

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 3

УДК 541.64 : 542.954

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ *

Берлин А. А.

Обзор

Рассмотрено влияние состава полиреакционноспособных олигомеров и типа полиреакции на кинетику формирования и топологию сетчатых полимеров, образующихся по механизмам полиприсоединения и цепной полимеризации, микрогетерогенность сетчатых полимеров и механизм формирования полимерных сеток. На основании имеющихся данных для систем, в которых скорость роста макроцепи превышает скорость разветвления, предложена общая феноменологическая теория сеткообразования, основанная на представлении о формировании в предгелевой период коллоидных частиц первичных разветвленных макроцепей, претерпевающих интра- и интермолекулярное сшивание с образованием вначале дисперсной фазы, а затем монолитного микрогетерогенного полимера, включающего сетчатые агрегаты, соединенные между собой проходными цепями или слабосшитыми зонами, или областями взаимопроникающих сеток. Для полиреакций с близким соотношением скоростей роста и разветвления возможно образование более гомогенных сетчатых полимеров и лучшее совпадение расчетных (статистических) и экспериментальных данных. Предложенный механизм сеткообразования подтвержден экспериментом и использован для прогнозирования путей направленного влияния на кинетику сеткообразования, структуру и свойства сетчатых полимеров.

Введение

За последние 10–15 лет резко возрос интерес к полиреакционноспособным олигомерам (ПРО) и полимерным композициям на их основе. Причина этого обусловлена прежде всего практическими преимуществами, которые реализуются при использовании нелетучих жидких или низкоплавких ПРО в качестве веществ, способных превращаться в высокополимеры без значительных усадок и тепловыделения с сохранением заданного типа олигомерных блоков и основных цепей.

Возможность широкого варьирования химической природы, ММР, числа и типа функциональных групп молекул олигомеров открывает практически неограниченные перспективы целенаправленного получения новых материалов на основе ПРО и их композиций с различными полимерами. При этом во всех случаях использование ПРО связано с резким упрощением технологии переработки и возможностью модификации свойств полимеров в стадии формирования изделия или материала [1, 2].

Развитие технологии ПРО и материалов на их основе диктует необходимость расширения и углубления наших знаний о механизмах реакций олигомеризации, свойствах и химических превращениях олигомерных веществ в высокополимеры, особенно пространственно-сетчатой, лестничной и разветвленной структур.

Необходимость создания физикохимии олигомеров, как области науки, отнюдь не обусловлена только прикладными целями, но, несомненно, связана со спецификой свойств веществ, занимающих по размеру молекул

* Обзор представляет собой доклад, прочитанный на симпозиуме «Реакции образования и превращения макромолекул», Ленинград, 1976 г.

промежуточное положение между мономерами (или низкомолекулярными соединениями) и высокополимерами [1–4]. Действительно, рассматривая изменение парциальных значений ряда физико-химических параметров Φ от числа звеньев цепной молекулы n , можно достаточно четко выявить три основных области (рис. 1): 1) $[d\Phi/dn] = \text{const}$, 2) $[d\Phi/dn] \neq \text{const}$ и 3) $[d\Phi/dn] = 0$.

Первая область включает низкомолекулярные вещества — гомологи, состоящие из нескольких звеньев ($n \approx 2–3$), когда размер молекул еще не достигает величины статистического сегмента и молекулярная цепь не проявляет гибкости. Вторая область представлена соединениями с коэффициентом полимеризации $n = 2–100$. Это область олигомеров — веществ,

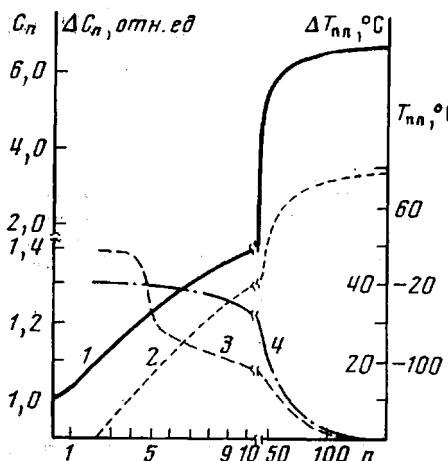


Рис. 1. Зависимость свойств полиметиленов (ПМ) от количества углеродных атомов n :

1 — характеристическое отношение C_n (по данным Флори); 2 — температура плавления (приведены данные для четных членов цепей ПМ); 3 — скорость изменения характеристического отношения C_n ; 4 — приращение температуры плавления для четных членов цепей ПМ

молекулы которых могут включать несколько сегментов и характеризоваться парциальными значениями параметров, не усредняемых по длине молекулярной цепи. Третья область охватывает высокополимеры, т. е. соединения с $n = 10^3–10^4$ и множественными статистически усредненными конформационными переходами.

Предложенная систематика дает основание рассматривать мономеры как нецепные аналоги соответствующих полимер-гомологических серий.

Аналогичные выводы можно сделать при анализе зависимости характеристических отношений $C_n = \langle r_n^{-2} \rangle_0 / nl^2$, определяющих среднестатистическую конфигурацию цепной молекулы от числа звеньев цепи [5] (рис. 1), или рассмотрения жесткости цепи при учете червевидной и поворотно-изомерной модели [6]. Хотя граничное значение размеров молекул в предложенной систематике может изменяться в зависимости от условий и методов исследования, промежуточное положение олигомеров сохраняется в любых случаях. Поэтому для них в большей или меньшей степени характерны свойства, присущие как низкомолекулярным, так и высокомолекулярным соединениям. Подобно первым, низшие члены олигомер-гомологических рядов можно получать в молекулярно-однородном виде при синтезе или путем разделения смеси гомологов. Однако вследствие относительно большой величины молекул у олигомеров появляются значительные межмолекулярные взаимодействия, обусловливающие повышенные времена структурной релаксации молекулярных ассоциатов, специфические реологические и ряд других физико-химических свойств, приближающихся их к высокополимерам.

Для химии и технологии полимеров особо большое значение имеют ПРО с концевым расположением или регулярным чередованием реакционных групп. В этом случае представляется возможным широко использовать природу и строение олигомерных фрагментов («блоков»), находящихся между функциональными группами, изменяя этим структуру и свойства образующихся полимеров.

В зависимости от числа реакционноспособных функциональных групп в молекуле олигомера и условий проведения полиреакции осуществляются превращения ПРО в сетчатые, лестничные, разветвленные или линейные полимеры.

Наибольшее научное и практическое значение в настоящее время приобрели процессы, связанные с сеткообразованием («трехмеризацией») олигомерных веществ, лежащие в основе получения различных жестких и эластичных композиционных материалов.

Влияние состава ПРО и типы полиреакции на формирование сетчатых полимеров

Превращение олигомеров в сетчатые полимеры может быть осуществлено с применением полиреакций, протекающих по ступенчатому (поликонденсация, полиприсоединение) или цепному (полимеризация) механизмам. Выбор того или иного метода сеткообразования определяется с учетом кинетических особенностей процесса до и после точки геля, образования или отсутствия низкомолекулярных летучих продуктов взаимодействия и ряда факторов, зависящих от условий трехмеризации (тепловыделение, контракция, циклообразование и другие побочные реакции). При этом следует иметь в виду, что большинство олигомеров, содержащих кратные связи или напряженные циклы, в зависимости от условий способны как к цепным, так и ступенчатым полиреакциям, в то время как ПРО с функциональными группами, содержащими подвижный водород, превращаются в полимерные вещества преимущественно по ступенчатому механизму (поликонденсация, полиприсоединение).

Учитывая кинетические особенности ступенчатого и цепного механизмов полиреакций, легко прийти к выводу о том, что в случае равновесной поликонденсации и полиприсоединения степень полимеризации разветвленных полимеров в предгелевой период значительно выше, чем при неингибированных цепных процессах.

Основываясь на статистических представлениях о сеткообразовании [7], в первом приближении можно принять, что доля израсходованных реакционных групп к моменту гелеобразования $\rho_{kp} = 1/(P-1)(f-1)$ (где P — степень полимеризации растворимого полимера, f — число функциональных групп в молекуле мономера или олигомера). Поэтому для ступенчатых процессов характерно гелеобразование при сравнительно больших глубинах превращения ($\rho_{kp} \geq 40\text{--}50\%$), в то время как трехмерная полимеризация мономеров, протекающая без заметного вклада передачи цепи или ингибирования, приводит к потере текучести и росту молекулярной дисперсности на начальных стадиях процесса ($\rho_{kp} \leq 1\text{--}3\%$). Отмеченная специфика трехмеризации по ступенчатому и цепному механизмам оказывает существенное влияние на формирование сетчатых полимеров, так как в значительной степени определяет диффузионный контроль, циклообразование и микрогетерогенность на разных стадиях процесса. Тем не менее эти различия скорее имеют количественное, чем качественное значение. Действительно, между отмеченными крайними случаями существуют процессы, когда нельзя заметить столь резкого различия между ступенчатой и цепной трехмеризацией. К таким реакциям следует отнести трехмерную полимеризацию, сопровождающуюся актами передачи цепи к мономеру (например, диаллиловые эфиры [8, 9]), к растворителю или ингибитору [10].

Во всех случаях реализуется возможность уменьшения степени полимеризации растворимых полимеров и повышения ρ_{kp} до величин, характерных для ступенчатых процессов. С другой стороны, есть основания полагать, что формирование сеток по механизму неравновесной поликонденсации может быть связано с ранним сеткообразованием и диффузионным контролем реакции при малых глубинах превращения.

Таблица 1

**Свойства вулканизатов карбоксилсодержащих олигобутадиенов,
отверженных эпоксидным олигомером «Epicote-812»**

Олигомер	Карбоксильный эквивалент, 100 г олигомера на 1 моль	Вязкость при 25°, пазы	Прочность при растяжении, кг/см ²	Относительное удлинение, %
Олигобутадиен с концевыми карбоксильными группами	0,076	174	10–15	800–1200
Сополимер бутадиена с метакриловой кислотой	0,074	289	1,6	80–200

Из изложенного следует, что характер формирования и свойства сетчатого полимера при заданном типе полиреакции могут изменяться в широких пределах при изменении условий ее проведения.

К сожалению, в настоящее время еще недостаточно данных, позволяющих установить связь между кинетикой формирования, структурой и свойствами сетчатого полимера. При выбранных условиях сеткообразования ПРО формирование и свойства спицовых полимеров зависят от типа, числа и характера распределения функциональных групп, величины и природы олигомерного блока и молекулярно-массового распределения ПРО.

Так, сопоставление свойств отверженных олигоэфирмалеинатов, содержащих в макромолекулах хаотически распределенные непредельные связи, с сетчатыми полимерами на основе их аналогов с концевым и средним расположением малеинатных групп показало, что наиболее низкими прочностными характеристиками обладают полимеры олигоэфиров с центральной кратной связью, а максимальными — трехмерные блок-сополимеры. Такое различие свойств обусловлено различием в пространственной доступности реакционных групп и связанной с этим дефектностью сетки [11, 12].

Влияние характера распределения функциональных групп в олигомерах на свойства трехмерных полимеров можно проиллюстрировать также на примере карбоксилсодержащих олигодиенов. Вулканизаты олигодиенов с концевыми карбоксильными группами, отверженные эпоксидным олигомером («Epicote-812»), обладают значительно более высокими прочностными показателями, чем отверженные тем же олигоэфирэпоксидом статистические сополимеры бутадиена с метакриловой кислотой (табл. 1).

Влияние распределения олигомерных молекул по типу функциональности (РТФ) на структуру и свойства сетчатых полимеров представляет значительный научный и практический интерес: в ряде случаев в результате фракционирования ПРО было установлено, что среди олигомергомологов встречаются фракции, содержащие большее или меньшее число реакционных групп по сравнению со средним или вообще их лишенные [13–15]. В качестве примера сошлемся на работу [16], в которой исследовано влияние добавки монофункциональных олигомергомологов на кинетику реакции образования полиуретанов, динамику процесса гелеобразования и физико-механические свойства спицовых уретановых эластомеров, полученных на основе соолигомера ТГФ с окисью пропилена, trimetilolпропана, бутандиола и 2,4-толуилендиизоцианата (табл. 2).

