещества из объема в ближайшее окружение формирующейся фазы, который обеспечивает диффузионно-контролируемый рост частицы. Таким путем формируются островки фаз с равновесным составом, число и размеры которых увеличиваются по мере протекания фазообразования (см. рис. П.151а).

На более поздней стадии частицы коалесцируют, либо происходит освальдовское созревание до установления двухфазного равновесия (если это возможно). В области под спинодалью в условиях абсолютной неустойчивости раствор практически мгновенно теряет устойчивость:

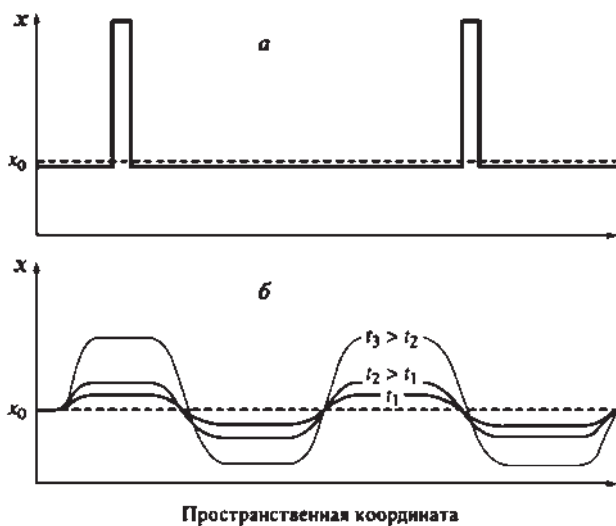


Рис. П.151
Схематическое представление фазового распада
по нуклеационному (а) и спиновальному (б) механизмам:
 x_0 — исходная концентрация; время процесса: $t_1 < t_2 < t_3$.

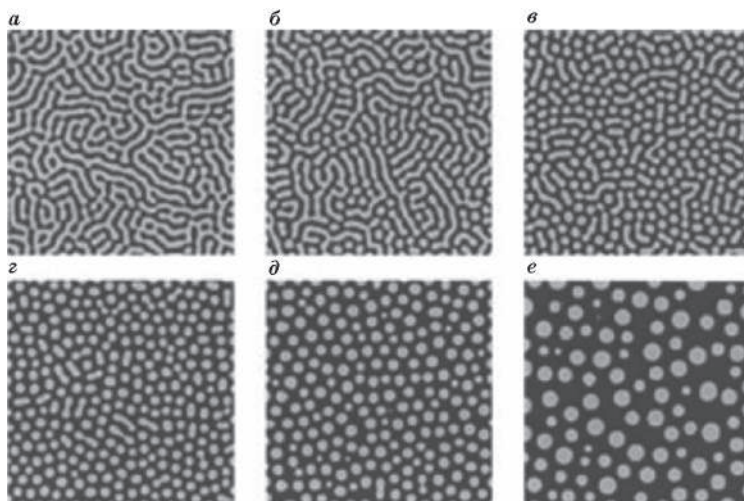


Рис. П.152
Морфологическая картина кинетики спиновального распада

существующие в системе флуктуации концентрации любого, даже самого малого масштаба, не рассасываются, и оказывается выгодным образование протяженных нерегулярных по форме периодических структур с неравновесным составом. В процессе фазообразования их амплитуда растет (рис. П.151б).

Возникающие структуры сначала имеют червеобразную форму (рис. П.152а), которая затем стремится к сферической (рис. П.152б–г). В дальнейшем на пути к равновесию возможны коалесценция или освальдовский рост больших частиц за счет малых (рис. П.152г–е).

По сравнению с низкомолекулярными соединениями фазообразование в высокомолекулярных системах осложнено тем, что полимерная цепь представляет собой сравнительно большое, рыхлое, сильно флуктуирующее образование. Поэтому соотношения, связывающие отклик полимерной системы с градиентом химического потенциала, существенно усложняются.

10.2.2. ФАЗОВЫЙ РАСПАД В УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Процессы фазового распада, протекающие в случае химического отверждения олигомеров, осложнены по сравнению с фазовым переходом жидкость — твердое тело, происходящим, например, при охлаждении растворов или расплавов полимеров тем обстоятельством, что в этих условиях имеет место не только изменение концентрации, но и изменение молекулярного состава компонентов системы.

По мере протекания химического процесса меняются структурные характеристики системы и, соответственно, термодинамические условия. В качестве примера на рисунке П.153 приведены фазовые диаграммы, полученные при разных глубинах превращения смеси сополимера бутадиена с 8% акрилонитрила, имеющего концевые карбоксильные группы (СКН-8-ККГ), и эпоксидного олигомера ЭД-20, отверждаемого метафенилендиамином [46].

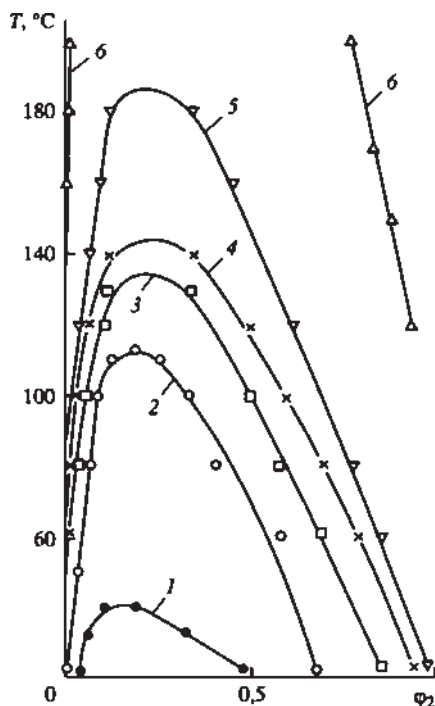


Рис. П.153

Диаграммы фазового состояния в отверждающейся системе
ЭД-20 — СКН-8-ККГ при степенях конверсии:

31 (1), 37 (2), 40 (3), 42 (4), 44 (5) и 53% (6) [46].

В исходном состоянии эта смесь однофазна при любых соотношениях компонентов. По мере протекания химических реакций термодинамическое сродство продуктов реакции ухудшается и при конверсии больше 30% смесь становится ограниченно совместимой. Дальнейший рост глубины превращения еще больше сужает пределы совместимости. И при конверсиях свыше 55% ветви бинодали прижаты к осям, что свидетельствует о полной несовместимости образовавшихся продуктов при любых их соотношениях.

Если провести сечение по температуре зависящих от глубины превращения фазовых диаграмм (рис. П.153), то

получается конверсионная диаграмма типа той, что представлена на рисунке П.154.

При малой скорости химической реакции в изначально гомогенной системе, достигнувшей глубины превращения α_1 , начнется разделение по нуклеационному механизму, причем состав образующейся фазы будет определяться точками на бинодали A_1 и A_2 . Высокая скорость приведет к тому, что система проскочит бинадаль, скажем, до глубины α_2 прежде, чем начнется фазообразование, и состав фаз будет определяться точками B_1 и B_2 . Но поскольку реакция продолжается, а система не выходит из метастабильной области, то сопутствующий ей фазовый распад будет генерировать частицы с переменным составом. Этот процесс продолжится вплоть до точки геля.

Если скорость химической реакции высока настолько, что глубина превращения α_3 (точка C) будет достигнута до того, как начнется фазообразование, то поскольку система находится за спинодалью, в области абсолютной неустойчивости, фазовый распад пойдет по спинодальному сценарию. Очевидно, что состав образующихся фаз будет далек от равесных значений, определяемых точками C_1 и C_2 .

