

УДК 541.64:542.952

**ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКОХИМИИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ
АКРИЛОВОГО РЯДА И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ**

Межиковский С. М.

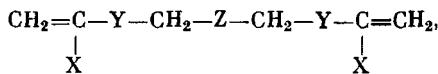
Обзор

Систематизированы экспериментальные работы последних лет по изучению структуры и некоторых макроскопических свойств олигомеров акрилового ряда. Дан анализ структурных особенностей жидких олигоэфиракрилатов с позиций сиботаксической модели жидкости. Рассмотрены корреляции между структурой исходных олигомерных и полимеролигомерных систем в жидком агрегатном состоянии и отвержденных сетчатых полимеров на их основе, которые проявляются на четырех уровнях их структурной организации: молекулярном, топологическом, надмолекулярном и коллоидно-дисперсном.

Получение непредельных полиэфиров первым описал Гей-Люссак в 1833 г. Но признанным родоначальником этого класса многотоннажных олигомеров несомненно является Каррозерс, который почти 100 лет спустя предложил и осуществил синтез «полиэфирных смол» олигоконденсацией гликолов, дикарбоновых кислот и малеинового ангидрида. Именно этот способ стал основой первой промышленной технологии получения олигомалеинатфумаратов.

В 30-х годах нашего столетия Хилл этерификацией и Вудхаузен перерэтерификацией полиолов (мет-)акриловыми производными (подробнее см. [1, 2]) синтезировали соединения типа олигоэфиракрилатов. Но основоположником этого класса органических соединений во всем мире считается А. А. Берлин¹, который в 1946 г. предложил общий метод синтеза ОЭА [3] — реакцию конденсационной теломеризации, ставшей основой первых технологий производства ОЭА, — реализовал их промышленный выпуск, всесторонне изучил свойства этих соединений, предложил механизмы их превращения в сетчатые полимеры, нашел и обосновал многообразные направления практического применения ОЭА [1, 4—7].

В самом простом случае к классу олигомеров акрилового ряда — олигоэфиракрилатам — обычно относят соединения типа [1]



где $\text{X} = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , Hal , CN , OCH_3 и т. д.; $\text{Y} = \text{OC}-$, $-\text{OCO}-$, $\begin{array}{c} || \\ \text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} || \\ \text{O} \end{array}$ и другие; $\text{Z} = (\text{CH}_2)_n$, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$; $[(\text{CH}_2\text{O})_k \times \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{O})_l]_n$ и т. п.; $n = 0 - 50$, $k = 0 - 4$.

¹ 11 июля 1987 г. видному советскому ученому, доктору технических наук, профессору, заслуженному деятелю науки и техники, лауреату Государственной премии СССР, почетному члену ряда иностранных академий Альфреду Анисимовичу Бер-

Однако некоторые синтезы приводят к более сложной структуре олигомеров, которые, по сути своей являясь ОЭА, не могут быть точно описаны указанной формулой. Поэтому сейчас [2, 8–10] принадлежность олигомеров к классу ОЭА определяется следующими существенными признаками: 1) содержание в молекуле не менее двух акриловых, метакриловых, галогенакриловых и им подобных функциональных групп, расположенных на концах цепи (телехелаты) или в регулярно чередующихся боковых ответвлениях (альтернанты); 2) наличие между концевыми функциональными группами олигомерного блока алкиленовой, оксиалкиленовой, гетероцепной, элементоцепной, гетероциклической, элементоциклической или смешанной химической природы; 3) осуществление химического соединения олигомерного блока с функциональной группой «через» сложно-эфирную связь.

Методы синтеза ОЭА систематизированы и подробно описаны в работах [1, 2, 4–11]. В настоящее время достоверно идентифицировано и охарактеризовано свыше 150 типов олигомеров акрилового ряда. Однако в мировой практике их промышленный выпуск ограничен 10–15 продуктами (торговых наименований много больше) [12]. В последние годы наметилась тенденция к использованию олигомерных компаундов, представляющих собой смесь ОЭА разной функциональности и природы, а также смесей олигомеров с мономерами и полимерами [12–17]. В связи с этим вновь стал актуальным вопрос о том, что понимать под функциональностью реакционноспособных олигомеров.

В одной из своих последних работ [7] А. А. Берлин предложил систематику структурно-регулярных олигомеров типа $X-R-X$ (здесь X – функциональная группа, а R – олигомерный блок) по принципу сеткообразования (табл. 1). Из всех известных подходов к классификации реакционноспособных олигомеров [1, 2, 10, 16–20], эта систематика, ориентированная по сути своей на конечную структуру формирующуюся из олигомеров материала, представляется наиболее целесообразной, так как указывает пути выбора объектов и способов их превращения в сетчатые полимеры. Как указывал сам автор этой классификации, схема, предложенная в работе [7], не может считаться завершенной, тем не менее она не только отражает многообразие возможных при отверждении олигомеров процессов, но и позволяет конкретизировать ограничения, предъявляемые к реакционноспособным олигомерам в связи с реализацией конкретных процессов.