Из приведенных данных видно, что присутствие уже небольших количеств монофункционального реагента (~10 мол. %) оказывает сильное влияние как на кинетические параметры процесса, так и физико-

Таблица 2

Зависимость кинетических параметров реакции, структурных параметров сетки и физико-механических характеристик полиуретановых эластомеров от мольной доли ρ_1 гидроксильных групп монофункционального реагента

$\rho_1 \cdot 10^2$	$\eta_{\text{кр}}$	$v/V \cdot 10^4$, мол./см ³ (по Клаффу)	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, кГ/см ²	
					найдено	вычислено по $\partial E/V$
2,8	0,91	1,94	12,0	226	10,0	14,4
4,4	0,92	1,88	11,2	223	7,9	13,9
5,7	0,93	1,34	9,3	264	7,0	9,9
8,6	0,94	0,99	6,9	420	3,6	7,3
10,8	0,96	0,86	5,9	532	1,8	6,4

механические свойства сетчатых полимеров. С увеличением доли монофункциональных молекул возрастает степень превращения в точке гелеобразования, уменьшается эффективная плотность спшивки полимеров, а также предел прочности при растяжении и модуль упругости, а относительное удлинение при разрыве возрастает. Меньшие значения модуля упругости, определенные экспериментально, по сравнению со значениями модуля $E_{\text{расч}}$, рассчитанными с учетом экспериментальных величин ($\partial E/V$), связаны с неравномерным распределением спшивок, которое обвязано разной реакционной способности гидроксилсодержащих реагентов.

Наблюдаемые зависимости свидетельствуют о большом влиянии монофункциональных реагентов на свойства сетчатых полиуретанов и необходимости учета РТФ олигомеров.

Теоретическое рассмотрение совместного влияния ММР и РТФ исходных олигомерных диолов на ММР и РТФ линейных молекул и фрагментов сетки спищих полиуретанов было сделано в [17]. Оптимальными условиями при синтезе спищих полимеров являются эквимольное соотношение функциональных групп реагирующих соединений, отсутствие монофункциональных молекул и 100%-ная глубина превращения, при условии, что функциональные группы одинаковой природы не реагируют друг с другом. Однако практически реализовать такие условия очень сложно. Уже небольшие изменения одного из этих параметров приводят к значительному возрастанию доли боковых цепей и линейных молекул. На рис. 2 показано влияние мольной доли монофункциональных молекул на ММР цепей между узлами разветвлений, боковых ветвлений и линейных молекул и приведены их относительные концентрации для реакционной системы, состоящей из олигомеров, монофункциональных молекул, спишающего агента и мономера (при заданном ММР олигомера). Из рис. 2 видно, что присутствие менее 10 мол. % монофункционального реагента приводит к резкому возрастанию доли боковых цепей и линейных молекул в спищем полимере.

Положение еще более осложняется в случае использования реакционноспособных соолигомеров, для которых наряду с распределением олигомеров по молекулярным массам и типу функциональности наблюдается распределение по составу или типу концевых групп.

Для получения «совершенных» модельных сетчатых полимеров с заданным размером межузловых цепей предложено использовать «макромолекулярные» бифункциональные анионы [18–20]. Спищие полимеры бисационов получают двумя методами.

1. Анионная блок-сополимеризация двух непредельных мономеров, один из которых тетрафункционален и взят в малых количествах [18, 19]. Так, например, процесс полимеризации стирола проводят при использовании бифункциональных инициаторов (динатриевое производное тетрамера α -метилстирола), затем добавляют дивинилбензол. Полимеризация послед-

него инициируется «живыми» концами полимерных молекул и образуется сетка. Средняя длина отрезков цепи ПС между узлами сетки определяется соотношением стирол : инициатор. Эффективность сшивки уменьшается с увеличением молекулярной массы ПС.

Однако функциональность точек разветвления таких сеток определить не удалось [18, 19].

2. Синтез сеток осуществляют взаимодействием «живущих» бифункциональных полимеров с полифункциональными соединениями [19, 20]. Наи-

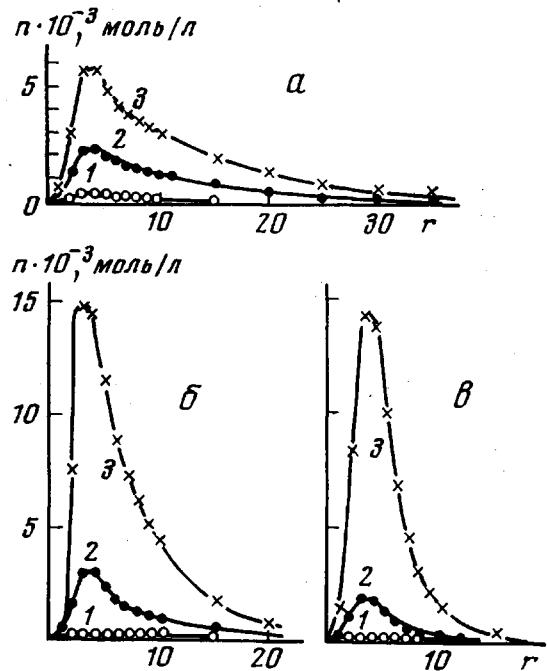
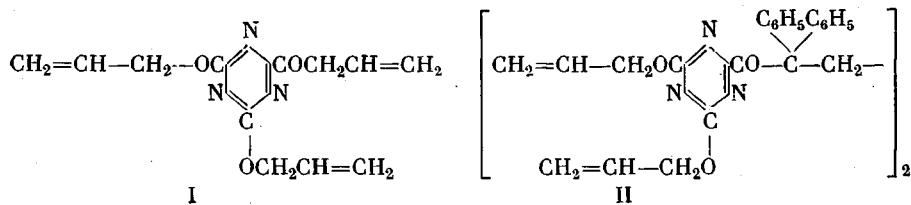


Рис. 2. Влияние доли монофункционального реагента на ММР линейных (1), разветвленных (2) полимеров и фрагментов сетки между узлами P_r (3) (P_r^0 – число мономерных единиц в исходном олигомере). Концентрация разветвляющего агента – 0,25 (а), 0,50 (б), 0,75 (с) [17]

более эффективными сивающими агентами оказались триаллилокси-2,4,6-триазин (I) и тетрафункциональное соединение (II), получаемое взаимодействием «живущего» дианионного димера 1,1-дифенилэтилена с большим избытком I



ПС с «живыми» концами обрабатывают стехиометрическим количеством одного из этих соединений и получают сетки с трех- или четырехразветвленными узлами.

Изучение набухших гелей сополимеров стирола с дивинилбензольными узлами (7–18 вес. %) показало, что эти полимеры действительно подчиняются теории идеальных гауссовых сеток [21].

Формирование и топология сетчатых полимеров

Несмотря на более чем сорокалетний период, отделяющий нас от первых исследований, явившихся основой представлений о пространственно-спицах макромолекулах [21–23], вопрос о химизме формирования и структурной организации сетчатых полимеров остается малоизученным.

Между тем без решения этой фундаментальной проблемы вряд ли возможно создание общей теории, устанавливающей связь между природой исходных веществ, кинетикой их отверждения, надмолекулярной организацией и свойствами образующихся сетчатых полимеров.

В настоящем разделе сделана попытка обобщения некоторых экспериментальных данных, выявляющих закономерности, необходимые для понимания механизма сеткообразования.

Образование и трехмеризация разветвленных полимеров. Еще в ранних работах по исследованию превращения фенольноформальдегидных и глифталевых олигомеров в сетчатые полимеры было показано, что спшиванию предшествует накопление растворимых или набухающих разветвленных поликонденсатов. В более поздний период, в результате статистического анализа трехмерной поликонденсации была выведена теоретическая зависимость, устанавливающая связь весовой доли растворимых x -меров W_x и сетчатых полимеров W_r от коэффициента разветвленности α (рис. 3) [24]. Эти данные получены при принятых для теории сеткообразования допусках о независимости реакционности однотипных функциональных групп от размеров макромолекул и представлении о сетке как гигантской («бесконечной») макромолекуле [7, 25].

Из приведенных на рис. 3 кривых следует, что гелеобразованию предшествует золь-период, в течение которого растет и достигает критического значения разветвленность растворимых макромолекул, и что завершение процесса достигается за счет их «спшивания». Примерно в то же время удалось экспериментально показать, что стадия растворимых разветвленных продуктов (так называемые β -полимеры*) предшествует сеткообразованию при радикальной (цепной) полимеризации диаллиловых эфиров двухосновных кислот, а также диметакриловых и смешанных аллилметакриловых эфиров гликолей [8, 9, 26]. При этом в случае соединений, содержащих метакриловые группы, изучение растворимых полимеров по ходу полимеризации было крайне затруднено из-за их низкой стационарной концентрации. Причина этого явления обусловлена значительно большей, чем у аллильных соединений, реакционноспособностью метакрилатов в реакциях роста цепи и образованием вследствие этого β -полимеров с высокими M_{kp} , функциональностью и способностью к трехмеризации.

Действительно, при неингибиированной полимеризации диметакриловых мономеров и олигоэфиракрилатов средняя длина первичных неразветвленных полимерных цепей, образующихся на начальной стадии процесса (при $\rho_{kp}=0,5-1\%$), соответствует содержанию 10^3-10^4 звеньев с подвешенными двойными связями. Такая аномально высокая функциональность по статистической теории должна была бы обусловить гелеобразование при $\rho_{kp}=10^{-3}$, т. е. при завершенности значительно ниже экспериментально наблюдавшейся. Поэтому для повышения выходов β -полимеров, исследования кинетики их превращения в сетчатые полимеры, а также в прикладных целях были разработаны методы, основанные на ограничении роста цепи при трехмерной полимеризации в присутствии ингибиторов [10, 27, 28]. Высокие выходы β -полимеров получены также при ионной полимеризации многофункциональных олигоэфиракрилатов (ОЭА) [29–31].

Исследование полимеризации ряда акриловых олигомеров [например, диметакрилат-бис-(этиленгликоль)адипинат (МЭА) и тетраметакрилат-

* В целях сокращения терминологии для линейных, разветвленных полимеров (и сополимеров), содержащих реакционноспособные группы в боковых цепях, условно принимаются обозначения β -полимер (или « β -сополимер»).

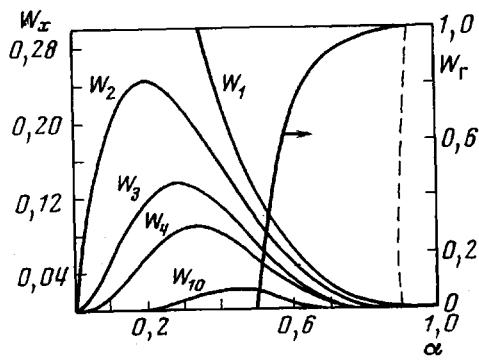


Рис. 3

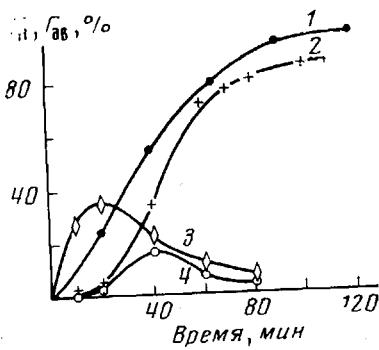


Рис. 4

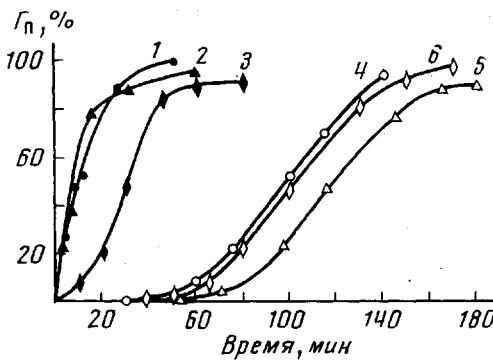


Рис. 5

Рис. 3. Весовая доля полимерных молекул различного веса w_x и геля w_r при поликонденсации трифункциональных реагентов ($\alpha=P$) [24]

Рис. 4. Полимеризация тетраметакрилат-бис-(trimетилолпропан)адипината в пленках ($\delta=35 \text{ мкм}$) при 80° [10]:
1 — глубина превращения по двойным связям $\Gamma_{\text{дв}}$, 2 — выход сетчатого полимера (Γ_p), 3 — содержание малоразветвленного полимера, 4 — содержание более разветвленного полимера

Рис. 5. Накопление сетчатого полимера при полимеризации растворимых полимеров (β -полимеров) тетраметакрилат-бис-(trimетилолпропан)адипината при 65° в пленках ($\delta=35 \text{ мкм}$) [10]:
1—3 — более; 4—6 — менее разветвленные β -полимеры, выделенные из реакционной среды через 80, 100, 130 мин. соответственно

бис-(trimетилолпропан)адипинат (МТПА) в тонких слоях ($\delta=35—70 \text{ мкм}$) в присутствии воздуха позволило подробно изучить строение, кинетику, образование и трехмеризацию β -полимеров [10, 28].