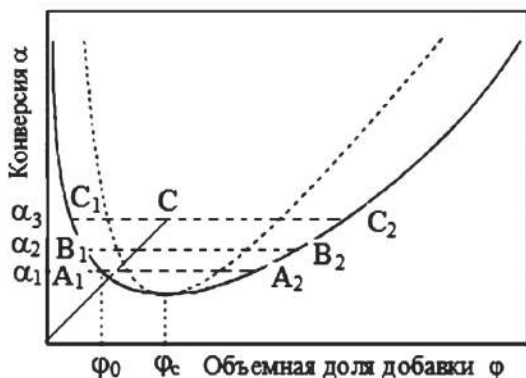


Рис. П.154

Фазовая диаграмма в координатах состав — конверсия, $T = \text{const}$ (объяснение в тексте)

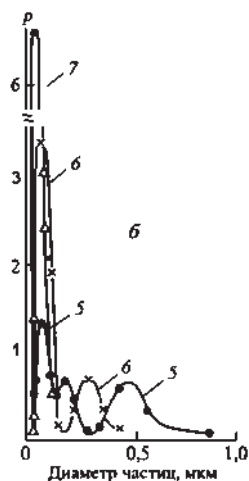
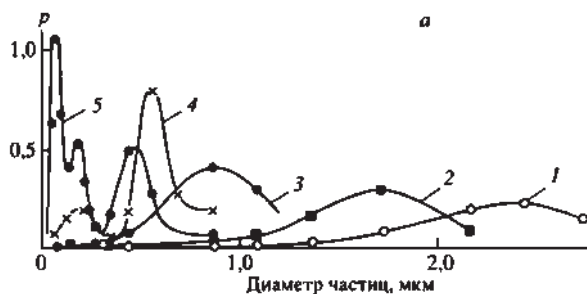


Рис. II.155
Зависимость фазовой структуры ПЭФ-3А от скорости полимеризации диглицидилового эфира резорцина:

p — численная доля (усл. ед.); концентрация катализатора, %: 0,8 (1), 1,0 (2), 2,0 (3), 3,0 (4), 3,4 (5), 4,6 (6) и 5,0 (7) [47].

Таблица II.21

Типы распределения фазовых включений в отвержденной смеси ДГР + ПЭФ-3А, при разных скоростях отверждения.
 $T = 120^\circ\text{C}$ [47]

$W \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	Объемная доля, %	Тип распределения
0,8	3,0	Униmodalный
1,2	2,7	То же
4,1	1,5	То же
6,4	0,6	Бимodalный
8,3	0,5	Тримodalный
12,1	0,3	Бимodalный
14,8	0,2	Униmodalный

Примечание. Скорость W регулировали концентрацией катализатора.

Именно кинетические особенности определяют фазовую структуру системы. Как показано на рисунке П.155, в зависимости от концентрации катализатора 2,4,6-трис-(диаминометиламино)-фенола, определяющей скорость полимеризации диглицидилового эфира резорцина, фазовая структура ПЭФ-3А (олиготетрагидрофуран с концевыми уретанэпоксидными группами) меняется кардинальным образом: рост скорости приводит к уменьшению средних размеров частиц, увеличивает модальность функции распределения. Также заметно снижается доля выделившегося каучука.

Таблица П.21 иллюстрирует зависимость функции распределения от скорости отверждения W . Видно, что с

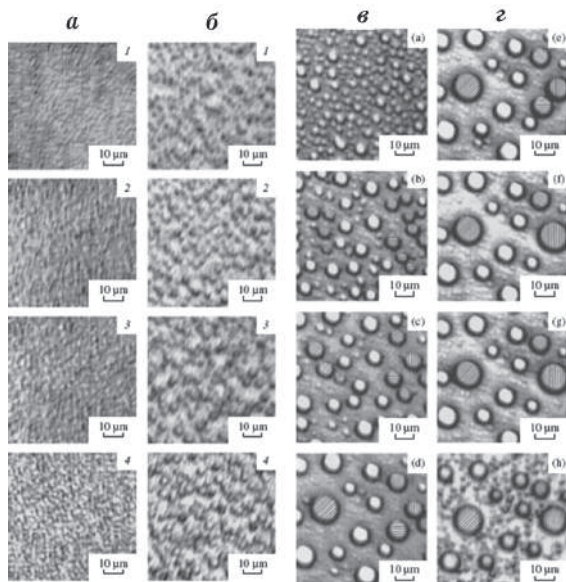


Рис. П.156

Эволюция фазовой структуры системы диглицидиловый эфир дифенилол-пропана, заполимеризованного под действием диметилфениламина в присутствии 22% олиго(оксипропиленгликоль)-бис-уретанакрилата, после точки помутнения [13]:

температура, °C: 50 (а), 70 (б), 90 (в и г); время выдержки, мин: а — 1 (1), 10 (2), 15 (3) и 70 (4); б — 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 11 (4); в и г — 1 (а), 2 (б), 3 (с), 4 (д), 5 (е), 6 (ф), 8 (г) и 16 (h).

увеличением W функция распределения трансформируется от унимодальной к би- и тримодальной, а затем опять вырождается в унимодальную.

На поздней стадии фазового распада при подходящих условиях возможен процесс коалесценции (см. рис. П.156). При относительно низких температурах, 50 и 70°C (рис. П.156а, б), заметного изменения фазовой структуры не наблюдается, хотя они все же различны: в системе (б) частицы микрофазы более крупные. При 90°C (рис. П.156в, г) исходные частицы еще крупнее и отчетливо виден процесс коалесценции. Подчеркнем, что образующаяся при отверждении конечная структура независимо от механизма фазового распада всегда характеризуется неполнотой компонентного и фазового разделения. Система никогда не доходит до равновесия из-за подавления в ходе химического процесса трансляционной и вращательной подвижности элементов структуры.

Кинетика формирования архитектуры полимеров оказывает решающее влияние на характер фазовой структуры взаимопроникающих сеток.

10.3. ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ СЕТКИ

Совместное формирование полимеров по разным механизмам, обычно полимеризация одного и поликонденсация другого реагента, используется, как правило, для получения взаимопроникающих сеток (ВПС). Различают несколько типов ВПС. Если отверждение одного олигомера приводит к образованию сетки, а второго к образованию линейного полимера, то получают так называемые полу-ВПС (semi-IPN). Если сеткообразование происходит при отверждении обоих олигомеров, то в зависимости от условий отверждения, получают полные (full) ВПС — смеси двух полимерных сеток разного химического строения с разным уровнем взаимопроникновения, с разной степенью сегрегации. По способу синтеза различают одновременные ВПС, когда смесь исходных компонентов отверждается одновременно, и последовательные ВПС, когда один

из компонентов формируется в заранее образованной сетке из второго олигомера.

За полвека, прошедшего со времени открытия ВПС, опубликовано огромное число работ. Однако проблеме кинетики их формирования уделено относительно мало внимания. В основном, обсуждаются вопросы, связанные с установлением корреляций: состав — структура — свойства. Между тем, особенности кинетики формирования определяют не только топологическую структуру обеих сеток, но и фазовую организацию ВПС: характер микрофазового разделения определяется кинетикой образования компонентов.

10.3.1. ОДНОВРЕМЕННЫЕ ВПС

Замечено, что при совместном отверждении разных олигомеров, несмотря на то, что продукты их отверждения называют одновременными ВПС, в реальности одна из сеток *всегда* образуется *раньше*. И в дальнейшем, а это практически с самого начала процесса, реакции «запоздавшего» олигомера протекают либо в сетчатой матрице другого компонента, либо в ее присутствии. В обоих случаях матричная сетка, изменяя условия протекания реакции, оказывает влияние на процесс отверждения, как в кинетическом, так и в диффузионном режиме.

На рисунке II.157 приведены кинетические кривые радикальной полимеризации диметакрилата диглицидилдифенилолпропана (а) и анионной полимеризации диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭДФП), катализируемой 1-метилимидазолом, (б) в совместном процессе при 80° в течение двух часов. Затем полимер доотверждали при 160°С.