Из этой схемы, в частности, отчетливо следует, что должна проявляться разная функциональность одних и тех же функциональных групп в разных химических реакциях. Действительно, двойная связь в реакциях цепной полимеризации бифункциональна, а в ступенчатой – монофункциональна; эпоксидная группа в реакциях с карбоксильной группой монофункциональна, а при катализитической полимеризации – бифункциональна и т. д. Необходимость учета этого обстоятельства потребовала от авторов работы [20] изменить сформулированное ими ранее [21] представление о среднестатистической функциональности реакционноспособных олигомеров и ввести понятия о молекулярной функциональности – общее число функциональных групп в молекуле f – и функциональности, реализуемой в данной химической реакции f_p .

Однако ограничения, заложенные в таком определении реализуемой функциональности, не отражают полностью физико-химическую сущность процесса отверждения реакционноспособных олигомеров. В принципе реализуемая (действительная, не воображаемая [22]) функциональность всегда меньше потенциально возможной реакционноспособности функциональной группы даже в рамках выбранного (рассматриваемого) механизма отверждения (а именно ее отражает по смыслу величина f_p),

лину исполнилось бы 75 лет. Среди многих научных направлений в химии и технологии полимеров, которыми плодотворно занимался А. А. Берлин, особое место занимают его фундаментальные исследования в области олигомеров. Редколлегия журнала «Высокомолекулярные соединения» помещает в этом номере ряд статей учеников и последователей А. А. Берлина, посвященных олигомерной тематике.

поскольку при любых условиях проведения процесса всегда имеются факторы (кинетические, стерические и другие), ограничивающие реализацию предельного значения величины потенциально реализуемой функциональности. Например, из общепринятой сейчас модели радикально-инициированной полимеризации непредельных олигомеров [10, 23] однозначно следует (и это подтверждено многочисленными экспериментами), что по многим причинам, в том числе из-за лежащего в природе сеткообразования ОЭА физического процесса стеклования, на определенной стадии реакции создаются непреодолимые препятствия для осуществления элементарных химических актов. Поэтому даже те функциональные группы, которые попадают (по работе [20]) в разряд f_p , никогда полностью не реагируют (и в принципе не могут реагировать) в ходе отверждения.

В зависимости от условий полимеризации степень конверсии (степень реализации) этих функциональных групп на конечном («запредельном») этапе отверждения колеблется в пределах 50–98 %, но никогда не достигает 100 %. Поэтому ограничения, связанные с реализацией функциональностью, которые были сформулированы в работе [20], представляются недостаточными, когда речь идет о формировании конечной сетчатой структуры полимеров на основе реакционноспособных олигомеров. В данном случае необходима дополнительная градация так называемой реализуемой функциональности на потенциально реализуемую функциональность, не зависящую от условий проведения конкретного процесса, и действительно реализуемую функциональность, которая есть функция технологических режимов.

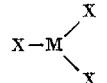
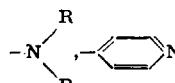
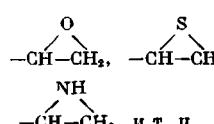
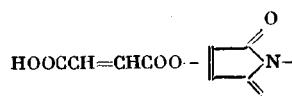
Если функциональность ОЭА определяет число и разветвленность узлов сетки, то такой важный параметр как межузловое расстояние зависит от длины олигомерного блока. Поэтому для прогнозирования и регулирования конечной структуры сетки важно знать также и молекулярные характеристики олигомерного блока. Принципиальной особенностью ОЭА, отличающей их от других непредельных олигомеров, является регулярность расположения функциональных групп в молекуле. Поэтому при сеткообразовании, происходящем за счет химического взаимодействия функциональных групп, олигомерный блок ОЭА целиком (без химических изменений) переходит в сетчатую структуру полиэфирацрилата (ПЭА). Следовательно, расстояние между узлами сетки определяется, по-существу, размером олигомерного блока [1]. Иными словами, не только молекулярный уровень, но и некоторые параметры топологического уровня конечной структуры ПЭА задаются молекулярным строением олигомерного блока исходных продуктов.

