

УДК 541(64+127)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Иржак В. И., Розенберг Б. А.

Обзор

В обзоре дана классификация процессов образования сетчатых полимеров, рассмотрена кинетика их образования и формирования структуры. Особое внимание уделено обсуждению роли релаксационных процессов в кинетике образования сетчатых полимеров и проблеме фазового разделения в ходе синтеза.

Сетчатые полимеры (СП) благодаря сочетанию ряда ценных эксплуатационных свойств находят самое разнообразное применение. И хотя эти полимеры используются в технике уже около сотни лет, до сих пор нет устоявшихся представлений об особенностях кинетики их формирования. Решение этого вопроса имеет большое теоретическое значение, так как СП характеризуются сложной топологической структурой, что, естественно, само по себе должно привести к различиям в протекании тех или иных элементарных актов формирования СП по сравнению с низкомолекулярными веществами или даже линейными полимерами. Вместе с тем решение этого вопроса имеет и важное практическое значение, так как кинетика образования СП в значительной степени определяет его свойства. Здесь следует отметить, что в отличие от линейных полимеров, свойства которых могут быть модифицированы при их переработке в изделия, такая возможность для СП, как правило, отсутствует. Поэтому понимание механизмов влияния кинетики образования СП на их свойства особенно важно.

Цель настоящего обзора — попытка систематизировать и обобщить результаты исследований кинетики формирования СП. Особое внимание уделено рассмотрению проблеме взаимосвязи кинетики формирования СП с их структурной организацией, а также возможности направленного регулирования свойств этих полимеров, причем сделано это на примере густосетчатых полимеров. Совершенно очевидно, однако, что сделанные в обзоре заключения относятся и к редкосетчатым полимерам (вулканизационным сеткам), хотя проявление всех рассмотренных в обзоре эффектов становится тем менее заметным, чем ниже концентрация узлов разветвления.

Данный обзор не претендует на исчерпывающее изложение всех фактов, относящихся к кинетике формирования СП. Главная цель — обобщение основных кинетических закономерностей процессов формирования СП. При этом авторы избегали макрокинетического рассмотрения этих процессов, получившего в последнее время широкое распространение. Используемые в обзоре примеры носят не более чем иллюстративный характер, и число их могло бы быть существенно расширено.

Кинетическое описание синтеза низкомолекулярного вещества относится к собственно химическому превращению (изменение концентрации реакционноспособных групп или молекул). В случае линейных полимеров такого описания оказывается уже недостаточно, так как необходимо учитывать изменение в ходе процесса такой характеристики полимера, как функция его распределения по ММ. Этот параметр — важнейшая характе-

ристика полимера, определяющая его эксплуатационные свойства. Его регулирование осуществляется главным образом на стадии синтеза полимера.

Топологическая структура СП неизмеримо сложнее по сравнению со структурой линейных полимеров [1–3], а ее роль в формировании свойств полимера еще более возрастает. В настоящее время отсутствуют способы детального описания топологической структуры. Для экспериментальной характеристики топологической структуры СП обычно используют следующие параметры: концентрация узлов или эластически активных цепей сетки, количество и структура золь-фракции. Указанные параметры также должны быть предметом кинетического описания.

С учетом структурных характеристик СП как объектов кинетического описания была предложена следующая классификация всех известных процессов образования СП [1]. Как и для любых полимеров, процессы синтеза СП можно разделить на два типа: поликонденсацию и полимеризацию мономеров и олигомеров по любому из известных механизмов.

Процесс поликонденсации протекает по общему кинетическому уравнению следующего типа:



В этом случае функциональные реакционноспособные группы любых цепей могут реагировать друг с другом, так что цепь формируется путем сборки из отдельных фрагментов.

Процесс полимеризации описывается уравнением вида



т. е. процесс сборки цепи происходит путем последовательного присоединения единичных звеньев к активному растущему центру R_{ij}^* . Здесь R – полимерные цепи, M – мономер (олигомер), первые индексы характеризуют число функциональных групп, вторые – число мономерных (олигомерных) звеньев в цепи.

Для процессов формирования СП кроме указанных двух типов следует специально выделить спшивание уже готовых полимеров. Хотя формально этот процесс можно отнести к первому или второму типу, тем не менее состояние исходной полимерной системы оказывает столь сильное влияние на процесс формирования структуры и свойства СП, что кинетика спшивания полимеров не может быть адекватно описана в рамках схем (1) или (2).

Каждый из указанных типов реакций образования СП независимо от деталей химизма процесса характеризуется специфическими кинетическими закономерностями формирования топологической структуры полимера, поэтому принципы управления структурой для каждого из указанных выше процессов различны.

Анализируя имеющиеся в литературе данные об особенностях химической кинетики формирования СП мы встречаемся с двумя случаями: кинетика превращения функциональных групп может быть описана в рамках известного химизма реакции, т. е. сам факт образования сетки оказывается несущественным; формирование сетки влияет на кинетику химической реакции.

Рассмотрим данные, иллюстрирующие первый случай.

Росс-Мерфи [4] показал, что кинетическая кривая образования полизэфира на основе 1,10-декандиола и 1,3,5-трикарбоксиметилбензола до и после точки гелеобразования хорошо описывается кинетическим законом реакции третьего порядка.