Наличие эпоксидного компонента ускоряет полимеризацию метакрилата, предположительно, за счет увеличения скорости распада перекисного инициатора под действием имидазола. В то же время полимеризация эпоксидного составляющего в смеси замедляется. Разница в скоростях особенно заметна в системах, обогащенных диметакрилатом,

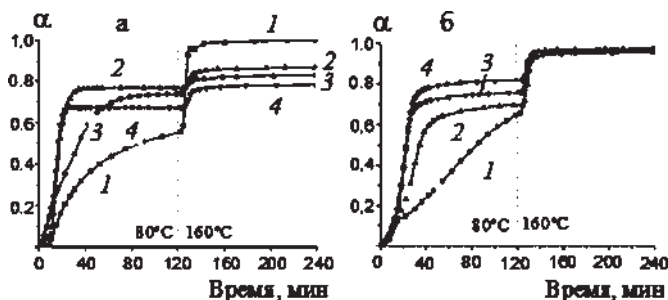


Рис. П.157

Кинетические кривые полимеризации диметакрилата ДГЭДФП (а) и ДГЭДФП (б) при 80 и 160°C при соотношениях диметакрилат/диэпоксид, равных (данные W. D. Cook и др. [49]):

а — 100/0 (1), 75/25 (2), 50/50 (3) и 25/75 (4); б — 75/25 (1), 50/50 (2), 25/75 (4) и 0/100 (4).

при соотношениях диметакрилат/диэпоксид, равных 50/50 и 75/25. Следовательно, не будет преувеличением сказать, что в этих условиях реализуется последовательный режим.

Вместе с тем соответствующим подбором инициаторов удастся синхронизировать полимеризацию обоих компонентов.

Существенный кинетический эффект проявляется в том случае, когда один процесс протекает по полимеризационному, а другой — по поликонденсационному пути. Вне зависимости от деталей механизмов для первого конверсия означает увеличение соотношения полимер/олигомер, для второго — исчерпание функциональных групп, ведущее к росту молекулярной массы, причем весьма замедленному в начале реакции. До достаточно большой глубины превращения эти процессы сильно различаются по своей эффективности (в смысле изменения свойств, скажем, вязкости системы) даже при близких скоростях реакций. К тому же надо учитывать возможность геле-эффекта при радикальной полимеризации.

Полимеризация и поликонденсация кардинально различаются в отношении формирования сетчатой структуры. В первом случае гелеобразование происходит на ранних ста-

диях, сопровождаемое интенсивной циклизацией особенно при разбавлении системы за счет второго реагента. Нередко это ведет к возникновению микрогелевых частиц.

Как показывают эксперименты, кинетика формирования каждого из составляющих ВПС компонентов взаимозависима. В качестве примера приведем результаты работы, в которой ВПС получали одновременно поликонденсацией диизоцианата политетраметилэтиленгликоля с бутандиолом и триметилолпропаном и радикальной сополимеризацией стирола с дивинилбензолом. На рисунке П.158 приведены анаморфозы кинетических кривых поликонденсации (а) в координатах реакции второго порядка и полимеризации (б) — по первому порядку. В таблице П.22 приведены эффективные константы скорости реакций второго ($k_{\text{ур}}$) и первого ($k_{\text{ст}}$) порядка для соответствующих процессов. Кинетическая константа уретанообразования слегка уменьшается с разбавлением как стиролом, так и диоксаном.

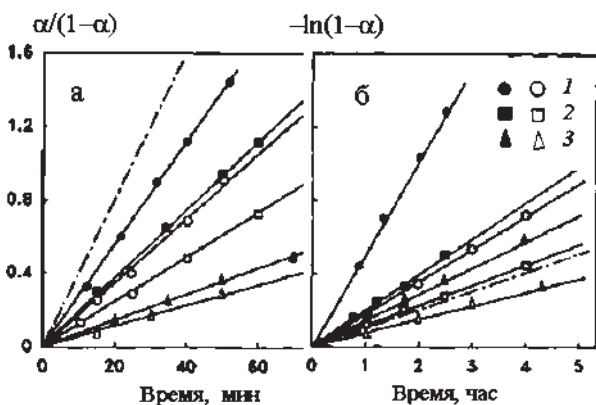


Рис. П.158

Анаморфозы кинетических кривых расхода изоцианатных групп при реакции диизоцианата политетраметилэтиленгликоля и триметилолпропан (а) в координатах реакции второго порядка и сополимеризация стирола с дивинилбензолом (б) в координатах реакции первого порядка (пунктирные прямые относятся к реакциям индивидуальных компонентов; заполненные значки — процесс в блоке, пустые — в растворе диоксана).

Соотношение полиуретан/полистирол в ВПС равно 75/25 (1), 50/50 (2) и 25/75 (3) (данные S. K. Kim, S. C. Kim [50])

Кинетические характеристики формирования ВПС [50]

Система, уретан/стирол	$k_{ур} \cdot 10^{-3},$ л·моль ⁻¹ ·час ⁻¹	$k_{ст} \cdot 10^4,$ час ⁻¹	Время начала фазообразования, мин
75/25	1,85	5,16	4,0
50/50	1,85	1,99	4,8
25/75	1,52	1,45	10,0
75/25 + диоксан	1,70	1,82	13,0
50/50 + диоксан	1,55	1,17	12,2
25/75 + диоксан	1,43	0,76	20,5

Константа скорости полимеризации стирола тем выше, чем больше содержание уретанового компонента. По-видимому, это обусловлено тем, что полиуретан в данной системе образуется значительно быстрее полистирола, довольно быстро наступает фазовый распад, так что полимеризация протекает в полимерной среде с обрывом цепи, контролируемым диффузией.

Образование ВПС сопровождается фазовым распадом, причем структурные характеристики выделившейся полимерной фазы определяются химической природой компонентов, составом смеси и, не в последнюю очередь, химической кинетикой процесса. Как видно из выше рассмотренных результатов, справедлив и обратный вывод: фазовое расслоение влияет на кинетику образования полимера.

Возможны два сценария взаимовлияния кинетики синтеза полимера и фазообразования при одновременном способе получения ВПС. По первому — фазовому распаду предшествует формирование сетчатой структуры в гомофазной среде. По второму — конверсия, при которой происходит фазовое расслоение, меньше гель-точки. В ряде случаев образование сетки вообще не приводит к фазовому распаду.

Согласно представлениям П. де Жена сшивание разнородных макромолекул препятствует их сегрегации, рас-

ширяя температурную область гомофазного состояния. Однако при формировании ВПС возможна химическая сшивка только *однотипных* цепей как следствие принципиально различных механизмов реакций синтеза. Результатом образования связей между ними является их сегрегация.

Так, например, в полуВПС сшивание является фактором, вызывающим фазовый распад. В работе F. M. Mulder и др. [51] показано, что гомофазная смесь сополимеров стирола, один — с акрилонитрилом, другой — с малеиновым ангидридом (МА), расслаивается при сшивании последнего 4,4'-метилендианилином (МДА), причем объем выпавшей фазы растет со степенью сшивки:

Концентрация МДА (% по отношению к звеньям МА)	4,5	15	35	50
Доля выпавшей фазы	0,4	0,6	0,75	0,9

Любопытно при этом отметить, что с концентрацией МДА размер доменов растет в интервале 0–100 нм приблизительно линейно.

При одновременном образовании полных ВПС фазовый распад происходит раньше, чем достигается гель-точка. Как было показано выше, это находит свое подтверждение в данных по фазообразованию, индуцированному химическими реакциями: в системах, где возможно образование сетчатого полимера, фазовое расслоение происходит при более низкой конверсии, чем критическая, а образование сетки, как и стеклование, только затормаживает этот процесс.

Фриш сформулировал три условия, определяющих микрофазовое разделение при одновременном формировании полных ВПС. Первое условие — разница в параметрах растворимости δ , составляющих ВПС: чем меньше $\Delta\delta$, тем меньше вероятность фазового распада. Второе условие — разница в подвижности, выражаемой температурой стеклования соответствующих линейных макромолекул: большое различие стимулирует расслоение. Наконец

третье условие — разница в скорости полимеризации и гелеобразования: при совпадении этих величин фазообразования не наблюдается. Фриш установил, что при выполнении этих условий в случае полуВПС также может быть предотвращено фазообразование. Для этого необходимо иметь сравнительно небольшие концентрации и высокую молекулярную массу линейного полимера.

Роль химической кинетики по Липатову может быть сведена к следующему.