Так как на формирование основной цепи тратится одна из метакрильных групп, разветвленность первичного полимера за счет боковых цепей растет с увеличением функциональности олигомера. В ходе процесса изменяется фракционный состав β -полимеров и степень разветвленности макромолекул (рис. 4). При этом в случае многофункционального ОЭА (МТПА) превращение менее разветвленного β -полимера в более разветвленный и последнего — в трехмерный полимер протекает с большей скоростью и глубиной, чем в случае тетрафункционального МЭА.

Аналогичный эффект достигается при увеличении скорости инициирования и повышении температуры. То, что переход от растворимых полимеров к сетчатым связям в основном со взаимодействием β -полимеров, доказывается следующими фактами: 1) максимумы на кривых накопления более низкомолекулярных β -полимеров соответствуют по времени наибольшей скорости образования более высокомолекулярных, а максимум на

кривой накопления последних — наибольшей скорости сеткообразования; 2) в период автоускорения трехмерной полимеризации наблюдается рост повышения $\Delta P_t / \Delta P_{\text{дв}}$ (ΔP_t и $\Delta P_{\text{дв}}$ — изменение выхода трехмера и содержания свободных двойных связей); 3) образующиеся β -полимеры способны к радиальной полимеризации в тонких пленках и растворах как в среде воздуха, так и в глубоком вакууме, причем скорость трехмеризации повышается с ростом их разветвленности (рис. 5).

Аналогичные закономерности по накоплению и трехмеризации разветвленных полимеров наблюдали при формировании сетчатых структур в условиях полиприсоединения, в частности при взаимодействии олигомеров с концевыми изоцианатными группами со смесями гликолов с триолами [31].

Основываясь на изложенном выше, можно утверждать, что все процессы сеткообразования, вне зависимости от механизма полиреакции, протекают через стадию растворимых и разветвленных β -полимеров и что образование геля преимущественно обусловлено взаимодействием разветвленных цепей. На более глубоких степенях превращения, в «пост-гелевый» период, строительство сетки в значительной степени осуществляется за счет взаимодействия разветвленных цепей с реакционным олигомером (или мономером).

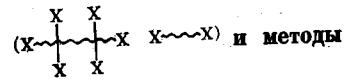
Влияние химической природы и надмолекулярной организации ПРО на кинетику образования и свойства сетчатых полимеров. Многообразие типов ПРО и полифункциональных мономеров усложняет разработку общей систематики методов сеткообразования и типов сетчатых полимеров. Такая систематика нам кажется реальной для ПРО и низкомолекулярных веществ с кольцевым или регулярным чередованием реакционных групп. В таких молекулах легко выделить фрагменты, переносимые в сетку в виде неизмененных элементов, и реакционные группы, определяющие природу основной цепи. Табл. 3 иллюстрирует некоторые возможности такой систематики.

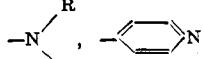
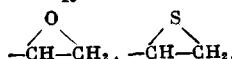
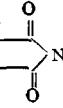
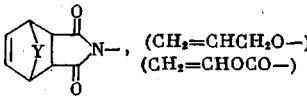
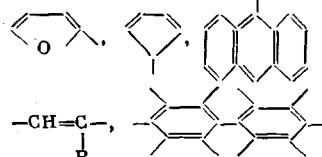
Из большого многообразия ПРО с концевыми функциональными группами следует отметить недавно описанные [32—34] α , ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны, винил- и гидровинилициклокарбосилоксаны, а также олигосилоксаны с концевыми оксифенильными группами — соединения, позволяющие получать высокотермостабильные пластики и эластомеры. Значительный прогресс в технологии полимеров также сулят полисопряженные олигомеры (олигоарилены, олигогетероарилены, олигомерные шиффовы основания и др.) с концевыми циклоеновыми и другими функциональными группами [35]. К числу ПРО с концевыми или регулярно чередующимися кратными связями относятся тетра- и полифункциональные ОЭА [1] и их многочисленные аналоги, содержащие различные органические [36—42] или силоксановые [43] блоки. Такие олигомеры способны к трехмерной цепной гомо- и сополимеризации, хорошо совместимы с различными ПРО (например, эпоксиполиэфирами, олигоэфирмалинатами, фенолформальдегидными олигомерами и др.) и высокополимерами (ПВХ, ПС, каучуками и т. п.).

Наряду с этим ОЭА и их аналоги способны к миграционному и циклоприсоединению при взаимодействии с мономерами и олигомерами, содержащими группы с подвижными водородами (например, NH_2 -группы) или 1,3-циклодиеновыми группами. Изменяя условия трехмерной полимеризации ОЭА, представляется возможным достигать автоускорения и гелеобразования на начальных стадиях ($\rho_{\text{кр}}=0,5-1\%$) превращения (нейнгибированная цепная полимеризация) или регулировать процесс таким образом, чтобы отверждение протекало с постепенным нарастанием вязкости (ингибированная радикальная или ионная полимеризация, реакция полиприсоединения). Такое многообразие химических свойств ОЭА и широкие возможности варьирования физико-механических свойств сетчатых полимеров на их основе обусловило широкое промышленное приме-

Таблица 3

Структурно-регулярные реакционные олигомеры
их трехмеризации



Реакционные группы Х олигомерного блока или сшивающего вещества	Обозначе- ние группы	Сшиваю- щие реагенты типа $X - M - X$	Реакции трех- меризации без сшивающих реагентов	Общие данные о ме- ханизме сеткообразования
$-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ $-\text{Hal}$ ($-\text{Br}$, $-\text{Cl}$)   $-\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2$ и др. $-\text{NCO}(-\text{C}\equiv\text{N}, -\text{N}=\text{C}=\text{NR})$	A B C	D, E, F G	— —	Полиприсоединение Ониевая полимеризация
	E	A, E или без ре- агента	Полимериза- ция циклов	То же
	F	A, D или без ре- агента	Полимериза- ция изопиано- тов, полицик- лотримериза- ция	Полиприсоединение, ионная полимериза- ция, полиприсоеди- нение
$\text{CH}_2=\text{CRCOO}-$, $\text{HOOCCH}=\text{CHCOO}-$, $\text{ROOCCH}=\text{CHCOO}-$, $\text{HC}\equiv\text{C}-$, 	G	A, G или без ре- агента	Полимериза- ция по крат- ным связям	Полиприсоединение, радикальная ионная, цепная полимериза- ция
	H	A или без ре- агента	То же	Полиприсоединение, цепная полимериза- ция
	I	F	—	Полиприсоединение
		F или без ре- агента	—	Квазирадикальная донорно-акцепторная полимеризация

Приложение. Олигомерным блоком (M_n до 10^4) служили: олигоалкилен, олигодиен, олигоалкиленоксид, олигоариленоксид, олигоалкиленсульфид, олигоэфир, олигокарбонат, олигоамид, олигоимид, олигоуретан, олигосилоксан, сополимеры разных типов.

Использование этих олигомеров для производства покрытий, герметиков, высоконаполненных литьевых и армированных пластиков, эластомеров и особенно для модификации свойств каучуков и термопластов в процессе переработки в изделия и материалы [1–4].

В последнее время, спустя примерно 20 лет со времени организации производства ОЭА в СССР, эти олигомеры приобрели большое промышленное значение в Японии и США [44]. Исследование кинетики инициированной и фотополимеризации индивидуальных анизометрических ОЭА типа $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})\text{COO[R]}_n\text{OCOC}(\text{X})=\text{CH}_2$, где $\text{R}=(\text{CH}_2)_n$, $n=2-10$, и подобных олигомеров: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO[OR']}_n\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, где $n=5-200$, $\text{R}'=-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$; $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{O}-$; $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{O}-$, показало,

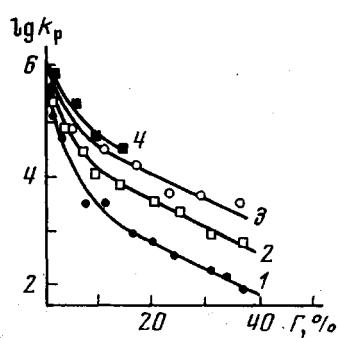


Рис. 6

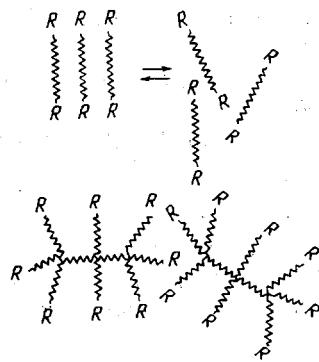


Рис. 7

Рис. 6. Изменение константы скорости роста k_p при фотополимеризации (65°, азо-бис-изобутиронитрил) диметакриловых эфиров от их молекулярной массы и глубины превращения:

1 — диметакрилат тетраметиленгликоля, 2 — диметакрилат гексаметиленгликоля, 3 — диметакрилат декаметиленгликоля, 4 — α , ω -диметакрилат-бис-(триэтиленгликоль)фталат

Рис. 7. Схема ассоциации анизометрических и разветвленных молекул (на примере акриловых олигомеров): \sim — олигомерный блок, $R=OCOC(X)=CH_2$, $X=H, CH_3$, галоген CN и т. п.

что для таких веществ наблюдается резкое возрастание реакционноспособности и предельных глубин превращения с ростом молекулярной массы исходного ОЭА. Так, в случае диметакриловых эфиров олигометиленгликолей при малых глубинах превращения ($\alpha=5\%$ при 65°) константа скорости роста цепи k_p для диметакрилата декаметиленгликоля составляет 1400 л/моль·сек, вместо 112 л/моль·сек для гомолога, содержащего четыре метиленовые группы (диметакрилат бутиленгликоля).

Еще более значительно увеличивается k_p при повышении молекулярной массы с введением в олигомерный блок ароматических ядер и полярных групп. Например, для диметакрилата бис-этиленгликольфталата k_p при $\alpha=5\%$ составляет 2300 л/моль·сек. Весьма существенно, что отмеченная закономерность сохраняется не только при малых, но и больших глубинах превращения (рис. 6).

К сказанному следует добавить, что особенностью полимеризации анизометрических олигомеров (например, α , ω -диметакрилатолиготетраметиленгликолей и α , ω -диметакрилатолигоэтиленгликольформалей с $M_n=800-2500$) является сочетание высокой реакционноспособности с повышенными значениями эффективной энергии активации. Для таких соединений значение $E_p+1/2E_a$ составляет 10,5–12,5 ккал/моль, что вдвое превышает соответствующие значения для мономерных метакрилатов. Очевидно, наблюдавшиеся факты не представляются возможным объяснить с позиции классических представлений о реакционноспособности функциональных групп и активных центров.

Найденные закономерности находят свое объяснение с учетом развиваемых нами представлений о роли ассоциативных образований («лабильных заготовок») в олигомерных жидкостях на их реакционноспособность и свойства образующихся полимеров [1, 45]. Согласно этим взглядам и имеющимся экспериментальным данным [46], олигомеры являются сильно ассоциированными жидкостями, проявляющими аномалии вязкостных и релаксационных свойств [44]. Для таких систем существует довольно широкий набор времен структурной релаксации τ_c [47]; τ_c может достигать значений $10^{-3}-10^{-4}$ сек., при этом реакционные группы (например, акриловые) в ассоциате могут быть расположены в «кинетически выгодном» и «кинетически невыгодном» порядке (схема рис. 7). Первый

случай может реализоваться для анизометрических макромолекул, содержащих концевые реакционные группы. В таких лабильных заготовках создается локально-повышенная концентрация реагирующих групп. В случае, если τ_c близко к времени жизни активного центра (в нашем случае $\tau_c = 10^{-4}$ сек.), можно рассчитывать на аномально высокую скорость полимеризации и переход ближнего порядка жидкости в образующийся полимер.