Последнее особенно важно в связи с развитием новых подходов к технологическим процессам переработки полимеров [24], основанным на приложении к ним общих положений химической кибернетики. Из анализа, проведенного в работе [24], в частности, следует, что, если на химической стадии формирования полимера задать ему определенный запас структурной информации, можно существенно облегчить последующую машинную стадию переработки. Поскольку $IT=const$ (I – уровень информации, заложенный в исходном полимере, T – степень энергетических затрат на технологической стадии переработки в материал), а наиболее рациональная (наименее энергоемкая) технология соответствует $T \rightarrow 0$, условия оптимизации технологического процесса формулируются так: обеспечение максимума информации готовому изделию при минимальных энергетических затратах на уровне переработки достигаются только в том случае, если в качестве исходного сырья использовать полимерные системы с высокой степенью организации структуры (высокой исходной информацией).

По аналогии с работой [24], технологический цикл получения твердых сетчатых полимеров из жидких ОЭА можно рассматривать как некую последовательность химических и физических процессов, направленных на передачу и закрепление в конечном материале определенного уровня информации, который должен обеспечить ему заданный комплекс свойств. Чем больше информации заложено в исходном продукте, тем

Таблица 1

Структурно-регулярные реакционные олигомеры и методы их сеткообразования *

Функциональные группы	Обозначение групп	Олигомерный блок R	Сшивающие реагенты типа 	Реакции сеткообразования без сшивающих реагентов	Общие данные о механизме сеткообразования
$-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$	A	Олигоалкилен, олигодиен	D, E, F	—	Полиприсоединение
$-\text{Hal}(-\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F})$	B	То же	C	—	Оппевая полимеризация
	C	»	B	—	То же
$-\text{CH}-\text{CH}_2$, $-\text{CH}-\text{CH}_2$  и т. п.	D	Олигоалкиленоксид, олигоариленоксид, олигоалкиленисульфид	A, E или без реагента	Полимеризация циклов	Полиприсоединение, полимеризация
$-\text{NCO}(-\text{C}\equiv\text{N})$ $-\text{NCO}(\text{N}=\text{C}=\text{NR})$ $\text{CH}_2=\text{CRCOO}-$	E	Олигоэфир, олигокарбонат, олигоамид, олигоимид	A, D или без реагента	Полимеризация изоцианатов, полициклотримеризация	Полиприсоединение, ионная полимеризация
$\text{HOOCCH}=\text{CHCOO}-$  $\text{ROOCCH}=\text{CHCOO}-$ $\text{RC}\equiv\text{C}-$	F	Олигоуретан, олигосилоксан, сополимеры разных типов	A, G или без реагента	Полимеризация по кратным связям	Полиприсоединение, радикальная, ионная полимеризация

Окончание

Функциональные группы	Обозначение групп	Олигомерный блок R	Сшивающие реагенты типа $\begin{array}{c} X \\ \\ X-M-X \end{array}$	Реакции сеткообразования без сшивающих реагентов	сеткообразования Общие данные о механизме
	G	—	A или без реагента	Полимеризация по кратным связям	Полиприсоединение, цепная полимеризация
	H	—	F	—	Полиприсоединение
	I	—	F или без реагента	—	Квазирадикальная или донорноакцепторная полимеризация

* Согласно работе [7], функциональные группы объединены в классы, условно обозначенные буквами от А до I. В третьей графе указаны основные типы олигомерных блоков, присущих данному классу. Функциональные группы X сшивающих агентов представлены в четвертой графе. Число X в молекуле отвердителя обычно составляет величину 1—3. М — нереакционноспособный фрагмент молекулы отвердителя. В пятой графе указаны возможные полиреакции сеткообразования в отсутствие сшивающего агента, а в шестой — известные или предполагаемые механизмы сеткообразования.

меньше ее нужно привнести на технологической стадии, тем меньше нужно затратить энергии, чтобы достичь необходимого уровня конечных свойств.

С этих позиций существенным представляется решение по крайней мере двух задач. Первая – выбор для последующей переработки олигомерных объектов с максимально возможной (для конкретных условий) степенью организации структуры; вторая – выбор таких технологических режимов процесса отверждения, которые позволили бы не только не разрушить (из-за химических взаимодействий, энергетических воздействий и т. д.) структурный порядок в жидкой фазе, сложившийся к началу отверждения, но и максимально полно сохранить его в твердом теле ПЭА. Решение первой задачи связано с накоплением знаний о физико-химических свойствах ОЭА, второй – с изучением влияния кинетических и термодинамических факторов на формирование структуры твердого тела из жидких ОЭА.

Отмеченная выше регулярность молекулярного строения ОЭА (более высокий уровень информации по сравнению со статистическими олигомерами) – лишь одна сторона возможности оптимизации технологического процесса отверждения и регулирования структуры и свойств сетчатых ПЭА. Другая заложена в самоорганизации надмолекулярной структуры исходных ОЭА в жидким состоянии.