1. Если одна из сеток формируется много быстрее второй, т. е. ее образование происходит в среде жидкого второго компонента, то в этом случае фазовый распад может достигать высокой степени завершения. Вторая сетка образуется в среде набухшей первой сетки на более поздней стадии. В результате формируется микрофазовая структура с высокой степенью сегрегации. Иллюстрацией этого положения может служить работа J.-M. Widmaier и др. [52], в которой изучали получение ВПС, состоящей из полиуретана и полиметилметакрилата, причем вторая сетка формировалась много позже первой.

2. Если высока скорость формирования обеих сеток, то заморозится неравновесная однофазная структура.

3. В наиболее типичном случае сравнимых скоростей микрофазовое расслоение начинается на ранних стадиях.

Таким образом, фазовую структуру определяет соотношение скоростей химического и физического процессов.

10.3.2. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ВПС

Теоретический анализ, выполненный К. Binder, Н. L. Frisch, показал, что если при определенных условиях одновременное формирование ВПС может не приводить к фазообразованию, то при последовательном режиме фазовый распад неминуем. Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексеева и другие исследовали эффект густоты сетки первого полимера на кинетику полимеризации второго. На рисунке П.159 приведены кинетические кривые полимеризации БМА (а) и стирола (б) в ПУ сетке, предварительно набухшей в со-

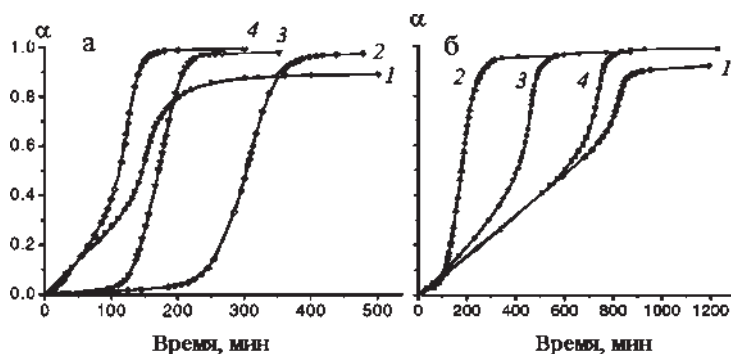


Рис. П.159

Кинетические кривые полимеризации БМА (а) и стирола (б) в свободном состоянии (1) и в полиуретановой сетке ПУ-500 (2), ПУ-1000 (3) и ПУ-2000 (4) (данные Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексеева и др. [53])

ответствующем мономере. ПУ был синтезирован, исходя из полипропиленгликоля (ППГ) с молекулярной массой 500, 1000 и 2000. ПУ характеризовались по набуханию и имели величины молекулярной массы межузловых цепей 220, 1170 и 5730.

Как видно, все процессы носят автокаталитический характер, очевидно, обусловленный гель-эффектом. Однако этим сходство кинетических закономерностей полимеризации этих мономеров и ограничивается. БМА полимеризуется с четко выраженным индукционным периодом, величина которого тем больше, чем выше густота сетки ПУ. Максимальная скорость приходится приблизительно на одну и ту же глубину превращения. При полимеризации стирола период индукции отсутствует, начальная скорость одинакова для всех систем, а максимум скорости достигается тем раньше, чем выше концентрация узлов в ПУ.

Особенности кинетики полимеризации этих мономеров отражают также молекулярно-массовые характеристики полимеров (см. табл. П.23), полученные после их экстракции из ВПС [53]. Если степень полимеризации ПБМА зависит от густоты сетки ПУ, снижаясь с ростом концентрации узлов, то для полистирола такая зависимость

Молекулярно-массовая характеристика полимеров

Полимер	Состав	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ПБМА	—	140	2,21
ПУ-500/ПБМА	87/13	60	1,20
ПУ-1000/ПБМА	59/41	76	1,32
ПУ-2000/ПБМА	35/65	133	1,34
Полистирол (ПСт)	—	140	2,07
ПУ-500/ПСт	76/24	140	1,33
ПУ-1000/ПСт	52/48	137	1,20
ПУ-2000/ПСт	28/72	100	1,50

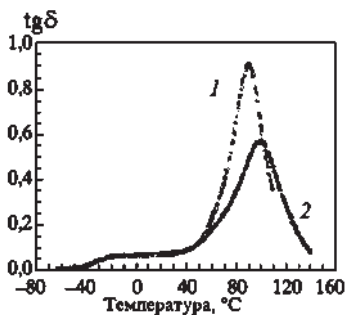
практически отсутствует. Индекс полидисперсности в обоих случаях меньше, чем при свободной полимеризации, и слегка снижается по мере роста густоты сетки. Но для ПБМА эти показатели ниже, чем для полистирола.

Возможно, разница в закономерностях кинетики полимеризации этих двух мономеров связана с различием в их энергии взаимодействия с ПУ, что нашло свое отражение в степени набухания, определившей состав ВПС.

Морфологическая структура ВПС, химическая кинетика формирования которых изучалась в [53], также зависела от густоты сетки ПУ. Микрофазовое разделение наблюдается во всех случаях, причем степень сегрегации тем меньше, чем выше степень сшивания, однако ее уровень довольно низок — от 0,1 до 0,25. Это свидетельствует о том, что значительная часть вещества сосредоточена в пограничных зонах. Вместе с тем ВПС на основе ПУ-500 имела единственную температуру стеклования в отличие от других, которые характеризовались двумя величинами. По-видимому, это обусловлено малыми размерами доменов — порядка 1 нм.

Фазовые структуры полу- и полных ВПС при последовательном синтезе практически идентичны. На рисунке П.160 представлены в качестве примера кривые температурной зависимости $\text{tg} \delta$ полу- (1) и полной (2) ВПС, состоящих из полистирола и ПУ состава 35/65. Первый полимер — сетчатый ПУ на основе ППГ. Снижение ве-

Рис. П.160
Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ полу- (1) и полной (2) ВПС, состоящих из полистирола и ПУ состава 35/65 при последовательном синтезе. Первый полимер сетчатый ПУ на основе ППГ, молекулярная масса 1000 [54]



личины пика и соответствующее уширение кривой, относящейся к сетчатому полистиролу, авторы объясняют снижением степеней свободы движения сегментов полимера вследствие сшивания.

Структурная идентичность проявляется в близости физико-механических свойств (модуль Юнга, разрывная прочность и твердость), как это обнаружено в случае последовательного синтеза полу- и полных ВПС на основе новолачной смолы и полиБМА различного состава (S. Goswami, D. Chakrabarty [54]). Некоторое различие в величинах ударной вязкости и удлинения при разрыве авторы связывают с большей подвижностью несшитого полиБМА в полуВПС.

Конечная структура полных ВПС естественным образом зависит от того, каким путем образована первоначальная сетка: поликонденсационным или полимеризационным. Примером могут служить результаты, представленные в работе Y. Liu и др. [55]. Изменив тип и концентрацию катализатора синтеза ПУ, авторы [55] преобразовали одновременный режим формирования полной ВПС в последовательный. При концентрации дилаурината Bu_2Sn 0,125% образование ПУ происходит более чем на 80%, тогда как глубина полимеризации глицидилметакрилата (ГМА) не больше 5%. При использовании дихлортрифенилвисмута с концентрацией 0,02% формирование сетки ГМА практически завершается при том, что конверсия по изоцианатным группам не достигает и 15%.

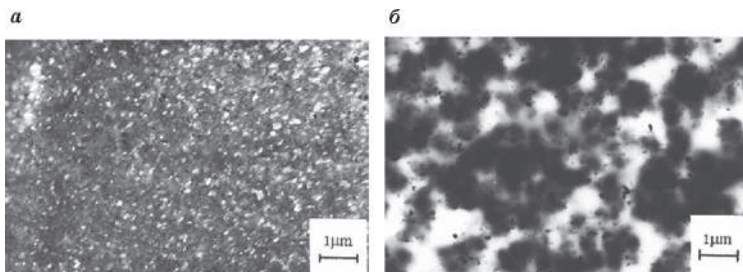


Рис. II.161
Микрофотографии ВПС, состоящих из ПУ
на основе полиТГФ ($M_n = 3840$) и полиГМА,
отвержденного диметиламинобензальдегидом:

a — катализатор — дилауринат Bu_2Sn ; *б* — дихлортрифенилвисмут [55].