Для таких систем скорость роста, по-видимому, лимитируется в неупорядоченных областях или в ассоциатах с кинетически невыгодным расположением двойных связей. Поэтому требуется затрата энергии на разрушение беспорядка и сближение реакционных групп олигомера

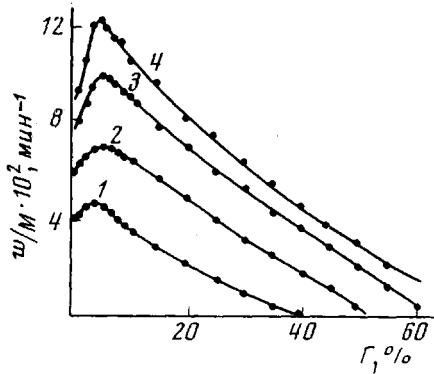


Рис. 8

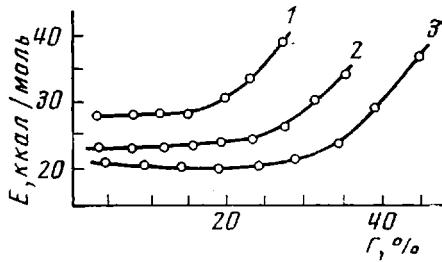


Рис. 9

Рис. 8. Влияние типа растворителя на приведенную скорость полимеризации гексаметакрилат-бис-(пентаэритрит)адипината (65° , 1,5% перекиси бензоила):

1, 2 — добавка 6 и 24% толуола соответственно, 3, 4 — добавка по 24% хлорбензола (3) и формамида (4)

Рис. 9. Изменение эффективной энергии активации полимеризации гексаметакрилат-бис-(пентаэритрит)адипината при добавке растворителей:

1 — без растворителя, 2 — 20% толуола, 3 — 20% ДМФ

с растущей цепью. Можно допустить, что пространственная упорядоченность полимера, образовавшегося в лабильных заготовках, будет в значительной степени определять порядок пространственно-сетчатого агрегата, образовавшегося при его участии. Таким образом, «фиксированные» полимеризацией заготовки могут играть роль матриц при формировании полимера и при соответствующих условиях полимеризации определять его структуру и свойства. Как будет показано, опыт подтверждает это следствие выдвинутой гипотезы.

В связи с изложенным выше представляется интересным рассмотреть поведение при полимеризации жидких олигомеров разветвленной структуры, для которых исключена возможность упаковки в ассоциативные образования («заготовки») с кинетически выгодным расположением реакционных групп.

Как видно из рис. 8, для таких олигомеров [α, ω -гексаметакрилат-бис-(пентаэритрит)адипинат] характерно, что: 1) начальная скорость полимеризации не подчиняется известной зависимости от вязкости; она возрастает с разбавлением менее вязким растворителем и тем в большей степени, чем выше полярность и диэлектрическая постоянная среды; 2) в присутствии растворителей аномально-высокие значения эффективной энергии активации поникаются до нормальных значений, характерных для метакриловых мономеров (рис. 9). По-видимому, растворители обусловливают ослабление межмолекулярного взаимодействия и благоприятствуют разрушению кинетически невыгодных ассоциативных заготовок, способствуя этим полимеризации олигомера.

Как отмечено, прямым следствием развивающихся представлений о роли ассоциированных заготовок в жидких олигомерах анизометричной формы являлся перенос структурного порядка в образующийся из них пространственно-сетчатый полимер. Справедливость такого вывода была доказана путем рентгеноструктурных, термографических и термомеханических исследований олигомеров с концевыми метакрилатными группами и сетчатых полимеров на их основе. При этом широко варьировали молекулярную массу и число звеньев цепи ($M_n=300-15\,000$, $n=5-200$). Оказалось, что при полимеризации таких олигомеров при температурах на $30-50^\circ$ выше температуры фазового перехода образуются легко кристаллизующиеся пространственно-сетчатые полимеры с кристаллической структурой, идентичной структуре исходных олигомеров.

Кристаллические сетчатые полимеры, полученные в результате трехмерной полимеризации диметакриловых олигоэфиров и олигогликольатаэлей, обладают более высоким модулем упругости и прочностью, чем образующиеся при их плавлении прозрачные эластомеры. Такой переход в условиях термомеханических испытаний сопровождается резким ростом деформации, что само по себе представляет научный и практический интерес (рис. 10).

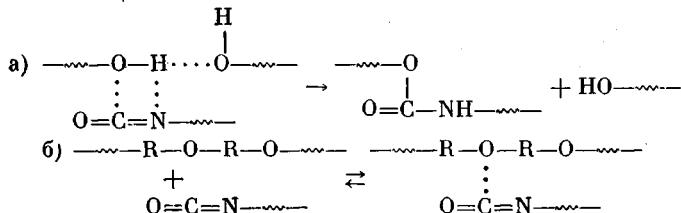
На рентгенограммах олигомеров и сетчатых полимеров, снятых при температурах выше температуры плавления кристаллических образований, отмечаются диффузионные отражения, положения которых совпадают в пределах точности измерений с межплоскостными расстояниями соответствующих максимумов, характерных для кристаллического состояния, что свидетельствует об общности порядка в жидкых расплавленных олигомерах и аморфных сетчатых полимерах. Отсюда следует, что при переходе от жидкого олигомера к сетчатому полимеру фиксируется порядок расположения олигомерных блоков, что позволяет при достаточной их гибкости реализовать переход к кристаллическим сеткам. Любопытно отметить, что $T_{\text{пл}}$ закристаллизованных олигомеров несколько выше, чем у сетчатых полимеров. Различие $T_{\text{пл}}$ резко уменьшается с увеличением длины олигомерного блока и не превышает несколько градусов при $n \sim 40-45$. По-видимому, это связано с большей жесткостью сеток, а следовательно, более выраженным в ней препятствием для плотной упаковки и уменьшением этих трудностей с ростом длины и гибкости олигомерного блока.

Влияние надмолекулярной организации ПРО на кинетику трехмеризации и свойства сетчатых полимеров отнюдь не ограничивается трехмерной полимеризацией — оно распространяется также на процессы сеткообразования, протекающие по ступенчатому механизму.

Исследование кинетики взаимодействия простых и сложных олигоэфирдиолов с моно- и диизоцианатами показало, что в этом случае ассоциация олигомера и тип надмолекулярных образований в расплаве и растворе оказывают существенное влияние на скорость процесса (рис. 11) [42-49]. Как видно, с ростом молекулярных масс фракций олигоэфира эффективные константы скоростей уретанообразования уменьшаются, причем эту закономерность нельзя объяснить ростом вязкости или изменением диэлектрической постоянной. При проведении реакции в растворе в хорошем растворителе (диэтиловый эфир диэтиленгликоля) константа скорости практически не зависит от \bar{M}_n олигомера в широком интервале молекулярных масс ($\bar{M}_n=400-3700$). Изучение вязкостных свойств, ИК-, ЯМР-спектров и светорассеяния в расплавах и растворах α , ω -олигоэфирдиолов и их аналогов показало наличие в олигомерах сравнительно прочных ассоциативных образований, реализующихся за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей. При этом установлено, что содержание наиболее

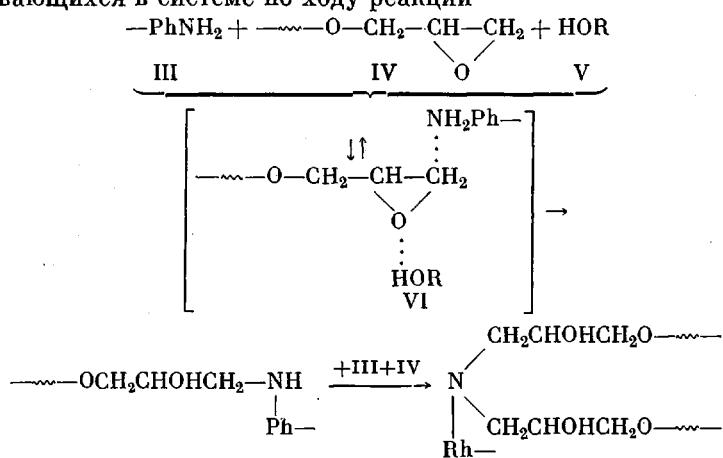
H
|
реакционных гидроксилов в ассоциатах типа $\cdots \text{OH} \dots \text{O}^-$ с увеличением длины олигоэфирного блока (т. е. \bar{M}_n) понижается за счет повышения ве-

роятности образования водородных связей с кислородом оксиалкиленовых групп



Ассоциаты типа б) в соответствии с развитыми выше представлениями следует рассматривать как кинетически невыгодные, затрудняющие образование реакционного комплекса с изоцианатами. В растворах такие ассоциаты разрушаются, что и обуславливает независимость реакционноспособности функциональных групп от величины олигомерной молекулы. Следует ожидать, что при проведении процесса уретанообразования в присутствии катализаторов должно уменьшаться влияние молекулярной массы олигомера на его реакционноспособность в процессе полиприсоединения.

Интересные данные о роли ассоциации в формировании сетчатых полимеров имеются в работах, посвященных кинетике и механизму отверждения эпоксидных олигомеров [50, 51]. Авторами показано, что автокаталитический характер этой реакции при катализе ароматическими аминами обусловлен активирующим влиянием гидроксилсодержащих макромолекул, накапливающихся в системе по ходу реакции.



Как известно, отверждение эпоксидных олигомеров аминами тормозится или даже прекращается на глубоких стадиях процесса. Объяснить этот факт диффузионными трудностями было бы неверно, так как подобное торможение обнаружено также и в среде растворителей (например, в *o*-дихлорбензоле). Оказалось, что причиной такого эффекта является связывание гидроксильных групп полизпоксида нуклеофильными аминогруппами, также образующимися в процессе реакции (см. схему). В результате понижается концентрация активных гидроксилсодержащих групп, а следовательно, уменьшается концентрация реакционного комплекса VI. Таким образом, в случае эпоксидных олигомеров мы встречаемся с интересным фактом, когда благодаря нарушению кинетически выгодного порядка, реализуемого в ассоциатах, вследствие его перекомплексования наступает торможение сеткообразования.

Основываясь на данных о катализитической роли гидроксилсодержащих соединений при отверждении эпоксидных соединений и представлениях о влиянии надмолекулярной организации олигомеров на их реакционноспособность, легко прийти к выводу о повышении скорости трехмерной поли-

меризации с ростом молекулярной массы эпоксиолигоэфиров. Действительно, исследование кинетики отверждения эпоксидных олигомеров типа ЭД-5, ЭД-6, ЭД-16 и ЭД-41, различающихся размерами олигомерных блоков, показало, что скорость процесса возрастает с ростом \bar{M}_n исходного олигомера (рис. 12) [50, 51].

Приведенные данные относятся к случаю, когда в качестве инициатора применяется ароматический амин (*m*-фенилендиамин). Аналогичные исследования для катализа полимеризации третичными алифатическими аминами нам не известны. Тем не менее можно полагать, что аналогичный и даже более ярко выраженный эффект будет наблюдаться и в этом случае.

Как отмечено, представления о роли надмолекулярной организации жидких олигомеров на их реакционноспособность и физико-химические

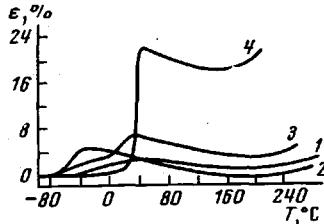


Рис. 10

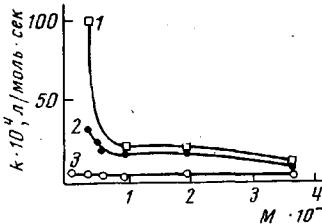


Рис. 11

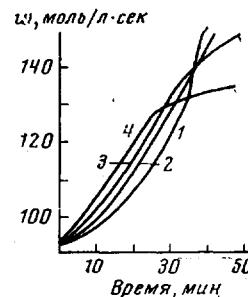
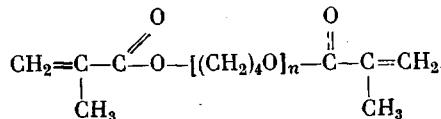


Рис. 12

Рис. 10. Термомеханические свойства сетчатых полимеров диметакрилатов олиготетраметиленгликолей общей формулы



Значения n : 1 – 5, 2 – 16, 3 – 45, 4 – 63

Рис. 11. Зависимость эффективной константы скорости полиприсоединения k , α , от олиготетраметиленгликоля к 4,4'-дифенилметандицианату при 75° от \bar{M}_n олигомера [49] в массе (1), хлорбензоле (2) и диэтиловом эфире диэтиленгликоля (3); $c_0=0,2$ моль/л.