Вопрос о пространственной упорядоченности (надмолекулярной структуре) ОЭА в жидким состоянии был поставлен еще в 60-х годах [25–28] в связи с аномалиями, обнаруженными для значений начальных скоростей w_0 их отверждения. С тех пор были получены многочисленные косвенные подтверждения гипотезы о существовании в ОЭА «лабильных заготовок с кинетически выгодным и кинетически невыгодным порядками» [1, 7, 10, 29, 30], однако прямых доказательств этому пока не опубликовано. Последним обстоятельством, по-видимому, и обусловлен определенный скепсис по отношению к факту ассоциативной природы олигомерных систем и к роли структуры ассоциатов в кинетике и механизме формирования структуры ПЭА.

Отметим, однако, что элементы структуры «ближнего порядка» давно уже признаны существеннейшим фактором, определяющим макроскопические свойства многих других систем, находящихся в жидким агрегатном состоянии, например таких как расплавы полимеров [31], жидкокристаллические полимеры [32] и другие. Успешно используются модели микронеоднородного строения жидкости с ближним порядком в металлургии [33]. В частности, с помощью сиботаксической модели дано объяснение температурным и временными зависимостям вязкости, теплопроводности, диффузии и другим макроскопическим свойствам расплавов металлов, которые не укладывались в рамки традиционных представлений [34–36].

В последние годы понятия о сиботаксисах привлекаются также для трактовки некоторых явлений, связанных с неравновесностью олигомерных систем [37, 38]. В связи с этим целесообразно уточнить основные положения сиботаксической модели жидкости, возникшей еще в 20-х годах и окончательно утвердившейся в науке благодаря фундаментальным обобщениям Я. И. Френкеля [39].

Сиботаксисами ($\chi\varphi\theta\sigma$ – ковчег) Г. Стюарт назвал микрообласти объема жидкости с определенным типом пространственной упорядоченности частиц, отличным от их окружения. Появившийся позднее термин кластер (cluster – рой, гроздь) близок к сиботаксису по смыслу, но не учитывает пространственную ориентацию. Преимущественная ориентация молекул (в общем случае – частиц) в сиботаксисе компенсируется беспорядочным их расположением в соседнем микрообъеме. Самы сиботаксические области неустойчивы. Время их существования зависит от состава и температуры и определяется энергией межмолекулярных (межатомных) связей. Сиботаксисы предполагают более длительное существование упорядоченности по сравнению с флуктуациями – случайными отклонениями от среднестатистических величин концентрации, плотности и т. д. В этом смысле они ближе к ассоциатам и сольватам – понятиям принятым для описания растворов (бикомпонентных систем). Вследствие теплового движения молекул сиботаксисы не имеют резко очерченных границ, не имеют физической поверхности раздела, при переходе через которую свойства меняются скачкообразно. Распад сиботаксиса не связан со строго определенными параметрами состояния, чем он и отличается от классического фазового перехода.

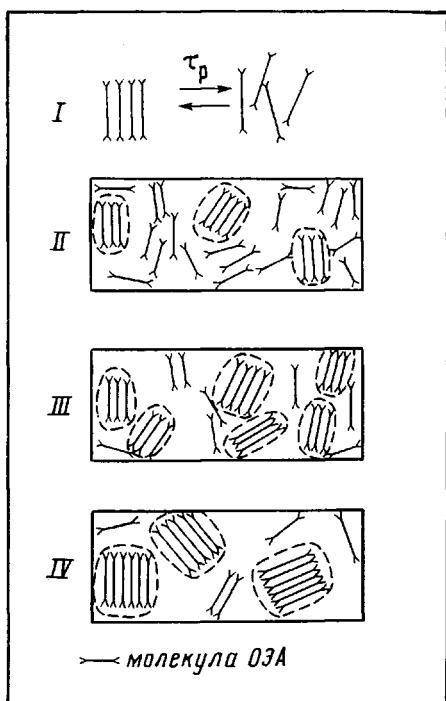


Рис. 1

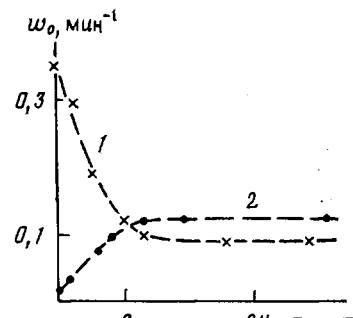


Рис. 2

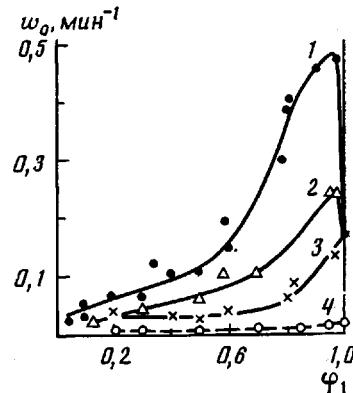


Рис. 3

Рис. 1. Схема сиботаксической структуры ОЭА. I – распад сиботаксиса, II–IV – изменение числа и размеров сиботаксисов. τ_p – время жизни