Образование сетчатого полиуретана на основе диизоцианата (2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропана) с невзаимодействующими, т. е. разделенными алифатическим мостиком функциональными группами, от начала до конца процесса описывается кинетикой реакции второго порядка [5], тогда как использование 2,4-толуилидендиизоцианата приводит к более сложной кинетике [6], которая, однако, хорошо описывается

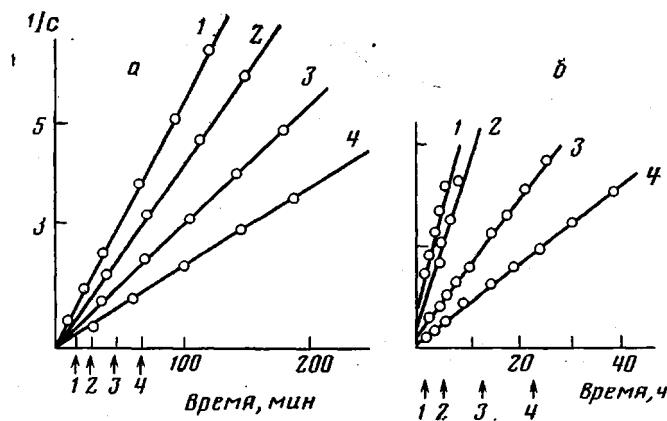


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых реакции гидроксилсодержащих соединений (смесь триметилолпропана с 2,2-бис-(4-изоцианатофе-нил)гексафтормапропоном (а) и 2,4-толуилидендиизоцианатом (б) при различных температурах [5, 6]. а: 1 - 80, 2 - 70, 3 - 60, 4 - 50°; б: 1 - 60, 2 - 50, 3 - 35, 4 - 20°. Стрелками на оси абсцисс указаны точки гелеобразования для каждой из систем

с учетом сильного эффекта замещения, т. е. резкого падения реакционной способности второй изоцианатной группы после того, как одна уже проагировала (рис. 1). В этом случае кинетическая кривая в координатах уравнения второго порядка может быть представлена двумя участками: до 50% конверсии и от 50 до 100% с резко различающимися эффективными значениями констант скорости. Однако во всех случаях кинетический закон не изменяется при прохождении точки гелеобразования.

Это означает, что в изученных системах химическая реакция оказывается нечувствительной к изменяющейся и сильно усложняющейся после точки гелеобразования топологической структуре СП.

Аналогичные результаты получены Энтилисом и Батуриным с сотр. [7-14] и в ряде других работ по кинетике образования полиэфиуретановых эластомеров, причем показано, что кинетический закон реакции сохраняется при широком варьировании экспериментальных условий (концентрации реагентов и катализатора, природы среды, температуры реакции).

В адиабатическом или в изотермическом режимах при температурах, превышающих температуру стеклования предельно отверженного полимера, кинетика реакции отверждения эпоксидных олигомеров аминами полностью описывается на основании хорошо установленного механизма этой реакции [15, 16]. Обнаруженное торможение реакции на глубоких стадиях частично связано с действием чисто химических факторов, определяющих сложный механизм реакции [17-20]. Элементарный акт рассматриваемой реакции заключается в нуклеофильной атаке атома азота аминогруппы на активированную какими-либо электрофильными соединениями молекулу α -окиси. Поскольку в ходе реакции образуются спиртовые группы, значительно более кислые нежели исходные амины, реакция развивается автокаталитически. Вместе с тем образующиеся спиртовые группы образуют комплексы не только с молекулами α -окиси, но и с любыми электронодонорами реакционной системы и в первую очередь с первичными, вторичными и третичными аминогруппами. Если основность этих групп будет возрастать от первичной к третичной, то это означает все более прогрессирующее по ходу реакции образование нереакционноспособных комплексов и соответственно вывод из сферы реакции катализически активных свободных гидроксильных групп и реагентов — аминогрупп, т. е. наряду с эффектом автоускорения должен наблюдаться и эффект автогибирования.

Отсутствие изменений кинетического закона протекания реакции наблюдали также при спшивании частично омыленного ПВА терефталевым

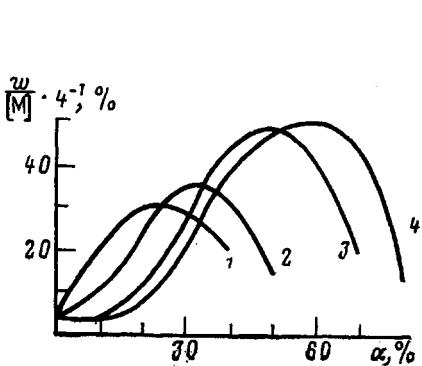


Рис. 2

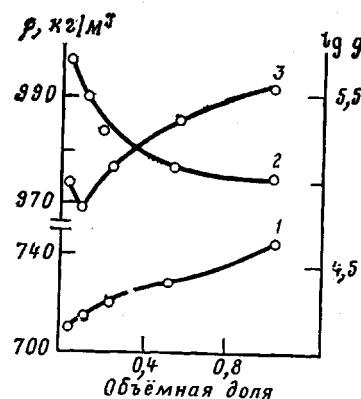


Рис. 3

Рис. 2. Изменение приведенной скорости $w/[M]$ в ходе сополимеризации MMA с диметакрилатом этиленгликоля при $22,5^\circ$; скорость фотоинициирования $2,83 \cdot 10^{-8}$ мол/л. с. Концентрация, мол.%: 1 – 0,22; 2 – 0,05; 3 – 0,005; 4 – 0

Рис. 3. Зависимость плотности исходных силоксановых гелей (1) и плотности (2) и модуля упругости (3) полученных из них сухих сеток от концентрации раствора, в котором проводилось сшивание. $M_n = 11\,000$

диальдегидом [21, 22]. Аналогичный результат был получен при исследовании кинетики процесса радикального сшивания полизобутилена, инициируемого гидроперекисью кумила [23].

Таким образом, приведенные выше примеры показывают, что при проведении реакции при температурах выше T_c предельно отверженного полимера кинетика многих реакций образования сетчатых полимеров по схеме (1) может описываться лишь на основе представлений о химизме соответствующих реакций.