На рисунке II.161 представлены микрофотографии образцов ВПС, полученных по этим двум режимам. В первом случае домены выделившейся фазы имеют малые размеры, так что пленка образца почти прозрачная. Во втором случае образец непрозрачный из-за наличия крупных хаотичных по форме фазовых образований. Первый материал по физико-механическим свойствам — типичный пластик, второй — каучукоподобный.

Пример того, как меняется морфологическая структура ВПС при раздельном синтезе, причем первой получена полимеризационная сетка, показан на рисунке II.162. Как видно, реализуется спинодальный механизм расслоения, начало которого относится к ранней стадии поликонденсации, а конечная структура подобна той, что изображена на рисунке II.161б.

В неравновесной гетерогенной структуре конечных ВПС можно выделить три микрообласти. Две из них представляют собой ВПС, различающиеся между собой по составу. Эти различия определяются соотношением скоростей процессов химического синтеза и физического фазового расслоения. Третья — переходная межфазная микрообласть, нередко самая значительная по объемной доле, обязанная своим происхождением неравновесности и незавершенности фазообразования.

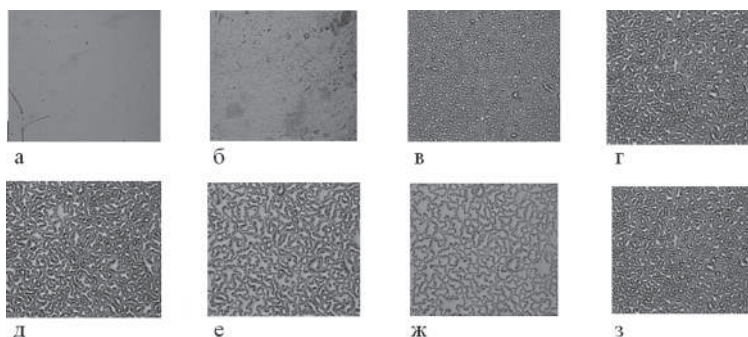


Рис. П.162

Микрофотографическая картина кинетики процесса фазообразования при последовательном синтезе полуВПС, состоящей из сетчатого полимера на основе триметакрилата триметил-1,1,1-пропана и линейного полимера на основе циклоалифатического эпоксидного олигомера, который реагировал с метилгексагидрофталевым ангидридом при 160°C в течение 0 (а), 10 (б), 60 (в), 146 (г), 249 (д), 657 (е), 1154 (ж) и 2818 (з) секунд. Состав эпоксид/акрилат = 80/20 (данные J. Duan и др. [56])

Обобщая изложенные результаты, приходим к следующему заключению. Фазовая организация индуцируется химическим процессом синтеза ВПС и зависит от его кинетических особенностей. Важную роль при этом играет соотношение скоростей образования компонентов ВПС. Фазовый распад, протекающий, как правило, по спиновальному механизму, начинается задолго до точки геля, но топологическая структура формирующихся сеток и степень их взаимопроникновения напрямую влияют на степень фазового расслоения и размер доменов выделившейся фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно рекомендациям IUPAC, синтез полимеров различают по механизму формирования: полимеризация как цепной процесс соединения мономеров, поликонденсация как ступенчатый процесс с выделением низкомолекулярного продукта и полиприсоединение как ступенчатый процесс без выделения такового. Как видно, эти определения сочетают химическую и топологическую (цепной, ступенчатый) стороны. Поскольку в предложенной книге акценты расставлены на кинетических принципах формирования полимеров, для кинетического определения использована несколько иная терминология: полимеризация как цепной и поликонденсация как ступенчатый процесс. При этом обосновано требование различного подхода к поликонденсации и полимеризации, хотя провести между ними четкую грань не всегда удается: некоторые процессы сочетают в себе кинетические признаки обоих типов.

Так, например, анионная полимеризация с переносом протона сочетает признаки живой полимеризации (постоянство концентрации активных центров) и поликонденсации (реакция макромолекул друг с другом). Другой пример: анализ кинетики полимеризации гидроксикалметакрилатов показал, что среднечисленная степень полимеризации P_n независимо от соотношения кинетичес-

ких констант описывается выражением $P_n = (1 - \alpha)^{-1}$, что характерно именно для поликонденсации.

Хотя процесс самоконденсирующейся виниловой полимеризации относят к полимеризационному типу, по кинетическим признакам это типичная реакция поликонденсации. Однако между ними существует кардинальное различие: при поликонденсации расходуются обе реакционноспособные группы, *A* и *B*, а при самоконденсирующейся виниловой полимеризации расходуются только *A*-группа, общая же концентрация активных центров остается постоянной.

Процессы поликонденсации целого ряда ароматических полиамидов, сложных и простых полиэфиров, в которых растущая концевая функциональная группа становится наиболее активной вследствие наличия резонансного или индуктивного влияния, может реализоваться как полимеризационный.

Принцип структурной кинетики предполагает установление причинной связи между кинетическими особенностями процесса и структурой образующегося полимера. Химический уровень, в основном, определяется химией исходных веществ и зависит от кинетики в слабой степени. Напротив, другие структурные уровни, в частности топологический, напрямую зависят от механизма и кинетики процесса. Так, например, в качестве основной топологической характеристики линейных полимеров является ММР. В связи с этим в книге обсуждаются особенности его параметров при поликонденсации с одной стороны, а с другой — «живой» и «псевдоживой» полимеризации с различными видами инициирования, влияние передачи и обрыва цепи, в том числе, с меняющимися в процессе кинетическими константами. Особенности формирования топологической структуры сетчатых полимеров различны в процессах поликонденсации, трехмерной радикальной, ионной и контролируемой радикальной полимеризации.

Связь морфологии полимера с химическим и топологическим строением очевидна; вместе с тем и надмолеку-

лярным, и особенно дисперсно-коллоидным уровнем в значительной степени управляет кинетика. Соотношение скоростей химических и физических процессов определяет глубину микрофазового распада, фазовую организацию системы.

Современная вычислительная техника позволяет моделировать практически любые реакции и решать сколько угодно сложные кинетические задачи. Но для качественной оценки и наглядности бывает полезно использовать другие подходы — вероятностные и смешанные типы концепции блоков связей. Но при этом необходимо представлять область их применимости и отдавать себе отчет в их ограниченности. Смею надеяться, что данная книга поможет в этом разобраться.

ЛИТЕРАТУРА

К ЧАСТИ I

1. *Caplin. E. C.* Copolymerization. IV. The Validity of the Tri-polymer Equation for the Systems: Styrene — Vinyl Chloride — Methyl Acrylate and Styrene — Vinyl Chloride — Acrylonitrile / E. C. Caplin, G. E. Ham, R. G. Fordyce // J. Amer. Chem. Soc. — 1948. — Vol. 70. — P. 538.
2. *O'Driscoll. K. F.* The effect of benzyl alcohol on pulsed laser polymerization of styrene and methylmethacrylate / K. F. O'Driscoll, M. J. Monteiro, B. Klumperman // J Polym Sci, Polym Chem. — 1997. — Vol. 35. — P. 515.
3. *Plesch. P. H.* On the propagation rate constants of cationic polymerizations // J. Polym. Sci., Polym. Chem. — 2002. — Vol. 40. — P. 2537.
4. *Smid. J.* The discovery of two kinds of ion pairs // J. Polym. Sci., Polym. Chem. — 2004. — Vol. 42. — P. 3655.
5. *Aubriet. F.* Activation Processes and Polyethylene Formation on a Phillips Model Catalyst Studied by Laser Ablation, Laser Desorption, and Static Secondary Ion Mass Spectrometry / F. Aubriet, J.-F. Muller, C. Poleunis [et al.] // J. Am Soc. Mass. Spectrom. — 2006. — Vol. 17. — P. 406.
6. *Тигер. Р. П.* О роли среды в механизме взаимодействия изоцианатов со спиртами / Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис // Кинетика и катализ. — 1965. — № 6. — С. 544.
7. *Stovbun. E. V.* The Role of Intermolecular Interactions in Polyurethane Formation / E. V. Stovbun, V. P. Lodygina, E. R. Badamshina [et al.]; eds. B. A. Rozenberg, G. M. Sigalov //