Рис. 2. Зависимость ω_0 от τ_z для смесей полибутидениитрильного (1) и полизопренового (2) каучуков с *n*-метилен- α , ω -диметакрилатом. Обе системы получены набуханием до постоянного веса

Рис. 3. Зависимость ω_0 от φ_1 для смеси тетраметилен- α , ω -диметакрилата (МБ) с бис-(диоксиэтиленфталат)- α , ω -дизобутиратом (ИДФ) (1), триоксиэтилен- α , ω -дизобутиратом (ТГИ) (2), тетраметилен- α , ω -дизобутиратом (ИБ) (3) и для смеси ММА с ИБ (4). Вязкости компонентов, сП: МБ~5; ИБ~5; ТГИ~10; ИДФ~1000

Таким образом, сиботаксическая модель отражает микронеоднородное строение жидкости в рамках однофазного ее состояния. Это положение принципиально, особенно в связи с тем, что в последние годы, при анализе спинодального и нуклеационного механизмов фазовых переходов в олигомерных и полимер-олигомерных системах [40–45] возникла не только терминологическая путаница, но иногда при этом происходит и подмена физического смысла понятия микронеоднородность на микротерогенность (в смысле фазового разделения).

Рассмотрим с позиций сиботаксической модели данные о кинетике полимеризации олигомерных систем, опубликованные в последние годы².

В работах [37, 38] кинетику отверждения однофазных растворов каучук + ОЭА, полученных равновесным набуханием полимера в олигомере, анализировали как функцию временной предыстории системы τ_z . Зависимость ω_0 от τ_z , обнаруженную в работе [37], связывают с постадийностью установления термодинамического равновесия в системе. Предполагается, что после приведения в контакт полимера и ОЭА за счет взаимодиффузии компонентов на первой стадии происходит постепенное усреднение концентрации по макроскопическому объему (набухание до постоянного веса). Движущей силой этих процессов, естественно, является минимизация градиента химического потенциала системы. На второй стадии устанавливается иной тип равновесия – усреднение по числу, размерам, а возможно, и по временам жизни сиботаксисов (рис. 1). Процесс

² Компактный анализ ранних работ, позволивших сформулировать представления о структурном порядке ОЭА, приведен в работе [10].

Рис. 4. Схема сиботаксиса ОЭА (A) и его смеси с насыщенным аналогом (Б)

Рис. 5. Зависимость $\Delta\bar{H}_1$ (1), $\Delta\bar{\mu}_1^R$ (2), $T\Delta S_1$ (3) и ΔS_1^R (4) от n для смесей ПВХ с n -оксиэтилен- α,ω -диметакрилатами

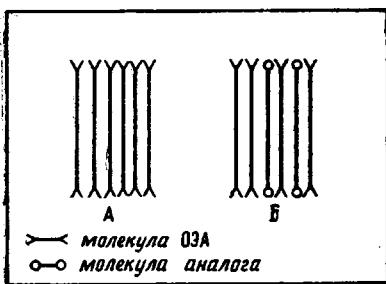


Рис. 4

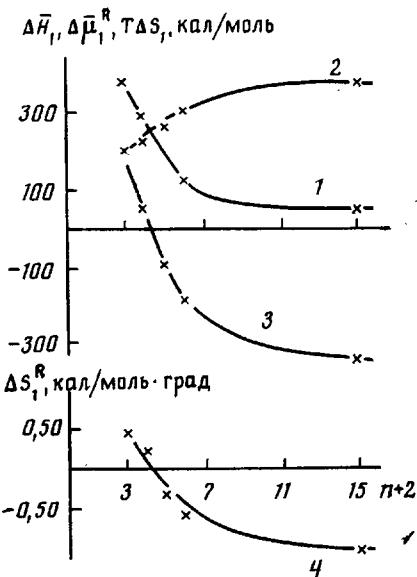


Рис. 5

этот протекает во времени без изменения макроскопических параметров состояния системы, без изменения градиента химического потенциала. Противоречие (изменение свойств системы при постоянстве измеряемых термодинамических функций) кажущееся. Оно связано, по-видимому, с тем, что структурные перестройки, протекающие в системе во времени (они и обусловливают зависимость w_0 от τ_s), приводят к изменению только соотношения комбинатарной и некомбинатарной составляющих энтропии, не изменяя общую энтропию системы.