В то же время в аналогичных условиях кинетика реакций образования СП, протекающих по схеме (2), может быть весьма чувствительной к появлению сетки в реакционной системе [24, 25]. Как было недавно показано [25, 26], при радикальной полимеризации виниловых мономеров автоускорение реакции (гель-эффект) обусловлено возникновением сетки зацеплений. Добавка небольшого количества дивиниловых мономеров приводит к существенному сдвигу гель-эффекта в сторону низких глубин превращения [24, 25, 27] (рис. 2) за счет увеличения эффективной концентрации узлов сетки.

Добавка дивиниловых мономеров в определенной концентрации вызывает появление гель-эффекта даже для тех мономеров, при полимеризации которых в отсутствие сивающего агента гель-эффект не наблюдается [28, 29]. Таким образом, наличие высокоэластического состояния – необходимое условие возникновения гель-эффекта при радикальной полимеризации виниловых мономеров. Указанный эффект связан с резким падением подвижности макрорадикалов при увеличении плотности сетки.

Гель-эффект является одним из возможных механизмов влияния сетки на кинетику химического процесса. Другие механизмы такого влияния будут рассмотрены ниже.

Как уже отмечалось химический механизм реакции не является единственным фактором, определяющим кинетику образования и свойства СП. Можно привести целый ряд примеров, когда изменение условий образования СП, не влияющее на кинетический закон реакции, приводит к существенному изменению структуры и свойств образующейся полимерной сетки. Прекрасной иллюстрацией могут служить данные, полученные при исследовании гибкоцепных сетчатых полизифируретанов. В табл. 1 и 2 приведены данные по структуре и свойствам этих полимеров в зависимости от температуры реакции и концентрации растворителя.

В работах [30–33] убедительно показано, что условия образования

сетки оказывают определяющее влияние не только на механические свойства полимера, но и на его термическую стабильность. Так, полиэфируретан, полученный при умеренных температурах в присутствии катализатора, разлагается с энергией активации, на 67 кДж/моль меньшей, чем полимер, полученный в отсутствие катализатора [31]. Следует заметить, что этот эффект совершенно определенно не связан с такой тривиальной причиной, как наличие остатков катализатора в полимере. Тем не менее с повышением температуры синтеза влияние катализатора нивелируется. Этот эффект пропадает также при отжиге полимера или при его длительном (до 6 лет) хранении при комнатной температуре.

Большое количество работ выполнено по установлению структурных и механических параметров СП, полученных в растворах различной концентрации [34–40]. Установлено, что физико-механические свойства СП очень сильно зависят от концентрации реагентов в растворе (табл. 2 и рис. 3).

Рассмотренные выше примеры, иллюстрирующие определяющее влияние предыстории получения сетки на ее структуру и свойства, могут быть поняты с учетом трех фундаментальных особенностей кинетики формирования СП: наличием реакций внутримолекулярного спшивания, сетки зацеплений в полимерах и элементов структуры сетки с весьма высокими временами релаксации.

Структура и свойства СП определяются соотношением актов межмакромолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп. Реакции внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп, или, как их обычно называют, реакции внутримолекулярного спшивания, достаточно хорошо изучены [1] и установлено, что их протекание в системе приводит к сдвигу точки гелеобразования в сторону более высоких конверсий, увеличению выхода золь-фракции, уменьшению концентрации эластически активных цепей. Эти процессы, естественно, приводят к ухудшению качества полимера.

Условия протекания реакции (концентрация и реакционная способность реагентов, природа растворителя, температура, наличие и природа катализатора, порядок смешения реагентов и т. п.) определяют соотношение актов меж- и внутримолекулярных реакций и тем самым структуру

Таблица 1
Зависимость структурных характеристик и механических свойств полиэфируретана на основе 2,2-бис-(изоцианатофенил)гексафторпропана от температуры реакции [5]

T°	γ _{эксп} · 10 ⁴ , моль/см ³	[Золь-фракция], вес. %	σ _p , МПа	ε _p , %	E, МПа
27	0,76	13,4	1,76	570	0,92
40	0,68	15,0	1,90	640	0,94
50	0,64	16,8	2,10	670	1,00
60	0,29	24,1	1,88	830	0,69
70	0,22	24,0	1,40	840	0,62
80	0,25	23,2	1,40	870	0,51

Таблица 2

Зависимость структурных характеристик и механических свойств полиэфируретана на основе 2,4-толуилидендиизоцианата от концентрации диэтилового эфира диэтиленгликоля [30]

[Добавка], вес. %	γ _{эксп} · 10 ⁴ , моль/см	[Золь-фракция], вес. %	σ _p , МПа	ε _p , %	E, МПа
0	3,02	7,3	1,67	142	1,40
6,0	2,51	11,5	1,49	135	1,24
10,2	2,27	14,3	1,26	168	1,05
20,3	1,32	22,5	0,97	274	0,67
30,2	0,98	27,4	0,72	355	0,52
41,2	0,28	32,0	0,67	615	0,14

и свойства образующегося полимера. Подробно этот вопрос проанализирован в работе [1]. Такие факторы, как температура и природа растворителя, могут влиять на соотношение меж- и внутримолекулярных реакций как через изменение реакционной способности реагентов, так и через изменение параметра жесткости цепи, который, как известно, является важнейшим фактором, определяющим саму возможность циклизации.

Обсуждая вопрос о реакциях циклизации, следует помнить, что согласно Флори [41], существенная черта СП – наличие в нем циклов различного размера. Поэтому следует различать эффективные и неэффективные циклы. Эффективные циклы, как было показано в многочисленных работах [1, 4, 41–47], интенсивно образуются лишь в точке геля и в послегелевой области, т. е. при достаточно высокой степени разветвления, тогда как неэффективные циклы образуются на протяжении всего процесса [46–50]. Когда мы говорим о реакциях циклизации, мы имеем в виду реакции, приводящие к образованию именно неэффективных циклов.

Один из количественных способов учета образования неэффективных циклов – введение параметра вероятности обрыва цепи развития сетки в рамках теории ветвящихся процессов [48], другой широко распространенный способ такого учета – машинное моделирование процессов образования СП [46, 47, 51].

