

Кинетика отверждения олигомеров[†]

В.И.Иржак, С.М.Межиковский

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской обл., факс (496) 515–5420

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (495) 938–2156

Проанализированы общие и различные черты полимеризационных и поликонденсационных процессов формирования сетчатых полимеров из олигомеров. Рассмотрены кинетические особенности этих процессов, связанные со структурой олигомерной жидкости, а также некоторые аспекты формирования надмолекулярной структуры полимеров.

Библиография — 221 ссылка.

Оглавление

I. Введение	78
II. Влияние надмолекулярной организации жидких олигомеров на процесс сеткообразования	79
III. Реакция циклизации	87
IV. Кинетика гелеобразования в процессах полимеризации	90
V. Кинетика гелеобразования при поликонденсации	97
VI. Заключение	101

I. Введение

Информация об изменениях концентраций исходных реагентов и(или) продуктов реакции в ходе химических превращений низкомолекулярных веществ в низкомолекулярные продукты иного строения исчерпывающе описывает кинетику этих процессов.¹ Вероятные при этом побочные реакции, во-первых, обычно протекают с меньшими скоростями, во-вторых, могут быть подавлены подбором соответствующих режимов реакции (существенным параметром в этом случае является выход целевого продукта). Примеси могут быть удалены различными способами, и, в принципе, можно достичь 100%-ной степени чистоты продукта реакции. Это уже вопросы технологии и экономики. Важно, что конечный низкомолекулярный продукт может быть получен в виде индивидуального вещества с заданной химической структурой, не зависящей от условий проведения реакции.

В.И.Иржак. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (496) 522–2163, e-mail: irzhak@icp.ac.ru

Область научных интересов: кинетика и механизмы процессов формирования полимеров, релаксационные свойства полимеров и полимерных композитов, межфазное взаимодействие в полимерных композиционных материалах.

С.М.Межиковский. Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ИХФ РАН. Телефон: (495) 251–0728, e-mail: mezhik@run.ru

Область научных интересов: физика, химия, физикохимия и технология олигомерных систем и их превращений в сетчатые полимеры.

Совершенно иное положение создается, если химические превращения низкомолекулярных реагентов приводят к образованию макромолекул, в частности сетчатых полимеров. В силу статистического характера этих процессов одни и те же исходные реагенты могут дать продукты, различающиеся по молекулярной структуре и, следовательно, по физическим свойствам. Даже в самом простом случае возникает ситуация, которую Коршак назвал «разнозвенностью»: ² например, присоединение мономеров по типу «голова к голове» и «голова к хвосту», 1,2- и 1,4-присоединение диенов, *цис*- и *транс*-изомерия, стереоизомерия и др. Различные звенья могут быть по-разному распределены в линейной цепи, по-разному чередоваться, формировать последовательности (блоки) разной длины. Таким образом, из одних и тех же реагентов образуются полимеры с различной молекулярной структурой, т.е. формируется тот уровень организации, который описывается химическими символами. Именно этот структурный уровень определяет основные свойства полимеров, что демонстрирует атомно-групповой метод Аскадского ³ и Ван-Кревелена. ⁴ Конечно, варьируя условия (температуру, давление, катализаторы и т.д.), можно в ходе реакции добиться увеличения выхода продукта того или иного конкретного строения, но в реальных условиях синтеза выход никогда не достигает 100%. Разделение смеси продуктов с целью выделения строго индивидуального вещества практически невозможно. Если в результате реакции образуются сетчатые полимеры, то получение индивидуального вещества с заданным молекулярным строением не только практически, но и в принципе невозможно.

Дата поступления 5 октября 2007 г.

[†] Посвящается памяти Геннадия Владимировича Королева.

Положение осложняется еще в большей степени, если реагентами, участвующими в построении цепи полимера, являются олигомеры. С одной стороны, для синтетических олигомеров характерно наличие молекулярной неоднородности:⁵ распределение по длинам (молекулярно-массовое распределение (ММР)) и функциональным группам (распределение по типам функциональности). Поэтому в макромолекулах, полученных из олигомеров, создается дополнительная по сравнению с макромолекулами, синтезированными из низкомолекулярных соединений, неопределенность в молекулярной структуре полимера. С другой стороны, для жидких олигомерных систем характерно наличие определенного типа межмолекулярной организации:^{6–10} присутствуют агрегаты разного вида — молекулярные ассоциаты, кластеры нематического типа и т.п. Их наличие (и разнообразие) не только влияет на кинетические особенности процесса образования полимера, но и может «наследоваться» полимерными продуктами. Следовательно, открывается возможность варьирования надмолекулярной структуры, под которой мы понимаем характер взаимного расположения химически однотипных фрагментов макромолекул, определяющий плотность упаковки полимерного материала.

Важнейшей характеристикой продуктов полимеризации является их топологическое строение,¹¹ при описании которого отвлекаются от конкретного химического строения макромолекул — их представляют в виде нитей. Нити могут быть различной длины, с разным ММР, линейные или ветвящиеся, образовывать сложные циклические структуры (включая химически не связанные, катенаны) вплоть до непрерывной (трехмерной) сетки. На этом уровне структуру сетчатого полимера рассматривают как граф¹² и используют такие понятия, как распределения узлов по числу и функциональности (разветвленности), межузловых цепей по длинам, циклов по размерам и т.д., — без конкретизации их химической природы. Условия проведения процесса существенно влияют на этот уровень структурной организации.

Процесс формирования сетчатой полимерной структуры сопровождается не только изменением консистенции реагентов, но и фазовыми и агрегатными переходами. В результате перехода жидкость (мономер, олигомер) → твердое (эластичное) полимерное тело вследствие его микрогетерогенного характера и особенностей фазового разделения образуются структуры с разной морфологией, например с разным распределением фазовых включений по размерам и составу. Поэтому свойства полимера будут зависеть от его морфологии на коллоидном уровне структурной организации, который во многом определяется режимом отверждения.¹³

Таким образом, для характеристики кинетики процессов образования полимеров недостаточно знать изменение концентраций реагентов. Необходимо учитывать структурный аспект. А для этого требуются более тонкие методы описания процесса, чем методы формальной кинетики химических реакций.

В первую очередь это касается принципов формирования полимерной цепи. Выделяют два основных типа процессов^{11, 14, 15} — позвенный рост цепи и рост путем соединения фрагментов, — которые соответственно можно описать следующими уравнениями:



Здесь подстрочными индексами обозначены числа звеньев в активной цепи R , M — мономер или олигомер, превращающийся в звено полимера.

Первый тип формирования цепи характеризуется тем, что независимо от вида активного центра (радикал, ион,

функциональная группа) число цепей не меняется. Во втором случае растущие цепи взаимодействуют не только с исходными компонентами: благодаря наличию реакционно-способных функциональных групп менее крупные макромолекулы могут вступать в реакции между собой, что приведет к появлению более крупных макромолекул. Число цепей при этом уменьшится. Очевидно, что описание кинетики процесса в этих двух случаях требует разных подходов.

Первый путь формирования цепи можно трактовать как полимеризационный, второй — поликонденсационный (в англоязычной литературе соответственно — addition polymerization и stepwise polymerization). Эта терминология имеет сугубо кинетический смысл, и ее трактовка отличается от обычно принятой химической трактовки,¹⁶ восходящей еще к Карозерсу.¹⁷ К полимеризационным относят реакции, протекающие без выделения побочных продуктов, а к поликонденсационным — реакции, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных продуктов реакции. Здесь уместно процитировать Шварца:¹⁸ «Во многих процессах поликонденсации каждое образование новой связи сопровождается одновременным отщеплением малой молекулы. ... Ранее полагали, что такое отщепление является наиболее характерной особенностью поликонденсации, отличающей ее от полимеризации. Эту точку зрения в настоящее время нельзя считать правильной».

Но процесс формирования сетчатой структуры не исчерпывается лишь химическими превращениями компонентов. Наряду с химическими реакциями параллельно или последовательно, одновременно или с запаздыванием протекают физические процессы, приводящие к изменению трансляционной подвижности реагентов и ограничению стерической доступности активных центров, что неизбежно сказывается на скорости взаимодействия. По ходу химической реакции могут меняться агрегатное и фазовое состояния системы. Этим обусловлены многостадийность процесса сеткообразования, различие законов химической кинетики на разных стадиях процесса, причем химические и физические процессы взаимосвязаны.

В настоящем обзоре проанализированы общие и различные черты полимеризационных и поликонденсационных процессов формирования сетчатой структуры полимеров из реакционноспособных олигомеров не столько на молекулярном, сколько на топологическом, надмолекулярном и коллоидном уровнях структурной иерархии полимеров.

II. Влияние надмолекулярной организации жидких олигомеров на процесс сеткообразования

1. О надмолекулярной структуре олигомерных жидкостей

Макроскопическую олигомерную систему можно рассматривать как сумму микроскопических подсистем (элементов системы), которые в процессе достижения равновесия продолжают обмениваться веществом и энергией между собой и с окружающей их средой.⁸ В качестве таких подсистем выступают неоднородности структуры: для гетерогенных систем это могут быть фазовые включения; если же система гомогенна, то неоднородности представляют собой флуктуации плотности, а для многокомпонентных систем — флуктуации концентрации с разными временными и пространственными параметрами. Любая олигомерная система состоит из организованных (агрегированных) и неорганизованных молекул. В свою очередь, подсистема агрегатов делится на

сиботаксисы[‡] и ассоциаты. Эти термины, отнесенные к жидкому состоянию олигомеров, отражают разные типы долгоживущих надмолекулярных структурных образований, различающихся пространственным расположением и ориентацией молекул внутри локальной неоднородности жидкости.

Для дифференциации понятий ассоциат и сиботаксис используются введенные для них в работах^{8, 20–22} общие и отличительные признаки. Общие признаки: а) обе надмолекулярные структуры однотипны по составу; б) они не являются фазовыми образованиями; в) времена их жизни больше, чем у среднестатистических тепловых флуктуаций, зависят от состава и температуры системы, энергии межмолекулярных взаимодействий и конформации молекул. Отличительный признак: сиботаксисам присуща определенная степень анизотропии в пространственном расположении молекул, а ассоциаты всегда изотропны. При определенных условиях ассоциаты могут трансформироваться в сиботаксисы и наоборот. В равновесной макроскопической системе повышение упорядоченности (образование агрегатов, переход ассоциат → сиботаксис и т.д.) в одном ее месте неизбежно влечет за собой разупорядочение в другом. Прямой и обратный переходы сиботаксис ↔ ассоциат могут происходить с одинаковыми или с разными скоростями. В сиботаксисах возможны разные формы и различные степени анизотропии. Неорганизованные молекулы могут присоединяться к агрегатам и отщепляться от них. Агрегированные жидкости могут различаться по временам жизни агрегатов, по числу агрегатов в единице объема, по размерам агрегатов, а также по ориентационной направленности молекул в разных сиботаксисах.

Причины возникновения структурной неоднородности жидких олигомеров (как и вообще жидкостей) могут быть энергетическими или энтропийными. Надмолекулярная структура в олигомерных системах может формироваться за счет сильных диполь-дипольных взаимодействий, водородных либо комплементарно-групповых связей, ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между молекулами. Она возникает как результат случайных флуктуаций теплового движения частиц, временной и пространственный масштабы которых значительно возрастают в метастабильной области и в критической точке как результат появления (при благоприятном соотношении длины и гибкости молекулы) дальнего внутримолекулярного взаимодействия, а также вследствие статической гибкости молекул.^{8–10} Таким образом, надмолекулярные структуры в олигомерных системах могут образовываться под действием сил различной природы, что в основном и определяет масштаб времен жизни разных неоднородностей.

Итак, макроскопическую структуру жидких олигомерных систем можно представить как конгломерат агрегатов разных размеров, с разными временами жизни, с изотропным и анизотропным внутренним расположением молекул, которые «диспергированы» (кавычки, потому что агрегаты не

являются фазовыми образованиями) в среде «неорганизованных» молекул. Теоретические модели надмолекулярной структуры олигомеров и доказательная экспериментальная база их корректности подробно обсуждены в монографии⁸.

2. Кинетические особенности начальных стадий процессов образования полимеров при отверждении олигомеров

а. Связь кинетики отверждения с надмолекулярной организацией исходных систем

Вопрос о влиянии внутренней структуры надмолекулярных образований олигомерных жидкостей и анизотропной упаковки молекул внутри агрегатов на кинетику сеткообразования возник еще в 1960-х годах в связи с обнаружением аномальных значений начальных скоростей отверждения для некоторых олигоэфиракрилатов. В работах^{23, 24} было показано, что начальные скорости полимеризации W_0 , т.е. скорости при степени превращения $\alpha \approx 0$, значительно (на порядки) выше «нормы». Однако в ходе полимеризации в сравнительно узком интервале $\alpha \approx 1–5\%$ они быстро снижались и становились соизмеримыми со скоростью полимеризации метилметакрилата, принятой за «норму». При введении в исходный олигомер небольших количеств низковязких растворителей этот эффект не проявлялся, а при введении высоковязких добавок он, напротив, усиливался (происходило аномальное повышение W_0). Попытки объяснить наблюдаемое явление в рамках классических кинетических схем не увенчались успехом.

Другой экспериментальный результат, противоречивший существовавшим в то время каноническим представлениям, приведен в работе²⁵. Была обнаружена область температур жидкого состояния олигомера, в которой нарушается закономерный монотонный спад W_0 по мере снижения температуры отверждения, и даже был найден очень узкий интервал, в котором W_0 растет при снижении температуры.

Эти и целый ряд других экспериментальных наблюдений за кинетикой полимеризации неперелых олигомеров (обзор исследований в этой области см. в работах^{9, 26}) невозможно было объяснить не только в рамках классической кинетики, но даже при допущении существования в реакционной способности жидкости обычных хаотических ассоциатов — локальных флуктуирующих микрообъемов с повышенной концентрацией в них функциональных групп. Поэтому потребовалось введение дополнительных предположений. В соответствии с одним из них предусматривалась возможность анизотропной упаковки реагирующих молекул внутри объемов флуктуаций концентрации жидкой системы.

Берлин и Королев²³ предположили, что в жидких олигомерах существуют надмолекулярные агрегаты, в которых пространственная ориентация молекул не хаотичная, а анизотропная (кинетически выгодные заготовки). В данных агрегатах молекулы ориентированы таким образом, что двойные связи метакриловых групп сближены и расположены в кинетически выгодном порядке. Принималось, что если времена жизни τ_p таких лабильных заготовок (сиботаксисов) соизмеримы или превышают время элементарного акта химической реакции (время жизни активного центра или переходного состояния), то за счет увеличения предэкспоненциального множителя A в выражении для кинетической константы реакции роста цепи

$$k_p = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

величина W_0 должна увеличиться по сравнению с «нормальной» скоростью полимеризации, определяемой реакционной

[‡] Термин сиботаксис (χίβοτοξ — ковчег) был введен в литературу еще в 1920-х годах Стюартом,¹⁹ но окончательно утвердился в науке благодаря фундаментальным обобщениям Френкеля.²⁰ В литературе о полимерах для обозначения подобных структурных образований часто используют появившийся позднее термин «кластер» (cluster — рой, гроздь). Последний близок к сиботаксису по смыслу, но в его определении не учтена возможность пространственной ориентации первичных частиц. Поэтому было введено понятие «нематический кластер». Этот термин, как и словосочетание «анизотропный ассоциат», которое также используется для обозначения сиботаксических областей жидкости, верно отражает физический смысл понятия. Подробнее о терминологии см. монографию⁸.

способностью двойной связи метакрилового фрагмента в процессах полимеризации метилметакрилата. Естественно, что температура и вязкость системы влияют на τ_p .

В рамках рассмотренной концепции нашел разумное объяснение и упомянутый выше экспериментальный факт «неправильного» влияния температуры на скорость реакции: при повышении температуры кинетически выгодные заготовки разрушаются, а при снижении удлиняется время их жизни. Естественно, если в олигомерной системе существуют сиботаксисы, то с ростом температуры значение W_0 должно уменьшаться. Более того, должен существовать интервал температур, в котором снижение температуры будет приводить к увеличению W_0 . Кстати, Семенов еще в 1957 г.²⁷ при объяснении резкого возрастания скорости полимеризации кристаллизующихся мономеров, которое наблюдали при понижении температуры в очень узких температурных интервалах вблизи фазового перехода, первым обосновал возможность влияния упорядоченных структур на цепные процессы.

В соответствии с этим подходом можно объяснить не только упомянутые выше, но и многие другие результаты, полученные для олигомеров разного типа.

Убедительным доказательством влияния сиботаксисов на кинетику процесса служат данные работ^{28,29}, в которых были исследованы начальные стадии полимеризации однофазных растворов тетраметилена- α,ω -диметакрилата, вязкость которого $\eta \approx 5$ сП, в неакционноспособных олигомерах разной вязкости: в бис(диоксиэтиленфталат)- α,ω -диизобутирате ($\eta \approx 1000$ сП), в триоксиэтилен- α,ω -диизобутирате ($\eta \approx 10$ сП) и в аналоге тетраметилена- α,ω -диметакрилата — тетраметилена- α,ω -диизобутирате ($\eta \approx 5$ сП). Полученные результаты сравнивали с кинетическими данными полимеризации метилметакрилата (ММА), растворенного в этих же неакционноспособных олигомерах.

На рис. 1 приведены зависимости скорости полимеризации тетраметилена- α,ω -диметакрилата, экстраполированной к начальному моменту времени (W_0), которая в данном случае нормирована к концентрации метакриловых групп в растворе, от массовой доли тетраметилена- α,ω -диметакрилата (ϕ_1). В тех же координатах (только ϕ_1 — доля ММА) приведены данные для полимеризации метилметакрилата в смеси с тетраметилена- α,ω -диизобутиратом (для смеси с триоксиэтилен- α,ω -диизобутиратом и с бис(диоксиэтиленфталат)- α,ω -диизобутиратом аналогичные

зависимости). Видно, что для растворов тетраметилена- α,ω -диметакрилата в высоковязком растворителе на кривой $W_0 = f(\phi_1)$ имеется максимум в области повышенной концентрации олигоэфиракрилата (кривая 1). По мере снижения вязкости неакционноспособного растворителя максимум скорости постепенно уменьшается (кривая 2), а для смеси компонентов с близкими значениями характеристической вязкости W_0 начинает уменьшаться сразу же по мере увеличения доли неакционноспособного олигомера (кривая 3). Для растворов метилметакрилата зависимость W_0 от концентрации вообще не проявляется (кривая 4).

Если принять, что в олигомерной системе существует некое распределение по числу, размерам и временам жизни сиботаксисов, что W_0 должна повышаться по мере роста их числа, удлинения времен их жизни и увеличения количества акционноспособных молекул в единичном сиботаксисе, то объяснение рассмотренных выше закономерностей сводится к следующему.

Начальный рост W_0 в загущенных системах по сравнению с W_0 , наблюдаемой в «чистом» тетраметилена- α,ω -диметакрилате, обусловлен увеличением числа и времени жизни сиботаксисов при введении высоковязких компонентов. Уменьшение W_0 , которое наблюдается для систем с близкой вязкостью компонентов, — результат «встраивания» неакционноспособного компонента в кинетически выгодную структуру акционноспособного олигомера, термодинамических ограничений которому нет.

В случае смешевой системы уменьшение W_0 может быть не прямо пропорционально концентрации (см. рис. 1). Более того, при эквимолярном соотношении акционноспособных и неакционноспособных молекул в растворе роль надмолекулярных структур в полимеризационных процессах должна перестать сказываться, так как в этом случае внутри сиботаксиса равновероятно попарное соседство двух метакрилатных и по одной метакрилатной и изобутиратной групп. Следовательно, при этих концентрациях должны «заработать» законы классической кинетики. В эксперименте при $\phi_1 \approx 0.5$ скорость перестает зависеть от ϕ_1 .

Факт наличия экстремума на кривой $W_0 = f(\phi_1)$ для систем с высокой вязкостью неакционноспособного компонента достаточно просто объяснить конкуренцией позитивного влияния второго компонента на полимеризационный процесс как загустителя (увеличивается число сиботаксисов, у которых времена жизни соизмеримы с временами элементарных актов) и его негативного влияния (одновременно из-за «встраивания» неактивных молекул в кинетически выгодные структуры число элементарных актов в единицу времени уменьшается). Естественно, что при малых содержаниях загустителя превалирует первый фактор, а при больших — второй.