- Heterophase network polymers. Synthesis, characterization and properties. — London; New-York : Taylor&Francis, 2002. — P. 127.
8. *Swier. S.* Role of Complex Formation in the Polymerization Kinetics of Modified Epoxy-Amine Systems / S. Swier, G. Van Assche [et al.] // *Macromolecules*. — 2005. — Vol. 38. — P. 2281.
 9. *Yokozawa. T.* Condensative Chain Polymerization in Solid-Liquid Phase. Synthesis of Polyesters with a Defined Molecular Weight and a Narrow Molecular Weight Distribution by Polycondensation / T. Yokozawa, H. Suzuki // *Chem Soc.* — 1999. — Vol. 121. — P. 11573.
 10. *Buback. M.* Critically Evaluated Termination Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization. 1. The Current Situation. *Macromol.* / M. Buback, M. Egorov, R. G. Gilbert [et al.] // *Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 203. — P. 2570.
 11. *Braun. W. J.* Peroxide decomposition and cage effect / W. Braun, L. Rajbenbach, F. R. Eirich // *Phys. Chem.* — 1962. — Vol. 66. — P. 1591.
 12. *Королев, Г. В.* Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности ассоциатов высших алкил-метакрилатов / Г. В. Королев, А. А. Ильин, М. Е. Соловьев [и др.] // *Высокомолекулярные соединения, сер. А*. — 2002. — № 44. — С. 1947.
 13. *Тарасов, Д. Н.* Роль подвижности фрактальных кластеров в динамике химических реакций / Д. Н. Тарасов, Р. П. Тигер // *Хим. физика*. — 2006. — № 25. — С. 13.

К ЧАСТИ II

1. *Held. D.* Kinetic Treatment of Slow Initiation in Living Carbocationic Polymerization and Investigation of Benzyl Halides as Initiators for the Polymerization of Isobutylene / D. Held, B. Iván, A. H. E. Müller // *Macromolecules*. — 1998. — Vol. 31. — P. 7199.
2. *Zhang. W.* Highly Efficient, Living Coordinative Chain-Transfer Polymerization of Propene with ZnEt_2 : Practical Production of Ultrahigh to Very Low Molecular Weight Amorphous Atactic Polypropenes of Extremely Narrow Polydispersity / W. Zhang, L. R. Sita // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — Vol. 130. — P. 442.
3. *Fawcett A. H.* A Monte-Carlo Study of Ring Formation and Molecular Configurations during Step Growth on a Lattice in

- Three Dimensions / A. H. Fawcett, R. A. W. Mee, F. V. McBride // *Macromolecules*. — 1995. — Vol. 28. — P. 1481.
4. *Campbel. J. D.* High-temperature polymerization of styrene: Mechanism determination with preparative gel permeation chromatography, matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, and ^{13}C nuclear magnetic resonance / J. D. Campbell, J. A. Allaway, F. Teymour, [et al.] // *J. Appl. Polymer Sci.* — 2004. — Vol. 94. — P. 890.
 5. *Zetterlund. P. B.* Free Radical Bulk Polymerization of Styrene: Simulation of Molecular Weight Distributions to High Conversion Using Experimentally Obtained Rate Coefficients / P. B. Zetterlund, H. Yamazoe, B. Yamada // *Macromol. Theory Simul.* — 2003. — Vol. 12. — P. 379.
 6. *Clay. P. A.* Molecular Weight Distributions in Free-Radical Polymerizations. 1. Model Development and Implications for Data Interpretation / P. A. Clay, R. G. Gilbert // *Macromolecules*. — 1995. — Vol. 28. — P. 552.
 7. *Johnston-Hall. G.* Diffusion Controlled Termination of Linear Polystyrene Radicals in Linear, 4-Arm, and 6-Arm Star Polymer Matrices in Dilute, Semidilute, and Concentrated Solution Conditions / G. Johnston-Hall, M. J. Monteiro // *Macromolecules*. — 2008. — Vol. 41. — P. 727.
 8. *Shipp. D. A.* Chain Length Dependence of Radical Radical Termination in Free Radical Polymerization: A Pulsed Laser Photolysis Investigation / D. A. Shipp, D. H. Solomon, T. A. Smith [et al.] // *Macromolecules*. — 2003. — Vol. 36. — P. 2032.
 9. *Willemse. R. X. E.* Application of Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry in Pulsed Laser Polymerization. Chain-Length-Dependent Propagation Rate Coefficients at High Molecular Weight: An Artifact Caused by Band Broadening in Size Exclusion Chromatography / R. X. E. Willemse, B. B. P. Staal, A. M. van Herk [et al.] // *Macromolecules*. — 2003. — Vol. 36. — P. 9797.
 10. *Buback. M.* Termination Kinetics of Dibutyl Itaconate Free-Radical Polymerization Studied via the SP-PLP-ESR Technique / M. Buback, M. Egorov, T. Junkers, E. Panchenko // *Macromol. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 206. — P. 333.
 11. *Shipp. D. A.* Chain Length Dependence of Radical Radical Termination in Free Radical Polymerization: A Pulsed Laser Photolysis Investigation / D. A. Shipp, D. H. Solomon, T. A. Smith [et al.] // *Macromolecules*. — 2003. — Vol. 36. — P. 2032.
 12. *Beginn. U.* Conversion Dependence of the Branching Density for the Polycondensation of AB_n Monomers / U. Beginn,

- C. Drohmann, M. Möller // *Macromolecules*. — 1997. — Vol. 30. — P. 4112.
13. *Parker. D.* Synthesis, Structure, and Properties of Core-Terminated Hyperbranched Polyesters Based on Dimethyl 5-(2-Hydroxyethoxy)isophthalate / D. Parker, W. J. Feast // *Macromolecules*. — 2001. — Vol. 34. — P. 5792.
 14. *Ohta. Y.* Synthesis and Properties of a Variety of Well-Defined Hyperbranched *N*-Alkyl and *N*-H Polyamides by Chain-Growth Condensation Polymerization of AB₂ Monomers / Y. Ohta, Y. Kamijyo, S. Fujii [et al.] // *Macromolecules*. — 2011. — Vol. 44. — P. 5112.
 15. *Kawaguchi. S.* Synthesis of Methacrylate-Ended Poly(*n*-hexyl isocyanate) Rodlike Macromonomers and Their Radical Copolymerization Behavior / S. Kawaguchi, T. Mihara, M. Kikuchi [et al.] // *Macromolecules*. — 2007. — Vol. 40. — P. 950.
 16. *Rajatapiti. P.* Bulk and emulsion copolymerizations of *n*-butyl acrylate and poly(methyl methacrylate) macromonomer / P. Rajatapiti, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser // *J. Appl. Polymer Sci.* — 1996. — Vol. 61. — P. 891.
 17. *Chen. C. C.* Living carbocationic polymerization / C. C. Chen, G. Kaszas, J. E. Puskas [et al.] // *Polym. Bull.* — 1989. — Vol. 22. — 463.
 18. *Matyjaszewski. K.* Synthesis and Characterization of Star Polymers with Varying Arm Number, Length, and Composition from Organic and Hybrid Inorganic/Organic Multifunctional Initiators / K. Matyjaszewski, P. J. Miller, J. Pyun [et al.] // *Macromolecules*. — 1999. — Vol. 32. — P. 6526.
 19. *Mansfield. M. L.* Monte Carlo studies of dendrimer macromolecules / M. L. Mansfield, L. I. Klushin // *Macromolecules*. — 1993. — Vol. 26. — P. 4262.
 20. *Boris. D.* A Self-Consistent Mean Field Model of a Starburst Dendrimer: Dense Core vs Dense Shell / D. Boris, M. Rubinstein // *Macromolecules*. — Vol. 29. — P. 7251.
 21. *Tomalia. D. A.* Architecturally Driven Properties Based on the Dendritic State / D. A. Tomalia // *High Perform. Polym.* — 2001. — Vol. 13. — S. 1.
 22. *Gao. H.* Synthesis of Polyacrylate Networks by ATRP: Parameters Influencing Experimental Gel Points / H. Gao, W. Li, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. — 2008. — Vol. 41. — P. 2335.
 23. *W. van Camp.* Effect of crosslinker multiplicity on the gel point in ATRP / W. van Camp, H. Gao, F. E. Du Prez [et al.] //