Упругие свойства полимеров в высокоэластическом состоянии определяются количеством узлов, образованных химическими связями и так называемой сеткой зацеплений [1, 50–53]. Последняя зависит от ММ цепей и их концентрации в растворе [1, 42, 54, 55]. Уменьшение концентрации полимера или олигомера в растворе при сшивании приводит к снижению числа узлов сетки зацеплений и, как следствие, к падению модуля упругости образующейся сетки. Указанная закономерность объясняет большинство экспериментальных данных по влиянию разбавления на эластические свойства образующейся сетки.

Сетка зацеплений существенно меняется в процессе деформирования. Именно поэтому эластические свойства полимерных сеток, подвергавшихся деформированию в процессе получения, оказываются более низкими по сравнению с недеформированными. Кроме того, в них возникает анизотропия свойств [56, 57]. Наконец, можно ожидать, что эластические свойства СП в значительной мере зависят от ММР междуузловых цепей сетки, причем именно длинные цепи должны приводить к резкому увеличению числа узлов сетки зацеплений.

В последние годы появились экспериментальные факты [58] и теоретические соображения [42] о том, что в высокоэластическом состоянии в СП могут существовать элементы структуры с очень большими временами релаксации, существенно превышающими время синтеза самой сетки. Это означает, что степень неравновесности нативной сетки будет определяться соотношением этих времен. Естественно, что с течением времени степень неравновесности полимера падает. Независимо от природы неравновесности само по себе ее существование означает наличие внутренних напряжений, проявление которых было отчетливо продемонстрировано в опытах по термической деструкции полиэфиуретановых эластомеров [31, 32].

Неравновесность эластической сетки фиксируется при переходе ее в стеклообразное состояние и проявляется в физико-механических свойствах стекла [33, 58, 59], в том числе и тогда, когда синтез протекает в условиях, способствующих стеклованию системы [60–62].

Изменяя условия получения СП, можно влиять на характерные времена релаксации образующегося полимера и на время его синтеза, а тем самым и на степень его неравновесности, так как при синтезе СП между релаксационными процессами в системе и скоростью химической реакции существует самая тесная связь. Эта связь обусловлена тем, что реагирующие функциональные группы связаны с фрагментами сетки и вероятность их столкновения определяется структурными особенностями элементов сетки и их молекулярной подвижностью.

Рассмотрим отдельные аспекты этой проблемы. Влияние релаксацион-

ных процессов на эффективную константу биомолекулярной химической реакции можно понять на основе анализа модели, предложенной в работе [63].

В пространстве произвольным образом закреплены концы цепей длиной L , несущие на втором свободном конце реагирующие между собой функциональные группы A и B . Эти группы совершают броуновское движение относительно центров прикрепления и, встретившись друг с другом, могут прореагировать. В такой схеме наблюдаемая биомолекулярная константа скорости реакции должна быть функцией расстояния R между местами прикрепления функциональных групп и длины цепи L . При условии, что цепь представляет собой гауссов клубок, наблюдаемая биомолекулярная константа скорости описывается следующим уравнением:

$$k(R) = k \frac{\beta^3}{(2\pi)^{1/2}} \exp(-\beta^2 R^2/2), \quad (3)$$

где $\beta^2 = (3/2)L^2$.

Как видно из этого уравнения, величина эффективной константы скорости сильно зависит от отношения R/L и при достаточно больших его значениях становится равной 0. Таким образом, из рассмотренной выше модели вытекает, что сам факт неподвижного закрепления одного из концов цепей, несущих функциональные группы, приводит к ингибированию реакции функциональной группы, расположенной на свободном конце. Очевидно, что этот эффект можно рассматривать как чисто топологический.

Аналогичный результат был получен при исследовании процесса образования эпоксиаминной сетки методом машинного моделирования [46, 64]. Показано, что отсутствие трансляционной подвижности узлов приводит к резкому падению наблюдаемой константы скорости при больших глубинах реакции. При этом был обнаружен совершенно новый эффект — топологический предел реакции, когда часть функциональных групп оказывается вообще неспособной прореагировать из-за топологических ограничений. Наиболее сильно топологический предел проявляется при эквимольном соотношении функциональных групп; при существенном избытке одного из реагентов (более 20 мол. %) топологический предел отсутствует.

Подчеркнем, что явление топологического предела не может быть устранено простым повышением температуры, как в реакциях, для которых характерно явление изотермического концентрационного стеклования (см. ниже). Величина топологического предела определяется лишь пространственной структурой образующейся сетки.

Рассмотренные модели описывают упрощенную ситуацию, когда закрепленные на сетке концы цепей неподвижны. С другой стороны, характеристические времена перестройки самой цепи, несущей функциональную группу, достаточно малы, по крайней мере меньше, чем время химического акта. В действительности же, в высокоэластическом состоянии узлы сетки характеризуются хоть и малой, но конечной молекулярной подвижностью. Следовательно, параметр R в уравнении (3) и величина эффективной константы скорости бимолекулярной реакции будут функцией времени релаксации узлов сетки. Движение же свободного конца цепи, несущего функциональную группу, не является свободным, а зависит от густоты сетки, в которой оно происходит [42], так что реакция может стать диффузионно-контролируемой. Подход к решению данной проблемы с учетом всех указанных выше особенностей намечен в работе [47], в которой задачу решали методом математического моделирования. Аналитические оценки вклада диффузионного фактора в константу скорости реакции функциональных групп [65] показывают, что $k \sim 1/\tau$, где τ — характерное время диффузии концевых функциональных групп.