Процесс усреднения структурных параметров сиботаксисов (вторая стадия) оказался медленным. В выбранных в работе [37] условиях испытания он осуществляется в ~ 30 раз медленнее, чем процесс набухания до постоянного веса (усреднение по макроскопической концентрации).

Как видно из рис. 2, характер зависимости w_0 от τ_s определяется термодинамическим сродством компонентов. Для смесей с хорошим термодинамическим сродством ($\chi=0,012$) w_0 уменьшается с ростом τ_s (кривая 1), для смесей с худшим сродством ($\chi=0,136$) w_0 растет (кривая 2). В обоих случаях w_0 перестает зависеть от τ_s , как только в системе завершается вторая стадия установления термодинамического равновесия.

Приведенный выше эксперимент свидетельствует и о том, что среда, в которой формируется сиботаксис, существенно влияет на его параметры. Действительно, для олигомерных систем с плохим сродством компонентов отклонение от «идеальности» раствора выражается в повышении числа и размеров сиботаксисов ОЭА, что, согласно работе [10], должно приводить к росту w_0 , а для систем с хорошим сродством, напротив, в уменьшении этих параметров и, соответственно, к падению w_0 . Эксперимент подтвердил прогнозируемый характер зависимости w_0 от τ_s .

Дополнительным свидетельством в пользу сиботаксической природы ОЭА служат недавно опубликованные результаты исследования поведения однофазных смесей реакционноспособных и нереакционноспособных олигомеров [46, 47].

На рис. 3 приведены значения w_0 как функция концентрации ОЭА ϕ_1 в его растворах с нереакционноспособными аналогами разной вязкости. Разница в вязкости нереакционноспособных олигомеров, использованных в работах [46, 47], составляла два десятичных порядка. Как можно видеть, для смеси ОЭА с высоковязким компонентом (загущение системы) на кривой $w_0=f(\phi_1)$ имеет место максимум в области высокого содержания ОЭА (кривая 1). По мере уменьшения вязкости нереакционноспособного компонента величина максимума уменьшается (кривая 2) и для смеси компонентов с близкими значениями характеристической вязкости

(разбавление системы) уже наблюдается уменьшение w_0 по мере введения в ОЭА его нереакционноспособного аналога (кривая 3).

Отмеченные выше зависимости w_0 от φ_1 могут быть следствием только структурных изменений, происходящих в системе при вариации φ_1 , поскольку значение w_0 , которым оперируют в работах [46, 47], величина удельная, отнесенная к текущему значению φ_1 , т. е. в кинетическом смысле она не зависит от φ_1 . Отмечено также, что эти структурные изменения присущи только олигомерным системам и не проявляются в системах на основе мономерного метилметакрилата (для последнего w_0 не зависит от φ_1 — кривая 4).

Рост w_0 в загущенных системах по сравнению с начальной скоростью, наблюдавшейся для «чистого» ОАЭ, приписывается [47] увеличению числа, размеров и времен жизни сиботаксисов, происходящему при введении в ОЭА высоковязких компонентов. Это согласуется с идеей, рассмотренной в работах [1, 10].

Для объяснения же эффекта уменьшения w_0 , который наблюдается для систем с близкой вязкостью компонентов, в развитие представлений о «кинетически выгодных и кинетически невыгодных порядках» в работах [46, 47] предполагается, что при формировании сиботаксисов в бинарных системах происходит «встраивание» нереакционноспособного компонента в структуру «кинетически выгодного порядка» ОЭА (рис. 4). Отсюда следует, что если даже параметры (число, размер, времена жизни) сиботаксисов, которые формируются в бинарной системе, не отличаются от соответствующих характеристик сиботаксисов чистого ОЭА, то и тогда число элементарных актов химической реакции в начальный момент времени в сиботаксисах типа Б, будет меньшим, чем в сиботаксисах типа А.

Факт, что для систем с высокой вязкостью нереакционноспособного компонента в эксперименте наблюдается экстремум на кривой $w_0=f(\varphi_1)$ (рис. 3, кривые 1, 2), достаточно просто объясним конкуренцией между негативным влиянием второго компонента на полимеризацию ОЭА («встраивание») и его положительным влиянием как загустителя: увеличением числа сиботаксисов, у которых времена жизни становятся соизмеримыми с временами элементарного акта химической реакции.

Выше рассматривали данные, полученные при инициировании радикальной полимеризации ОЭА вещественными инициаторами. Близкие по смыслу результаты получены и при радиационном отверждении олигомеров акрилового ряда [48].