Все эти выводы полностью подтвердили сравнительно недавно опубликованные работы^{30–34}, авторы которых провели аналогичный эксперимент с другими объектами. Так, в статье³⁰ показано, что удельная скорость полимеризации алкилакрилатов уменьшается в несколько раз при разбавлении системы инертными растворителями, что обусловлено разрушением анизотропных кластеров. Этим же объяснен эффект автоторможения на глубоких стадиях полимеризации алкилакрилатов.³¹

Следует подчеркнуть, что способность олигомеров образовывать кинетически выгодные агрегаты зависит не только от длины цепи молекулы, от природы ее окружения, параметров состояния системы, но и, естественно, от молекулярного строения олигомерной цепи. Даже незначительное изменение молекулярной структуры олигомера может затруднить (исключить) формирование сиботаксиса. Например, в работах^{32–34} показано, что при прочих равных условиях «аномальный» рост начальной скорости полимеризации,

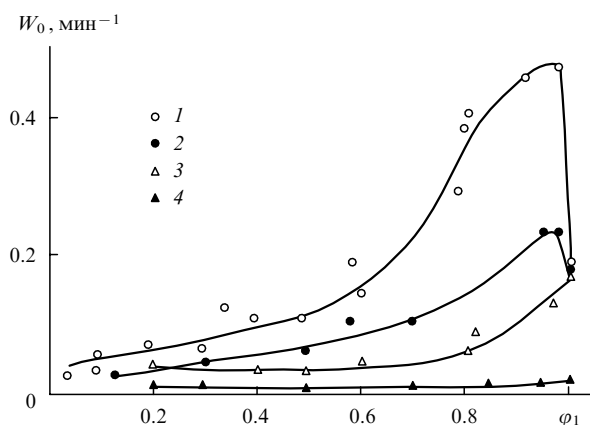


Рис. 1. Зависимости W_0 от ϕ_1 для смесей тетраметилена- α,ω -диметакрилата с бис(диоксиэтиленфталат)- α,ω -диизобутиратом (1), триоксиэтилен- α,ω -диизобутиратом (2), тетраметилена- α,ω -диизобутиратом (3) и смеси метилметакрилата с тетраметилена- α,ω -диизобутиратом (4).

который наблюдается в метакриловых системах, в акриловых не проявляется.

Оценки размеров агрегатов, полученные разными методами, колеблются от ~ 5 до ~ 40 молекул в агрегате.^{31,35–37} В частности для нонилакрилата, согласно кинетическим данным,³¹ размер такой структуры при 50°C составляет 37 молекул.

Серьезным аргументом в пользу наличия кинетически выгодных ассоциатов служат результаты компьютерного моделирования таких структур методом молекулярной механики.^{38,39} Показано, что высшие алкил(мет)акрилаты, начиная с бутиловых эфиров, способны образовывать регулярные ассоциаты, в которых молекулы олигомеров, их углеводородные фрагменты, сложноэфирные группы и двойные связи взаимно (позиционно и ориентационно) упорядочены. При этом энергия межмолекулярного взаимодействия возрастает в гомологических рядах акрилатов и метакрилатов с увеличением размера алкильного фрагмента олигомеров.

К настоящему времени накопилось много экспериментальных данных (см.^{7,40–42}), свидетельствующих о том, что надмолекулярная организация исходной реакционноспособной олигомерной системы может определять кинетику отверждения, причем это относится к разным классам олигомеров, химические превращения которых протекают по механизмам как полимеризации, так и поликонденсации. Особенности формирования сетчатых полиуретанов в предгелевый период обусловлены зависимостью скорости химического взаимодействия изоцианата и гидроксильной группы от степени самоассоциации спиртов и образования комплексов различных спиртов друг с другом и с иными электронодонорными молекулами реакционной системы. Вследствие существенного различия нуклеофильной и электрофильной активностей ассоциированных и неассоциированных молекул спиртов и изоцианатов, как и молекул, принадлежащих структурам с разной степенью ассоциации, на ранней стадии процесса отверждения возникают кинетическая и структурная неоднородности.⁴³

Изучая процессы уретанообразования, Липатова^{44,45} пришла к выводу, что формирование макромолекул с самого начала происходит в условиях микронеоднородности вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий и наличия полярных и неполярных фрагментов цепей. В работе⁴⁶ показано, что скорость реакции групп NCO и OH напрямую зависит от конформационного порядка молекул олигоэфирдиолов, формирующих надмолекулярные структуры. Из-за образования в ходе реакции уретановых групп меняется система межмолекулярных взаимодействий, что в конце концов приводит к изменению кинетического закона: второй порядок реакции после превращения 55–70% вещества трансформируется в первый.

При всем различии и даже противоречивости экспериментальных результатов, полученных при изучении отверждения эпоксидиановых олигомеров в присутствии полифункциональных аминов и других отвердителей (см., например,^{11,47–52}), практически все они укладываются в приведенную выше схему начальной стадии процесса сеткообразования.

В работе⁵³ при анализе результатов воздействия на исходную эпоксиаминную систему постоянных и переменных силовых полей установлено, что предварительная обработка реакционной системы слабыми магнитными полями приводит к увеличению скорости и снижению энергии активации процесса отверждения, что связывают с упорядочением ассоциатной структуры жидкости. Воздействие вибрационных полей проявляется сложнее. Сначала вибрация приводит к разрушению сложившейся ассоциатной структуры,

что вызывает снижение скорости отверждения, однако многократное и длительное воздействие вибрации приводит к тому, что кинетические характеристики процесса перестают зависеть от частоты и интенсивности поля, при этом физико-механические характеристики отвержденного продукта улучшаются. Близкие по сути результаты получены авторами работ^{54–56}, которые влияние предварительных ультразвуковых и вибрационных воздействий на изменение скорости химических реакций последующего отверждения эпоксидных олигомеров и жидких каучуков также связали с изменениями надмолекулярной структуры жидкости.

Критический обзор этих, подобных им, а также авторских работ дан в монографии Хозина.⁴² На основе концепции об агрегатной структуре олигомеров, которую автор безоговорочно принял, разумно объяснены многие необычные, а иногда и противоречивые, экспериментальные результаты.^{42,57–59}

В полном соответствии с представлениями об агрегатной структуре олигомерных систем находятся экспериментальные данные, полученные при изучении влияния фазового состояния исходной системы на кинетику начальной стадии полимеризации олигомеров в матрицах.

Значения начальных скоростей отверждения (W_0) тетраметилена- α,ω -диметакрилата и триоксизтилена- α,ω -диметакрилата в матрице *цис*-полиизопренового каучука СКИ-3 при разных концентрациях олигоэфиракрилатов ϕ_1 , соответствующих однофазному состоянию этих систем, приведены в табл. 1. Концентрационная зависимость W_0 , полученная для смеси тетраметилена- α,ω -диметакрилата с *цис*-полиизопреном в широком интервале составов, и фазовая диаграмма этой системы представлены на рис. 2.

Анализ упомянутых выше экспериментальных данных показал, что, во-первых, в области фазовых переходов значение W_0 резко меняется; во-вторых, в однофазных системах W_0 практически не зависит от ϕ_1 ; в-третьих, скорость отверждения в фазе, обогащенной олигомером (фаза II), в 5–10 раз выше, чем в фазе, обогащенной полимером (фаза I); в-четвертых, скорость полимеризации в блоке (гомополимеризация олигоэфиракрилата в отсутствие второго компонента) выше, чем в фазе I, но ниже, чем в фазе II. Причины, обуславливающие различие скоростей полимеризации в фазах I и II и их отличие от W_0 при полимеризации в блоке, нетривиальны и связаны с влиянием вязкости среды на параметры надмолекулярной структуры каждой из фаз.

Выше было отмечено, что введение сравнительно небольших доз загустителя может привести к увеличению числа, размеров и времен жизни надмолекулярных кинети-

Таблица 1. Значения W_0 (мин⁻¹) при разных концентрациях олигомера в однофазных системах *цис*-полиизопрен – олигоэфиракрилат.

Система	W_0 при концентрации олигомера, об. доля							
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.99	0.995	1.0
СКИ-3 – тетраметилена- α,ω -диметакрилат ^a	0.09	0.12	—	0.14	0.16	0.97	1.05	0.32
СКИ-3 – тетраметилена- α,ω -диметакрилат ^b	—	0.16	—	0.18	0.16	1.74	—	0.64
СКИ-3 – триоксизтилена- α,ω -диметакрилат ^b	—	0.10	0.13	—	—	—	1.58	0.88

^a Температура отверждения 100°C. ^b Температура отверждения 107°C.

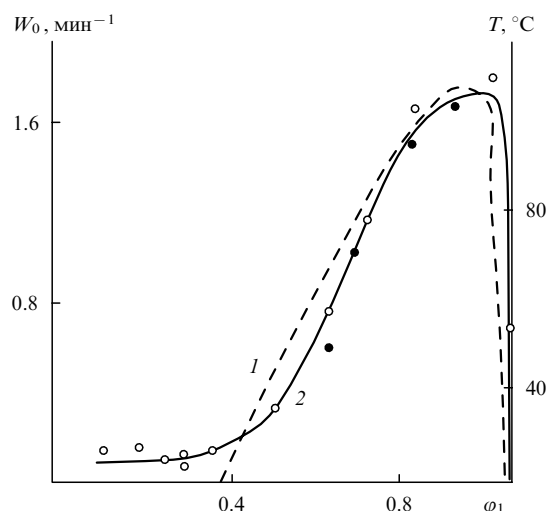


Рис. 2. Фазовая диаграмма (1) и зависимость W_0 от ϕ_1 для системы *цис*-полиизопрен – тетраметилен- α,ω -диметакрилат при температуре отверждения 107°C и концентрации инициатора (азобис(изобутиронитрила)) 0.5 мас. % (2).

Светлые точки — эксперимент, темные точки — расчет в аддитивном приближении.

чески выгодных агрегатов, это, в свою очередь, должно привести к росту W_0 . Поэтому в фазе II, вязкость которой возрастает в 8–15 раз при растворении ~1% загустителя,⁹ увеличивается и W_0 . При дозировках загустителя > 50% происходит разупорядочение структурной организации системы, число кинетически выгодных агрегатов уменьшается, снижается и скорость отверждения по сравнению с полимеризацией в блоке.

В исходно гетерогенных системах изменение соотношения компонентов не вызывает изменения концентрации сосуществующих фаз, а приводит лишь к изменению объемного соотношения фаз I и II. При переходе от гомогенного состояния к гетерогенному, вызванному, например, увеличением содержания олигомера в исходной системе, т.е. при $\phi_1 > (\phi_1)_B$,[§] в фазе раствора олигомера в полимере (в фазе I) возникает и по мере увеличения ϕ_1 накапливается фаза раствора полимера в олигомере (фаза II), где начальная скорость полимеризации выше.

При отверждении гетерогенных систем полимеризация в каждой из фаз протекает по своим законам и фиксируемая в эксперименте брутто-функция $W_0 = f(\phi_1)$ отражает изменения объемного соотношения фаз. Для системы *цис*-полиизопрен – тетраметилен- α,ω -диметакрилат удовлетворительно выполняется аддитивное приближение этой зависимости (см. рис. 2).

Тем не менее следует подчеркнуть, что на фазовой диаграмме есть области, соответствующие системам, в которых концентрационные зависимости скорости отверждения не подчиняются аддитивным закономерностям; связь между свойствами таких систем и надмолекулярной и фазовой структурами в них проявляется гораздо сложнее.

Известно,^{60–62} если жидкая система попадает в метастабильную область или в окрестности критической точки (верхней либо нижней), то в такой системе резко возрастают радиусы корреляций флуктуаций концентрации. В работе⁶³, посвященной исследованию термодинамики смешения ПВХ

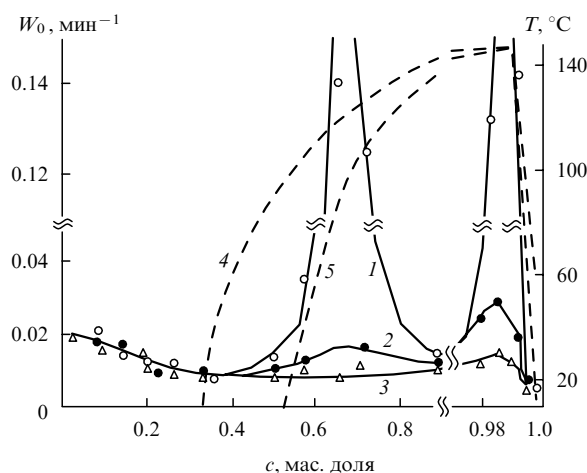


Рис. 3. Концентрационные зависимости W_0 для системы ПВХ – триоксиэтилендиметакрилат при температуре отверждения 110°C и концентрации инициатора (пероксида дикумила) 0.5% при временах экспозиции 40 (1), 5 (2) и 1 сут (3) и фазовая диаграмма этой системы (бинодаль — 4 и спинодаль — 5).⁶³

с олигоэфиракрилатами, отмечено, что в этих системах агрегация олигомерных молекул хотя и начинается на значительном расстоянии от границы фазового перехода, но именно в метастабильном состоянии и вблизи критической точки наблюдается катастрофическое изменение термодинамических параметров, связанное с формированием устойчивых надмолекулярных структур.

Концентрационные зависимости начальной скорости отверждения системы ПВХ – триоксиэтилендиметакрилат и ее фазовая диаграмма, включающая бинодаль и спинодаль, представлены на рис. 3. Можно видеть, что на кривой, отражающей зависимость $W_0 = f(c)$ при времени выдержки системы до включения механизма иницирования 40 сут, проявляются по крайней мере два пика, в точках максимума которых скорость полимеризации возрастает не менее чем в 10–20 раз. При этом первый скачок скорости совпадает с переходом системы в метастабильное состояние (температурно-концентрационный режим соответствует положению между бинодалью и спинодалью), второй — с приближением состояния системы к критическому (окрестность верхней критической точки растворения). Вероятно, это связано с повышением уровня самоорганизации системы в этих зонах. Множество экспериментальных фактов (см., например,^{60, 62}) свидетельствует, что в критическом и метастабильном состояниях низкомолекулярные жидкие системы, различающиеся микроскопической природой взаимодействия, демонстрируют, как пишет Анисимов,⁶⁰ «фейерверк эффектов изменения физических свойств сингулярного характера, ... и определяющую роль в этих явлениях играет взаимодействие (корреляции) аномально растущих флуктуаций».

Поэтому гипотеза о том, что аномальный рост скорости полимеризации олигомеров может быть связан с перестройкой их надмолекулярной структуры, в данном случае происходящей в соответствии с закономерностями, характерными для метастабильных и критических жидкостей, представляется достаточно обоснованной.

Приведенные выше качественные объяснения неординарных экспериментальных фактов теоретически обоснованы в публикациях Аринштейна,^{64, 65} посвященных описанию химических процессов в жидких конденсированных системах в рамках модели полихронной кинетики (см.⁶⁶). В этих работах введено понятие о спектре констант скоростей элемен-

§ $(\phi_1)_B$ — концентрации олигомера в точке на бинодали.

тарных химических реакций, который обусловлен разной степенью взаимной ориентации реагирующих молекул.[¶] Уровень структурной организации характеризуется параметром ориентационного порядка α (не путать со степенью превращения!), который может меняться от 0 (система полностью изотропна) до 1 (максимальная степень анизотропии, все молекулы ориентированы параллельно друг другу).

В этих постулатах кинетика, например, бимолекулярной реакции описывается уравнением

$$\frac{dc(t)}{dt} = K_{ef}(\alpha)c^2(t), \quad (3)$$

где $c(t)$ — текущая концентрация реагента. В линейном приближении

$$K_{ef}(\alpha) = K_{ef}(0) + \frac{dK_{ef}(0)}{d\alpha}(1 - \alpha) = k_1\alpha + k_2(1 - \alpha), \quad (4)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей химических реакций в упорядоченных и неупорядоченных подсистемах соответственно.

Эволюция параметра порядка описывается уравнением

$$\frac{d\alpha}{dt} = W_i(\alpha) + W_{ch}(c, \alpha). \quad (5)$$

Функция $W_i(\alpha)$ определяет изменение порядка в системе в отсутствие химической реакции, а функция $W_{ch}(c, \alpha)$ — в процессе химических превращений. Применительно к рассматриваемой проблеме прежде всего представляет интерес зависимость $W_i(\alpha)$, которая, согласно работе⁶⁵, выражается так:

$$W_i(\alpha) = -(\alpha - \alpha_t)f_i(\alpha) = -k_3(\alpha - \alpha_t), \quad (6)$$

где α_t — значение параметра порядка, соответствующее состоянию термодинамического равновесия системы.

Последнее равенство в выражении (6) соответствует ситуации, когда $f_i(\alpha_t) = \text{const}$. В общем случае при достижении равновесия в системе могут происходить процессы как самоорганизации ($\alpha_t \rightarrow 1$), так и разупорядочения ($\alpha_t \rightarrow 0$).

Таким образом, из приведенного выше рассмотрения работ^{64, 65} следует, что скорость химической реакции должна естественным образом зависеть от функции распределения параметра ориентационного порядка реагирующих молекул как в равновесии, так и на пути к нему. В приложении к обсуждаемой проблеме это означает, что начальная скорость химической реакции должна зависеть от того, какая часть реагирующих молекул к началу процесса отверждения успела образовать надмолекулярные кинетически выгодные структуры или, другими словами, какая доля ассоциатов успела отрелаксировать в сиботаксисы.

К настоящему времени гипотеза об агрегатной природе кинетических аномалий не подтверждена прямыми экспериментальными доказательствами, но ее плодотворность и в ряде случаев предсказательность очевидны.

Если эта посылка верна, то в общем виде процесс отверждения реакционноспособных олигомеров может быть пред-

ставлен схемой, которую Берлин⁶⁷ предложил для процесса образования сетчатого полимера из олигоэфиракрилатов.

В соответствии с этой схемой предполагается, что после активации функциональных групп химическое взаимодействие между реакционноспособными центрами может начаться как в сиботаксисах и ассоциатах (в монографии⁴⁰ они названы «лабильными заготовками с кинетически выгодным и невыгодным порядками» соответственно), так и спорадически в любой другой части системы, например между неорганизованными молекулами. Естественно, поскольку локальная концентрация функциональных групп в агрегатах выше, чем усредненная по объему, а в сиботаксисах дополнительно возможна еще и ориентация молекул в «кинетически выгодном порядке», то и начальная скорость химического взаимодействия в организованных структурах выше, чем в неорганизованных. Сказанного достаточно, чтобы сформулировать тезис о кинетической микрогетерогенности процесса сеткообразования: в разных микрообъемах агрегированных олигомерных систем в один и тот же момент времени полимеризация протекает с разными скоростями. В свою очередь, это означает, что в фиксированный момент времени глубины полимеризации в разных частях реакционного объема разные. Система состоит как бы из множества микро-реакторов, в которых протекают независимые полимеризационные процессы. Таким образом, кинетическая неоднородность порождает структурную неоднородность. Эти микро-неоднородности отверждающейся олигомерной системы являются зародышами будущей морфологической неоднородности отвержденного полимера.

Согласно рассматриваемой схеме, на начальных стадиях полимеризации олигомер при наличии двух реакционноспособных центров реагирует с себе подобным, главным образом, лишь одной функциональной группой. Вследствие роста цепи сначала образуются линейные, а затем и разветвленные молекулы с «подвешенными» (один конец химически связан с растущей цепью, а другой (или другие) — потенциально активен) связями. Такие реакционноспособные разветвленные структуры названы β -полимерами. В предгелевый период линейные молекулы и β -полимер растворены в реакционной среде, которую составляют молекулы еще не про-реагировавшего олигомера.

6. Связь кинетики отверждения с длительностью установления термодинамического равновесия в исходной системе

В литературе неоднократно отмечалась зависимость кинетических свойств олигомеров и их смесей от временной предистории исходной системы (см., например,^{28, 37}). В частности, показано,²⁸ для того чтобы в идентичных опытах (одинаковый состав, одинаковые режимы и т.д.) добиться воспроизводимости кинетических кривых отверждения реакционноспособных олигомерных систем, кроме соблюдения всех традиционных методических стандартов необходимо дополнительно выполнить ряд манипуляций. Прежде всего экспериментальный образец следует предварительно (до включения механизма инициирования) выдержать в покое определенное, иногда достаточно длительное, время, названное временем экспозиции (τ_e). Для разных олигомеров и разных условий проведения процесса значение критического времени экспозиции (τ_e^c), по истечении которого кинетика отверждения перестает зависеть от временной предистории системы, может быть существенно различным — от долей секунды до многих суток и даже месяцев.⁹

Возможность достоверной регистрации нижнего предела τ_e^c определяется методическими особенностями эксперимента и техническими параметрами приборов, используемых для измерения степени превращения. В общем случае причины, обуславливающие зависимость кинетических парамет-

[¶] В рассматриваемых работах используется единственное существующее приближение, в соответствии с которым спектр кинетических констант химической реакции не усредняется, как это принято в классической газовой кинетике, а из-за больших времен структурной релаксации в конденсированных средах представлен в виде функции распределения параметра ориентационного порядка реагирующих молекул.

ров процесса отверждения от τ_e , могут быть разными. Одни обусловлены структурными особенностями реакционно-способных систем, например продолжительностью достижения равновесия при формировании элементов «кинетически выгодных и невыгодных порядков». Другие определяются собственно кинетическими эффектами, например диффузионно-лимитированными процессами перераспределения инициатора полимеризации в объеме системы или изменения концентрации ингибиторов (либо активаторов) в образце в период экспозиции. Это может быть существенно, так как при хранении образца в нем могут накапливаться пероксиды или кислород, поглощаемый системой из окружающей среды и т.д.