Если подойти к вопросу о скорости химических реакций с более общих позиций, можно себе представить, что образование СП осуществляется в три стадии [66]: первая протекает без каких-либо диффузионных ограничений; вторая — с селективным контролем для некоторых из компонентов системы; третья — с диффузионными ограничениями для всех проте-

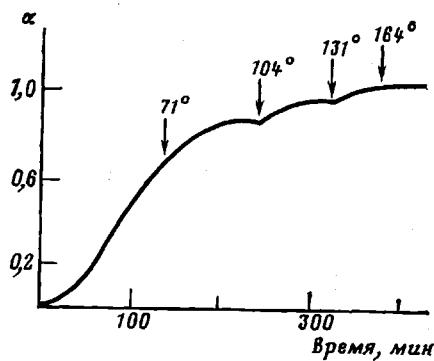


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика отверждения диглицидного эфира резорцина диамино-пиридином по ступенчатому температурному режиму. Стрелками указаны моменты подъема температуры

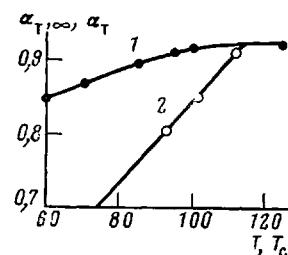


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость предельной глубины отверждения системы диглицидный эфир резорцина — *м*-фенилендиамин от температуры (1) и глубин реакции (2). Данные из работы [62]. Кривая 2 экстраполирована в соответствии с аддитивной схемой [70, 71]

кающих в системе реакций. Первая стадия связана с такими глубинами превращения, когда в системе еще отсутствуют следы геля и микрогеля. На второй стадии причиной диффузионных затруднений могут быть топологические ограничения, вызывающие полную или частичную потерю трансляционной подвижности цепей сетки и связанных с ними реакционных центров.

Диффузионное торможение реакции при глубоких степенях превращения (третья стадия) связано не только с топологическими ограничениями, но и с переходом системы в стеклообразное состояние.

Что касается влияния топологических ограничений, то этот вопрос был нами уже рассмотрен (гель-эффект при радикальной полимеризации и топологический предел реакции при поликонденсации). Сосредоточим здесь внимание на роли процесса изотермического концентрационного стеклования. Хорошо известно [1, 67–70], что при проведении процесса отверждения ниже температуры стеклования предельно отверженного полимера реакция прекращается при данной температуре отверждения и возобновляется снова при повышении температуры реакции (рис. 4). Такое поведение системы связано с явлением изотермического концентрационного стеклования, т. е. при достижении определенной конверсии система в изотермических условиях переходит в стеклообразное состояние. Здесь следует заметить, что реакционная система может стекловаться при любой конверсии, поэтому, приведенная выше классификация процессов образования СП, естественно, весьма условна, т. е. третья стадия при определенных температурах может соответствовать сколь угодно низким глубинам превращения.

Как видно из рис. 5, построенного по данным работы [62], предельно достижимой конверсии при данной температуре $\alpha_{t,\infty}$ соответствует температура стеклования более низкая, чем температура отверждения, т. е. при некоторой конверсии α_t при постоянной температуре система застеклевывается, однако реакция при этом не прекращается полностью, а медленно (в диффузионном режиме) продолжается до достижения конверсии $\alpha_{t,\infty}$, после чего реакция полностью прекращается. Указанные факты означают, что при вымораживании сегментальной подвижности при достижении α_t в результате изотермического концентрационного стеклования реакция функциональных групп локализуется и дальнейшая степень превращения в застеклеванном состоянии определяется не общей концентрацией непререагировавших групп, а только концентрацией реагирующих групп, расположенных рядом к моменту достижения α_t . Совершенно очевидно, что эта концентрация будет тем выше, чем ниже температура отверждения.

Доля полимера, образующегося в застеклованном состоянии $(\alpha_{t,\infty} - \alpha_t)/\alpha_{t,\infty}$, будет тем выше, чем ниже температура отверждения.

Протекание реакции в застеклованном состоянии связано с наличием в системе локальных релаксационных процессов [1]. Как следует из рассмотренного выше механизма, структура полимеров, полученных при разных температурах отверждения, должна существенно различаться из-за того, что доля сильно неравновесного полимера, полученного в застеклованном состоянии, разная. Естественно, что это должно найти свое отражение в свойствах полимера. Наличие связи свойств нативных сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии (эффект памяти) с их предысторией было убедительно показано в работах [62, 67–69, 72]. Однако эффект памяти пропадает после отжига полимера в высокоэластическом состоянии, т. е. происходит релаксация сильно неравновесных структур, замороженных при температуре отверждения. Отметим, что получить неравновесные структуры и свойства, характерные для нативных стеклообразных СП, практически не удается ни при каком внешнем воздействии на отожженный СП.

Для процессов образования СП весьма характерно автоускоренное развитие реакции. Причины автоускоренного развития реакции могут быть весьма разнообразны: автокатализ при отверждении эпоксидных олигомеров [1]; гель-эффект при трехмерной полимеризации виниловых мономеров [24]; наконец, сам факт образования сетки предполагает дальнейшее автоускоренное развитие реакции из-за эффектов повышения локальной концентрации функциональных групп вследствие эффектов контракции и эластической упругости самой сетки. Первый фактор принципиально не может быть существенным, а проявление последнего в значительной мере зависит от условий реакции.