Рис. 12. Влияние молекулярной массы эпоксидного олигомера на кинетику отверждения при 93° . Концентрация амина – 4,63; эпоксигрупп – 1,64 моль/л [50]: 1 – ЭД-5, 2 – ЭД-6, 3 – ЭД-16, 4 – ЭД-41

свойства образующихся полимеров базируются на экспериментальных и теоретических данных, указывающих на склонность молекул ПРО к образованию межмолекулярных ассоциатов, характеризующихся значительно большими временами релаксации, чем это известно для мономерных веществ. Изучение физико-химических свойств ряда олигомергомологов в зависимости от их степени полимеризации действительно показало, что в области перехода от низкомолекулярных веществ (выше димеров) к высокополимерам, т. е. области олигомеров, наблюдается специфика реологических и ряда других физико-химических свойств ПРО [52].

Для таких систем на примерах ОЭА, соолигомеров окиси этилена и ТГФ, олигодиэтиленгликольадипината были обнаружены эффекты анти-тиксотропии, переходящие в тиксотропию при повышении сдвигового или продольного градиента [53, 54]. При этом аномалии вязкости обычно выражены более значительно для олигомеров меньшей молекулярной массы, что, вероятно, обусловлено их более высокой жесткостью и большей подвижностью.

В связи с вышерассмотренным влиянием надмолекулярной организации ПРО на их свойства следует ожидать изменения реакционноспособности олигомеров при приложении градиентных полей, могущих изменять

надмолекулярную организацию системы. Наличие таких тиксохимических эффектов было впервые обнаружено при исследовании влияния низкочастотной вибрации ($\nu=50-100 \text{ Гц}$) на кинетику фотоинициированной полимеризации некоторых полярных олигомеров (ОЭА) и мономеров (метилметакрилат) в полимеры с автоускорением. Как и следовало ожидать, вибрационные воздействия уменьшали скорость процесса, видимо, вследствие нарушения надмолекулярного порядка системы [1, 45]. Таким образом, приведенные выше данные позволяют утверждать, что одной из специфических особенностей ПРО является зависимость их надмолекулярной организации от химической природы и строения олигомера и ее влияние на кинетику трехмеризации, структуру и свойства образующихся полимеров.

Микрогетерогенный характер формирования и структуры сетчатых полимеров. Анализ экспериментальных данных по кинетике трехмерной

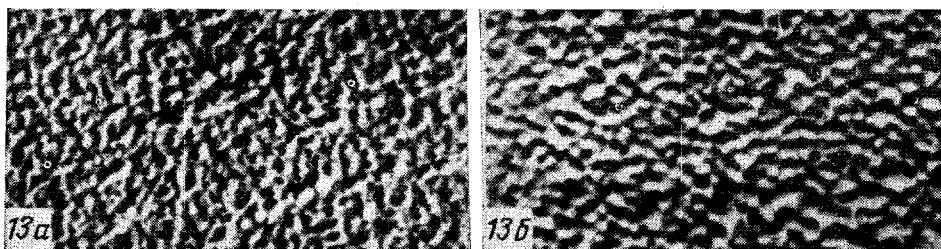
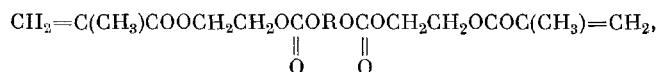


Рис. 13. Электронно-микроскопические снимки реплик со сколов сетчатых полимеров на основе олигокарбонатметакрилата (а) и олигоэфиракрилата (б) ($\times 60\,000$)

полимеризации и физико-механическим свойствам сетчатых полимеров позволил сформулировать положение о микрогетерогенном характере сеткообразования и микрогетерогенной структуре реальных сетчатых полимеров [1]. Эти положения получили подтверждение в работах по трехмерной радикальной и ионной полимеризации олигоэфиракрилатов [31, 55, 57–62] и непредельных мономеров [56], а также в исследованиях механизма формирования и структуры сетчатых полиуретанов и полиэпоксидов [31, 63].

Данные указанных работ достаточно убедительно свидетельствуют о том, что еще на начальных стадиях сеткообразования образуются частицы коллоидного размера, впоследствии реагирующие между собой и олигомером с образованием геля. Если учесть, что переходу к коллоидному микрогетерогенному состоянию системы предшествует рассмотренная выше стадия формирования первичного β -полимера, то можно прийти к выводу о возможности образования коллоидной фазы за счет интра- и интермолекулярного сшивания макромолекул растворимого полимера. Отсюда следует, что фиксация указанных частиц в ходе сеткообразования обусловит характер неоднородности (морфологию) и свойства сетчатого полимера.

Проведенные электронно-микроскопические исследования углерод-платиновых реплик с травленным кислородом сколов полимеров олигоэфиракрилатов, олигокарбонатакрилатов и олигоэфиуретанакрилатов с M_n от нескольких сотен до десяти тысяч, так же как и данные малоуглового рассеивания рентгеновых лучей [57–62], позволили выявить влияние природы и надмолекулярной организации олигомеров на морфологию и свойства полимерных сеток на их основе. Рис. 13, а, б иллюстрирует это положение на примере сетчатых полимеров акриловых олигомеров типа

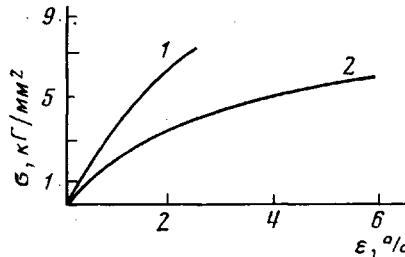


где R = $-(\text{CH}_2)_2-$ (ОКЭМ); $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ (ОКДЭМ) и $(\text{CH}_2)_4-$ (ОКБМ) или
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}_3=\text{CH}_2$ (МЭА)

Для полимеров с жесткими цепями (на основе ОКЭМ, ОКБМ) характерна структура, состоящая из анизометрических элементов. При введении в олигомерный блок кислородного мостика (ОКДЭМ), увеличивающего его гибкость, а следовательно, и гибкость цепи β -полимера (см. выше) наблюдается глобулярная структура.

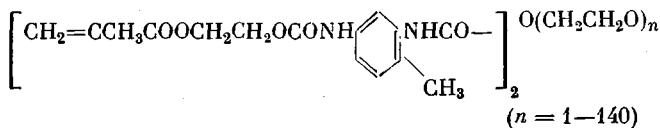
В соответствии с этим меняется и характер диаграмм растяжения полимеров на основе бис-(α , ω -метакрилоксиэтиленкарбоната) этиленгликоля и диметакрилат-бис-(оксиэтиленгликоль) адипината (рис. 14). Рентгенограммы полимеров на основе МЭА и ОКЭМ, снятые под большими углами, показали наличие типичной аморфной структуры. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей дают основание предположить наличие областей рассеяния, которые можно характеризовать средними размерами.

Рис. 14. Диаграммы «растяжение – деформация» для пленок сетчатых полимеров на основе олигокарбонатметакрилата (1) и олигоэфиракрилата (2)



Величина радиуса инерции этих областей оказалась равной ~ 70 и 120 Å (полимер МЭА) и 140 и 240 Å (полимер ОКЭМ). Предположив, что области рассеяния имеют сферическую форму, были вычислены их средние размеры, оказавшиеся равными 350 и 600 Å для более жесткоцепных полимеров, ОКЭМ-100 и 300 Å для полимеров, содержащих более гибкие фрагменты. Эти данные удовлетворительно коррелируют с результатами электронно-микроскопического исследования.

Интересные результаты были получены для сетчатых полимеров на основе индивидуальных и узкораспределенных по молекулярным массам гомологов ряда бис-(4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминовых) эфиров олигоэтиленгликолов, отличающихся длиной олигомерной цепи ($M_n = 6 \cdot 10^2 - 10^4$) [40, 64]



В зависимости от молекулярной массы эти олигомеры могут быть кристаллическими соединениями, вязкими жидкостями или воскоподобными веществами. Трехмерные полимеры, полученные радикальной полимеризацией олигомеров, представляют собой в зависимости от густоты сетки стеклообразные вещества, эластомеры или кристаллические пластики, превращающиеся в резиноподобные материалы выше температуры плавления межузловых блоков.

Все сетчатые полимеры, полученные из олигомеров с $M_n \leq 1500$, являются аморфными. Полимеры на основе олигомеров с $M_n \geq 2500$ представляют собой кристаллические вещества с кристаллической решеткой, аналогичной решетке исходных олигомеров. Степень кристалличности как олигомеров, так и полимеров возрастает с увеличением размера олигомерного блока и «запределяется» при $M_n \geq 3000$, достигая при обычных условиях $\sim 50\%$ [64]. Следует отметить, что при температурах на $3-5^\circ$ выше фазового перехода олигомеры с $M_n \sim 2000-2500$ находятся в жидкокристаллическом состоянии [64].

Ввиду того, что указанные олигомеры полимеризовали выше температуры фазового перехода, представлялось интересным выяснить их способ-

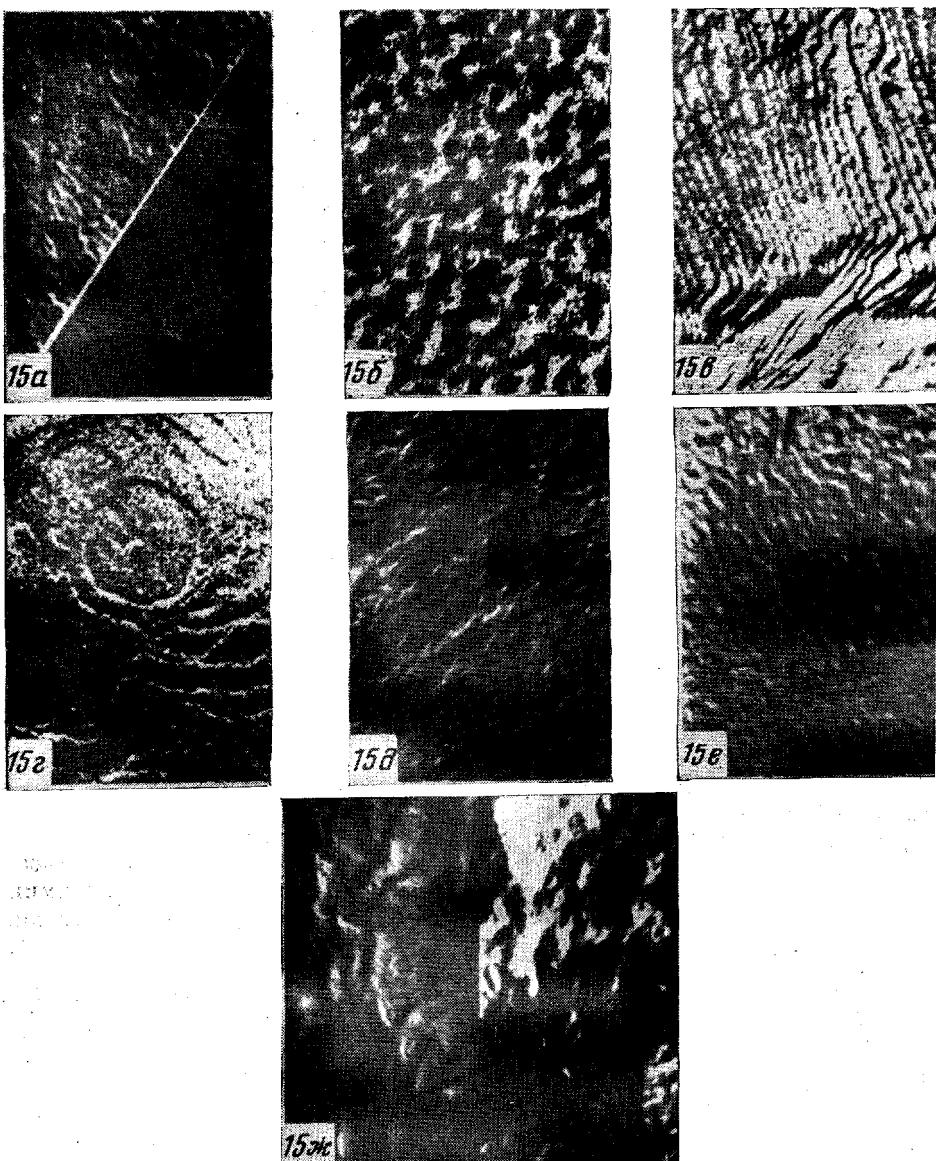


Рис. 15. Электронно-микроскопические снимки реплик сколов застеклованных олигомеров (*a*, *c*, *d*) и сетчатых полимеров на их основе (*b*, *e*, *f*) с M_n исходных олигомеров, равной 1200, 2250, 2600 и 6900 соответственно (травление O_2) ($\times 30\,000$)

ность к той или иной молекулярной организации в застеклованном перехлажденном при 77°К состоянии и сравнить характер морфологии застеклованного олигомера с морфологией образовавшегося сетчатого полимера. Для оценки типа морфологических структур исследовали электронно-микроскопические снимки платино-углеродных реплик со сколов и данные малоуглового рассеивания рентгеновых лучей. Оба метода дали сходные результаты. Как видно из рис. 15, *a*, *c*, *d*, застеклованные олигомерные жидкости с $M_n \leq 1200$ характеризуются наличием глобуллярных образований размером 200–500 Å. Сетчатые полимеры, полученные из этих олигомеров, также имеют хорошо выраженную глобуллярную структуру или образования различной формы из слипшихся глобул (рис. 15, *a*, *b*).