Роль общепринятых кинетических представлений, несомненно, важна и в ряде случаев приоритетна для объяснения некоторых особенностей отверждения олигомеров. Однако если исходить только из этих представлений, то остаются неясными многие другие экспериментальные наблюдения, сделанные при изучении кинетики отверждения олигомерных систем.

В качестве примера приведем результаты работы²⁸, авторами которой обнаружено, что в одних системах W_0 увеличивается с ростом τ_e (рис. 4,а), а в других уменьшается (рис. 4,б). Объяснить это в рамках классической кинетики невозможно. Действительно, если принять, что наблюдаемый для системы полиизопреновый каучук – олигоэфиракри-

лат рост W_0 с увеличением τ_e обусловлен уменьшением концентрации ингибитора в период экспозиции, то непонятны причины снижения W_0 , наблюдаемого в аналогичных экспериментах со смесями бутадиеннитрильного каучук – олигоэфиракрилат (см. рис. 4,б). Согласиться с другой «кинетической» версией, в соответствии с которой рассматриваемый эффект обусловлен постепенным накоплением пероксидных соединений в изопреновых образцах при их хранении (что не исключено при использованной методике проведения эксперимента), нельзя, так как ей противоречит ход кривой для образцов с нитрильными каучуками. Принципиальных отличий процессов сорбции кислорода изопреновыми и нитрильными каучуками и механизмов их окисления, которые могли бы привести к противоположным зависимостям $W_0 = f(\tau_e)$ при отверждении олигоэфиракрилатов в матрицах этих каучуков, не было найдено.⁶⁸ Столь же противоречивыми оказались и другие объяснения приведенных результатов, которые базировались на использовании классических принципов анализа кинетических эффектов.^{1, 69–71}

В работе²⁸ было специально показано, что способ введения инициатора в систему (механическое смешение, набухание, через совместные растворы) и порядок его смешения с другими компонентами (с олигомером, с каучуком, со смесью) не сказывались ни на характере кинетических кривых отверждения обеих систем, ни на значениях τ_e^c . Анализ показал, что обе системы были тщательно очищены от ингибиторов, и в период хранения в них не обнаружены никакие химические превращения. Все это дало основание предположить, что наиболее вероятной причиной зависимости кинетики отверждения от временной предыстории системы являются изменения в ее структурной организации, протекающие в период $0 < \tau_e < \tau_e^c$. Различия же в характере функций $W_0(\tau_e)$ для приведенных выше нитрильной и изопреновой систем, по-видимому, обусловлены противоположными тенденциями в изменении параметров их надмолекулярной структуры.

Прежде чем продолжить обсуждение этих экспериментов, рассмотрим закономерности формирования термодинамически равновесных структур в олигомерных системах, обобщенные в работах^{8, 9, 72, 73}. Показано, что образование таких структур происходит поэтапно: имеют место усреднение концентрации компонентов, усреднение ассоциато-суботаксического состава (размеров агрегатов и ориентационного порядка) и усреднение параметров морфологии.

В рамках ассоциато-суботаксической модели скорость релаксации к термодинамически равновесной структуре в олигомерной системе зависит от соотношения констант скорости процессов присоединения к надмолекулярным агрегатам и отщепления от них отдельных (одиночных) молекул олигомера, а равновесные функции распределения по числу и размерам элементов надмолекулярной структуры определяются параметрами состояния и природой среды, в которой протекает релаксация.^{8–10, 72, 73}

Анализ влияния временной предыстории олигомерных систем на кинетику их отверждения с описанием молекулярных превращений (например, установление концентрационных зависимостей начальных скоростей полимеризации и поликонденсации в однофазных системах при разных значениях τ_e) может быть выполнен с использованием методологии и аппарата классической кинетики.^{70, 71} Однако для понимания ряда неординарных экспериментальных наблюдений требуется их описание с учетом влияния продолжительности эволюции надмолекулярной и фазовой структур исходной системы.

В приложении к экспериментам, рассмотренным выше, это означает следующее. Если изучаемые системы действительно имеют агрегатную природу, то происходящая в

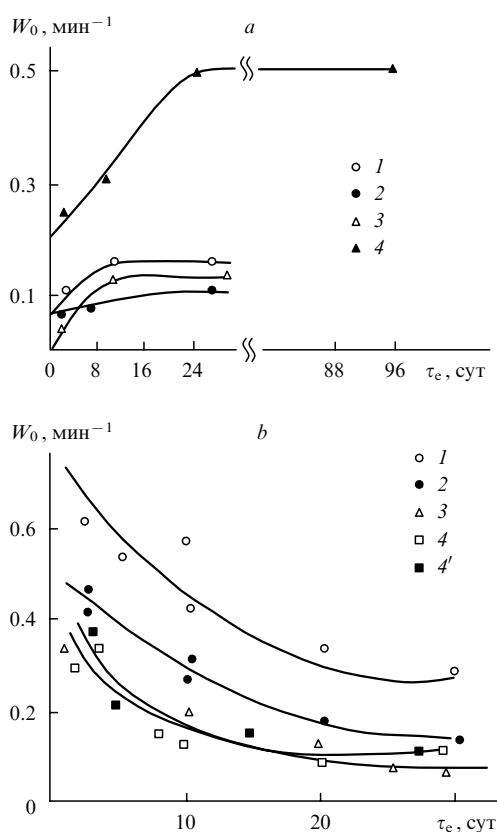


Рис. 4. Зависимости начальной скорости отверждения W_0 тетраметилэтилендиакрилата в матрицах полиизопренового (а) и бутадиеннитрильного каучуков (б) от времени выдержки τ_e при разном содержании олигоэфиракрилата и разных способах приготовления образцов.²⁸

Температура отверждения 80°C, концентрация инициатора (пероксид дикумила) 0.5%. Дозировка олигомера, %: а — 10 (1), 26 (2), 36 (3), 50 (4); б — 70 (1), 60 (2), 50 (3), 30 (4). Образцы 1–3 получены из совместных растворов, 4 — из растворов и 4' — набуханием.

период $0 < \tau_e < \tau_e^c$ реорганизация надмолекулярной структуры при заданных параметрах состояния в конечном итоге приводит к равновесным функциям распределения ассоциатов и сиботаксисов по числу, размерам и временам жизни. В зависимости от полярности среды (сродства компонентов) путь к равновесию в одних случаях может сопровождаться повышением степени порядка в системе, а в других — ее разупорядочением. Так, для пленок бутадиеннитрильного каучука, набухших в тетраметилдендиметакрилате, которые обладают лучшим термодинамическим сродством компонентов (параметр Флори–Хаггинса $\chi = 0.012$), чем пленки *цис*-полиизопрена, набухшие в этом же олигомере ($\chi = 0.136$), начальная скорость полимеризации как функция τ_e уменьшается, а для набухших *цис*-полиизопреновых пленок — возрастает. Это обусловлено тем, что для разных систем различна функция распределения агрегатов, сложившаяся после завершения смешения при набухании (квазиравновесная ситуация, см. монографию⁷²). Более того, на пути к термодинамическому равновесию эволюция систем в период выдержки может иметь разную тенденцию (к сегрегации или к диспергации). В случае плохого сродства разноименных компонентов доминирующей тенденцией является сегрегация одноименных молекул (образование агрегатов), а в противоположном случае — молекулярная диспергация (разрушение агрегатов). Иными словами, при растворении полярного олигоэфиракрилата в полярном нитрильном каучуке проявляется тенденция к молекулярной диспергации и, вследствие этого, надмолекулярные агрегаты, по тем или иным причинам образовавшиеся при смешении, в процессе достижения равновесия частично разрушаются, т.е. для такой системы уровень самоорганизации структуры в конечном итоге снижается. Разупорядочение же надмолекулярной структуры (уменьшение количества агрегатов, снижение степени анизотропии сиботаксисов либо уменьшение числа сиботаксисов или их размеров, что равнозначно уменьшению числа анизотропных молекул в единичном сиботаксисе и т.д.) должно приводить к снижению W_0 .^{28, 74–76} Именно поэтому для данной системы функция W_0 от τ_e убывающая. Для смесей олигоэфиракрилата с неполярным *цис*-полиизопреновым каучуком, напротив, в период экспозиции характерны повышение сегрегации олигомерных молекул (увеличение размеров агрегатов, повышение степени анизотропии) и, как следствие, возрастание W_0 с течением времени в период $0 < \tau_e < \tau_e^c$.

В работе⁶⁵ теоретически показано, что в процессе эволюции системы к состоянию ее термодинамического равновесия в зависимости от внешних условий (среды, температуры) значение параметра порядка α может стремиться как к 1, так и к 0, т.е. в процессе достижения равновесия в системе может происходить как повышение самоорганизации во взаимном расположении молекул, так и разупорядочение.

Рассматривая величину τ_e^c в качестве некоего критерия на установление равновесия в олигомерных системах, следует иметь в виду ряд методических ограничений.

1. Время τ_e^c , измеренное разными методами, может иметь разные значения. Например, при изучении вязкостных свойств олигоэфиракрилатов^{77, 78} экспериментально установлено, что $\tau_e^c \approx 30$ мин, тогда как по данным изучения их релаксации (метод импульсного ЯМР)^{79, 80} и кинетики полимеризации^{28, 29} оно в тех же условиях на порядки выше (часы, сутки). Наиболее вероятная причина такого несоответствия состоит в том, что реакционная способность и транспортные свойства олигомеров «лимитируются» разными параметрами надмолекулярной структуры, равновесные значения которых достигаются за разные времена. Если для реологических исследований внутреннее строение структурной неоднородности, по-видимому, не играет существенной роли, а важны такие параметры, как число и размер агрегатов, прочность связей между ними и т.д., то для кинетических опытов по отверждению олигомеров кроме перечисленных

параметров существенна и ориентация молекул внутри объема надмолекулярного образования.^{9, 40} На измеряемом значении вязкости тот факт, что релаксационная перестройка внутри объема элемента надмолекулярной структуры (агрегата) может еще и не закончиться, не сказывается.

Это подтверждают результаты как экспериментальных, так и теоретических исследований. В работе⁷⁴ показано, что внедрение нерекционноспособного аналога в структуру сиботаксиса олигоэфиракрилата приводит к снижению начальной скорости полимеризации W_0 , но не оказывает влияния на его реологические характеристики. Отмеченный факт может проявиться в эксперименте лишь в том случае, если кинетические константы полимеризации чувствительны к внутренней структуре надмолекулярного образования, а реологические константы к ней безразличны.

Одно из следствий кинетической модели формирования надмолекулярной структуры олигомеров⁸¹ формулируется так: для олигомерных систем переход к равновесному состоянию по различным свойствам может происходить по-разному. Например, для свойств, зависящих от концентрации агрегатов, равновесие может фиксироваться раньше, а для свойств, в большей мере зависящих от структуры самого агрегата, существенно позже.

Таким образом, значения критерия на установление равновесия надмолекулярной структуры олигомеров, полученные разными экспериментальными методами, могут не совпадать. И это понятно: они могут отражать приближение системы к термодинамическому равновесию на разных уровнях ее структурной организации.

2. При заданных параметрах состояния системы критическое время экспозиции, несомненно, отражает достижение равновесного состояния. Но абсолютное значение τ_e^c может зависеть от энергетической предыстории олигомерной системы. Согласно активационной модели формирования надмолекулярной структуры олигомеров,⁷² система состоит из агрегатов и «неорганизованных» молекул. После приготовления образца (перемешивания, нагревания, охлаждения, деформирования и т.д.) в нем формируется некое соотношение организованных и неорганизованных структур и имеется случайная функция распределения агрегатов по числу и размерам, определяемая предысторией системы. После прекращения внешнего воздействия, находясь в покое, система самопроизвольно начинает эволюцию к равновесию. Одиночные молекулы присоединяются к агрегатам, меняя их размер и внося «возмущения» в их внутреннее строение. За время τ_e^c формируется равновесная функция распределения агрегатов.

Однако отметим, что к агрегатам могут присоединяться не все одиночные молекулы, а лишь активированные, преодолевшие энергетический барьер. Речь идет не о химической активации, а о той доле одиночных молекул, которые в процессе приготовления образца в результате тепловых, механических и других воздействий получили достаточный запас кинетической энергии. Поскольку условия приготовления даже одинаковых образцов могут отличаться (могут быть разными и задачи эксперимента, например проведение испытаний в изотермических условиях, при линейном или ступенчатом подъеме температуры и т.д.), то и значения τ_e^c (как и любого фиксируемого показателя) в разных экспериментах могут не совпадать.

3. Если в равновесной олигомерной системе изменить параметры состояния (например, повысить температуру с T_1 до T_2), то изменится ее надмолекулярная структура и, соответственно, изменится τ_e^c . Если же затем вновь попытаться вернуть эту систему к первоначальному равновесному состоянию, снизив температуру с T_2 до T_1 , то характер изменения τ_e^c при этом может быть разным. В этом смысле значение τ_e^c может быть величиной как обратимой, так и необратимой. Например, в работе²⁹ для образцов полимер-олигомерных пленок, полученных путем равновесного набу-

хания каучука в олигоэфиракрилате при комнатной температуре, после экспозиции на воздухе или в инертной среде при этой же температуре в экспериментах по отверждению найдено $\tau_c^e = 10$ сут. Однако если образцы с $\tau_c^e = 10$ сут (естественно, те, которые не отверждались) вновь приводили в контакт с олигоэфиракрилатом, то они «забывали» о своей кинетической стабильности и возвращались к исходному состоянию. После чего для получения воспроизводимых значений W_0 требовалась новая 10-суточная экспозиция. Если же изменяли температуру или другие условия экспозиции, то изменялись значения τ_c^e и W_0 . Для новых условий экспозиции эти значения оказались обратимыми.

Вместе с тем известны данные экспериментов, в соответствии с которыми при ступенчатом изменении температуры олигомерных образцов при соблюдении условия $\tau_e \geq \tau_c^e$ значения регистрируемого показателя (свойства) системы при прямом (нагревание) и обратном (охлаждение) ходе температуры не совпадают.^{82, 83} Методическое различие между этими стадиями состоит в следующем. В момент измерения, производимого при одной и той же температуре, в случае охлаждения образец был уже предварительно прогрет при более высокой температуре, чем температура измерения, и затем охлажден до температуры измерения, а в случае нагревания он еще не подвергался воздействию температур больших, чем температура испытания. Авторы работ^{76, 77} считают, что каждый последующий температурный шаг при ступенчатом нагревании обеспечивает активацию новой «порции» элементов системы, которые принимают участие в формировании нового уровня структурной организации со своим заданным уровнем равновесия, соответствующим более высокой температуре. Это нашло количественное подтверждение в работах^{72, 73, 84}, в которых экспериментальные данные, приведенные в публикациях^{76, 77, 82, 83, 85}, были проанализированы в рамках активационной и релаксационной моделей формирования надмолекулярной структуры олигомерных систем.

К активации приводит воздействие на систему не только тепловых, но и механических, магнитных, электрических и других силовых полей.^{53–56, 74} В монографии⁴² обсуждены экспериментальные данные, свидетельствующие как об обратимом, так и о необратимом влиянии силовых полей на формирование агрегативной структуры олигомерных систем. По-видимому, существуют предельные (а иногда и «запредельные») значения силовых воздействий на систему, которые могут приводить либо к созданию условий, способствующих формированию более высокого уровня структурной организации системы за время τ_c^e , либо к полному разрушению надмолекулярной структуры олигомеров, не восстанавливающейся за реальные времена наблюдения.

Несмотря на отмеченные ограничения, учет τ_c^e при проведении исследований кинетики отверждения олигомеров на начальных стадиях процесса может оказаться весьма важным. В подтверждение сказанного вернемся к рис. 3, на котором показано, как изменяется значение начальной скорости W_0 полимеризации триоксиэтилендиметаакрилата в матрице ПВХ в зависимости от соотношения компонентов. Выше отмечалось, что в области метастабильного состояния и вблизи критической точки W_0 возрастает не менее чем в 10–20 раз. Но дело в том, что результирующее значение W_0 определяется как соотношением компонентов, так и временем, в течение которого происходит реорганизация структуры до термодинамически разрешенного уровня. К сожалению, при проведении экспериментов это учитывали не часто. А ведь учет (а точнее, не учет) кинетики релаксации к равновесию может изменить не только количественные значения регистрируемого свойства, но и характер зависимости. Действительно, максимумы на кривой $W_0 = f(c)$ могут быть выявлены только при соблюдении условия $\tau_e \geq \tau_c^e$, т.е.

при учете кинетики достижения термодинамического равновесия. При $\tau_e = 1$ сут (кривая 3) экстремумы на экспериментальной кривой практически не проявляются, а при $\tau_e = 5$ сут они незначительны. Лишь при $\tau_e = 40$ сут, что $\geq \tau_c^e$, т.е. когда система достигла равновесия, проявляются истинные свойства данной системы.

III. Реакция циклизации

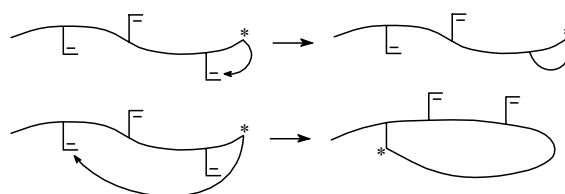
В рамках всех расчетных методов принимается, что топологическую структуру сетчатых полимеров можно представить в виде дерева. Очевидно, что пренебрежение реакцией образования циклов приносит существенную неточность в определяемые значения структурных параметров. Ошибочность такого подхода особенно ярко проявляется при рассмотрении трехмерной радикальной полимеризации.^{11, 15, 40} Именно формирование циклов на раннем этапе роста цепи макро-радикалов приводит к тому, что процесс развивается по микрогетерогенному механизму.

Матсумото⁸⁶ привел такую упрощенную, но достаточно наглядную схему трехмерной радикальной полимеризации олигомеров, содержащих две и более двойных связи.

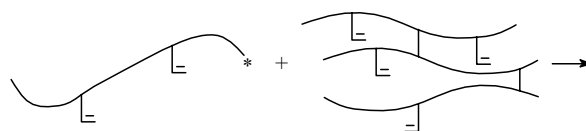
1. Рост линейных цепей, несущих подвешенные двойные связи



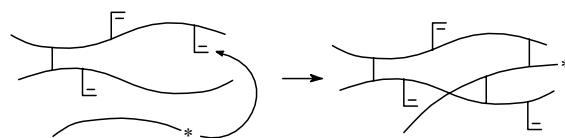
2. Первичная внутримолекулярная циклизация



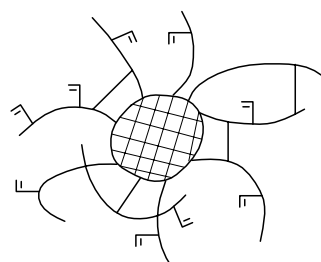
3. Межмолекулярное сшивание цепей



4. Внутримолекулярное сшивание (вторичная циклизация) в разветвленных макромолекулах, микрогелевых частях и макрогеле



Две последние реакции могут привести к формированию микрогелевых частиц



Остановимся на второй реакции, которая приводит к образованию первичных циклических структур и обуславливает отклонение точки гелеобразования от аналогичной точки, рассчитываемой в соответствии с теорией Флори–Штокмайера,[†] в область более высоких конверсий.

В основе любых вариантов расчета вероятности образования циклов лежит модель Джекобсона–Штокмайера,⁹² включающая равновесную реакцию замыкания по концам свободно сочлененной цепи, состоящей из n сегментов, в цикл, причем константа равновесия этой реакции

$$K_{\text{cycl}}(n) \sim n^{-5/2}.$$

Очевидно, что данное соотношение справедливо при больших n . В случае малых значений n требуется детальное рассмотрение конформационных свойств полимерной цепи,^{93,94} а также термодинамики взаимодействия полимер–окружающая среда, которое влияет на размеры клубка макромолекулы.^{11,95}

При всем разнообразии физико-химических механизмов полимеризации им присуща одна общая черта: на ранних стадиях полимеризационная система представляет собой разбавленный раствор полимера в мономере (олигомере), в котором звенья и подвешенные функциональные группы (в случае трехмерной полимеризации) распределены по объему крайне неравномерно. Их относительно высокая локальная концентрация в объеме клубка растущей макромолекулы и определяет повышенную вероятность реакции циклизации, или внутрицепного сшивания, на начальной стадии трехмерной полимеризации.

Дальнейшие кинетические закономерности зависят от физико-химических особенностей процесса: начальной длины цепи, определяемой соотношением скоростей реакций иницирования, роста и обрыва, соотношения реакционных способностей подвешенных функциональных групп и групп исходного олигомера, растворимости полимера в среде и т.д. Именно эти факторы определяют особенности трехмерной радикальной полимеризации. В этом процессе время формирования цепи порядка секунды, что соответствует долям процента по глубине превращения. Следовательно, на начальной стадии полимеризации образуется разбавленный раствор полимера в олигомере. Поэтому активный центр будет с большей вероятностью реагировать с подвешенными функциональными группами, принадлежащими «собственной» цепи, чем с группами «чужих» цепей. Иными словами, внутримолекулярная циклизация будет превалировать над межмолекулярным сшиванием.