Из общих соображений ясно, как скорость процесса отверждения (см. выше) и сам эффект автоускорения должны определяться молекулярной подвижностью системы. Подобная связь была рассмотрена на примере автокаталитических реакций с ограниченной молекулярной подвижностью в работах [73–75]. Задачу решали методом математического моделирования. При этом варьировались как фактор автокаталитичности процесса $\kappa = c_0 k_2/k_1$ (k_2 и k_1 – константы скорости автокаталитической и неавтокаталитической реакций соответственно; c_0 – предельная концентрация продукта реакции), так и трансляционная подвижность компонентов системы. Было показано, что максимальная скорость реакции падает с уменьшением подвижности системы. Такое поведение системы обусловлено образованием кластеров продуктов реакции. Размер кластеров тем больше, чем ниже подвижность системы и выше фактор автокаталитичности (рис. 6). Поскольку каталитическую активность способны проявлять лишь те молекулы продукта, которые находятся на поверхности кластера, а внутренние оказываются неактивными, общая эффективность автокатализа будет тем меньше, чем больше размеры кластеров, т. е. чем ниже подвижность в системе. Необходимое условие образования кластеров продуктов в реакционной системе – наличие автокаталитической стадии. Подвижность же системы определяет эффективность автокатализа, а следовательно, и явление кластеризации.

Рассмотренная выше модель (автоускорение в условиях ограниченной молекулярной подвижности) является, по-видимому, наиболее общим механизмом образования неоднородностей структуры СП (надмолекулярные и фазовые образования). Наиболее ярко этот механизм формирования неоднородностей структуры проявляет себя в процессах формирования сетчатых полизифирокрилатов. Детальное обсуждение этого механизма дано в монографии [24]. Так называемая микрогетерогенная модель, применимость которой к описанию процесса формирования сетчатых полизифирокрилатов физически достаточно обоснована, получила в настоящее время широкое распространение. Тем не менее попытки многих авторов распространить эту модель на любые процессы формирования СП без должного обоснования ее применимости в каждом конкретном случае следует считать некорректными. Еще раз подчеркнем, что вне зависимости

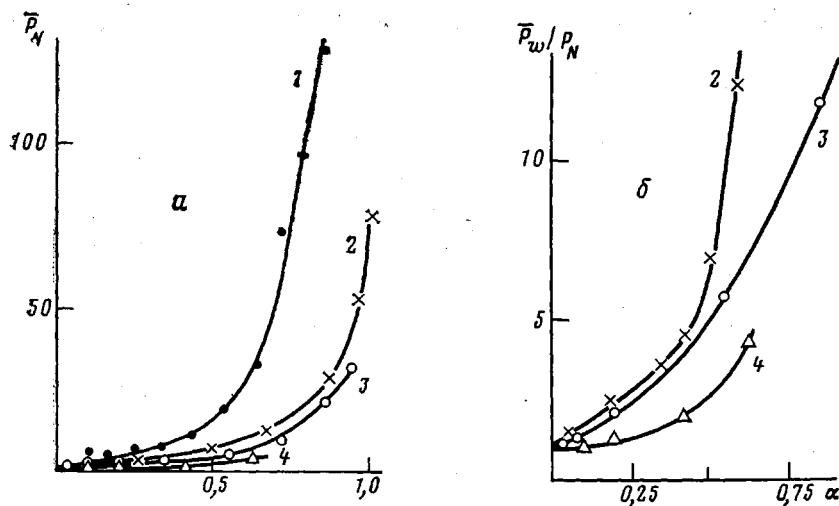


Рис. 6. Рост размеров кластеров продукта с глубиной автокаталитической реакции: *а* – связь \bar{P}_N с α , *б* – связь \bar{P}_w/P_N с α . На один акт превращения приходится 0 (1), 1 (2), 10 (3) и 100 (4) актов движения

От химизма реакции необходимой предпосылкой образования неоднородностей, существенно больших, по сравнению со средними размерами флуктуаций, как мы показывали выше, должно являться наличие автоускорения под действием образующегося продукта реакции в условиях ограниченной подвижности. Конкретный же механизм автоускорения может быть различным: химический автокатализ, гель-эффект, катализ фазового превращения поверхностью новой фазы.

Выше отмечалось, что сам факт образования сетки может привести к росту локальной концентрации реагирующих функциональных групп из-за проявления эффектов контракции и эластической упругости сетки.

Действительно, при протекании реакций циклизации происходит прогрессивное сжатие макромолекулярного клубка, т. е. с появлением узлов сшивки на цепи появляется упругая сила, приводящая к уменьшению макромолекулярного клубка и к выталкиванию из него избыточного количества растворителя, и к разделению системы на фазы. Это явление было подробно изучено Душеком [1, 76–78] и известно в настоящее время под названием микросинерезиса. Явление микросинерезиса особенно ярко выражено для процессов образования сеток путем радикальной полимеризации [24]. В этом случае время формирования одной цепи много меньше времени полимеризации в целом, т. е. с самого начала процесса полимеризации образуется разбавленный раствор полимера в собственном мономере. Такая ситуация особенно благоприятна для протекания реакций внутримолекулярного спшивания, вероятность которых в этом случае близка к единице. Результат этого – резкое уменьшение размеров клубка и образование новой фазы, т. е. явление микросинерезиса. В кинетическом плане это приводит к перераспределению компонентов реакционной системы в пространстве, и скорость процесса будет определяться уже не средними, а локальными концентрациями реагентов, которые при этом внутри клубка возрастают. Таким образом, явление микросинерезиса в рассматриваемом случае является мощным фактором автоускорения и одной из главных причин микрогетерогенного характера образующегося полимера.

При образовании СП методом поликонденсации явления микросинерезиса могут наступать лишь при достаточно высокой конверсии, когда исходных олигомеров в системе уже практически нет. Поэтому при поликонденсации микросинерезис проявляется значительно менее ярко, чем при полимеризации. Однако при наличии растворителя, пластификатора или других добавок явление микросинерезиса может наблюдаться и в поликонденсационной системе. При этом в отличие от процессов полимеризации при поликонденсации микросинерезис обусловлен не столько наличием

самой сетки (этот фактор проявляет себя лишь на достаточно глубоких стадиях), сколько обычными термодинамическими причинами — изменением состава системы, ростом ММ полимера и т. п. [79, 80].