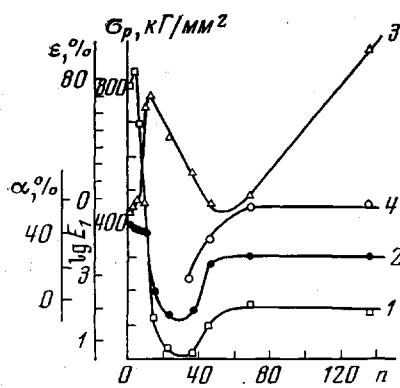


Рис. 16

Рис. 16. Изменение физико-механических свойств сетчатых полимеров от степени полимеризации исходных олигомеров n

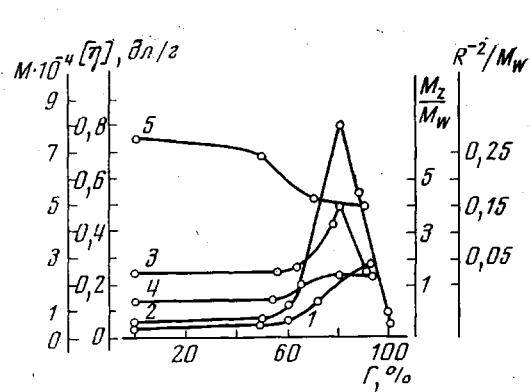
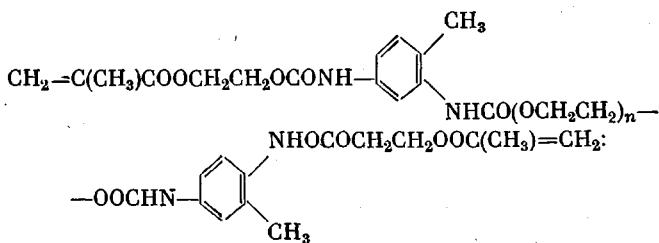


Рис. 17



1 — напряжение при растяжении, 2 — логарифм модуля упругости, 3 — степень кристалличности α , 4 — удлинение при разрыве

Рис. 17. Изменение молекулярных масс M_w (1), M_z (2), M_z/M_w (3), характеристической вязкости $[\eta]$ (4) и отношение R^{-2}/M_w (5) при полиприсоединении макродиизоцианата на основе олиго-1,3-пропиленгликоля ($M_n=2000$) к триметилолпропану при 70° от глубины превращения

В застеклованных расплавах олигомеров с $M_n=1600$ и 2250 обнаружена слоистая структура с толщиной ламелей $100-130$ и $150-180$ Å соответственно (рис. 15, в, г). Морфологическая картина сетчатых полимеров на их основе практически ничем не отличается от надмолекулярной структуры исходных олигомеров. Толщины ламелей олигомеров и полимеров совпадают с длинами олигомерных молекул, рассчитанными из межатомных расстояний и углов для плоской конформации олигомерной цепи ($l=113$ и 155 Å соответственно). Любопытно, что застеклованный расплав олигомера с $M_n=3600$ и сетчатый полимер на его основе показывали наличие фибрillоподобных образований (рис. 15, д, е), а полимер с малой плотностью спивки ($M_n=6900$) — сферолиты (рис. 15, ж) [65].

Рассмотренные данные указывают на наличие флюктуационной молекулярной неоднородности (ассоциативных заготовок) в исходных олигомерах и фиксацию этой неоднородности при формировании разветвленного и сетчатого полимеров. Морфология формирующегося полимера может благоприятствовать (например, ламелярная структура) или затруднять (глобулы) переход к дальнейшему порядку, оказывая влияние на его физико-механические свойства (рис. 16) [63].

Развивая исследование связи химической природы олигомера с морфологией и свойствами образующихся сетчатых полимеров, представлялось важным выяснить влияние гибкости олигомерного блока на надмолекулярную организацию, адгезию и релаксационные показатели отверженных пленок. Для решения этой задачи проводили фотоинициированную полимеризацию в тонких слоях (150–200 мкм) упомянутых ранее низших оли-

гомер-гомологов ряда олигокарбонатакрилатов и олигоэфиракрилатов (ОКЭМ, ОКДЭМ, ОКБМ, МЭА).

Результаты проведенного исследования были нетривиальны, так как оказалось, что олигомеры с повышенной гибкостью (ОКДЭМ, МЭА) обладают меньшей скоростью полимеризации и образуют полимерные пленки с более низкой адгезией к стеклу ($14-28 \text{ кГ/см}^2$), чем более быстро отверждающиеся соединения с жестким олигомерным блоком (полимер из ОКБМ — 90 кГ/см^2). Так как для гибких систем характерны глобулоподобные элементы морфологической структуры, а для жестких — анизометрические образования, логично допустить, что обнаруженная аномалия скорости отверждения и адгезионных свойств обусловлена большей доступностью полярных групп макромолекул более вытянутых конформаций β -полимеров.

Основываясь на изложенном, можно было рассчитывать на возможность оказывать влияние на морфологию и свойства сетчатого полимера путем введения в олигомер или его «форполимер» (оль-стадия) растворимых или высокодисперсных нерастворимых веществ, способных к донорно-акцепторному взаимодействию (комплексообразование, специфическая адсорбция) с полярными группами олигомера или β -полимера. Эксперимент полностью подтвердил такой прогноз. Оказалось, что введение в качестве структурообразователей полимеров с системой сопряжения (полифенилацетилен, полиазофенилен, полиантрацен и др.) [66-69] обусловливают в случае олигомера с более гибким блоком (ОКДЭМ) переход к сетчатому полимеру с анизометрической структурой и соответственно более высокой адгезией при небольшом нарастании внутренних напряжений на стадии формирования пленки. К обратным результатам приведет введение указанных структурирующих добавок для олигомеров, не содержащих «шарнирных» связей (ОКБМ, МЭА). Эти вещества в присутствии структурообразователей отвечаются в сетчатые полимеры глобуллярной структуры с более низким значением адгезионных и прочностных характеристик. При этом наибольший эффект действия добавки достигается для веществ, растворимых в исходных олигомерах (например, полифенилацетилен) (табл. 4).

Таблица 4

**Изменение адгезии покрытий на основе
олигокарбонатметакрилатов (ОКДЭМ, ОКБМ) и
олигоэфиракрилатов (МЭА) в зависимости от природы
структурообразующих добавок**

Покрытие из олигоэфира	Адгезия покрытий, kГ/см^2			
	без добавок	в присутствии структурирующих добавок *		
		полифенила- цетилен (+)	полиазофе- нилена (-)	порошковый ситалл (-)
ОКДЭМ	14	30	24	20
ОКБМ	90	36	50	56
МЭА	28	20	20	18

* Знаком «плюс» помечена растворимость структурирующей добавки в олигомере, знаком «минус» — нерастворимость.

К изложенному следует добавить, что эффект изменения морфологической структуры и повышения прочностных показателей и термостабильности сетчатых полимеров при введении малых добавок (0,1–1,0%) полимеров с системой сопряжения был установлен также для олигоэфиракрилатов, содержащих простые эфирные связи в олигомерных блоках [67], и для фенольно-формальдегидных резолов [69]. По-видимому, такой прин-

цип целенаправленной микромодификации сетчатых полимеров не ограничивается приведенными примерами и может иметь общее значение.

Весьма важные для понимания механизма сеткообразования результаты были получены в работах, посвященных исследованию трехмерного полисопряжения макродиизоцианатов при взаимодействии с ди- и триолами (двуухстушенчательный метод), а также подобным превращениям смесей α , ω -олигоэфирдиолов с диизоцианатами и полиолами (одноступенчательный метод) [31]. В результате исследования кинетики отверждения, спектров мутности и среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулярных продуктов реакции было убедительно показано, что и в случае ступенчатого механизма отверждения процесс имеет гетерогенный характер как в пред-, так и постгелевый период (рис. 17). Действительно, оказалось, что при 40–70%-ном превращении, еще до точки геля, образуются частицы «микрогеля», достигающие по ходу реакции размера в несколько сот ангстрем ($d \sim 650 \text{ \AA}$). Таким образом, как и в случае трехмерной полимеризации непредельных олигоэфиров (см. выше), процесс сеткообразования на всех его стадиях следует рассматривать как микрогетерогенный. С повышением глубины превращения $>55\text{--}60\%$ (вблизи точки геля) наблюдается резкое возрастание скорости, рост разветвленности и расширение ММР. Учитывая изложенное в соответствии с развивающимися представлениями о механизме сеткообразования (см. ниже), можно предполагать, что образующиеся в предгелевый период разветвленные макромолекулы в дальнейшем являются центрами образования зародышей трехмерной структуры выше точки гелеобразования ($\rho > 70\%$). После точки геля кинетика процесса сеткообразования удовлетворительно подчиняется уравнению Авраами – Ерофеева, связывающего степень завершенности процесса ρ со временем отверждения t ($\rho = 1 - \exp(1 - Kt^n)$). Это подтверждает наличие микрогетерогенности и фазового разделения при формировании сетчатого полимера. Электронно-микроскопические исследования образующихся сетчатых полимеров показали, что для них характерны глобулярные структуры. При этом размер глобулярных образований зависит от температуры и метода проведения реакции и практически мало изменяется при изменении химической природы олигоэфирдиола и изоцианата [31].

О механизме формирования сетчатых полимеров

Для создания общей феноменологической и количественной теории сеткообразования необходим учет следующих закономерностей, установленных в результате экспериментального исследования цепной и ступенчатой трехмеризации.

1. Связь химической природы, строения и размера молекул реагирующего вещества с его надмолекулярной организацией и влиянием последней на кинетику трехмеризации и структуру образующегося полимера.
2. Фиксирование неоднородности (микрогетерогенности) надмолекулярной организации исходных веществ и продуктов их превращения, обусловливающих в конечном счете морфологию и свойства сетчатого полимера.
3. Неравноценность реакционноспособности функциональных групп, закрепленных в ветвящихся цепях и сетке, по сравнению с таковыми для исходных молекул и зависимость кинетики их превращения от условий проведения реакции, молекулярной подвижности цепей и образующегося трехмерного каркаса.
4. Зависимость топологии и свойств трехмерных полимеров (в том числе и плотносшитых) от химической природы и гибкости молекулярных фрагментов, расположенных между реагирующими группами, и возможность изменять их структуру и свойства введением структурообразующих веществ.

При учете сложности теоретической интерпретации перечисленных явлений делаются понятными трудности, с которыми сталкивается исследователь, пытающийся разработать достаточно убедительную научную концепцию, имеющую предсказательную силу для целенаправленного синтеза и модификации свойств сетчатых полимеров. Действительно, в свете сказанного очевидны ограниченные возможности статистической комбинаторики, способной решать задачу при условии случайного сшивания и независимости реакционноспособности функциональных групп в ходе процесса [24, 25]. Такой допуск был бы приемлем в том случае, если бы ответвляющиеся группы при любой степени превращения были бы неупорядоченно расположены в реакционном объеме и одинаково вероятно реагировали с образованием разветвленных и сшитых цепей.