Авторы этой работы для объяснения экспериментально обнаруженного эффекта полного подавления актов бимолекулярной рекомбинации растущих цепей на ранних стадиях радикальной полимеризации олигокарбонатметакрилатов не нашли альтернативы гипотезе об упорядоченном расположении олигомерных молекул в ассоциатах. Следствием регулярной структурной организации (по сути сиботаксической) жидкого ОЭА является не только высокая эффективность полимеризационного процесса, но и образование жесткой трехмерной сетки уже на самых ранних стадиях радиационного отверждения³. Введение в ОЭА небольших добавок органических растворителей (ацетон, бензол) приводит к разрушению сиботаксисов и к катастрофическому понижению w_0 .

Кроме данных по кинетике отверждения ОЭА, послуживших экспериментальной основой зарождения и развития представлений о структурной упорядоченности ОЭА в жидкой фазе, в последние годы начала накапливаться информация о существовании в этих системах ближнего порядка, полученная иными экспериментальными методами. Рассмотрим некоторые примеры.

Анализ характера температурных и концентрационных зависимостей термодинамических параметров, рассчитанных по усовершенствованной

³ В работе [49] при изучении отверждения ОЭА импульсным методом ЯМР прямым экспериментом было показано, что происходит одновременное образование жесткой (по-видимому, в сиботаксисах) и рыхлой (в неупорядоченных областях) сеток ПЭА.

теории Флори из фазовых диаграмм, экспериментально полученных для смесей ПВХ и олигомеров двух гомологических рядов *n*-этилен- и *n*-окси- этилен-диметакрилатов, привел авторов работ [50–53] к выводу о существовании долгоживущих ассоциатов как в исходных ОЭА, так и в полимер-олигомерных системах.

Характерный в этом плане пример, взятый из серии цитируемых работ, приведен на рис. 5. Отрицательное значение некомбинаториальной энтропии ΔS_1^R однозначно [54] свидетельствует о формировании в этих системах структур с близким порядком (сивотаксисов); одновременное уменьшение и энталпии $\Delta \bar{H}_1$, и энтропии ΔS , смешения при увеличении *n* подтверждает, что в этих системах ослабляются контакты между разноименными компонентами и усиливается взаимодействие молекул олигомера между собой; и, наконец, заметное превалирование вклада в величину избыточного химпотенциала $\Delta \bar{\mu}_1^R$ энтропийной составляющей над энталпийной указывает на увеличение степени ассоциации молекул ОЭА в сивотаксисах.

Использование импульсного метода ЯМР [55] позволило подтвердить упоминавшийся выше [46, 47] вывод о том, что в системах каучук – ОЭА, которые считали равновесными (образцы получены набуханием каучука в ОЭА до постоянного веса), еще в течение некоторого времени протекают процессы перестройки во взаимном расположении молекул. Эксперимент показал, что по завершении набухания в системе в течение 2–10 сут продолжается изменение значений числа протонов, характеризуемых разными временами поперечной ядерной релаксации. Авторы работ [55, 56] связывают этот кинетический процесс с перераспределением молекул ОЭА между структурноупорядоченными областями системы (сивотаксисами), которые отличаются разной степенью порядка и, следовательно, разной релаксационной подвижностью.

В работе [57] при изучении вязкости η компаундов олигомеров, состоящих из смеси телехелатных и альтернативных ОЭА, а также при анализе коэффициентов диффузии D и предельной растворимости c_0 в них твердых веществ удалось рассчитать (по Уилки и Чепгу [58]) значение параметра ассоциации олигомеров K_a (табл. 2). Оказалось, что величина K_a в компаундах зависит от природы олигомеров: в одних случаях она выше, чем у исходных телехелатов, в других ниже. При близости значений параметров ассоциации у телехелатных олигозифирокрилатов ТГМ-3 и МДФ-1, у их компаундов с разветвленным ОЭА 7-1 (при одинаковых соотношениях компонентов) величины K_a различаются более, чем на десятичный порядок.

Предполагается, что смешение ТГМ-3 с олигомером 7-1 приводит к уменьшению свободного объема системы, тогда как в компаунде МДФ-1+7-1 плотную упаковку разнородных молекул затрудняют объемные фталатные фрагменты МДФ-1.