Действительно, объем клубка растущей цепи со степенью полимеризации P в первом приближении пропорционален $P^{3/2}$. Средняя концентрация подвешенных функциональных групп (в данном случае двойных связей) пропорциональна $P^{-1/2}$, а вероятность того, 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:^{11,96} чем больше сшивок внутри цепи, тем меньше объем клубка, следовательно, выше концентрация подвешенных групп и выше вероятность реакции циклизации, удлинение цепи означает также уменьшение их концентрации и, соответственно, снижение вероятности образования межцепных сшивков. Вместе с тем межцепная сшивка, приводящая к образованию разветвленных макромолекул, также повышает вероятность

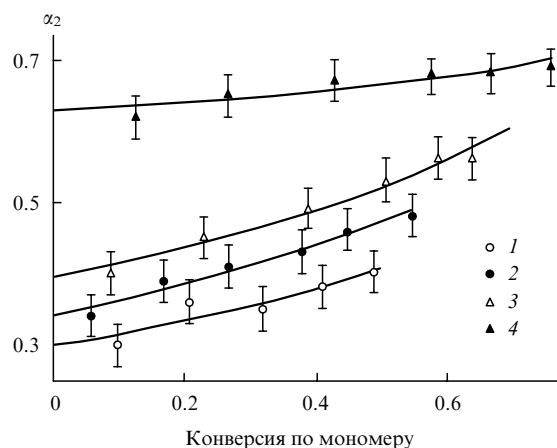


Рис. 5. Зависимости конверсии подвешенных функциональных групп (α_2) от глубины превращения по мономеру для начальной концентрации 1,4-дивинилбензола 5 (1), 2 (2), 1 (3) и 0,5 г на 100 мл раствора (4).⁹⁹

циклизации, ибо макромолекула тем компактнее, чем выше разветвленность.⁹⁷

Убедительным доказательством наличия циклизации служит оценка глубины превращения по подвешенным группам как функции конверсии по бифункциональному олигомеру, которая представляет собой отношение концентраций олигомера, прореагировавшего по обоим функциональным группам и вступившего в реакцию хотя бы по одной.⁹⁸ На рис. 5 представлена указанная зависимость для полимеризации 1,4-дивинилбензола в растворе в толуоле.⁹⁹ Как видно, кривые не идут к нулю при экстраполяции к нулевой конверсии по мономеру, а отсекают на оси ординат тем большую величину, чем более разбавлена система. Но, как показано в работе¹⁰⁰, и в блоке образуются циклы при сополимеризации моно- и бифункционального мономеров, даже если концентрации последнего относительно невысоки.

Явление циклизации обнаружено различными методами при исследовании начальных стадий полимеризации разных систем. Например, при сополимеризации диметакрилата этиленгликоля и стирола,¹⁰¹ 1,4-дивинилбензола и стирола,¹⁰² при сополимеризации N,N -метилбензис(акриламида) и акриламида по крайней мере 80% подвешенных двойных связей вовлечены в реакцию циклизации.¹⁰³ Аналогичные результаты получены при исследовании и других систем.

При анионной полимеризации 1,4-дивинилбензола в блоке реакция циклизации практически отсутствует, тогда как при разбавлении последняя протекает тем интенсивнее, чем ниже концентрация мономера (рис. 6).¹⁰⁴

Казалось бы, что причиной этого является «живой» характер процесса, т.е. относительно высокая концентрация цепей, время роста которых соизмеримо с длительностью всего процесса полимеризации. Можно полагать, что и в условиях «живой» радикальной полимеризации нет причины для преимущественного развития реакции циклизации. Однако результаты компьютерного моделирования процесса трехмерной радикальной полимеризации, возбуждаемой инифертером,[‡] показали,¹⁰⁵ что циклизация протекает, причем даже интенсивнее, чем при обычном иницировании. Между тем последний тип иницирования придает процессу типичные черты «живой» полимеризации.¹⁰⁶

[†] В настоящее время ставится под сомнение правомерность применения этой теории для расчета критических конверсий при трехмерной полимеризации.^{87–91}

[‡] Инифертер — инициатор типа дисульфида, при диссоциации которого один из образовавшихся радикалов (R^1) вступает в реакцию роста цепи, тогда как второй (R^2) принимает участие только в обратимой реакции обрыва.

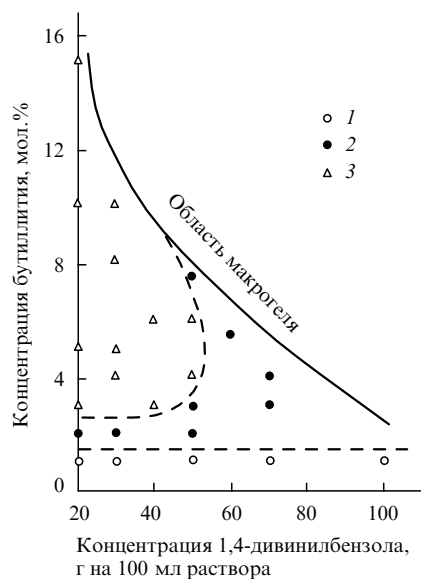
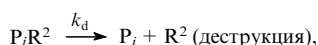
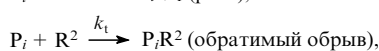
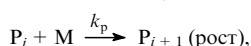
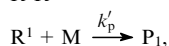
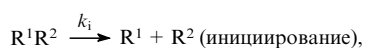


Рис. 6. Зависимости структуры полимера от концентрации *n*-бутиллития и 1,4-дивинилбензола в тетрагидрофуране.¹⁰⁴
1 — линейный полимер, 2 — разветвленный полимер, 3 — микрогель.



R^1 , R^2 — радикалы разного типа; M — мономер; P_i — полимерная цепь с указанием числа звеньев (нижний индекс); k_i , k_p' , k_t , k_d — кинетические константы соответствующих процессов.

Если $k_tR^2 \gg k_d$ (R^2 — концентрация радикалов R^2), то даже при наличии в принципе квадратичного обрыва полимеризация будет носить безобрывный характер.

Таким образом, качественная картина реакции циклизации в процессах полимеризации понятна. Количественные результаты получены методами компьютерного моделирования.^{107–112} В частности, в работе¹¹² показано, что реакция внутрицепного сшивания протекает уже при длине цепи 3–5 звеньев, что отвергает ранее предложенную⁶ гипотезу об образовании длинных цепей β -полимера с числами звеньев 10^3 – 10^4 , причем каждое звено содержит подвешенную двойную связь.

Для расчета равновесных циклических структур в случае трехмерной поликонденсации предложено большое число различных методов — от простых вероятностных^{113–117} до использующих приемы статистической физики,¹¹⁸ а именно диаграммную технику¹¹⁹ (идея ее использовать в физике полимеров принадлежит Эдвардсу¹²⁰). В статье Кучанова с соавт.¹²¹ содержится обстоятельное обсуждение всех этих подходов.

В отличие от полимеризации при поликонденсации цепи растут постепенно с одновременным уменьшением их концентрации, так что условия для реакции циклизации в начале процесса весьма неблагоприятны. Обычно поликонденсация протекает как неравновесный процесс. Соответственно, образующиеся циклы также неравновесны. Это означает, что формирующаяся топологическая структура полимера

несет на себе «отпечаток» кинетических особенностей реакции.

Однако следует иметь в виду, что гелеобразование происходит при достаточно высоких значениях конверсии, поэтому вопрос о возможности образования внутрицепных сшивков до гель-точки не снимается.^{11, 122} Флори¹²³ придерживался того мнения, что вплоть до гель-точки эта реакция не играет значимой роли. Действительно, наличие фактов, свидетельствующих о совпадении экспериментально полученных и теоретически найденных значений критической конверсии (α_c), подтверждает это предположение (см. ссылки в монографии¹¹). В то же время достаточно большое число экспериментальных данных о смещении α_c в сторону больших конверсий противоречит ей.

Вывод об образовании неэффективных циклов в реакциях поликонденсации эпоксидных олигомеров был сделан на основании анализа упругих свойств полимеров в высокоэластическом состоянии.^{124, 125} При этом вероятность циклизации связана с гибкостью реагентов: ароматический диамин по сравнению с алифатическим как отвердители диглицидилового эфира бисфенола А (см.¹²⁴) или последний по сравнению с диглицидиловым эфиром этиленгликоля при отверждении этилендиамином приводят к заметно меньшему выходу циклических структур. В ряде случаев наличие циклических молекул при $\alpha < \alpha_c$ было установлено в процессах поликонденсации олигохлорсиланов¹²⁶ и синтеза полиуретанов.^{45, 126–130} Важным фактором, способствующим реакции циклизации, является разбавление системы. Так, показано,^{127, 128} что в реакциях образования полиуретанов, полидиметилсилоксанов и полиэфиров с увеличением молекулярной массы олигомера (и тем самым со снижением концентрации реакционных групп) доля реакции циклизации существенно возрастает, достигая к моменту гелеобразования 10–12%. Сдвиг гель-точки относительно расчетной составлял от 0.03 до 0.12. Однако авторы отметили, что большая часть циклов образуется вблизи гель-точки вследствие быстрого увеличения числа функциональных групп каждой из макромолекул.¹²⁸

Теоретический анализ кинетики линейной поликонденсации (реакция типа AA + BB) показал,^{131, 132} что циклические продукты начинают накапливаться с самого начала реакции, достигают некоторого предельного выхода, уровень которого определяется константой циклизации, но к концу реакции их количество может возрасти до такой степени, что практически весь полимер будет состоять из циклов (для этого, однако, потребуется бесконечно большое время). Молекулярно-массовое распределение циклических продуктов слабо зависит от кинетики реакции и условий ее проведения. Практически при всех условиях образуются в основном циклы минимального размера.

Принципиально такие же закономерности характерны для процессов поликонденсации полифункциональных олигомеров типа AB_f с функциональностью $f \geq 2$, ведущих к образованию разветвленных полимеров. Так, в работе¹³³ показано, что при поликонденсации 2,2'-бис(гидрокси-метил)-пропионовой кислоты (олигомер типа AB_2) образуются макромолекулы, содержащие циклы, появившиеся в результате внутримолекулярной реакции между кислотной и гидроксильной группами. Молярная доля макромолекул, содержащих циклы, практически не зависит от степени полимеризации, но заметно возрастает с глубиной превращения. Следует заметить, что циклизация в значительной мере ограничивает среднюю степень полимеризации $\bar{P}_w$, так что даже при конверсии по группам А, равной 1, величина $\bar{P}_w$ конечна. Это показано экспериментально¹³³ на примере сверхразветвленных полимеров на основе силоксисиланов типов AB_2 , AB_4 и AB_6 , а также теоретическим путем — кинетическим расчетом и компьютерным моделирова-

нием.^{134, 135} В результате обстоятельного изучения поликонденсации олигомеров АВ₂ и АВ₄ методом Монте-Карло (МК) обнаружено,¹³⁵ что при предельном превращении все макромолекулы содержат циклы, из которых >80% составляют простейшие. Для указанных олигомеров средняя степень полимеризации циклов равна 1.65 и 1.39 соответственно.

Вследствие образования циклических продуктов при поликонденсации олигомеров, способных к формированию сетчатого полимера, гель-точка существенно сдвигается в сторону более высокой конверсии. Так, результаты моделирования процесса поликонденсации тетраэтилсилоксана методом кинетического МК показали,¹³⁵ что критическая конверсия достигает 82% (вместо теоретически найденной 33%), причем в результате циклизации образуются в основном циклы минимального размера. При изучении методом МК поликонденсации эквимольной смеси А₂ и В₃ найдено,¹³⁶ что гель-точка сдвигается до 0.949 (расчетное значение α_c составляет 0.866). В конце реакции 28% связей —А—А—находятся в составе циклических структур. Примерно 22% макромолекул золь-фракции содержат циклические структуры, причем 5% включают по два простых цикла. Для гель-фракции характерно широкое распределение циклов по размерам, которое описывается немонотонной функцией с минимумом, приходящимся на структуру, содержащую 24 звена А₂.

Таким образом, при исследовании процессов формирования сетчатых полимеров нельзя игнорировать реакцию образования неэффективных циклов и их наличие в структуре полимера.

IV. Кинетика гелеобразования в процессах полимеризации

Выше было показано, что на начальной стадии трехмерной полимеризации высока вероятность реакции циклизации, или внутрицепного сшивания. Дальнейшие кинетические закономерности процесса зависят от физико-химических характеристик: структуры олигомерной жидкости, начальной длины цепей, определяемой соотношением скоростей реакций инициирования, роста и обрыва, соотношения реакционных способностей подвешенных функциональных групп и групп исходного олигомера, растворимости полимера в среде и т.д. Примеры, иллюстрирующие проявление этих факторов, можно найти в работах Королева, подробно изучавшего реакцию радикальной трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов (см., например,^{7, 40, 41, 137, 138}).

В первую очередь речь идет о критической конверсии, или точке гелеобразования. Еще Флори⁹⁵ и Штокмайер¹³⁹ показали, что ее определяют вторые моменты ММР. В основе их метода расчета гель-точки лежал статистический подход, который, как было установлено позднее,^{15, 85} к полимеризационным процессам неприменим. Поэтому был выполнен прямой кинетический расчет.^{87–91}

В соответствии с физическим механизмом процесса гелеобразования, именно число функциональных групп (так же, как и активных центров) обеспечивает скорость роста цепи. Следовательно, определяющим фактором является распределение макромолекул по функциональности. Вычисление вторых моментов распределений аналитически практически невозможно даже для самой простой кинетической схемы. Один из результатов численного расчета приведен на рис. 7. Кривые изменения величины второго момента распределения по функциональности $\Phi_{22}(t)$ (см.⁸) в ходе процесса

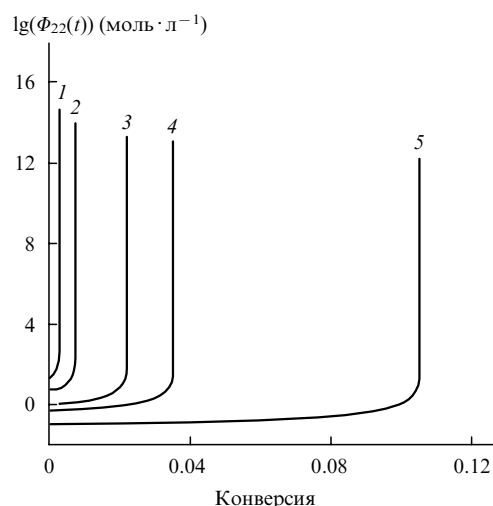


Рис. 7. Кинетические кривые изменения второго момента распределения по функциональности $\Phi_{22}(t)$ при мгновенном иницировании.⁸⁷

Концентрация инициатора, 10^{-3} моль · л⁻¹: 20 (1), 5 (4), 1 (3), 0.5 (4), 0.1 (5).

«живой» полимеризации в отсутствие реакций передачи цепи и при условии мгновенного иницирования имеют весьма характерный вид:⁸⁷ 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 значение, которое отсекается на оси абсцисс асимптотой к кривой $\lg(\Phi_{22}(t)) - \alpha$. Это значение существенно меньше, чем определяет среднечисленная функциональность.

В цикле работ^{15, 87–91} таким методом были изучены различные процессы трехмерной полимеризации: протекающие по механизму «живой» полимеризации с мгновенным и медленным иницированием, в отсутствие и при наличии передачи цепи; реакции с квадратичным или линейным обрывом.

Как показали расчеты,⁸⁷ значение α_c при выбранном значении концентрации активных центров R является однозначной функцией исходной величины $\Phi_{22}(0)$ и не зависит от начальной концентрации функциональных групп

$$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}(0)}{R} = 1. \quad (7)$$

Физический смысл квадратичной зависимости по критической конверсии заключается в следующем. Для образования сшивки необходимо как минимум последовательное осуществление двух реакций функциональных групп. В результате первой реакции полифункциональный олигомер должен встроиться в полимерную цепь и, следовательно, должны появиться подвешенные функциональные группы X. Вследствие второй реакции взаимодействия групп X собственно и образуется сшивка Z. В случае бифункционального олигомера M₂

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_p(1 - \alpha)R,$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -2k_p M_2 R,$$

$$\frac{dX}{dt} = 2k_p M_2 R - k_p X R,$$

§ Строго говоря, это разность между вторым и первым моментами, $\Phi_{22}(t) = \sum_n n^2 R(n) - \sum_n n R(n)$,

где $R(n)$ — концентрация n -функциональных цепей.

$$\frac{dZ}{dt} = k_p X R,$$

$$\frac{dM_2}{d\alpha} = -2 \frac{M_2}{1-\alpha},$$

$$\frac{dX}{d\alpha} = 2 \frac{M_2}{1-\alpha} - \frac{X}{1-\alpha},$$

$$\frac{dZ}{d\alpha} = \frac{X}{1-\alpha},$$

$$Z = M_2 \alpha^2.$$

Концентрации функциональных групп, сшивок и бифункционального олигомера обозначены соответственно X , Z и M_2 .

При более сложном механизме получаются более сложные зависимости.^{15,90,91} Тем не менее во всех случаях определяющей является величина $\Phi_{22}(0)$.

Как правило, на расчетных кривых зависимостей α_c от кинетических параметров и $\Phi_{22}(0)$ можно выделить два предельных участка, соответствующих малому и большому значениям $\Phi_{22}(0)$. Формулы для оценки критерияльных значений α_c приведены в табл. 2.

Таблица 2. Формулы для оценки критической конверсии.

Тип процесса	Φ_{22} мала	Φ_{22} велика	Критерияльные условия
«Живая» полимеризация, мгновенное иницирование	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{R} = 1$	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{R} = 1$	$\frac{k_i}{k_p} > \sqrt{R \Phi_{22}}$
То же + передача цепи	$\alpha_c = 0.5 \frac{k_X X_0}{k_p \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{R} = 1$	$\Phi_{22} >> \frac{(k_X X_0)^2}{k_p^2 R}$
«Живая» полимеризация, медленное иницирование	$\frac{\alpha_c^3 k_p \Phi_{22}^2}{W_i} = 1$	$\frac{\alpha_c^3 k_p \Phi_{22}^2}{W_i} = 1$	$\frac{k_i}{k_p} < \sqrt{R \Phi_{22}}$
То же + передача цепи	$\alpha_c = 0.5 \frac{k_X X_0}{k_p \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^3 k_p \Phi_{22}^2}{W_i} = 1$	$\Phi_{22} >> \frac{(k_X X_0)^3}{k_p^2 k_i R}$
Медленное иницирование, обрыв рекомбинацией	$\alpha_c = 0.33 \frac{k_i R}{k_p \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^3 k_p \Phi_{22}^2}{W_i} = 1$	$\Phi_{22} >> \frac{\sqrt{k_i^3 W_i}}{k_p^2}$
Медленное иницирование, линейный обрыв	$\alpha_c = 0.5 \frac{k_{tY} Y}{k_p \Phi_{22}(0)}$	—	—
Эффект замещения, обрыв диспропорционированием	$\alpha_c = \frac{\sqrt{k_i W_i}}{k_{p2} Z_{22}}$	—	$\frac{k_{p1} Z_{22}}{\sqrt{k_i W_i}} < \frac{k_t}{k_{p2}}$

Примечание. Приняты следующие обозначения: α_c — критическая конверсия; Φ_{22} — второй момент распределения по функциональности (в момент времени $t = 0$); W_i — скорость иницирования; R , Y , X_0 — концентрации инициатора, ингибитора и агента передачи цепи соответственно; k_i , k_p , k_t , k_{tY} , k_X — константы скорости иницирования, роста, квадратичного и линейного обрыва цепей и передачи цепи соответственно; k_{p1} , k_{p2} — константы скорости роста для свободных и подвешенных двойных связей в тех случаях, когда реакционная способность в исходных молекулах, содержащих две двойные связи, изменяется после того, как одна из них прореагирует.

Согласно кинетическим данным,¹¹ значение α_c весьма мало. Расчетное значение α_c для полифункционального олигомера (медленное иницирование, обрыв в результате рекомбинации) составляет⁸⁸ $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ при следующих кинетических параметрах: $k_t = 10^5 - 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_p = 10^2 - 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $W_i = 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, $\Phi_{22}(0) = 2M_0 = 20$ моль·л⁻¹, $f = 2 - 4$.

Очевидно, что измерение столь малых глубин превращения чревато большими ошибками. Величина $\alpha_c = 0.029$, лежащая за пределами погрешности определения, обнаружена для диметакрилата этиленгликоля.¹⁴⁰ Это на два порядка больше расчетной оценки.