В действительности же, как мы это видели, элементы порядка имеются как в исходном веществе, так и особенно в образующихся макромолекулах, содержащих в конформационной структуре закрепленные («подвешенные») разветвляющие группы, отличающиеся по подвижности и доступности от статистически расположенных групп. Несостоятельность комбинаторного подхода делается особенно очевидной для таких систем, когда образование линейных и разветвленных полимеров протекает на ранних стадиях процесса или осуществляется в разбавленных растворах полимеризующегося вещества. В таких условиях подвешенные связи с различной вероятностью расходуются на интрамолекулярное циклообразование и разветвление [70]. Поэтому несоответствия расчетных и экспериментальных данных по определению точки гелеобразования более велики в случае цепной трехмерной полимеризации (различие на 2–3 порядка), чем для сеткообразования по ступенчатому механизму (на 10%).

Несомненным шагом вперед в рассматриваемой проблеме является начавшееся с 60-х годов приложение для реакций сшивания теории каскадных процессов [71, 72], ранее успешно применяемой для определения законов роста популяции в генетике, а также в физике элементарных частиц и ядерных реакций. Применение каскадной схемы для ступенчатого сеткообразования, исходя из известных величин вероятностей образования различных связей, позволило в ряде случаев с удовлетворительным приближением определить точку гелеобразования и распределения по размерам макромолекул золь-фракций. Так как вероятность образования связей увязывается с кинетическими константами скоростей полиреакции, то упомянутый метод позволяет приблизиться к определению взаимозависимости синтеза и структуры полимера.

Тем не менее основные положения каскадной схемы (вероятность взаимодействия разветвляющих групп зависит лишь от их общей концентрации, отсутствие интрамолекулярного циклообразования и взаимопроникновения сеток) делают ее не эффективной для объяснения перечисленных ранее закономерностей микрогетерогенного сеткообразования. По-видимому, ее приложение позволит количественно описать процесс ветвления в отдельных элементах системы, но отнюдь не ее саму.

Основываясь на ранее предложенных представлениях о надмолекулярной микронеоднородности многофункциональных реагентов, разветвляющихся цепей и сетчатых полимеров [1, 2], в согласии с данными работы [31], мы считаем возможным высказать некоторые общие представления о механизме сеткообразования, в основном сводящиеся к следующему.

При формировании рассмотренных полимеров и предгелевой стадии процесса возможно два предельных случая: а) скорость роста линейной цепи значительно превышает скорость ветвления, вследствие чего вначале образуются линейные цепи с подвешенными к ним разветвляющими группами; б) скорость роста и ветвления соизмеримы, благодаря чему на ранних стадиях реакции возникают разветвленные макромолекулы.

Первый случай реализуется при цепных процессах и неравновесных ступенчатых полиреакциях, протекающих с высокими скоростями роста.

Второй – для реакций равновесной поликонденсации и других ступенчатых процессов, в ходе которых не создаются условия неравнозначности реагирующих функциональных групп. Для процессов первого типа характерно образование первичных линейных молекул и их ассоциатов. Поэтому на ранних стадиях реакционная система представляет собой разбавленный раствор полимера в исходном реагенте или его смеси с растворителем. В такой системе, согласно теории разбавленных растворов [73], макромолекулы в зависимости от их жесткости, разветвленности и физического взаимодействия со средой принимают клубкообразную или анизометрическую конформацию.

Такое превращение сразу создает локальную неоднородность в концентрации и стерической доступности функциональных групп, расположенных внутри и на поверхности первичной макромолекулы. При этом указанные различия будут проявляться в тем большей степени, чем меньше значение характеристического отношения $\langle r_0^2 \rangle / nl^2$, т. е. чем в большей степени конформационная форма макромолекулы приближается к плотному клубку. Локально повышенная концентрация реакционных групп внутри клубка обусловливает протекание интрамолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию циклов, в то время как «внешние» группы участвуют в ветвлении.

В результате интрамолекулярной реакции образуются микрогетерогенные области, фиксирующие определенные конформации первичных макромолекул или их ассоциатов и в значительной степени определяющие морфологию и свойства формирующейся сетки.

Таким образом, на ранних стадиях процесса реакционная система не является истинным раствором линейных и разветвленных цепей в реакционной среде, а скорее представляет собой коллоидную дисперсию, в которой роль дисперсной фазы выполняют сшитые макроцепные образования. Очевидно, что форма таких частиц будет зависеть от типа надмолекулярной организации исходного олигомера (или мономера), состава полимерной композиции и условий проведения реакций. В конечном итоге она будет определяться гибкостью, размером и физическим взаимодействием макромолекул со средой. По ходу реакции наблюдается вначале увеличение числа первичных частиц без значительного изменения их размеров, а затем число частиц уменьшается, а размер таких кинетически независимых единиц увеличивается вследствие набухания и ветвления «внешних» функциональных групп, приводящих к соединению друг с другом первичных интрамолекулярно-сшитых образований за счет химического взаимодействия и переплетений. В результате наступает период гелеобразования, когда число частиц и проходных разветвленных цепей достигает величины, достаточной для иммобилизации жидкого реагента, и система теряет текучесть. Фиксацию конформационной формы макромолекулы или их ассоциатов, вследствие интрамолекулярного циклообразования или интрамолекулярного сшивания, рост размеров и уменьшение числа образовавшихся коллоидных частиц за счет набухания и ветвления «внешних» групп следует рассматривать как «золеобразование» («золь-период»)*. На этой стадии реализуется «переход» от флуктуационной упорядоченности, свойственной исходным олигомерам (или мономерам), к микрогетерогенности, характерной для коллоидных растворов. Поэтому при определении молекулярной дисперсности таких систем не правомочны любые методы суждения о ММР, не учитывающие распределения по размеру и массе коллоидных частиц.

Сказанное находится в полном согласии с приведенными выше данными о формировании и свойствах растворимых полимеров (β -полимеров) и микрогетерогенном характере полиреакции в предгелевой стадии. Преиму-

* Предлагаемые в ряде работ термины «микрогель», «микрогелеобразование» и т. п. [31, 56, 71] вряд ли правомочны, так как не отражают физического состояния системы и не соответствуют терминологии коллоидной химии.

щественное циклообразование, вытекающее из представления о внутриконформационной фиксации реакционных групп, делает понятным причины, по которым при полимеризации ряда тетрафункциональных мономеров более или менее значительная часть подвешенных двойных связей образуют циклы [71, 74, 75].

Переход от золеобразования к гель-стадии, как указывалось, связан с иммобилизацией жидкой среды образующейся сеткой. Последняя может возникнуть как за счет физического взаимодействия разветвленных фрагментов колloidных частиц (межмолекулярные силы, зацепления, взаимопроникновение циклов и т. п.), так и вследствие их химического сшивания. Хотя в реальных системах присутствуют оба типа взаимодействий, физический контакт, вероятно, предшествует химическому сшиванию. Поэтому можно предполагать наличие не одной, а двух гель-точек: физической, когда приложение градиентных полей приведет к разрушению геля и текучести системы, и химической, когда такой эффект невозможен при приложении напряжений, не достаточных для разрыва химических связей.

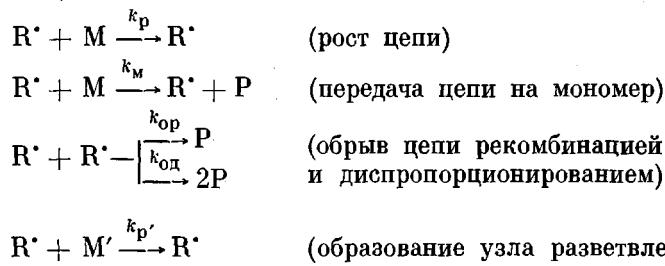
Соотношение физических контактов и химических связей в формирующейся и завершенной сетках, по-видимому, определяется диффузионными трудностями, лимитирующими химическое и в меньшей степени физическое взаимодействие, реакционноспособностью разветвляющих групп и условиями трехмеризации.

Относительный вклад рассматриваемых структур в области проходных цепей, несомненно, окажет существенное влияние на прочность и ряд других свойств сетчатых полимеров.

Из развиваемой концепции следует: а) негомогенность систем, б) неравнозначность функциональных групп исходного вещества и групп, подвешенных к первичным полимерным цепям и сформированным из них колloidным частицам, в) непроизводительный для сеткообразования расход реакционных групп на циклообразование и обрыв реакционных цепей. Все это повышает критическую глубину гелеобразования по сравнению с расчетными значениями, полученными различными методами, не учитывающими этих положений [1, 31, 70, 71].

Учет неравнозначности реакционных групп в исходном мономере и растворимых полимерах [1, 76] позволил прийти к кинетическим зависимостям, дающим большее приближение к эксперименту, чем уравнения статистической комбинаторики.

При выводе уравнения, связывающего глубину гелеобразования с кинетическими параметрами полимеризации, принимаются следующие элементарные реакции:



(M, P — молекулы олигомера (мономера) и полимера, M' — двойная связь, фиксированная полимерными частицами, R[·] — растущий радикал).

При учете стационарности концентрации радикалов и скорости инициирования w_i выводится уравнение глубины превращения при гелеобразовании ρ_{kp} для полимеризации f-функционального олигомера или мономера

$$\rho_{kp} = \frac{(k_{op} + k_{od}) w_i^{1/2}}{(f - 1) k_p' (k_{op} + k_{od})^{1/2}} + \frac{k_m [M]}{(f - 1) k_p'}$$

Из полученного уравнения следует, что ρ_{kp} может повышаться при

уменьшении реакционноспособности разветвляющих групп, увеличении скорости инициирования и константы скорости передачи цепи на мономер. Эти зависимости соответствуют экспериментальным данным и позволяют улучшить сходимость расчетных и опытных значений ρ_{kp} .

Процесс трехмеризации выше гель-точки протекает при сильном диффузионном контроле, определяемом молекулярной подвижностью элементов сетчатого каркаса и его морфологической структурой. В этом случае растущие цепи встречают подвешенные разветвляющие группы и реагируют с ними с тем большей скоростью и глубиной, чем более они стерически доступны. В результате формируется сетчатый полимер с морфологией, «заложенной» еще в предгелевый период.

Тип сетчатых агрегатов, являющихся элементами морфологической структуры трехмерного полимера [1], может изменяться в широких пределах в зависимости от ряда факторов, влияющих на конформационную статистику как исходного олигомера, так и формирующихся макромолекул. Поэтому не удивительно, что по мере развития исследований структуры сетчатых полимеров (электронная микроскопия, радиоспектрометрия, малоугловое рассеивание электронов и нейtronов и др.) появляется все больше данных о различии и размерах микронеоднородностей в зависимости от химической природы, размеров олигомеров и мономеров и условий трехмеризации [31, 57–62, 64, 77–79]. Данные о влиянии морфологии сетчатых полимеров на их свойства пока ограничиваются цитированными исследованиями, находящимися в полном согласии с рассматриваемыми представлениями о механизме сеткообразования.

В случае ступенчатой трехмеризации, протекающей в условиях, когда скорость роста цепей k_p близка к скорости разветвления и спшивания $k_{p'}$, разветвление цепей происходит уже в начале процесса одновременно с ростом и развивается с глубиной превращения. Поэтому в случае мономеров, образующих жесткие, рыхлоупакованные макромолекулы, можно предвидеть малое влияние конформационных структур на кинетику трехмеризации и морфологию сетки. Следует также отметить, что для таких систем роль циклизации в предгелевый период играет малую роль, так как ее вероятность убывает с n^{-n} (n — число связей между функциональными группами).

Все это подтверждает то, что в рассматриваемом случае целесообразно приложение законов случайной и особенно неслучайной комбинаторики (например, каскадная теория). Имеющиеся данные согласуются с таким прогнозом [71, 80]. Однако при переходе от жестких мономеров к олигомерам и особенно олигомерам, в которых существуют значительные межмолекулярные силы (например, водородные связи, донорно-акцепторное взаимодействие), надмолекулярная организация малых молекул в ходе полимеризации переходит в микрогетерогенность, обусловленную сетчатыми агрегатами, и все рассуждения о микрогетерогенном механизме сеткообразования, как это показано в работе [31], остаются в силе. Об этом же свидетельствуют данные работ [81, 82], в которых обнаружено несоответствие глубин гелеобразования с ρ_{kp} , определяемым по статистической теории. Все это свидетельствует о том, что подчинение трехмеризации статистической теории и образование структурно-однородных сетчатых полимеров является, скорее, исключением, чем общей закономерностью процессов формирования пространственно-спиральных макромолекулярных систем.