Непрерывно меняющиеся в ходе реакции термодинамические характеристики реакционной системы приводят к изменению вероятности образования зародышей новой фазы. Вместе с тем в ходе реакции происходит непрерывное изменение коэффициентов диффузии, а следовательно, и скорости роста частиц новой фазы. Вследствие этого полнота фазового разделения и фазовая структура в значительной степени определяются кинетикой процесса образования полимера [79, 81]. Если зародышеобразование новой фазы происходит при высокой скорости диффузии (малые глубины превращения), когда процесс фазового разделения лимитируется скоростью химической реакции и нарастание возникающего в ходе реакции пересыщения компенсируется диффузионным потоком вещества из областей, окружающих растущий зародыш, зародышеобразование подавляется быстрым ростом частиц. При этом образуются крупные частицы новой фазы. В диффузионно-контролируемой области протекания фазового разделения (большие глубины превращения) рост первоначально выделившихся частиц подавляется и происходит интенсивное зародышеобразование. Образующиеся в этой области частицы имеют небольшие размеры.

Таким образом, фазовая структура модифицированных добавками СП определяется кинетическими условиями реализации термодинамически равновесного фазового состояния, связанными с конкуренцией двух кинетических факторов: скорости химической реакции и взаимной диффузии компонентов.

Рассмотренная выше картина формирования фазовой структуры СП характерна для нуклеационного механизма образования фазы. Однако новая фаза при формировании СП, в частности при образовании взаимопроникающих сеток, может образовываться и по спинодальному механизму [82, 83]. Сегодня еще не ясно, какова относительная роль этих двух механизмов формирования фазовой структуры в процессах образования СП. Однако, исходя из общих соображений, можно сделать некоторые прогнозы. Вероятность спинодального механизма должна повышаться с глубиной превращения, особенно после точки гелеобразования из-за резкого роста времени структурной релаксации системы и одновременного понижения скорости реакции. Учитывая, что в процессах формирования СП по механизму радикальной полимеризации микрогель образуется при малых глубинах превращения, можно ожидать в таких системах проявление спинодального механизма фазоразделения уже на ранних стадиях. Очевидно, что спинодальный распад системы должен быть весьма характерным для процессов сшивания полимеров. Наконец, не трудно представить себе ситуацию, когда возможна последовательная реализация спинодального, а затем нуклеационного механизма формирования фазы. Действительно, после спинодального распада дальнейшее протекание химической реакции в фазе, обогащенной растворителем, может привести к новому разделению на фазы, но уже по нуклеационному механизму.

Таким образом, даже беглое рассмотрение проблемы фазообразования в СП показывает, что велико влияние кинетических факторов на фазовую структуру СП. Между тем без глубокого понимания процесса фазообразования при формировании СП невозможно направленное регулирование фазовой структуры СП, которая определяет многие важные эксплуатационные свойства этих полимеров.

Из изложенного выше материала следует, что из-за реализации наиболее сложной топологической структуры в ходе формирования СП наблюдается целый ряд кинетических особенностей. Весьма характерен сильный рост времен релаксации реакционной системы, определяющий возможность перехода реакции в область диффузионного контроля, вплоть до полного отсутствия трансляционной подвижности закрепленных на сетке функциональных групп. Образование сетчатой структуры полимера само по себе является причиной фазового разделения системы, что в кинетическом плане приводит, с одной стороны, к неоднородному распределению

компонентов реакционной системы в пространстве, с другой стороны — к изменению локальных физических свойств системы.

Весьма важно еще раз подчеркнуть, что в случае СП очень ярко проявляется зависимость их свойств как в высокоэластическом, так и в стеклообразном состояниях от условий получения полимера, т. е. от его предыстории. На молекулярной структуре СП предыстория практически не отразится из-за появления топологического предела реакции. Топологическая структура СП весьма чувствительна к предыстории, которая определяет соотношение реакций внутри- и межмакромолекулярного сшивания.

Весьма чувствительна к предыстории образования СП его надмолекулярная структура, которая в первую очередь проявляется в различиях локальной плотности полимера и тесно связана с релаксационным спектром полимера. Соотношение между временем химической реакции и наибольшим временем релаксации определяет характер неравновесности образующегося нативного СП. Зависимость свойств СП от условий формирования в конечном счете проявляется через степень неравновесности системы. Так, в самом общем виде можно представить механизм «памяти» в СП. Исследования в данном направлении только начинают развиваться и пока еще не ясны детали этого механизма и основные закономерности кинетики релаксации нативного СП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
2. Кучанов С. И. В кн.: Кинетика и механизм макромолекулярных реакций. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983, с. 36.
3. Ерухимович И. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 114.
4. Ross-Murphy S. B. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, v. 53, p. 11.
5. Иванов А. И., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 9, с. 659.
6. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 12, с. 2758.
7. Энтелис С. Г. В кн.: Высокомолекулярные соединения: Доклады юбилейной сессии по ВМС. М.: ИХФ АН СССР, 1970, с. 3.
8. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2058.
9. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
10. Baturin S. M., Ol'gov Yu. A., Ivanov A. I., Lugovoj V. B. In: Kinetics and mechanism of polymerization. Budapest: Akademiai Kiado, 1969, v. 1, p. 69.
11. Ольхов Ю. А., Луговой В. Б., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2662.
12. Касумова Л. Т., Калмыков Ю. Б., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2575.
13. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 861.
14. Касумова Л. Т., Ольхов Ю. А., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2780.
15. Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 3, с. 298.
16. Арутюнян Х. А., Дастан С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2115.
17. Розенберг Б. А. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1975, с. 28.
18. Rozenberg B. A., Enicolopjan N. S. Polymetyu, 1980, v. 25, № 6–7, p. 215.
19. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. Успехи химии, 1984, т. 53, № 2, с. 273.
20. Арутюнян Х. А., Токоян А. О., Дастан С. П., Розенберг Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 5, с. 1128.
21. Иржак В. И., Столин А. М., Кузуб Л. И., Майзелия В. В., Розенберг Б. А., Мержанов А. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 4, с. 876.
22. Кузуб Л. И., Майзелия В. В., Столин А. М., Иржак В. И., Золотухин С. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 473.
23. Chodak J., Rado R. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, v. 53, p. 135.
24. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983, с. 232.
25. Jemeljanov D. N., Smetanina I. Je., Vinogradov G. V. Rheol. Acta, 1982, v. 21, № 2, p. 280.