Наиболее продуктивным способом сопоставления расчетных и экспериментальных данных представляется метод, обеспечивающий сдвиг α_c в область больших значений. Этого удастся достичь либо за счет уменьшения средневесовой функциональности $\Phi_{22}(0)$ путем разбавления системы монофункциональным сомономером, либо благодаря уменьшению длины цепи за счет использования достаточных количеств агентов передачи цепи или высокоэффективных ингибиторов радикальной полимеризации.

Последний прием использован в работе⁸⁸, в которой проводили полимеризацию диметакрилата триэтиленгликоля, иницированную дициклогексилперкарбонатом, в присутствии большого количества ингибитора (молярное отношение инициатор:ингибитор было равно двум). Конверсию регистрировали по контракции, точку гелеобразования определяли по потере текучести. Сопоставление с другими методиками показало, что этот метод дает достаточно точное значение критической конверсии.¹⁴¹ Формула для расчета α_c применительно к экспериментам данного типа имеет вид

$$\alpha_c = \frac{k_{tY} Y}{2k_p M_0}.$$

Полученные результаты представлены в табл. 3. Из приведенных данных следует, что в области наибольших длин растущих полимерных цепей (при наименьших значениях

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения α_c для ингибированной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля.⁸⁸

Концентрация ингибитора, моль·л ⁻¹	α_c	
	эксперимент	расчет
<i>Ингибитор — тринитротолуол,</i>		
$k_{tY} \approx 10^2$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ , $k_3 = 350$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ , $M_0 = 4$ моль·л ⁻¹		
0.05	~0.01	0.0018
0.1	0.06	0.0036
0.2	0.08	0.0071
0.5	0.11	0.0179
<i>Ингибитор — бензохинон,</i>		
$k_{tY} \approx 2 \cdot 10^3$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ , $k_p \approx 350$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ , $M_0 \approx 4$ моль·л ⁻¹		
0.005 (4) ^a	0.065	0.0036
0.005 (2) ^a	0.055	0.0036
0.005 (1) ^a	0.045	0.0036
0.01	0.085	0.0071
0.05	0.125	0.0357
0.1	0.135	0.0714

^a Кинетику полимеризации регистрировали методом прецизионной калориметрии; числа в скобках — скорости иницирования $W_i \cdot 10^7$ моль·л⁻¹·с⁻¹.

концентрации ингибитора Y) наблюдается очень сильное (более чем на порядок) расхождение расчетных и экспериментальных значений критической конверсии, но затем, по мере снижения молекулярной массы (с ростом Y) экспериментальные и расчетные величины сближаются.

Этот результат с очевидностью указывает на то, что основной причиной отклонения экспериментальной гели от расчетной является реакция циклизации.

Как показал Весслау^{142, 143} на примере реакции сополимеризации стирола с различными диметакрилатами, вероятность циклизации с глубиной превращения растет, достигая предельного значения при $\sim 10\%$, причем вероятность изменяется в зависимости от молекулярной структуры сшивающего агента в широких пределах — от 0.11 до 0.63.

Сшивание микрогеля неминуемо приводит к ν -синергизму — вытеснению из объема микрогелевой частицы низкомолекулярных компонентов реакционной системы, олигомера, инициатора.^{144–146} В свою очередь, этот процесс носит автоускоренный характер: при снижении локальной концентрации олигомера в объеме микрогелевой частицы увеличивается вероятность реакции внутрицепного сшивания, с ростом плотности сшивки усиливается микросинергизм. К этому добавляется геле-эффект: подвижность макро-радикалов в сетке резко падает, время их жизни увеличивается, длина кинетической цепи из подвешенных функциональных групп также возрастает. Таким образом уже на малых глубинах превращения формируется крайне неоднородная структура реакционной системы: частицы микрогеля с практически предельной величиной конверсии в среде непрореагировавшего олигомера.

Проявление геле-эффекта иллюстрирует рис. 8, на котором показано, как изменяются кинетические константы бимолекулярного обрыва и роста цепи в ходе полимеризации диметакрилата диэтиленгликоля при 40°C с фотохимическим иницированием.¹⁴⁷ Видно, что константа обрыва уменьшается практически с самого начала процесса, тогда как константа роста сохраняет свое значение до глубины

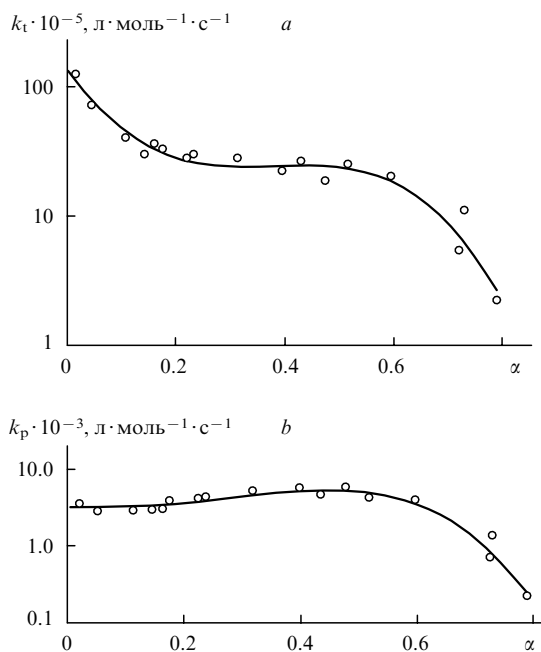


Рис. 8. Изменение кинетических констант реакций обрыва k_t (a) и роста цепи k_p (b) в процессе фотополимеризации диметакрилата диэтиленгликоля.¹⁴⁷

превращения $\sim 50\%$, после чего наблюдается уменьшение обеих констант. Аналогичные зависимости были получены ранее Королевым с соавт.⁴⁰ при исследовании полимеризации с вещественным иницированием.

Согласно данным работы⁷, начиная с некоторого момента, а именно при достижении конверсии

$$\alpha_{c1} = \frac{1}{(f-1)\bar{P}_n}$$

($\bar{P}_n$ — среднечисленная степень полимеризации), все возникающие активные цепи реагируют с двойными связями частиц микрогеля, так что новые частицы не образуются, а процесс полимеризации реализуется как увеличение размеров частиц. Глубина превращения внутри частиц достигает своего предела. В дальнейшем реакция в основном протекает не в объеме, а в пограничной зоне микрогеля. Действительно, как было показано с использованием метода светорассеяния,¹⁴⁸ начиная с некоторого момента, число частиц слабо убывало, а их размеры с глубиной превращения существенно увеличивались (рис. 9). Этой стадии реакции соответствует плато на кривой изменения константы обрыва (см. рис. 8, a).

Радиусы частиц микрогеля достигают 10^2 – 10^3 нм, т.е. макроскопических размеров по сравнению с макромолекулами. Иными словами, выполняется условие $\bar{M}_w \rightarrow \infty$. Такая ситуация типична для пост-гелевой области при

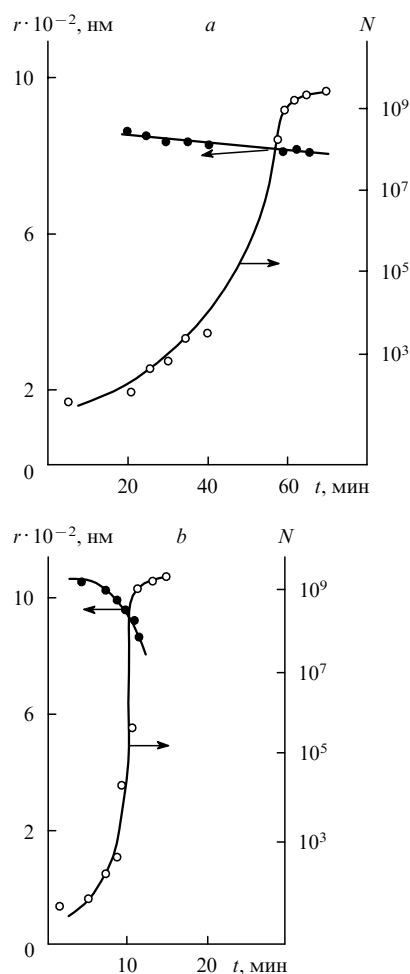


Рис. 9. Изменение числа (N) и размера (r) частиц микрогеля в процессе радикальной полимеризации диметакрилатов триоксидиэтиленгликоля (a) и бис(триэтиленгликоль)фталата (b).¹⁴⁸

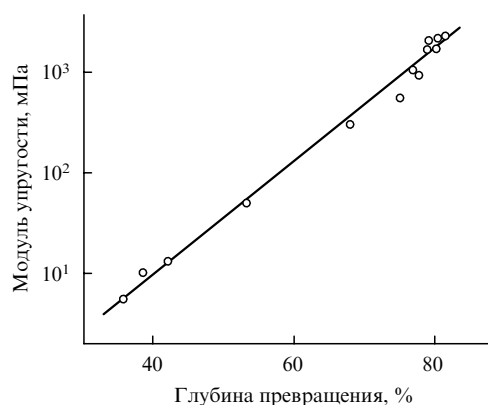


Рис. 10. Изменение модуля упругости в процессе радикальной полимеризации диметакрилата триоксидэтиленгликоля.⁴⁰

любых процессах гелеобразования: как только возникает бесконечный кластер, дальнейший ход процесса сводится к увеличению его массы. Таким образом, α_{c1} можно рассматривать как гель-точку. С этого момента растворимая фракция системы практически полностью состоит из исходного олигомера или, в случае сополимеризации, мономер-олигомерной смеси. В начале же процесса золь-фракция содержит β -полимер — разветвленные и нередко циклизированные макромолекулы с дефицитом подвешенных двойных связей.¹⁴⁹

С увеличением размеров частиц микрогеля при некоторой конверсии объемная доля геля достигнет значения, соответствующего порогу протекания. Известно,¹⁵⁰ что для сферических частиц порогу протекания соответствует объемная доля частиц 25%. Действительно, как показано с помощью метода сорбции воды,⁴⁰ наличие межчастичных контактов становится заметным при их объемной концентрации $\sim 30\%$. Однако система несвязанных микрогелей деформируется. Только при условии практически плотного заполнения объема (для кубической решетки плотность упаковки составляет $\sim 52\%$, для гексагональной — 74% и для случайного распределения — $\sim 65\%$ (см.¹⁵¹)) за счет реакции между частицами будет формироваться макрогель, в результате чего система потеряет текучесть. В дальнейшем наблюдается экспоненциальный рост модуля упругости полимерной системы (рис. 10). Значение конверсии, при котором система теряет текучесть, представляет собой вторую точку геля[¶] (α_{c2}), причем $\alpha_{c2} > \alpha_{c1} > \alpha_c$. По-видимому, именно по достижении этой точки начинается падение кинетических констант роста и обрыва цепи (см. рис. 8).

Итак, в результате радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов формируется полимер с неоднородной надмолекулярной структурой. Но данный механизм присущ и другим процессам,[†] например радикальной сополимеризации моно- и полифункциональных олигомеров.^{7, 154–156} Характерная особенность этого механизма заключается в

¶ Надо заметить, что представление о двух гель-точках впервые было введено в работе¹⁵² для описания процесса отверждения алкидных смол.

† По-видимому, впервые гипотеза о гетерогенном механизме при трехмерной полимеризации была высказана в работе¹⁵³ на основании результатов изучения сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с метилакрилатом с использованием метода светорассеяния.

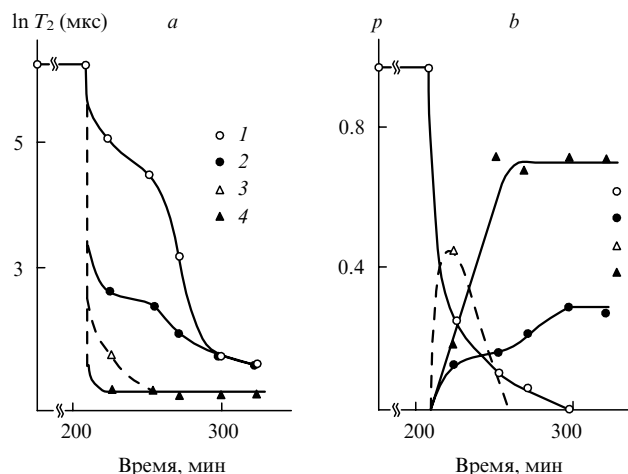


Рис. 11. Изменение времен поперечной релаксации (T_2) фаз (a) и населенностей соответствующих им ансамблей протонов (p) (b) в процессе радикальной полимеризации диметакрилата триоксидэтиленгликоля.¹⁵⁷

Фаза: 1 — a, 2 — b, 3 — c', 4 — c (см. текст).

том, что на начальной стадии образуется разбавленный раствор достаточно длинных цепей.

При уменьшении длины цепей на начальном этапе, как и при разбавлении системы монофункциональным мономером,¹⁴⁹ двухстадийный процесс превращается в трехстадийный. Так, в работе¹⁵⁷ при исследовании высокотемпературной (110°C) ингибированной ($0.007 \text{ мас.}\%$ гидрохинона) полимеризации диметакрилата триоксидэтиленгликоля методом импульсного ЯМР было показано, что с самого начала (глубина превращения ≤ 0.04) формируется линейный или редко сшитый β -полимер, растворяющийся или хорошо набухающий в исходном олигомере. Ему соответствует время поперечной релаксации T_{2b} , которое на порядок меньше времени T_{2a} , характеризующего подвижность олигомера, ограниченную образующимся полимером; в свою очередь, T_{2a} на порядок меньше, чем время поперечной релаксации исходной системы T_2^0 (рис. 11,a). Почти одновременно возникают еще менее подвижные элементы — фазы c и c' (T_{2c} и $T_{2c'}$), относящиеся к густо сшитым структурам. Информацию о соотношении фаз несет рис. 11,b, из которого видно, что масса кинетических фаз b и c со временем увеличивается, а фаза c' сначала накапливается, затем убывает до практически полного исчезновения при $\alpha = 0.5$. Очевидно, что последняя фаза состоит из частиц микрогеля.

Микрогетерогенная природа проявляется в том, что в интервале глубин превращения от α_{c1} до α_{c2} кинетика полимеризации описывается уравнением Аврами.¹⁵⁸ Суть анализа фазовых превращений с использованием модели Аврами сводится к следующему. Принимается, что в рамках микрогетерогенной схемы (реакционный объем состоит из отдельных микрореакторов) общая скорость процесса определяется суммарным вкладом реакций, протекающих в дисперсионной среде, на поверхности частицы и внутри нее

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\sum_i k_i t^{d_i}\right),$$

где k_i — удельная скорость полимеризации в i -ой зоне, $1 < d_i \leq 3$. Если реакция протекает в гомогенной среде, то

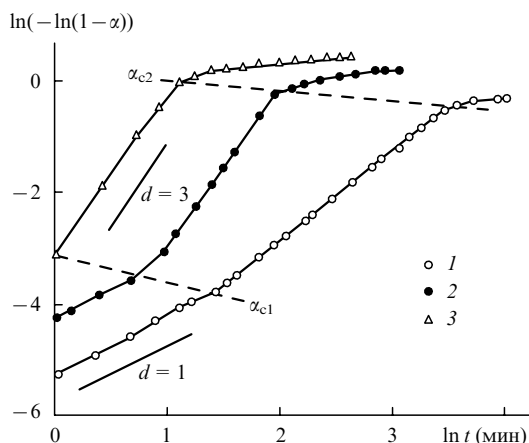


Рис. 12. Кинетические кривые радикальной полимеризации диметакрилата триоксиэтиленгликоля в координатах уравнения Аврами.¹⁵⁹

	$T, ^\circ\text{C}$	α_{c1}	α_{c2}
1	110	0.025	0.50
2	130	0.035	0.58
3	150	0.045	0.64

$d = 1$. Если реакция протекает как гетерогенная, то $d \rightarrow 3$ (по аналогии с процессом кристаллизации).[‡] Все изменения d в пределах от 1 до 3 отражают суперпозицию гомогенной (в объеме) и гетерогенной (вблизи границы раздела) составляющих полимеризационного процесса. Значение $d = 0$ свидетельствует об остановке реакции.

Полимеризация начинается и некоторое время (до значений $\alpha = \alpha_{c1}$) продолжается как гомогенный процесс ($d = 1$, рис. 12). Затем при $\alpha \geq \alpha_{c1}$ показатель d начинает увеличиваться. На этой стадии значения α_{c1} колеблются от 1 до 4%. Несмотря на то что иницирование протекает в объеме, благодаря геле-эффекту и микросинергизму реакция локализуется в приповерхностных слоях микрогелевых частиц. При этом интегральная скорость тем выше, чем больше суммарный объем приповерхностного слоя, т.е. чем больше поверхность частиц. Соответственно, d постепенно возрастает до значений, близких к 3, и полимеризация развивается как фронтальная. В таком режиме реакция продолжается вплоть до $\alpha = \alpha_{c2}$. После достижения α_{c2} начинается «коагуляция» частиц путем их сшивания, интегральная поверхность, а с ней и скорость полимеризации начинают уменьшаться.

В работе⁴⁰ предложена схема эволюции структуры при отверждении реакционноспособных олигомеров на разных стадиях отверждения в пост-гелевый период (рис. 13). Согласно этой схеме, объем пространства, в котором возможна реакция, постепенно сокращается за счет увеличения объема зерен по закону

$$V = \frac{1 - \alpha}{\alpha_{\text{lim}}},$$

где α_{lim} — предельная конверсия. В ходе реакции площадь поверхности зерен S увеличивается. В предположении постоянства числа зерен N

[‡] Такая закономерность роднит кинетику трехмерной радикальной полимеризации с кинетикой роста кристаллов, для описания которой и было предложено уравнение Аврами.

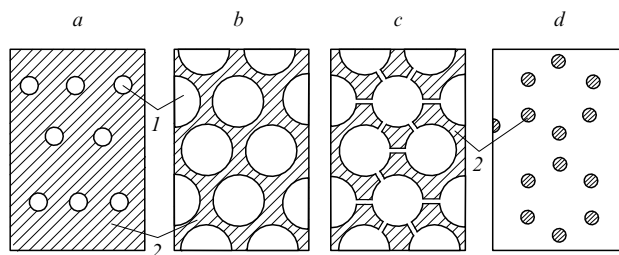


Рис. 13. Схема эволюции структуры реакционноспособных олигомеров на разных стадиях отверждения в пост-гелевый период.⁴⁰
а — зарождение зерен, б — рост зерен, в — сращивание зерен, д — инверсия фаз; 1 — зерна, 2 — межзерновое пространство.

$$S = (4\pi N)^{1/3} \left(\frac{3\alpha}{\alpha_{\text{lim}}} \right)^{2/3}.$$

По мере роста поверхности зерен скорость реакции в приповерхностном слое должна возрастать: скорость прямо пропорциональна площади поверхности зерен. Интегральная скорость реакции определяется вкладом скоростей реакций, протекающих в межзерновом пространстве (W_1) и в приповерхностных областях (W_2),

$$W = W_1 \left(L - \frac{\alpha}{\alpha_{\text{lim}}} \right) + W_2 (4\pi N)^{1/3} L \left(\frac{3\alpha}{\alpha_{\text{lim}}} \right)^{2/3},$$

где L — толщина приповерхностного слоя.

Поскольку скорости W_1 и W_2 увеличиваются, то возрастает и интегральная скорость полимеризации, т.е. даже после практически полного завершения сеткообразования в зернах процесс отверждения развивается как автоускоряющийся.

Однако по мере роста зерен они начинают соприкасаться и сращиваться. Естественно, что при этом поверхность зерен, доступная для присоединения к ней свободного олигомера, сокращается. Значение W_2 уменьшается. Характер же изменения W_1 зависит от многих факторов. В частности, при радикальной полимеризации скорость в межзерновом пространстве при $\alpha > \alpha_{c2}$ прежде всего зависит от подвижности радикалов, которая, в свою очередь, зависит от химической природы олигомерных блоков, определяющих их гибкость, от функциональности олигомера, от присутствия пластификаторов и т.д. В общем случае вклад уменьшения W_2 в интегральное значение скорости полимеризации превалирует над вкладом изменения W_1 , поэтому W уменьшается, а процесс отверждения, протекавший с автоускорением, переходит в режим автоторможения.

Величина α_{c2} связана с предельно достижимой глубиной полимеризации соотношением

$$\alpha_{c2} = \gamma \alpha_{\text{lim}},$$

где γ — объемная доля зерен к началу их сращивания. Оценочное значение γ в предположении сферичности формы и одинаковости размеров зерен найдено⁴⁰ равным 0.65. Конечное выражение для скорости полимеризации имеет вид

$$W = W_2 (4\pi N)^{1/3} L \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{\text{lim}}} \right)^{2/3}.$$

С учетом соотношения объема и поверхности шаровых частиц при изменении их радиуса r в процессе полимеризации получен следующий результат.