- J Polym Sci Part A, Polym Chem. — 2010. — Vol. 48. — P. 2016.
24. *Ide, N.* Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. Evaluation of Pendant-Vinyl Reactivity / N. Ide, T. Fukuda // *Macromolecules*. — 1997. — Vol. 30. — P. 4268.
 25. *Okay, O.* Cyclization and Reduced Pendant Vinyl Group Reactivity during the Free-Radical Crosslinking Polymerization of 1,4-Divinylbenzene / O. Okay, M. Kurz, K. Lutz [et al.] // *Macromolecules*. — 1995. — Vol. 28. — P. 2728.
 26. *Ikeda, J.* Effect of primary polymer chain rigidity on intramolecular cyclization and intramolecular crosslinking in free-radical crosslinking monomethacrylate/dimethacrylate copolymerizations / J. Ikeda, Y. Hasei, Y. Yasuda [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2004. — Vol. 94. — P. 1086.
 27. *Schröder, U. P.* Computer simulation of network formation via crosslinking copolymerization / U. P. Schröder, W. Oppermann // *Macromol. Theory Simul.* — 1997. — Vol. 6. — P. 151.
 28. *Andrzejewska, E.* Calorimetric study of photopolymerisation of divinyl monomers // *Macromol. Sympos.* — 2001. — Vol. 171. — P. 243.
 29. *Рощупкин, В. П.* Структурно-физические превращения в процессах радикальной полимеризации / В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Ю. Б. Калмыков [и др.] // *Высокомолекулярное соединение*, Сер. А. — 1977. — № 19. — С. 699.
 30. *Rey, L.* Reaction Kinetics and Morphological Changes during Isothermal Cure of Vinyl/Dimethacrylate Networks / L. Rey, J. Galy, H. Sautereau // *Macromolecules*. — 2000. — Vol. 33. — P. 6780.
 31. *Hiller, J. C.* Reaktive Mikrogele, X. Anionische. Polymerisation von 1,4-diisopropenylbenzol und 1,4-Divinylbenzol in verdünnter lösung / J. C. Hiller, W. Funke // *Angew Makromol. Chem.* — 1979. — Vol. 77. — P. 161.
 32. *Zhang, Y.* Study of UV Cure Kinetics Resulting from a Changing Concentration of Mobile and Trapped Radicals / Y. Zhang, D. E. Kranbuehl, H. Sautereau [et al.] // *Macromolecules*. — 2008. — Vol. 41. — P. 708.
 33. *Hutchison, J. B.* Off-Lattice Approach to Simulate Radical Chain Polymerizations of Tetrafunctional Monomers / J. B. Hutchison, K. S. Anseth // *Macromol. Theory Simul.* — 2001. — Vol. 10. — P. 600.
 34. *Фаттахов, М. Н.* Моделирование динамики развития трехмерной полимерной структуры диаллилизфталата /

- М. Н. Фаттахов, Р. Р. Исмаилов, Э. Д. Шакирьянов [и др.] // Вест. Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. — 2011. — № 3 (2). — С. 141.
35. Курмаз, С. В. Применение ИК-спектроскопии для исследования кинетики радикальной сополимеризации / С. В. Курмаз, В. П. Рощупкин // Высокомогл. соединения, Сер. Б. — 1997. — № 39. — С. 1557.
 36. Smeets, N. M. B. Polymer Architecture Control in Emulsion Polymerization via Catalytic Chain Transfer Polymerization / N. M. B. Smeets, M. W. Freeman, T. F. L. McKenna // Macromolecules. — 2011. — Vol. 44. — P. 6701.
 37. Funke, W. Microgels-Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure / W. Funke, O. Okay, B. Joos-Müller // Adv. Polym. Sci. — 1998. — Vol. 136. — P. 139.
 38. Ide, N. Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. 2. Gelation / N. Ide, T. Fukuda // Macromolecules. — 1999. — Vol. 32. — P. 95.
 39. Джавадян, Э. А. Кинетические закономерности полимеризации диглицидилового эфира дифенилолпропана под действием третичного амина / Э. А. Джавадян, Л. М. Богданова, В. И. Иржак [и др.] // Высокомогл. соединения, сер. А. — 1997. — № 39. — С. 591.
 40. Wang, A. R. Zhu. Branching and gelation in atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate / A. R. Wang, S. Zhu // Polym. Eng. Sci. — 2005. — Vol. 45. — P. 720.
 41. Ланцов, В. М. Кинетика поликонденсации диглицидилового эфира дифенилолпропана и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана / В. М. Ланцов, М. К. Пактер, В. И. Иржак [и др.] // Высокомогл. соединения, сер. А. — 1989. — № 29. — С. 2292.
 42. Villar, M. A. Influence of Pendant Chains on Mechanical Properties of Model Poly(dimethylsiloxane) Networks. 1. Analysis of the Molecular Structure of the Network / M. A. Villar, M. A. Bibbó, E. M. Vallés // Macromolecules. — 1996. — Vol. 29. — P. 4072.
 43. Villar, M. A. Influence of Pendant Chains on Mechanical Properties of Model Poly(dimethylsiloxane) Networks. 2. Viscoelastic Properties / M. A. Villar, E. M. Vallés // Macromolecules. — 1996. — Vol. 29. — P. 4081.
 44. Helfand, E. Elastically Ineffective Polymer Chains in Rubbers / E. Helfand, A. E. Tonelli // Macromolecules. — 1974. — Vol. 7. — P. 832.

45. *Акатенков, Р. В.* Модифицирование эпоксидных полимеров малыми добавками многослойных углеродных нанотрубок / Р. В. Акатенков, В. Н. Алексагин, И. В. Аношкин [и др.] // Высокомолекулярные соединения, сер. А. — 2014. — № 56. — С. 316.
46. *Рогинская, Г. Ф.* О механизме формирования структуры эпоксидно-каучуковых композиций / Г. Ф. Рогинская, В. П. Волков, А. Е. Чалых [и др.] // Докл. АН СССР. — 1980. — № 252. — С. 402.
47. *Рогинская, Г. Ф.* Кинетический подход к регулированию фазовой структуры полимерных композиций / Г. Ф. Рогинская, В. П. Волков, Э. А. Джавадян [и др.] // Докл. АН СССР. — 1986. — № 290. — С. 630.
48. *Никитин, О. В.* О формировании фазовой структуры в отверждающейся полимер-олигомерной системе / О. В. Никитин, Б. А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения, сер. А. — 1992. — № 4. — С. 139.
49. *Cook, W. D.* Effect of curing order on the curing kinetics and morphology of bisGMA/DGEBA interpenetrating polymer networks / W. D. Cook, F. Chen, S. K. Ooi, C. Moorhoff, R. Knott // Polym. Int. — 2006. — Vol. 55. — P. 1027.
50. *Kim, S. K.* Polyurethane-polystyrene interpenetrating polymer networks synthesized in the presence of a common solvent / S. K. Kim, S. C. Kim // Polym. Bull. — 1990. — Vol. 23. — P. 141.
51. *Mulder, F. M.* Cross-Linking Induced Phase Separation in SAN/SMA Semi-interpenetrating Polymer Networks Observed by Solid State NMR and Site Specific Isotope Enrichment / F. M. Mulder, W. Heinen, M. van Duin [et al.] // Macromolecules. — 2000. — Vol. 33. — P. 5544.
52. *Widmaier, J.-M.* Dependence of the phase separation process on the relative onset of network formation in simultaneous interpenetrating polymer networks / J.-M. Widmaier, A. Nilly, J.-M. Chena [et al.] // Polymer. — 2005. — Vol. 46. — P. 3318.
53. *Lipatov, Y. S.* Confinement effects on the kinetics of formation of sequential semi-interpenetrating polymer networks / Y. S. Lipatov, T. T. Alekseeva, L. A. Sorochnikskaya, [et al.] // Polym. Bull. — 2008. — Vol. 59. — P. 739.
54. *Goswami, S.* Sequential interpenetrating polymer networks of novolac resin and poly(*n*-butyl methacrylate) / S. Goswami, D. Chakrabarty // J Appl Polym Sci. — 2006. — Vol. 102. — P. 4030.
55. *Liu, Y.* The effect of gelation sequence on the mechanical properties of plasticized polyurethane-poly (glycidyl metha-