26. Королев Б. А., Лачинов М. Б., Древаль В. Е., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2430.
27. Hayden P., Melville H. J. *Polymer Sci.*, 1960, v. 43, № 141, p. 201.
28. Сметанина И. Е., Емельянов Д. И. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1980, с. 56.
29. Бабушкин Ю. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1978.
30. Ольхов Ю. А., Калмыков Ю. В., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1681.
31. Волкова Н. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983.
32. Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Смирнов Л. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 199.
33. Волкова Н. Н., Березин М. П., Королев Г. В., Смирнов Л. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 971.
34. Dusek K. *Rubber Chem. and Technol.*, 1982, v. 55, № 1, p. 1.
35. Aharoni S. M., Wertz D. U. J. *Macromolec. Sci. B*, 1982, v. 22, № 1, p. 129.
36. Llorente M. A., Mark J. E. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, № 2, p. 682.
37. Horvay F., Nady M. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1981, v. 107, № 4, p. 321.
38. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1974, т. 43, № 6, с. 1102.
39. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Малкис Н. И., Слонимский Г. Л., Титова Е. Ф., Белавцева Е. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1235.
40. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 254.
41. Flory P. I. *Principles of Polymer Chemistry*. N. Y.: Cornell. Univ. Press, 1953, p. 672.
42. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 368.
43. Ерхимович И. Я., Иржак В. И., Ростившвили В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 486.
44. Falk M., Thomas R. E. *Canad. J. Chem.*, 1974, v. 52, № 18, p. 3285.
45. Dušek K., Gordon M., Ross-Murphy S. B. *Macromolecules*, 1978, v. 11, № 1, p. 236.
46. Тополкараев В. А., Жорина Л. А., Владимиров Л. В., Берлин Ал. Ал., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1655.
47. Ельяшевич А. М., Саакян Л. Л. В кн.: Кинетика и механизм макромолекулярных реакций. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983, с. 37.
48. Иржак В. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 529.
49. Чепель Л. М., Тополкараев В. А., Зеленецкий А. И., Прут Э. В., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1646.
50. Чепель Л. М., Кнуниянц М. И., Тополкараев В. А., Зеленецкий А. И., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 2, с. 415.
51. Ельяшевич А. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 951.
52. Ferry J. D. *Polymer*, 1979, v. 20, № 11, p. 1343.
53. Kramer O. *Polymer*, 1979, v. 20, № 11, p. 1336.
54. Graessley W. W. *Advances Polymer Sci.*, 1974, v. 16, № 1, p. 3.
55. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 536.
56. Carpenter R. L., Kan H. C., Ferry J. D. J. *Polymer Sci.*, 1980, v. 18, № 1, p. 165.
57. Carpenter R. L. *Polymer Preprints*, 1982, v. 23, № 1, p. 260.
58. Смирнов Ю. Н., Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 128.
59. Текутьева З., Перепечко И. И., Ефремова А. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 2, с. 443.
60. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф., Иржак В. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 3, с. 272.
61. Oleynik E. F., Enicolopyan N. S. In: *Advances in Composite Materials*. Paris, 1980, v. 1, p. 484.
62. Олейник Э. Ф., Саломатина О. Б., Акопян Е. Л., Руднев С. И., Назаренко С. И., Ениколопян Н. С. Хим. физика, 1984, т. 3, № 6, с. 885.
63. Берлин Ал. Ал., Ошмян В. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2282.
64. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. Н., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1515.
65. Sunagawa S., Doi M. *Polymer J.*, 1975, v. 7, № 6, p. 604.
66. Gordon M., Ward T. C., Whytney R. S. In: *Polymer Networks*/Ed. by Chomppff A. F., Maoman S. N. Y.: Plenum Press, 1971.
67. Олейник Э. Ф. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.
68. Саломатина О. В., Винин Р. М., Артеменко С. А., Руднев С. И., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2360.
69. Oleinik E. F. *Pure and Appl. Chem.*, 1981, v. 53, p. 1567.
70. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, 108 с.
71. Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 597.
72. Bogdanova L. M., Belgovskii I. M., Irzhak V. I., Rosenberg B. A. *Polymer Bull.*, 1984, v. 4, p. 119.
73. Иржак В. И., Переходов И. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 3, с. 630.

74. Иржак В. И., Перегудов Н. И. В кн.: Тез. докл. VIII Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в твердом теле. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 307.
75. Розенберг Б. А. В кн.: Кинетика и механизм макромолекулярных реакций. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983, с. 39.
76. Dušek K., Sedlacek B. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 9, p. 1275.
77. Dušek K. J. Polymer Sci. C, 1972, № 39, p. 83.
78. Dušek K. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1973, v. 38, № 11, p. 3434.
79. Волков В. Н., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. Успехи химии, 1982, т. 60, № 10, с. 1733.
80. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Абдеев И. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2111.
81. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 2, с. 402.
82. Шилов В. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1983.
83. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М. Докл. АН УССР. Б, 1982, № 4, с. 33.

Отделение Института химической
физики АН СССР

FEATURES OF KINETICS OF FORMATION OF NETWORK POLYMERS

Irzhak V. I., Rozenberg B. A.

Summary

The processes of formation of network polymers are classified. The kinetics of these processes and of formation of the structure is described. The role of relaxational processes and the problem of separation during synthesis are discussed.