Принимается, что в узлах кубической решетки с шагом, равным $2r_0$, расположены шарообразные зерна. Пока $r < r_0$, они растут независимо друг от друга, причем конверсия пропорциональна объему, а скорость роста — поверхности шаров. Если

$$x = \frac{r}{r_0} > 1,$$

то объем V и поверхность S растут только в «свободную» сторону, т.е. объем и поверхность гипотетических шаров уменьшаются соответственно на

$$\Delta V = \pi h^2 \left(r - \frac{h}{3} \right),$$

и

$$\Delta S = 2\pi r h,$$

где $h = r - r_0$ — высота шарового сегмента.

При $x < 1$ (принимается, что $\alpha_{\text{lim}} = 1$)

$$\alpha = \frac{\pi}{6} x^3, \quad W = x^2.$$

При $1 \leq x \leq 1.5$

$$\alpha = \frac{\pi}{12} (-3 + 9x^2 - 4x^3), \quad W = x(3 - 2x).$$

Зависимость $W(x)$ приведена на рис. 14. Как видно, она согласуется с экспериментальными данными работы⁴⁰.

Очевидно, что скорость полимеризации зависит от подвижности реагирующих компонентов, которая, в свою очередь, зависит от функциональности олигомера, гибкости олигомерных блоков, присутствия в реакционном объеме молекул пластификатора, повышающих вращательную и трансляционную подвижность взаимодействующих молекул. Это особенно важно учитывать при анализе отверждения в межзерновом пространстве.

В монографии⁴⁰ приведены многочисленные экспериментальные кинетические кривые отверждения олигоэфиракрилатов с разными длиной и гибкостью олигомерных блоков. Анализ этих кривых показал, чем длиннее блок и чем больше в нем шарнирных атомов, тем он более гибок и тем выше

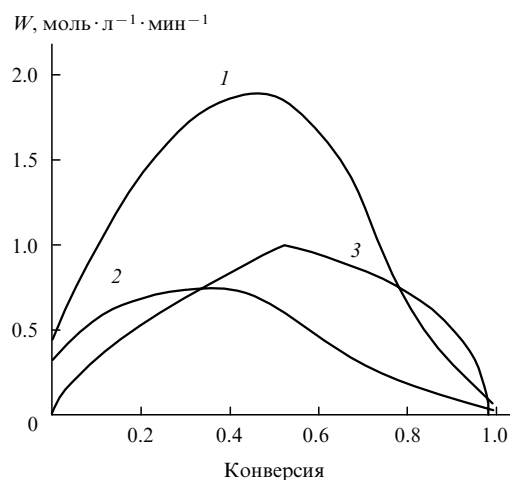


Рис. 14. Кинетические кривые радикальной полимеризации диметакрилатов диэтиленгликоля (1) и бутандиола (2)⁴⁰ (3 — расчет, усл. ед.).

реакционная способность олигомера на глубоких стадиях отверждения. Это проявляется, в частности, в увеличении интегральных значений α_{c2} и α_{lim} по мере удлинения олигомерного блока в разных гомологических рядах олигоэфиракрилатов.

При изучении полимеризации олигоэфиракрилатов методом ЭПР показано,^{41, 160, 161} что межзерновое пространство неоднородно. Оно состоит из нескольких микрообъемов, в каждом из которых процесс протекает локально. Образующиеся при этом структуры имеют разные уровни сшивки, степени циклизации и различную связанность узлов. Соответственно, каждый из этих микрообъемов вследствие разной подвижности элементов собственной структуры характеризуется своей температурой стеклования T_{gi} . «Замораживание» подвижности из-за стеклования — еще один существенный фактор, определяющий как кинетику процесса на глубоких стадиях, так и конечную структуру, а значит, и свойства сетчатых полимеров.

В работе¹⁶² проведено сравнение свойств сополимеров стирола и диметакрилата триоксиэтиленгликоля (молярное соотношение 1:1), полученных обычным способом и методом «живой» полимеризации. В последнем случае в качестве инициатора использовали пероксид бензоила (0.03 моль · л⁻¹) и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (0.036 моль · л⁻¹). Оказалось, что в режиме «живой» сополимеризации образуется полимер с существенно меньшей зернистостью.

Для понимания причин, приводящих к такому эффекту, уместно рассмотреть основные черты механизма радикальной «живой» полимеризации.^{163–167}

Обычно процесс проводят в присутствии реагента, обратимо взаимодействующего с радикалами так, что стационарная концентрация последних падает на порядки. Вследствие этого скорость реакции квадратичного обрыва цепи становится пренебрежимо малой.

Расчеты показали (рис. 15),¹⁶⁴ что большая часть инициатора успевает прореагировать за время, в течение которого конверсия не достигает и сотой доли процента. Соответственно, концентрация радикалов, в основном «спящих», практически равна исходной концентрации инициатора (согласно¹⁶⁷, 0.04 моль · л⁻¹). Длина цепи при столь низкой конверсии составляет несколько звеньев. В обычном режиме полимеризации, если ориентироваться на оценку Королева,⁷ при степени полимеризации порядка 10^3 – 10^4 звеньев концентрация цепей составляет 10^{-5} – 10^{-7} моль · л⁻¹. Кроме этого, поскольку реакция квадратичного обрыва при

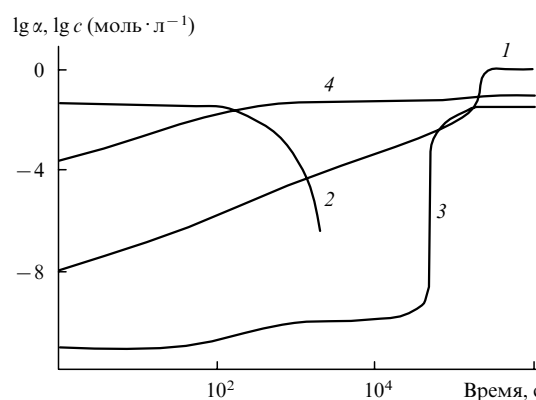


Рис. 15. Изменение концентрации компонентов системы в процессе «живой» радикальной полимеризации.¹⁶⁴

1 — конверсия, 2 — инициатор, 3 — активные радикалы, 4 — «спящие» радикалы.

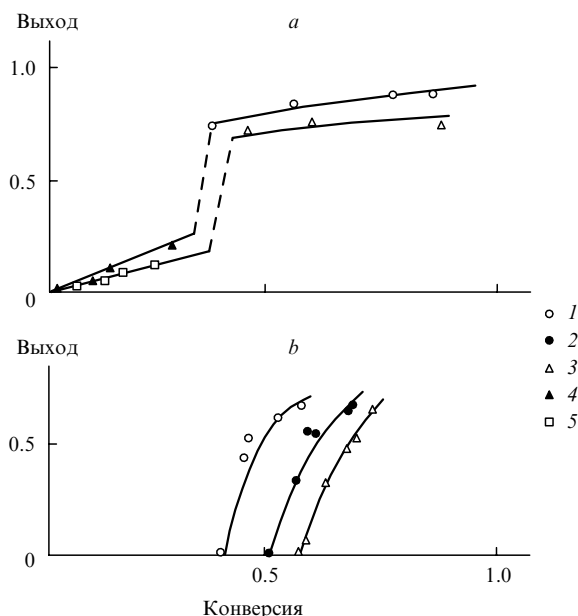


Рис. 16. Выход гель-фракции в случае обычной (а) и «живой» (б) сополимеризации стирола с 4,4'-дивинилдифенилом.¹⁴¹ Содержание 4,4'-дивинилдифенила, мол. доля: 1 — 0.01; 2 — 0.016; 3 — 0.02; 4, 5 — микрогель.

«живой» полимеризации не определяет ее кинетику, гель-эффект отсутствует.^{140, 168} Именно это различие между режимами определяет разный характер формирования структур образовавшихся полимеров (рис. 16). Вместе с тем, как следует из данных, представленных в табл. 4, реакция циклизации осуществляется: расчетное значение критической конверсии меньше экспериментального, причем различие тем больше, чем ниже концентрация бифункционального сомономера.

При ионной полимеризации реакция циклизации также возможна.^{169, 170} Действительно, при изучении полимериза-

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные значения α_c для «живой» сополимеризации стирола с дивинилбензолом.¹⁴¹

Концентрация инициатора, ^a ммоль · л ⁻¹	Концентрация дивинилбензола, мол. доля	α_c	
		эксперимент	расчет
34	0.005	0.90	0.58
	0.0075	0.80	0.47
	0.009	0.65	0.43
	0.01	0.55	0.41
	0.015	0.48	0.33
	0.02	0.42	0.29
	0.025	0.375	0.26
	0.03	0.325	0.22
	0.04	0.26	0.20
23	0.01	0.41	0.34
	0.015	0.35	0.27
9.9	0.01	0.26	0.22
	0.015	0.23	0.18
6.1	0.01	0.175	0.17
	0.015	0.16	0.14

^a Инициатор — ПС-ТМОПО — аддукт низкомолекулярного полистирола со стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксидом.

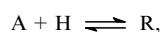
Таблица 5. Экспериментальные и расчетные значения α_c для полимеризации диглицидилового эфира дифенилолпропана под действием диметилбензиламина.¹⁷¹

T, °C	α_c	
	эксперимент	расчет
40	0.38	0.10
50	0.43	0.09
60	0.47	0.09
70	0.61	0.07

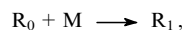
ции диглицидилового эфира дифенилолпропана под действием диметилбензиламина (0.25 моль · л⁻¹) обнаружено,¹⁷¹ что наблюдается заметный сдвиг экспериментально определенной гель-точки по сравнению с вычисленной (табл. 5). Следует обратить внимание на то, что, во-первых, экспериментально полученные значения критической конверсии отличаются от расчетных не на порядки, как в случае радикальной полимеризации, а в разы — от четырех до девяти раз; во-вторых, сами расчетные значения достаточно велики. Это обусловлено протеканием интенсивной реакции обрыва цепи. Поэтому среднечисленная степень полимеризации на начальной стадии реакции трехмерной полимеризации¹⁷¹ и в случае линейного аналога (фенилглицидилового эфира)¹⁷² не превышает десяти звеньев.

Схему реакции полимеризации можно представить следующим образом:

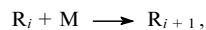
появление активного центра за счет протонирования катализатора А



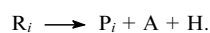
иницирование



рост цепи



обрыв цепи



Несмотря на общность начальной фазы полимеризации (реакция циклизации), дальнейшее развитие процесса в радикальном и ионном вариантах различно. Как показано в работе¹⁷¹, кинетика анионной полимеризации диглицидилового эфира дифенилолпропана под действием диметилбензиламина удовлетворительно описывается приведенной выше схемой реакции вплоть до стадии торможения, обусловленной стеклованием системы (рис. 17). В этом случае циклизация не приводит к формированию густо сшитых частиц микрогеля (отсутствует гель-эффект). Авторы работы¹⁷³, изучив этот процесс с помощью метода диэлектрической спектроскопии, пришли к выводу, что реакция протекает через стадию образования микрогеля. Однако возникновение обнаруженной в этой работе дипольной проводимости, скорее всего, обусловлено тем, что в результате полимеризации образуется полиэфир, т.е. полимер с диполями, ориентированными вдоль цепи, или, согласно классификации Штокмайера,¹⁷⁴ по диэлектрическим свойствам относящийся к типу А.

Таким образом, приведенные данные подтверждают, что наличие гель-эффекта является необходимым условием для реализации микрогелевого механизма при трехмерной полимеризации. При ионной полимеризации микрогель образуется только в сильно разбавленном растворе (см. рис. 6).

Действительно, реакция циклизации достаточно интенсивна в случае полимеризации диаллиловых олигомеров.

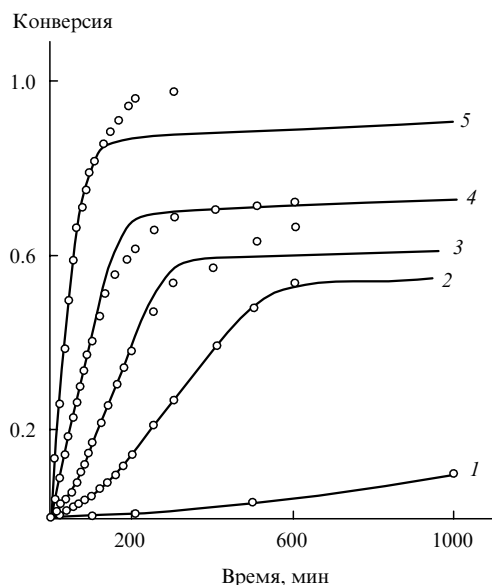


Рис. 17. Кинетические кривые полимеризации диглицидилового эфира дифенилолпропана.¹⁷¹ Точки — расчет, кривые — эксперимент. $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 50, 4 — 70, 5 — 100; катализатор — диметилбензиламин ($0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Однако в отсутствие гелевого эффекта микрогель в этих процессах не образуется.^{175, 176} Аналогичный результат был получен в работе¹⁷⁷ при исследовании блочной полимеризации неопентилгликольдиметакрилата в присутствии больших количеств (до 20%) лаурилмеркаптана (передатчика цепи). Экспериментальные и расчетные значения критической конверсии различались на порядок, но вследствие низкой молекулярной массы ($\bar{P}_w$ составляло от 47 до 142) гелевый эффект отсутствовал и образования микрогеля не было обнаружено. В работе¹⁷⁸ также показано, что при сополимеризации аллилметакрилата с алкилметакрилатами (метил-, бутил-, лаурил- и стерилметакрилатом, соотношение 50:50) при наличии интенсивно протекающей реакции внутримолекулярного сшивания (экспериментально измеренная критическая конверсия превышает расчетную на два порядка) гелевый эффект и, соответственно, микрогель отсутствуют.

Микрогелевый характер процесса в отсутствие гелевого эффекта обнаружен при исследовании каталитической сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана и 2,2',4,4',6,6'-гексаметил-8,8',10,10'-тетрафенилспиро(7,5)гексасилоксана (см.¹⁷⁹). Однако природа явления в этом случае иная. Действительно, было установлено, что в присутствии спиросилоксана циклосилоксан расходуется с индукционным периодом, продолжительность которого тем больше, чем выше концентрация спиросилоксана. За это время последний реагирует практически полностью, образуя вследствие низкой концентрации (1–5 мол. %) густосшитые частицы. Затем в процесс вступает циклосилоксан. Таким образом, причиной развития процесса по микрогелевому механизму является резкое различие констант сополимеризации.

V. Кинетика гелеобразования при поликонденсации

При поликонденсации (в отличие от полимеризации) цепи растут постепенно и одновременно уменьшается их концентрация, так что условия для реакции циклизации в начале процесса весьма неблагоприятны. Однако при достаточно высоких значениях конверсии гелеобразование имеет место,

поэтому вопрос о возможности образования внутрицепных сшивок до гелевой точки не снимается.^{11, 122}

Тривиальной причиной сдвига гелевой точки в сторону большей конверсии является отклонение функциональности олигомеров от теоретической,⁵ поскольку критические условия определяются величиной средневесовой функциональности.

Во-первых, как правило, используют реагенты не 100%-ной чистоты. Например, бифункциональные эпексидные олигомеры имеют некоторое количество молекул с концевыми гидроксильными группами (табл. 6, 7). Как видно, с ростом молекулярной массы не только уширяется ММР олигомеров, но и падает функциональность по эпексидным группам, а также растет количество гидроксилсодержащих разветвленных молекул.

Во-вторых, при приготовлении реакционных смесей нарушается эквивалентное соотношение функциональных групп.

Значение критической конверсии зависит также от реакционной способности функциональных групп, в том числе от эффекта замещения. Заметим, что при эффекте замещения возможно кардинальное изменение кинетического типа реакции. Так, в обзоре¹⁸¹ показано, что под действием данного фактора поликонденсация целого ряда ароматических полиамидов, сложных и простых полиэфиров может реализовываться как полимеризационный процесс, в котором растущая концевая функциональная группа становится наиболее активной из-за резонансного или индуктивного влияния других групп. Такого же эффекта достигают путем селективного переноса катализатора к концевой функциональной группе, а также контролируемого переноса мономера из твердой фазы в жидкую, в которой протекает реакция.¹⁸¹

В работах^{182, 183} на примере реакции уретанообразования показано, что α_c зависит от температуры и концентрации катализатора, т.е. параметров, прямо влияющих на систему

Таблица 6. Характеристики ряда эпексидных олигомеров.⁵

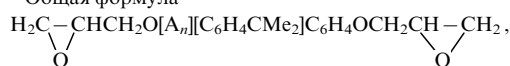
Олигомер	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Эпексидные группы		Гидроксидные группы	
			$\bar{f}_n$ (см. ^a)	число групп	$\bar{f}_n$ (см. ^a)	число групп
DER-322	340	1.00	1.96	1–2	0.03	0–2
ЭД-22	380	1.05	1.92	1–2	0.25	0–3
ЭПО-128	380	1.05	1.96	0–2	0.27	0–3
ЭД-20	410	1.08	1.92	0–2	0.36	0–4
ЭД-5	410	1.09	1.85	0–2	0.65	0–5
ЭД-16	600	1.25	1.90	0–2	1.02	0–6
ЭД-8	1000	1.33	1.90	0–2	1.20	0–10

^a Среднечисленная функциональность.

Таблица 7. Фракционный состав ряда эпексидных олигомеров.¹⁸⁰

Олигомер	$\bar{M}_n$	Массовая доля фракций с n^a						
		0	1	2–3	4	4–6	7–10	11
DER-322	340	1.000	< 0.01	—	—	—	—	—
ЭД-24	380	0.914	0.076	—	—	—	—	—
ЭД-16	472	0.492	0.300	0.179	0.029	—	—	—
ЭД-8	877	0.151	0.160	0.295	—	0.192	0.138	0.064

^a Общая формула



$\text{A} = [\text{C}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}]$.

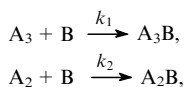
Таблица 8. Зависимость условий гелеобразования от концентрации катализатора при 60 °С.¹⁸³

$c_{\text{cat}} \cdot 10^4$, моль · л ⁻¹	α_c	Выход геля
0	—	0
0.34	0.97	0.52
0.56	0.95	0.68
0.72	0.94	0.79
1.13	0.93	0.81
2.61	0.92	0.85

донорно-акцепторных равновесий и на значения кинетических констант. С ростом концентрации катализатора — дибутилдилаурината олова (c_{cat}) — критическая конверсия уменьшается, достигая, в предположении равной реакционной способности, расчетного значения $\alpha_c = 0.92$ при $c_{\text{cat}} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹ (табл. 8). Характерно, что в отсутствие катализатора гель вообще не образуется.

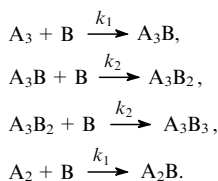
Сдвиг α_c в сторону больших конверсий может быть обусловлен увеличением отношения k_2/k_1 при неравенстве исходных реакционных способностей функциональных групп (рис. 18) или отрицательном эффекте замещения (рис. 19).

В первом случае схема реакции имеет вид

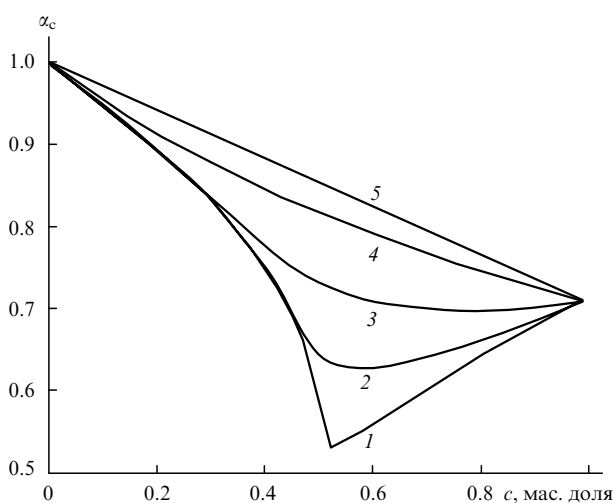
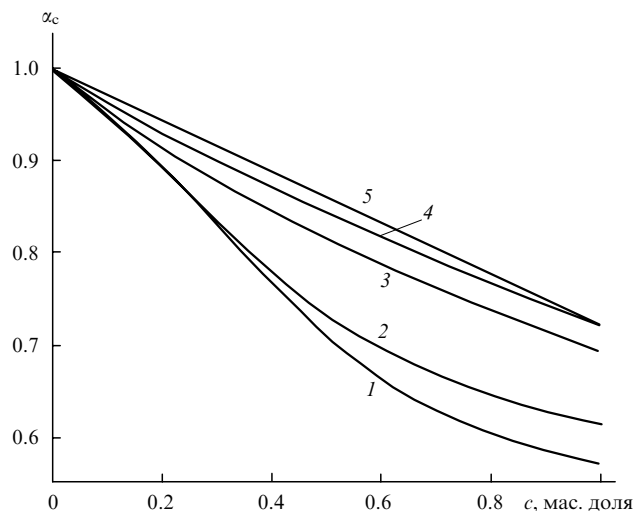


где A_3 — триол, A_2 — олигодиол, B — диизоцианат.