- crylate) simultaneous interpenetrating network / Y. Liu, Z. Zhu, T. Gao [et al.] // Polym. Bull. — 1999. — Vol. 42. — P. 93.
56. Duan, J. On-line monitoring of cycloaliphatic epoxy/acrylate interpenetrating polymer networks formation and characterization of their mechanical properties / J. Duan, C. Kim, P. Jiang // J Polym. Res. — 2009. — Vol. 16. — P. 45.

МОНОГРАФИИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

1. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. — М. : Научн. мир, 1999.
2. Бартенев, Г. М. Физика полимеров / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. — Л. : Химия, 1990.
3. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. — Л. : Химия, 1990.
4. Гладышев, Г. П. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения / Г. П. Гладышев, В. А. Попов. — М. : Наука, 1979.
5. Дои, М. Динамическая теория полимеров / М. Дои, С. Эдвардс. — М. : Мир, 1998.
6. Жен, П. Де. Идеи скейлинга в физике полимеров. — М. : Мир, 1982.
7. Иржак, В. И. Архитектура полимеров. — М. : Наука, 2012.
8. Иржак, В. И. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / В. И. Иржак., Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан. — М. : Наука, 1979.
9. Королев, Г. В. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры / Г. В. Королев, М. М. Могилевич. — СПб. : Химиздат, 2006.
10. Коршак, В. В. Разнозвенность полимеров. — М. : Наука, 1977.
11. Межиковский, С. М. Химическая физика отверждения олигомеров / С. М. Межиковский, В. И. Иржак. — М. : Наука, 2008.
12. Платэ, Н. А. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: теория и эксперимент / Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Я. В. Кудрявцев. — М. : Наука, 2008.
13. Силинг, М. И. Поликонденсация: Физико-химические основы и математическое моделирование. — М. : Химия, 1988.

14. *Липатов, Ю. С.* Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко. — Киев : Наукова думка, 1971.
15. *Тагер, А. А.* Физикохимия полимеров. — М. : Научн. мир, 2007.
16. *Хозин, В. Г.* Усиление эпоксидных полимеров. — Казань : ПИК «Дом печати», 2004.
17. *Шварц, М.* Анионная полимеризация. — М. : Мир, 1971.
18. *Эммануэль, Н. М.* Курс химической кинетики / Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре. — М. : Высш. шк., 1984.
19. Энциклопедия полимеров / под ред. В. А. Каргина, В. А. Кабанова. — Т. 1–3. — М. : Сов. энцикл., 1972–1977.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение.	
Принцип структурной кинетики	9

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Глава первая

Основы химической кинетики	15
1.1. Порядок реакции	15
1.2. Кинетика сложных реакций	18
1.2.1. Последовательные реакции	18
1.2.2. Параллельные реакции	22
1.2.3. Автокаталитические реакции	28

Глава вторая

Реагенты и активные центры	32
2.1. Мономеры и функциональные группы	32
2.1.1. Соединения с винильной группой	33
2.1.2. Циклические мономеры	36
2.1.3. Соединения с другими функциональными группами	38
2.2. Активные центры	40
2.2.1. Радикалы	40
2.2.2. Анионы	64
2.2.3. Катионы	77
2.2.4. Активные центры координационной полимеризации	83

Глава третья

Кинетика реакций конденсации	91
3.1. Реакции гидроксильных групп	91
3.1.1. Этерификация	91
3.1.2. Уретанообразование	93
3.2. Реакции эпоксидных групп	95
3.3. Click-реакции	97

Глава четвертая

Кинетические принципы формирования полимеров	101
4.1. Кинетические типы реакций роста цепи	101
4.2. Среда как кинетический фактор	104
4.2.1. Роль вязкости	105
4.2.2. О надмолекулярной структуре жидких смесей	107
4.2.3. Связь кинетики полимеризации с надмолекулярной организацией исходных систем	111

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Глава пятая

Типы топологической структуры	119
5.1. Линейные полимеры	119
5.2. Циклические полимеры	123
5.3. Разветвленные полимеры	125
5.4. Сетчатые полимеры	128

Глава шестая

Кинетика образования линейных и циклических полимеров	130
6.1. Поликонденсация	130
6.1.1. Поликонденсация однотипных по функциональным группам реагентов	130
6.1.2. Поликонденсация разнотипных по функциональным группам реагентов	142
6.2. Полимеризация	149
6.2.1. Живая полимеризация	149
6.3. Сополимеризация	186
6.3.1. Кинетика сополимеризации и состав сополимера	187

6.3.2. Распределение компонентов по цепи сополимера	192
6.4. Циклизация линейных полимеров	196
6.5. Полимеризация с обрывом цепи (радикальная полимеризация)	200
6.5.1. Классический механизм (неизменность кинетических констант в процессе полимеризации)	201
6.5.2. Изменение кинетических констант в процессе полимеризации	204

Глава седьмая

Кинетика формирования разветвленных полимеров	216
7.1. Полимеры типа нерегулярных деревьев Кейли	216
7.1.1. Реакция передачи цепи на полимер	216
7.1.2. Сверхразветвленные полимеры	226
7.2. Полимеры с определенной архитектурой (регулярные деревья Кейли)	284
7.2.1. Сополимеризация с использованием макромономеров (grafting through)	284
7.2.2. Дивергентный способ синтеза (grafting from), принцип «core first» (исходя из корня)	288
7.2.3. Конвергентный способ синтеза (grafting onto), принцип «arms first» (сначала ветви)	293
7.3. Дендримеры и дендроны	299
7.3.1. Дивергентный и конвергентный синтезы	300
7.3.2. Дендритные полимеры	312

Глава восьмая

Критическая конверсия	315
8.1. Принципы расчетов гель-точки	315
8.2. Процессы поликонденсации	317
8.2.1. Статистические методы	317
8.2.2. Концепция блоков связей	322
8.2.3. Кинетический подход	333
8.3. Процессы полимеризации	342
8.3.1. Живая полимеризация	345
8.3.2. Полимеризация с обрывом цепи	362

Глава девятая

Сетчатые полимеры	368
9.1. Процессы полимеризации	368
9.1.1. Трехмерная радикальная полимеризация	368
9.1.2. Ионная и контролируемая (псевдоживая) радикальная полимеризация	380

9.2. Гелеобразование в процессах поликонденсации	385
9.3. Сшивание макромолекул	396

Глава десятая

Кинетика формирования надмолекулярной структуры	401
10.1. Роль автокатализа	401
10.2. Фазовое разделение в отверждающихся полимер-олигомерных системах	403
10.2.1. Основные представления о фазовом распаде	403
10.2.2. Фазовый распад в условиях протекания химической реакции	407
10.3. Взаимопроникающие сетки	412
10.3.1. Одновременные ВПС	413
10.3.2. Последовательные ВПС	418
Заключение	424
Литература	427
К части I	427
К части II	428
Монографии для углубленного изучения	434

Вадим Исакович ИРЖАК

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *Н. В. Столярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 22.07.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108 ¹/₃₂.
Печать офсетная. Усл. п. л. 23,10. Тираж 30 экз.

Заказ № 768-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.