Основываясь на предложенном механизме условно, без учета ассоциации, выраженного схемой рис. 18, можно наметить пути целенаправленного регулирования модификации и свойств сетчатых полимеров и материалов на их основе. Очевидно, что эта проблема может быть решена: а) путем синтеза олигомеров (с заданными ММР и РТФ, необходимыми структурой, величиной олигомерных блоков и природой реакционноспособных групп); б) введением в олигомеры или олигомерные компоненты веществ, способных влиять на конформацию образующихся в предгелевый период

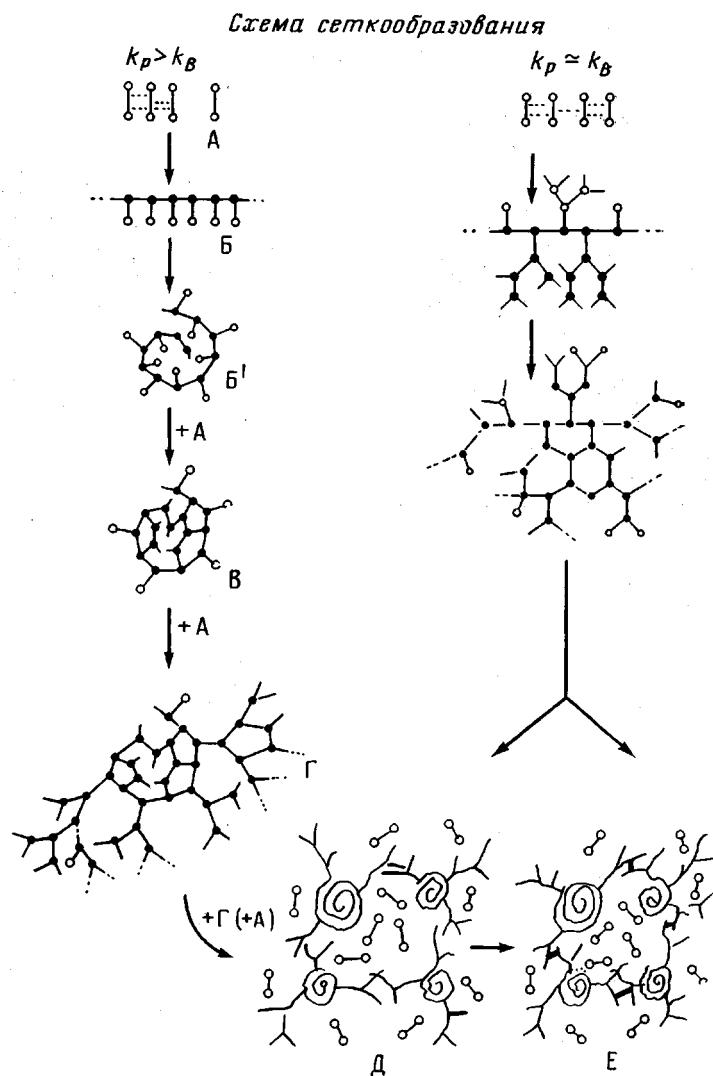


Рис. 18. Схема механизма сеткообразования

разветвленных полимеров и обуславливать формирование необходимой морфологии сетчатого полимера и его свойства; в) созданием полимерных композиций из разнородных олигомеров (или мономеров), способных к блок-сополимеризации или образованию «взаимопроникающих» сетчатых структур, в которых дефектные участки и области проходных цепей упрочняются за счет иммобилизации или образования катенаноподобных сетчатых полимеров той же или иной природы; г) разработкой условий отверждения (например, температурный режим, физические воздействия), при которых достигаются большие скорости и глубины отверждения без роста напряжений и усадок, или создания многофункциональных соединений, способных превращаться в сетчатые полимеры без уменьшения объема.

Институт химической физики
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
2. А. А. Берлин, Plaste und Kautschuk, 20, 728, 1973.
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 252.

4. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 531, 1976.
5. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
6. В. М. Комаров, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Энгелис, Докл. АН СССР, 229, № 5, 1976.
7. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
8. А. А. Берлин, А. К. Добагова, Е. Ф. Родионова, Сб. статей по общей химии, т. 2, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1554, 1560.
9. W. Simpson, J. Polymer Sci., 10, 489, 1953.
10. М. М. Могилевич, Докторская диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, 1974.
11. Л. П. Седов, П. З. Ли, Пласт. массы, 1966, № 11, 11.
12. Г. В. Бениг, Ненасыщенные полиэфиры, «Химия», 1968.
13. R. A. Strecke, D. M. French, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1967, 1968.
14. A. J. Dimilo, D. E. Johnson, J. Macromolec. Sci., A3, 1419, 1969.
15. С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. Н. Кузнецов, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
16. Ю. А. Ольхов, В. Б. Луговой, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A14, 2662, 1972.
17. В. В. Евреинов, Ю. Т. Ткач, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 936, 1973; B15, 315, 1973.
18. P. Weise, G. Hild, J. E. Herz, P. Rempp, Makromolek. Chem., 135, 249, 1970; Polymer Preprints, 14, 601, 1973.
19. J. E. Herz, M. Hert, C. Strazielle, Makromolek. Chem., 160, 213, 1972.
20. D. Froelich, D. Crawford, T. Rosek, W. Prins, Macromolecules, 5, 100, 1972.
21. К. А. Андрианов, Кремнеорганические полимерные соединения, Госэнергоиздат, 1946.
22. Г. Штадингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТП, 1936, стр. 15.
23. А. А. Берлин, Успехи химии, 6, 642, 1940.
24. P. J. Flory, Chem. Rev., 39, 137, 1946.
25. W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 9, 69, 1952; 11, 424, 1953; J. Chem. Phys., 11, 45, 1943.
26. А. А. Берлин, И. Ф. Богданов, Ж. общ. химии, 17, 1700, 1947.
27. А. А. Берлин, Авт. свид. 70763, 1946; Авт. свид. 125376, 1949; Бюлл. изобретений, 1960, № 1.
28. М. М. Могилевич, Н. А. Суханова, О. П. Яблонский, Г. В. Королев, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1898; Высокомолек. соед., A15, 1478, 1973.
29. Т. Э. Липатова, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 148, 353, 1963.
30. Т. Э. Липатова, В. А. Будникова, В. М. Сидерко, Докл. АН СССР, 56, 379, 1964; Высокомолек. соед., 6, 910, 1964.
31. Т. Э. Липатова, Катализитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
32. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. П. Малыхин, Докл. АН СССР, 211, 1104, 1973.
33. А. П. Малыхин, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1974.
34. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов, Л. Н. Макарова, С. В. Виноградова, У. А. Гогуадзе, Л. М. Митина, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1671.
35. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, А. О. Станкевич, Высокомолек. соед., A18, 926, 1976.
36. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. М. Стронгин, Н. Л. Маршавина, Б. И. Коломазов, Авт. свид. 215497, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 32; Пат. США 3716571, 1969.
37. А. А. Берлин, Л. Н. Туровская, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., A15, 1842, 1973; A18, 1322, 1976.
38. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., A9, 1355, 1967.
39. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., A9, 1330, 1967.
40. Э. Г. Земскова, Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A15, 724, 1973.
41. В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, А. Р. Рудько, Ю. Л. Спирина, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971, вып. 8, стр. 3.
42. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Н. В. Варламова, Г. М. Стронгин, Ю. М. Альшуллер, Авт. свид. 445316, 1975.
43. К. А. Андрианов, Н. С. Лезнов, А. Н. Добагова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 459; 1959, 1767. 17C323.
44. Joshihashi Seigo, Кобунси коко (Polymer Appl.), 1975, № 1, 12; РЖХим, 1975,
45. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 176, 335, 1967; Высокомолек. соед., A12, 2313, 1970; Европ. Polymer J., 5, 15, 1969.
46. Ю. С. Литвинов, Л. В. Хайленко, Л. С. Зборжил, Докл. АН СССР, 179, 141, 1968.
47. А. А. Берлин, Т. П. Борисова, А. Г. Кондратьева, Э. С. Панкова, В. Н. Чирков, Высокомолек. соед., B17, 543, 1975.
48. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, З. С. Королькова, Высокомолек. соед., A9, 200, 1967.
49. А. Д. Нуфури, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Высокомолек. соед., A16, 431, 1974; А. Д. Нуфури, Кандидатская диссертация, Киев, ИХБС АН УССР, 1974.

50. Б. А. Розенберг, Сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 39.
51. Х. А. Арутюнян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А17, 289, 1975.
52. В. И. Шаболдик, В. Г. Червин, А. И. Крашенинников, В. Н. Демищев, Успехи химии, 45, 160, 1976.
53. Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. М. Сушко, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 176, 1341, 1967; Высокомолек. соед., Б12, 500, 1970.
54. С. Я. Френкель, С. А. Аргандова, В. Г. Баранов, Международная конференция по химии высокомолекулярных соединений, Прага, 1965.
55. В. В. Кочервинский, З. А. Карапетян, В. П. Рошупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А17, 2425, 1975.
56. K. Dušek, W. Prins, Advances Polymer Sci., 6, 102, 1969.
57. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева, М. Р. Киселев, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., Б14, 825, 1972.
58. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Л. А. Сухарева, J. Macromolec. Sci. (в печати).
59. З. Г. Земская, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.
60. Н. Г. Матвеева, М. Р. Киселев, А. А. Берлин, П. И. Зубов, З. Г. Земская, Высокомолек. соед., Б16, 157, 1974.
61. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Л. М. Крылова, Н. Г. Тараксина, Высокомолек. соед., А18, 432, 1976.
62. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Н. Г. Тараксина, Л. М. Крылова, Высокомолек. соед., А18, 2542, 1976.
63. U. T. Kreibich, R. Schmid, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, 53, 155, 1975.
64. Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, З. Г. Земская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А17, 1579, 1975.
65. Н. Г. Матвеева, М. Р. Киселев, А. А. Берлин, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 231, 385, 1976.
66. А. А. Берлин, IUPAC International Symposium, Budapest, 1971, р. 689.
67. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
68. Ф. А. Шугов, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1971.
69. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, К. Алмамбетов, Plaste und Kautschuk, 2, 91, 1968.
70. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 176.
71. К. Душек, Сб. Композиционные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 14.
72. В. Н. Иржак, Высокомолек. соед., А17, 529, 1975.
73. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
74. T. Holt, W. Simpson, Proc. Roy. Soc., A238, 154, 1956; J. Polymer Sci., 10, 489, 1953.
75. M. Gordon, R. J. Roe, J. Polymer Sci., 21, 27, 39, 57, 75, 1956.
76. Н. Н. Тверогов, Высокомолек. соед., А18, 1919, 1976.
77. R. Blakland, W. Prins, J. Polymer Sci., 7 A-2, 1595, 1969.
78. B. Sedláček, Collect. Czechoslov. Chem. Communic., 32, 1398, 1595, 1967.
79. K. Pušek, B. Sedláček, Collect. Czechoslov. Chem. Communic., 34, 136, 1969.
80. H. Gordon, T. C. Ward, R. S. Whithney, Sb. Polymer Networks, structure and Mechanical Properties, Polymer Plenum Press, 1971, № 4.
81. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Пласт. массы, 1965, № 2, стр. 22; Высокомолек. соед., А9, 455, 1006, 1967.
82. R. Claud, P. Burgand, Compt. rend., C265, 1422, 1964; C266, 191, 1968.

FORMATION AND PROPERTIES OF NETWORK POLYMERS ON THE BASIS OF POLYREACTIVE OLIGOMERS

Berlin A. A.

Review

Summary

The influence of the composition of polyreactive oligomers and of the polyreaction type on the formation kinetics and the topology of network polymers formed by the polyaddition and chain polymerization mechanisms is considered as well as on the microheterogeneity of network polymers and the mechanism of the formation of polymeric networks. A general phenomenological theory of network formation is suggested for the system in which the chain propagation rate exceed the branching rate and for the system with similar propagation and branching rates. The proposed mechanism has been confirmed experimentally.