Во втором случае



Если катализатор влияет на систему донорно-акцепторных равновесий и(или) на кинетические константы, то

**Рис. 18.** Зависимости величины гель-точки от концентрации трифункционального агента при поликонденсации $A_2 + A_3 + B$ в случае неравенства кинетических констант. $k_2/k_1 = 0.01$ (1), 0.1 (2), 0.3 (3), 1 (4), 10 (5).**Рис. 19.** Зависимости величины гель-точки от концентрации трифункционального агента при поликонденсации $A_2 + A_3 + B$ при отрицательном эффекте замещения.

$k_2/k_1 = 10$ (1), 5 (2), 1 (3), 0.5 (4), 0.1 (5).

следует ожидать, что изменение температуры окажет аналогичный эффект. Действительно, как свидетельствуют данные работы¹⁸³, температурная зависимость α_c ($c_{\text{cat}} = 2.6 \cdot 10^{-4}$ моль · л⁻¹) имеет вид:

$T, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80
α_c	—	0.95	0.93	0.92	0.91	0.90

При понижении температуры гель-точка сдвигается вправо по оси конверсий, при повышении — влево, т.е. гелеобразование происходит при более низком значении конверсии, чем предсказывает расчет в предположении равной реакционной способности гидроксильных групп.

Таким образом, наблюдаемый эффект вполне вписывается в рамки кинетических представлений. Аналогично могут быть истолкованы данные по сдвигу гель-точки при поликонденсации эпоксидных олигомеров: в случае отверждения аминами эффект замещения (отношение кинетических констант реакций вторичной и первичной групп амина k_2/k_1 составляет 0.42–0.7, а сдвиг $\Delta\alpha_c \approx 0.1–0.2$ (см.¹⁸⁴)).

Обычно расчет точки гелеобразования проводят, используя вероятностный метод,¹¹ восходящий к работам Флори.⁹⁵ Кучанов⁸⁵ впервые показал, что при наличии эффекта замещения такой подход приводит к ошибочным результатам. Универсальным является расчет, основанный на концепции блоков связей,^{15, 185–192} сущность которой заключается в следующем.

Блок связей представляет собой некую конфигурацию относительно небольшого размера, являющуюся частью общей топологической структуры, присущей данному полимеру. Она отображается в виде связанного графа G , ребра и вершины которого суть связи и звенья, соединяемые этими связями.¹² Полный набор концентраций всех блоков $y(G)$ однозначно характеризует состав и топологическую структуру полимерной системы. В этом смысле $y(G)$ аналогичен ММР линейного полимера. Следует подчеркнуть, что в рассмотрение включены связи, образующиеся в процессе сеткообразования. Соответственно, узлами будут реагирующие полифункциональные олигомеры, а цепями сетки — бифункциональные олигомеры. Благодаря сочетанию кинетического и вероятностного методов подход, основанный на концепции блоков связей, открывает возможность точного

решения задач кинетики поликонденсации, включая анализ структуры сетчатых полимеров, при наличии эффекта замещения.

Кинетические уравнения, описывающие процессы образования блоков связей, 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 собирают из полученных кинетическим путем с использованием вероятностных расчетов. Это возможно, если эффект замещения в реакциях, обеспечивающих такую сборку, отсутствует.

Поясним данный прием на примере, моделирующем взаимодействие бифункционального эпиксидного олигомера и диамина. Следуя алгоритму, предложенному в работах^{186, 191, 192}, полагают, что звенья диамина формируют узлы сетчатого полимера, а эпиксидный олигомер — межузловые цепи. В реакции первичных аминогрупп с эпиксидными группами образуются вторичные аминогруппы. Но реакционная способность этих аминов различна.¹⁸⁴ Структуру сетки определяет концентрация узлов различной функциональности A_i , где i — функциональность. Именно эти структурные элементы представляют собой блоки связей, концентрацию которых в данном случае следует вычислять кинетическим методом — путем решения соответствующих кинетических уравнений. Число присоединенных к узлу олигомерных фрагментов характеризует его функциональность, причем в ходе реакции меняется относительная концентрация узлов $a_i = A_i/A_0$ (A_0 — исходная концентрация амина). Поскольку предполагается, что реакционная способность эпиксидных групп в ходе реакции постоянна, для расчета структуры сетки можно использовать вероятностный подход и найденные кинетическим методом значения концентраций узлов.

В работах^{191, 192} показано, что критическая конверсия по эпиксидным группам определяется как решение уравнения

$$\alpha \sum_i (i-1)n_{Ai} = 1, \quad (8)$$

где $n_{Ai} = iA_i/\sum_i iA_i$ — доля узлов A_i .

Формально уравнение (8) совпадает с критическим условием при f -функциональной поликонденсации

$$\alpha_c(\bar{f}_w - 1) = 1$$

с той, однако, разницей, что средневесовая функциональность

$$\bar{f}_w = \sum_i in_i$$

меняется в ходе процесса, т.е. является функцией глубины превращения, а не характеристикой исходной системы.

Кривые, представленные на рис. 18 и 19, получены при использовании рассмотренного подхода.

Многочисленные данные, указывающие на сдвиг гелевой точки в область низких конверсий, опубликованы в работах Андрианова и Емельянова^{122, 193} на примере реакций поликонденсации тетрафункциональных олигомерных эфирокислот с различными спиртами и диаминами (табл. 9).

Характерно, что сдвиг гелевой точки тем значительнее, чем меньше молекулярная масса реагентов. Вместе с тем строение олигомеров в основном симметричное, а функциональные группы достаточно удалены друг от друга, чтобы предположить различие реакционной способности или эффект замещения. Таким образом, причина наблюдаемых

Таблица 9. Зависимость условий гелеобразования от природы реагентов.¹⁹³

Реагенты	α_c (расчет)	Реакции	α_c
$A_4 + B_2$	0.575	$I + HO(CH_2)_2OH$	0.20
		$I + HO(CH_2)_4OH$	0.25
		$I + HO(CH_2CH_2O)_2OH$	0.27
		$I + HO(CH_2CH_2O)_3OH$	0.33
		$I + HO(CH_2CH_2O)_7OH$	0.35
		$I + HO(CH_2CH_2O)_xOH^a$	0.44
		$I + HO(CH_2CH_2O)_xOH^b$	0.54
$A_4 + B_2$	0.575	$C[CH_2OC(O)(CH_2)_2COOH]_4 + II$	0.21
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH]_4 + II$	0.40
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_8COOH]_4 + II$	0.46
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH]_4 + III$	0.40
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_8COOH]_4 + III$	0.45
$A_4 + B_3$	0.414	$C[CH_2OC(O)(CH_2)_2COOH]_4 + IV$	0.35
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH]_4 + IV$	0.36
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_8COOH]_4 + IV$	0.40
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH]_4 + V$	0.21
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_8COOH]_4 + V$	0.39
$A_4 + B_4$	0.333	$C[CH_2OC(O)(CH_2)_2COOH]_4 + VI$	0.20
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH]_4 + VI$	0.23
		$C[CH_2OC(O)(CH_2)_8COOH]_4 + VI$	0.24

Примечание. Приняты следующие обозначения:

I — $C[CH_2OC(O)(CH_2)_4COOH]_4$, II — $O[SiMe_2CH_2OCH_2CH_2OH]_2$,
 III — $O[SiMe_2CH_2NHPh]_2$, IV — $PhSi[OSiMe_2CH_2OCH_2CH_2OH]_3$,
 V — $EtSi[OSiMe_2CH_2OCH_2CH_2OH]_3$, VI — $Si[OSiMe_2CH_2OCH_2CH_2OH]_4$.

^a Молекулярная масса 600. ^b Молекулярная масса 1000.

закономерностей, по всей видимости, имеет не кинетическую, а структурную природу.

Выше было показано, что нет сомнения в наличии агрегатов, образовавшихся вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия, в том числе и в эпиксидных олигомерах. Структурные характеристики некоторых эпиксидных олигомеров приведены в табл. 10.

Как и в случае уретанообразования, при реакции эпиксидных групп образуются другие, например гидроксильные, группы, повышающие уровень межмолекулярных взаимодействий, результатом этого может быть стеклование системы. Размеры образовавшихся в полимере глобул и агрегатов исходной системы близки (см. табл. 10). Это указывает на их «генетическую» связь.

В монографии Хозина⁴² приведены размеры агрегатов и значения плотности эпиксидного олигомера ЭД-20 как функции от времени ультразвуковой высокочастотной обработки.

Время обработки, мин	0	15	30	45	60
Размер агрегатов, мкм	0.05	0.15	0.98	0.62	0.01
Плотность, кг·м ⁻³	1163.1	1165.3	1169.9	1166.7	1162.8

Видно, что виброакустическая обработка приводит к перестройке агрегатной структуры жидкого олигомера. Характер этой перестройки неоднозначен. Сначала увеличиваются эффективные размеры агрегатов и плотность молекулярной упаковки. Однако по достижении определенного уровня воздействия дальнейшая «закачка» энергии приводит к снижению этих показателей. Экстремальную зависимость автор логично связал с тем, что сначала структура упорядочивается (облегчается возможность образования регулярных агрегатов), а затем, по достижении некоего энергетического предела, под действием избыточной энергии агрегаты разрушаются и структура разупорядочивается. Энергетический предел зависит от химического строения, молекулярной массы олигомера и температуры обработки.

Таблица 10. Структурные характеристики эпоксидных олигомеров, полученные методами светорассеяния (РС) и электронной микроскопии (ЭМ).⁴²

Олигомер	Средний размер ассоциата, нм		Объемная доля ассоциатов		Число молекул в ассоциате	Средний размер глобул, нм	Объемная доля глобул
	РС	ЭМ	РС	ЭМ			
ЭД-20	10	20	0.1	0.09	$7.3 \cdot 10^3$	20	0.45
ЭД-16	10	—	0.25	—	$5.8 \cdot 10^3$	—	—
ЭД-8	—	150	—	0.1	$1.3 \cdot 10^6$	90	0.12
ЭД-49	—	120	—	0.32	$2.3 \cdot 10^5$	90	0.2

Если сравнить эти данные, полученные для исходных систем, со свойствами отвержденных полимеров, то выявляется полная корреляция: симбатность изменения размера агрегата и плотности исходных систем с температурой стеклования, образованием золь-фракции, прочностью на сжатие и на изгиб полиэпоксидов. Конечно, это не прямое доказательство, но весомый аргумент в пользу того, что и при поликонденсации происходит фиксация упорядоченных элементов структуры, сложившихся в жидкой системе.

Вместе с тем многочисленные данные дают основание для сомнений в том, что при поликонденсации микрогелевый механизм играет определяющую роль. Действительно, кинетика как реакций образования уретанов,^{44, 182, 183} так и поликонденсации эпоксидных олигомеров^{51, 52, 194–197} в большинстве случаев описывается во всем интервале глубин превращения законами, вытекающими из химических представлений. Более того, прямое измерение содержания продуктов поликонденсации диглицидилового эфира дифенилолпропана и 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана методом гель-проникающей хроматографии показало,⁵⁰ что вплоть до гель-точки изменение их концентрации описывается статистическими закономерностями (рис. 20). Анализ кинетики уретанообразования при помощи уравнения Аврами^{44, 45} показал, что показатель степени во всех случаях практически равен единице, т.е. о микрогетерогенном механизме говорить не приходится.

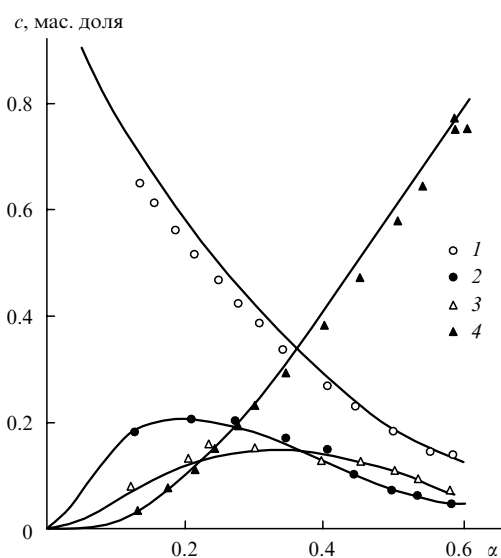


Рис. 20. Изменение концентрации компонентов системы при отверждении диглицидилового эфира дифенилолпропана (Э) 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметаном (А).⁵⁰ Точки — эксперимент, кривые — расчет. Компоненты: Э + А (1), ЭА (2), Э₂А + ЭА₂ (3), $\sum_{i,j} \text{Э}_i\text{А}_j$, $i + j > 3$ (4).

В связи с этим следует обратить внимание на метод анализа кинетики в терминах уравнения Аврами. В работе¹⁹⁸ доказано, что для любого автоускоренного процесса, представленного в координатах уравнения Аврами, значение показателя будет больше единицы. Радикальной полимеризации зачастую сопутствует автоускорение за счет гелевого эффекта, поэтому факт, что $d > 1$, не обязательно свидетельствует о микрогетерогенном характере процесса.

С использованием методов динамического светорассеяния¹⁹⁹ и широкополосной диэлектрической спектроскопии^{200–203} показано, что в процессе отверждения эпоксидных олигомеров аминами формируются кластеры, подобные теоретически предсказанным^{204–207} динамическим гетерогенным структурам, наблюдаемым в переохлажденных жидкостях (см.^{208–211}). Таким образом, нет оснований для отождествления микрогетерогенности при радикальной полимеризации и поликонденсации.

Стеклование системы является естественной причиной прекращения химической реакции. На рис. 21 изображена диаграмма релаксационных состояний (ТТТ-диаграмма, Temperature, Time of Reaction, Time of Relaxation), предложенная Гилхемом²¹² и модифицированная в работах^{195, 213}, в которых указано на необходимость учета лабильной сетки физических связей (кривая T_1 , области Ia и IIa).

Видно, что в ходе превращения растет температура стеклования (кривая T_g), и если температура, при которой проводят отверждение, ниже предельного значения T_g , конверсия ограничивается α_{lim} . Характерно, что α_{lim} несколько превышает конверсию, соответствующую достигнутой температуре стеклования.^{214–216} Это может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, стеклование — релаксацион-

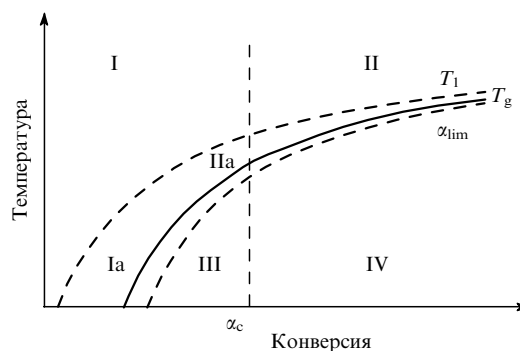


Рис. 21. Диаграмма релаксационных состояний. Области I + Ia — низкомолекулярная жидкость, II + IIa — эластичная сетка, III — низкомолекулярное стекло, IV — стеклообразная сетка. Кривая T_g ограничивает область стеклообразного состояния. Кривая T_1 ограничивает область существования (Ia и IIa) лабильной сетки физических связей; α_{lim} — кривая предельной глубины превращения.

ный процесс,²⁰⁸ в течение которого с понижающейся скоростью будет продолжаться реакция. Во-вторых, температура стеклования — усредненная характеристика; реальным системам присуще более или менее широкое распределение по структуре и, соответственно, по локальным значениям T_g . Дополнительная конверсия может быть получена за счет реакции в областях с пониженными значениями T_g , где подвижность реагентов достаточна. Все сказанное выше в принципе применимо к процессам не только поликонденсации, но и полимеризации с той разницей, что в последнем случае речь может идти не об общей, а о локальной конверсии.

VI. Заключение

Основы кинетики процессов формирования сетчатых полимеров из реакционноспособных олигомеров были заложены более 30 лет назад, в частности в работах отечественных ученых — Андрианова, Батурина, Ал.Берлина, А.Берлина, Ениколопова, Королева, Кучанова, Липатова, Липатовой, Розенберга, Хозина, Энгелеса и других. С тех пор исследования в этой области не прекращаются. Хотя современный этап развития химической физики олигомерных систем находится на уровне, к сожалению, пока еще далеком от того, на котором возможен количественный прогностически достоверный расчет всех корреляций между молекулярным строением олигомерных веществ, их надмолекулярной, топологической и фазовой структурами, а также комплексом динамических и статических свойств как в исходном, так и в отвержденном состоянии, тем не менее наметились подходы к формулировке задач, определенных Липатовым²¹⁷ как «нерешенные проблемы и еще не решаемые».

Одним из таких подходов является изучение надмолекулярной структуры олигомерной жидкости и ее влияния на кинетику формирования и структуру сетчатых полимеров. Несмотря на определенные успехи в этой области, которые мы постарались отразить в настоящей статье, пока отсутствуют прямые доказательства кинетической роли олигомерных агрегатов. Кроме того, до сих пор продолжается дискуссия об универсальности микрогетерогенного характера процессов сеткообразования. Как нам представляется, мы выявили реакции и системы, в которых возможны такие процессы и в которых они не реализуются.

С использованием предположений о том, что структура жидких олигомерных систем представляет собой совокупность изотропных и анизотропных агрегатов в среде «неорганизованных» молекул^{8–10} и что надмолекулярная структура олигомеров может наследоваться в процессах отверждения,⁴² удалось решить ряд задач при создании композиционных материалов.²¹⁸ Более того, данные предположения стали использовать при изучении биологически активных олигомерных систем,^{219–221} а это позволяет надеяться, что проблемы и этого направления в скором времени перейдут из разряда «еще не решаемых» в разряд «еще не решенных».

Литература

- Н.М.Эммануэль, Д.Г.Кнорре. *Курс химической кинетики*. Высшая школа, Москва, 1984
- В.В.Коршак. *Разнозвенность полимеров*. Наука, Москва, 1977
- А.А.Аскадский, В.И.Кондраченко. *Компьютерное материаловедение полимеров*. Научный мир, Москва, 1999
- Д.В.Ван-Кревелен. *Свойства и химическое строение полимеров*. Химия, Москва, 1976
- С.Г.Энгелес, В.В.Евреинов, А.И.Кузаев. *Реакционноспособные олигомеры*. Химия, Москва, 1985
- А.А.Берлин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **20**, 483 (1978)
- Г.В.Королев, М.М.Могилевич, И.В.Голиков. *Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства*. Наука, Москва, 1995
- С.М.Межиковский, А.Э.Аринштейн, Р.Я.Дебердеев. *Олигомерное состояние вещества*. Наука, Москва, 2005
- С.М.Межиковский. *Физикохимия реакционноспособных олигомеров. Термодинамика. Кинетика. Структура*. Наука, Москва, 1998
- С.М.Межиковский. В кн. *Материалы III Международной школы по химии и физикохимии олигомеров*. ИХФ РАН, Москва, 2007. С. 28
- В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
- О.Оре. *Графы и их применение*. Мир, Москва, 1965
- Ю.С.Липатов. *Физико-химические основы наполнения полимеров*. Химия, Москва, 1991
- В.А.Розенберг, В.И.Иржак. *Macromol. Symp.*, **93**, 227 (1995)
- В.И.Иржак. *Успехи химии*, **73**, 275 (2004)
- В.В.Киреев. *Высокомолекулярные соединения*. Высшая школа, Москва, 1992
- W.Carothers. *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 44 (1936)
- М.Шварц. *Анионная полимеризация*. Мир, Москва, 1971
- W.G.Stewart. *Phys. Rev.*, **31**, 174 (1929)
- Я.И.Френкель. *Сборник научных трудов. Т. 3. Кинетическая теория жидкости*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1959
- Б.А.Баум. *Металлические жидкости*. Наука, Москва, 1973
- С.М.Межиковский. *Кинетика и термодинамика процессов самоорганизации в олигомерных смесевых системах*. ИХФ РАН, Москва, 1994
- А.А.Берлин, Н.Н.Творогов, Г.В.Королев. *Докл. АН СССР*, **170**, 1073 (1966)
- Ал.Ал.Берлин, Б.Р.Смирнов. *Журн. теорет. эксперим. химии*, **3**, 93 (1967)
- И.А.Гусаковская. Дис. канд. хим. наук. Филиал ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1969
- Г.В.Королев. *Микрогетерогенный механизм трехмерной радикально-инициированной полимеризации*. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1986
- Н.Н.Семенов. *Химия и технология полимеров*, (7–8), 196 (1960)
- Л.А.Жильцова, С.М.Межиковский, А.Е.Чалых. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **27**, 587 (1985)
- С.М.Межиковский, А.Е.Чалых, Л.А.Жильцова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **28**, 53 (1986)
- Г.В.Королев, Е.О.Перепелицина. *Докл. АН*, **371**, 488 (2000)
- Г.В.Королев, А.А.Ильин, М.М.Могилевич, В.П.Грачев, Е.О.Перепелицина, Е.С.Евплонина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 883 (2003)
- Г.В.Королев, Е.О.Перепелицина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **39**, 338 (1997)
- Е.О.Перепелицина. Дис. канд. хим. наук. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2006
- Г.В.Королев, Е.О.Перепелицина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 774 (2001)
- А.Э.Аринштейн, С.М.Межиковский. *Хим. физика*, **16**, 122 (1997)
- В.В.Шилов, Ю.С.Липатов. В кн. *Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2*. Наукова думка, Киев, 1986. С. 25
- С.М.Межиковский. Дис. д-ра техн. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1983
- Г.В.Королев, А.А.Ильин, М.Е.Соловьев, М.М.Могилевич, Е.С.Евплонина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 1822 (2001)
- Г.В.Королев, А.А.Ильин, М.Е.Соловьев, А.В.Срыбный, М.М.Могилевич, Е.С.Евплонина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 1947 (2002)
- А.А.Берлин, Г.В.Королев, Т.Я.Кефели, Ю.М.Сивергин. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе*. Химия, Москва, 1983
- Г.В.Королев, М.М.Могилевич. *Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры*. Химия, Санкт-Петербург, 2006

42. В.Г.Хозин. *Усиление эпоксидных полимеров*. ПИК «Дом печати», Казань, 2004
43. Т.Э.Липатова. В кн. *Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Т. 3. ОИХФ АН СССР*, Черноголовка, 1977. С. 230
44. Т.Э.Липатова. *Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток*. Наукова думка, Киев, 1974
45. Т.Э.Липатова. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **15**, 327 (1973)
46. Ю.С.Липатов, Т.Э.Липатова. В кн. *Тезисы докладов V конференции по химии и физикохимии олигомеров. ИХФЧ РАН, Черноголовка*, 1994. С. 15
47. Н.С.Ениколопов. В кн. *Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Т. 1. ОИХФ АН СССР*, Черноголовка, 1977. С. 87
48. O.Mitsukazu, Y.Yoshukazu. *J. Adhes. Soc. Jpn.*, **23**, 89 (1987)
49. Б.А.Розенберг. *Проблемы фазообразования в олигомер-олигомерных системах. ОИХФ АН СССР, Черноголовка*, 1986
50. В.М.Ланцов, М.К.Пактер, В.И.Иржак, Л.А.Абдрахманова, Л.М.Кузнецова, Г.В.Борисенко, Ю.С.Зайцев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **29**, 2292 (1987)
51. V.A.Rozenberg. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **41**, 165 (1991)
52. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **27**, 1795 (1985)
53. Т.Я.Кольцова, М.С.Акутин. В кн. *Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по химии и физикохимии олигомеров. ИХФЧ АН СССР, Черноголовка*, 1979. С. 42
54. А.А.Каримов, В.Г.Хозин, А.В.Мурафа. В кн. *Тезисы докладов III конференции по химии и физикохимии олигомеров. ИХФЧ АН СССР, Черноголовка*, 1986. С. 88
55. Е.В.Москалев, М.С.Тризно. В кн. *Тезисы докладов III конференции по химии и физикохимии олигомеров. ИХФЧ АН СССР, Черноголовка*, 1986. С. 127
56. С.А.Любартрович, О.Б.Третьяков, В.И.Коротков. *Каучук-89. Проблемы развития науки и производства. Ч. 1. ЦНИИТЭнефтехим, Москва*, 1990. С. 87
57. В.Г.Хозин. *Виброакустическая модификация эпоксидных олигомеров*. Наукова думка, Киев, 1990
58. В.Г.Хозин, А.А.Каримов, И.Н.Дементьева, С.Я.Френкель. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **25**, 819 (1983)
59. В.Г.Хозин, А.В.Мурафа, А.М.Череватский. *Механика композитных материалов*, (1), 130 (1987)
60. М.А.Анисимов. *Критические явления в жидкостях и кристаллах*. Наука, Москва, 1987
61. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, Москва, 1964
62. В.П.Скрипов. *Метастабильная жидкость*. Наука, Москва, 1972
63. А.В.Котова. Дис. канд. хим. наук. ИХФ РАН, Москва, 1988
64. А.Э.Аринштейн. *Хим. физика*, **12**, 73 (1993)
65. А.Э.Аринштейн. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИХФ РАН, Москва, 1995
66. О.Н.Карпунин. *Успехи химии*, **47**, 1119 (1987)
67. А.А.Берлин. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **12**, 2313 (1970)
68. Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1988
69. Е.Т.Денисов. *Кинетика гомогенных химических реакций*. Высшая школа, Москва, 1988
70. Х.С.Багдасарьян. *Теория радикальной полимеризации*. Наука, Москва, 1966
71. Ал.Ал.Берлин, С.А.Вольфсон, Н.С.Ениколопан. *Кинетика полимеризационных процессов*. Химия, Москва, 1978
72. А.Э.Аринштейн, С.М.Межиковский. *Модели формирования надмолекулярной структуры олигомерных жидкостей. Теория и эксперимент. ИПХФ РАН, Черноголовка*, 1997
73. А.Е.Arinstein, S.M.Mezhikovskii. *Int. J. Polym. Mater.*, **47**, 249 (2000)
74. С.М.Межиковский. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **29**, 1571 (1987)
75. С.М.Межиковский. *Инж.-физ. журн.*, **76**, 39 (2003)
76. С.М.Межиковский. В кн. *Полимеры-2003. ИХФ РАН, Москва*, 2003. С. 152
77. С.М.Межиковский, Е.И.Васильченко. *Докл. АН*, **339**, 627 (1994)
78. С.М.Межиковский, Е.И.Васильченко, Т.Б.Репина. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **37**, 887 (1995)
79. А.В.Котова, Л.А.Абдрахманова, В.М.Ланцов, С.М.Межиковский. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **29**, 1768 (1987)
80. С.М.Межиковский, В.М.Ланцов, Л.А.Абдрахманова. *Докл. АН СССР*, **302**, 878 (1988)
81. Т.Ф.Иржак, С.М.Межиковский, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **379**, 628 (2001)
82. Е.И.Васильченко, Т.Б.Репина, С.М.Межиковский. В кн. *Тезисы пленарных и стендовых докладов V конференции по химии и физикохимии олигомеров. ИПХФ РАН, Черноголовка*, 1994. С. 62
83. С.М.Межиковский, Е.И.Васильченко. В кн. *Научная конференция ИХФ РАН. ИХФ РАН, Москва*, 1995. С. 42
84. А.Э.Аринштейн, С.М.Межиковский. *Докл. АН*, **354**, 457 (1997)
85. С.М.Межиковский. В кн. *Проблемы реологии полимерных и биомедицинских систем. СГУ, Саратов*, 2001. С. 33
86. A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **123**, 41 (1995)
87. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 970 (2001)
88. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 2106 (2001)
89. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 5 (2002)
90. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Хим. физика*, **21**, 58 (2002)
91. V.I.Irzhak, T.F.Irzhak, G.V.Korolev. *Macromol. Symp.*, **171**, 11 (2001)
92. H.Jacobson, W.H.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600 (1950)
93. А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов. *Статистическая физика полимеров*. Наука, Москва, 1989
94. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
95. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1953
96. Н.К.Бонепкая, В.И.Иржак, А.М.Ельяшевич, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **222**, 140 (1975)
97. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **75**, 1018 (2006)
98. W.Funke1, O.Okay, B.Joos-Müller. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 141 (1998)
99. O.Okay, M.Kurz, K.Lutz, W.Funke. *Macromolecules*, **28**, 2728 (1995)
100. D.T.Landin, C.W.Macosko. *Macromolecules*, **21**, 846 (1988)
101. J.Malinsky, J.Klaban, K.Dušek. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **5**, 1071 (1971)
102. H.Galina, K.Rupicz. *Polym. Bull.*, **3**, 473 (1980)
103. H.Tobita, A.E.Hamielec. *Polymer*, **31**, 1546 (1990)
104. J.C.Hiller, W.Funke. *Angew. Makromol. Chem.*, **76–77**, 161 (1979)
105. J.H.Ward, N.A.Peppas. *Macromolecules*, **33**, 5137 (2000)
106. T.Otsu, A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 75 (1998)
107. H.J.Herrmann, D.Stauffer, D.P.Landau. *J. Phys., A*, **16**, 1221 (1983)
108. R.Bansil, H.J.Herrmann, D.Stauffer. *Macromolecules*, **17**, 998 (1984)
109. J.G.Kloosterboer. *Adv. Polym. Sci.*, **84**, 1 (1988)
110. И.И.Романцова, О.В.Павлова, С.М.Киреева, Ю.М.Сивергин. *Докл. АН СССР*, **289**, 422 (1986)
111. Ф.Р.Гайсин, Ю.М.Сивергин, Р.Р.Исмаилов, С.М.Усманов. *Пласт. массы*, (6), 31 (2006)
112. Ю.М.Сивергин, Р.Р.Исмаилов, Ф.Р.Гайсин, С.М.Усманов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **49**, (2007)
113. F.S.Harris. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1518 (1955)
114. C.A.J.Hoeve. *J. Polym. Sci.*, **21**, 11 (1956)
115. R.W.Kilb. *J. Phys. Chem.*, **62**, 969 (1958)
116. Z.Ahmad, R.T.F.Stepto. *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 663 (1980)
117. H.Rolfes, R.T.F.Stepto. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **76**, 1 (1993)

118. С.И.Кучанов, С.В.Королев, М.Г.Слинько. *Докл. АН СССР*, **267**, 122 (1982)
119. А.А.Абрикосов, Л.П.Горьков, И.Е.Дзялошинский. *Методы квантовой теории поля в статистической физике*. Физматгиз, Москва, 1970
120. S.F. Edwards. *Proc. Phys. Soc.*, **88**, 265 (1968)
121. S. Kuchanov, H. Slot, A. Stroeks. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 563 (2004)
122. К.А.Андреанов, В.Н.Емельянов. *Успехи химии*, **45**, 1817 (1976)
123. P. Flory. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **57**, 7 (1974)
124. D. H. Kaelble. *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1213 (1965)
125. N. Hata, J. Kumanotani. *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2371 (1971)
126. F. P. Price, S. G. Martin, J. P. Bianchi. *J. Polym. Sci.*, **22**, 41 (1956)
127. R. F. T. Stepto. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **57**, 69 (1974)
128. J. I. Caill, R. F. T. Stepto, D. J. R. Taylor. *Macromol. Symp.*, **171**, 19 (2001)
129. И.И.Назарова, Ю.А.Ольхов, В.Б.Назаров, С.М.Батурич, С.Г.Энтелис. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **17**, 78 (1975)
130. Ю.А.Ольхов, С.М.Батурич, С.Г.Энтелис. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **18**, 150 (1976)
131. Т.Ф.Иржак, Н.И.Переудов, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **35**, 905 (1993)
132. Т.Ф.Иржак, Н.И.Переудов, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **35**, 1545 (1993)
133. K. Dušek, J. Šomvársky, M. Smrčková, W. J. Simonsick, L. Wilczek. *Polym. Bull.*, **42**, 489 (1999)
134. C. Cameron, A. H. Fawcett, C. R. Hetherington, R. A. W. Mee, F. V. McBride. *Macromolecules*, **33**, 6551 (2000)
135. S. E. Rankin, L. J. Kasehagen, A. V. McCormick, C. W. Macosko. *Macromolecules*, **33**, 7639 (2000)
136. D. H. Armitage, C. Cameron, A. H. Fawcett, C. R. Hetherington, F. V. McBride, R. A. W. Mee. *Macromolecules*, **33**, 6569 (2000)
137. Г.В.Королев. *Успехи химии*, **72**, 222 (2003)
138. G. V. Korolev, M. L. Bubnova. *e-Polymer*, no 030 (2004)
139. W. H. Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
140. W. Funke, O. Okay, V. Yoos-Müller. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 139 (1998)
141. N. Ide, T. Fukuda. *Macromolecules*, **32**, 95 (1999)
142. H. Wesslau. *Makromol. Chem.*, **93**, 55 (1966)
143. H. Wesslau. *Angew. Makromol. Chem.*, **1**, 56 (1967)
144. K. Dušek. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **3**, 209 (1965)
145. K. Dušek. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, **16**, 104 (1967)
146. Б.В.Озерковский, В.Д.Плотников, В.П.Рошупкин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **25**, 1816 (1983)
147. E. Andrzejewska. *Macromol. Symp.*, **171**, 243 (2001)
148. В.П.Рошупкин, Б.В.Озерковский, Ю.Б.Калмыков, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **19**, 699 (1977)
149. Л.Я.Царик. Дис. д-ра хим. наук. ИГУ, Иркутск, 1990
150. D. Stauffer. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis, London, 1985
151. Г.С.Жданов. *Физика твердого тела*. Изд-во МГУ, Москва, 1962
152. E. Bobalek, E. Moore, S. Levy, C. Lee. *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 625 (1964)
153. L. Gallacher, F. A. Bettelheim. *J. Polym. Sci.*, **58**, 697 (1964)
154. В.П.Рошупкин, С.В.Курмаз. *Успехи химии*, **73**, 247 (2004)
155. S. Mallam, F. Horkey, A. M. Hecht, E. Geissler. *Macromolecules*, **22**, 3356 (1989)
156. M. Shibayama, T. Norisuye, S. Nomura. *Macromolecules*, **29**, 8746 (1996)
157. А.В.Котова, В.М.Ланцов, Л.А.Абдрахманова, С.М.Межиковский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **29**, 1761 (1987)
158. В.П.Рошупкин, Б.В.Озерковский, З.А.Карапетян. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **19**, 2239 (1977)
159. A. V. Kotova, S. M. Mezhevikovskii. *Int. J. Polym. Mater.*, **47**, 271 (2000)
160. Г.В.Королев, М.П.Березин. *Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров в процессах полимеризации и сополимеризации. Механизмы ассоциативных процессов и методика исследования их с помощью спин-зонда*. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1994
161. Г.В.Королев, М.П.Березин. *Микрогетерогенный механизм трехмерной радикальной полимеризации*. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2002
162. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин, Л.И.Махонина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 1484 (2002)
163. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000)
164. Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **42**, 2137 (2000)
165. M. Souaille, H. Fischer. *Macromolecules*, **33**, 7378 (2000)
166. A. Goto, T. Fukuda. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004)
167. H. Fischer. *Macromolecules*, **30**, 5666 (1997)
168. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 784 (2001)
169. R. F. Bates, G. J. Howard. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, **16**, 921 (1967)
170. D. J. Worsfold. *Macromolecules*, **3**, 514 (1970)
171. Э.А.Джавадян, Л.М.Богданова, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **39**, 591 (1997)
172. П.П.Куш, Б.А.Комаров, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **24**, 312 (1982)
173. Г.Ф.Новиков, Т.Л.Елизарова, Г.И.Васильев, Ю.С.Зайцев, Э.А.Джавадян, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **42**, 1288 (2000)
174. W. H. Stockmayer. *Pure Appl. Chem.*, **15**, 539 (1967)
175. A. Matsumoto, S. Yokoyama, T. Khono, M. Oiwa. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 127 (1977)
176. A. Matsumoto, H. Inoue, T. Matsumoto, M. Oiwa. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **26**, 1279 (1989)
177. A. Matsumoto, D. Mitomi, H. Aota, J. Ikeda. *Polymer*, **41**, 1321 (2000)
178. A. Matsumoto, S. Asai, S. Shimizu, H. Aota. *Eur. Polym. J.*, **38**, 863 (2002)
179. А.Б.Зачернюк, Е.А.Бурлова, А.А.Жданов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **29**, 1548 (1987)
180. В.М.Ланцов, М.К.Пактер, В.И.Иржак, Л.А.Абдрахманова, Е.И.Абрамова, И.Н.Закиров, Г.И.Васильев, Ю.С.Зайцев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **29**, 2297 (1987)
181. A. Yokoyama, T. Yokozawa. *Macromolecules*, **40**, 4093 (2007)
182. Ю.А.Ольхов, А.И.Иванов, В.В.Луговой, С.М.Батурич, С.Г.Энтелис. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **12**, 1694 (1970)
183. Ю.А.Ольхов, С.М.Батурич, С.Г.Энтелис. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **15**, 2058 (1973)
184. E. Girard-Reyder, C. C. Riccardi, H. Sautereau, J.-P. Pascault. *Macromolecules*, **28**, 7599 (1995)
185. Т.Ф.Иржак, Н.И.Переудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 914 (1994)
186. V. I. Irzhak, M. L. Tai, N. I. Pereudov, T. F. Irzhak. *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 523 (1994)
187. Т.Ф.Иржак, Н.И.Переудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 653 (1995)
188. Т.Ф.Иржак, Н.И.Переудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 2071 (1995)
189. Т.Ф.Иржак, Н.И.Переудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **38**, 1921 (1996)
190. T. F. Irzhak, N. I. Pereudov, M. L. Tai, V. I. Irzhak. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **102**, 42 (1996)
191. Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Т.Ф.Иржак, Р.Я.Дебердеев, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **393**, 209 (2003)
192. Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Т.Ф.Иржак, Р.Я.Дебердеев, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 412 (2004)
193. К.А.Андреанов, В.Н.Емельянов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **9**, 1005 (1967)
194. Ю.А.Ольхов, С.М.Батурич, С.Г.Энтелис. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **21**, 861 (1979)
195. Э.А.Джавадян, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 624 (1999)
196. Э.А.Джавадян, Т.И.Пономарева, В.И.Иржак, В.А.Кожина, Ю.П.Чернов, А.Я.Малкин, Б.А.Розенберг. *Механика композитных материалов*, 771 (1990)
197. J.-E. Ehlers, N. G. Rondan, L. K. Huynh, H. Pham, M. Marks, T. N. Truong. *Macromolecules*, **40**, 4370 (2007)

198. Т.Ф.Иржак, С.М.Межиковский, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, 2008 (в печати)
199. S.Corezzi, D.Fioretto, J.M.Kenny. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 065702 (2005)
200. B.Fitz, S.Andjelić, J.Mijović. *Macromolecules*, **30**, 5227 (1997)
201. S.Andjelić, B.Fitz, J.Mijović. *Macromolecules*, **30**, 5239 (1997)
202. B.D.Fitz, J.Mijović. *Macromolecules*, **32**, 4134 (1999)
203. R.Volponi, S.Corezzi, D.Fioretto. *Macromolecules*, **40**, 3450 (2007)
204. E.W.Fischer, C.Becker, J.-U.Hagenah, G.Meier. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **80**, 198 (1989)
205. E.W.Fischer. *Physica A*, **201**, 183 (1993)
206. А.С.Бокий. *Физика низких температур*, **22**, 956 (1996)
207. А.С.Бокий. *Физика низких температур*, **24**, 27 (1998)
208. В.Г.Ростиашвили, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Стеклование полимеров*. Химия, Ленинград, 1986
209. P.N.Pusey, W.van Megen. *Nature (London)*, **320**, 340 (1986)
210. B.V.R.Tata, P.S.Mohanty, M.C.Valsakumar. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 018302 (2002)
211. J.Dudowicz, K.F.Freed, J.F.Douglas. *J. Chem. Phys.*, **124**, 064901 (2006)
212. M.T.Aronchime, J.K.Gillham. *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 83 (1986)
213. B.A.Rozenberg, E.A.Dzhavadyan, V.I.Irzhak. In *Networks: Formation and Control of Properties. Vol. 2*. Wiley, London, 1999. P. 131
214. И.А.Чернов, Т.Р.Дебердеев, Г.Ф.Новиков, Р.М.Гарипов, В.И.Иржак. *Пласт. массы*, (8), 5 (2003)
215. Р.М.Гарипов, С.Ю.Софьина, Е.Н.Мочалова, Т.Р.Дебердеев, А.А.Ефремова, В.И.Иржак. *Пласт. массы*, (12), 16 (2004)
216. Р.М.Гарипов, В.В.Михеев, Т.Р.Дебердеев, В.И.Иржак, Ал.Ал.Берлин. *Докл. АН*, **392**, 649 (2003)
217. Ю.С.Липатов. *Олигомеры — нерешенные проблемы и еще не решаемые*. ИПХФ РАН, Черногловка, 2002
218. А.А.Кульков. В кн. *Материалы VIII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров*. ИПХФ РАН, Черногловка, 2002. С. 13
219. В.Г.Артюхов и др. *Олигомерные белки: структурно-функциональные модификации и роль субъединичных контактов*. ВГУ, Воронеж, 1997
220. Л.П.Смирнов, Н.Н.Немова. В кн. *Материалы III Международной школы по химии и физикохимии олигомеров*. ИХФ РАН, Москва, 2007. С. 49
221. А.Л.Рабинович. В кн. *Материалы III Международной школы по химии и физикохимии олигомеров*. ИХФ РАН, Москва, 2007. С. 72

KINETICS OF OLIGOMER CURING

V.I.Irzhak, S.M.Mezhikovskii

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, 142432 Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(496)515–5420
N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)938–2156*

Common and peculiar characteristics of formation of network polymers by addition and stepwise polymerisation of oligomers are analysed. The kinetic features of these processes related to the structure of an oligomer liquid and some aspects of the supramolecular organisation of the polymers are considered.

Bibliography — 221 references.

Received 5th October 2007