Хотя по приведенным в работе [57] данным судить о пространственном расположении молекул не приходится, но качественная корреляция

Таблица 2
Физико-химические характеристики и макроскопические свойства ОЭА
и их компаундов

ОЭА и состав кампаундов	$d \cdot 10^3$, кг/м ³	η МПа·с	$D \cdot 10^2$, м ² /с	$c_0 \cdot 10^3$, кг/м ³	K_a
ТГМ-3 *	1,092	2,8	11,2	0,012	1,74
МДФ-1 **	1,165	8,8	4,2	0,007	1,42
7-1 ***	1,231	106,2	—	—	—
ТГМ-3 + 7-1 = 3 : 1	1,124	13,5	5,0	0,010	6,45
ТГМ-3 + 7-1 = 1 : 1	1,157	23,7	2,8	0,008	4,90
ТГМ-3 + 7-1 = 1 : 3	1,193	47,0	2,2	0,005	9,90
МДФ-1 + 7-1 = 1 : 1	1,198	18,1	1,3	0,013	0,43

* Триоксизилен- α,ω -диметакрилат.

** α,ω -Метакрилат-бис-(диоксизилен) фталат.

*** α -Триметакрил- ω -метакрил-пентаэритрит-(диметакрил-пентаэритритадипинат).

между величинами K и макроскопическими свойствами компаундов прослеживается четко. Именно различие в упаковке молекул определяет различие в макроскопических свойствах компаундов: компаунд типа МДФ-1+7-1 характеризуется меньшей вязкостью и большей растворяющей способностью по отношению к сере, чем компаунд ТГМ-3+7-1, и это несмотря на то, что индивидуальный МДФ-1 имеет в 3 раза большую вязкость и 2,5 раза меньшую растворяющую способность, чем ТГМ-3.

На основании анализа ИК-спектров и дифрактограмм кристаллизующихся олигоэфиретанакрилатов в работе [59] сделан вывод о возможности параллельного и антипараллельного расположения молекул олигомера в упорядоченных микрообъемах системы.

Регулярность в структуре как в исходных ОЭА, так и в их смесях с каучуками была обнаружена также оптическими [60, 61] и электронно-микроскопическими [62] методами. Установлено, что в этих системах наблюдается распределение рассеивающих центров (предположительно сиботаксисов) по вероятностным размерам и по плотности упаковки в них молекул олигомеров. В работе [63], где предварительно были рассчитаны максимальные длины и поперечные сечения молекул ОЭА, на основании этих экспериментов сделана попытка оценить число молекул, составляющих единичный сиботаксис. Интервал значений оказался довольно широким – 6–40 молекул.

Не менее важная задача – изучение влияния надмолекулярной структуры жидкых ОЭА на кинетику реакций полимеризации, причем не только на начальных стадиях процесса, что исследовано сравнительно подробно [1, 10, 23], но и на средних и глубоких стадиях отверждения, сведения о которых ограничены. Отметим, что пока получено лишь единственное экспериментальное свидетельство «переноса» надмолекулярного порядка жидких систем в сетчатую структуру твердого полимеризата [64]. В других работах, где изучали структуру ПЭА (например, работа [10]) аналогичный эффект обнаружить не удалось. Связано ли это с принципиальными причинами или не удалось подобрать необходимые для переноса соответствующие условия отверждения, неясно. Этот вопрос, принимая во внимание рассмотренную выше концепцию оптимизации технологического процесса перехода жидкость – твердое тело за счет повышения уровня информации жидких компонентов, приобретает особое значение.

Выше обсуждены некоторые вопросы, связанные с соответствием (и не соответствием) структуры жидкого ОЭА и сетчатого ПЭА на трех традиционных уровнях их структурной организации, принятых для сетчатых систем [65]: молекулярном, топологическом и надмолекулярном. Однако для многих олигомерных систем в связи с развитием исследовательских и прикладных работ в области взаимопроникающих сеток (ВПС), полимер-олигомерных композиционных материалов (ПОКМ) и гибридных связующих (ГС), все большее значение приобретает анализ структуры на уровне ее коллоидно-дисперсной организации [47, 66], который давно уже стал предметом серьезных исследований при изучении смесей полимеров [67]. В контексте анализируемой проблемы представляет интерес схема отверждения полимер-олигомерных систем (ПОС), предложенная в работе [19] и экспериментально подтвержденная в работах [44, 63], из которой следует, что твердый ПОКМ сохраняет «память» о коллоидно-дисперсной организации, сложившейся еще в исходных смесях ОЭА с полимерами.

Прежде чем анализировать упомянутую схему отверждения целесообразно рассмотреть структурные особенности систем полимер – ОЭА, проявляющиеся при широкой вариации состава смеси. Эти особенности прежде всего определяются фазовой организацией ПОС. На рис. 6 представлена условная фазовая диаграмма, построенная на основании обобщения экспериментальных диаграмм фазового состояния смесей ОЭА с разными классами полимеров [50, 68–70]. Границы перехода от однофазного состояния к двухфазному (и наоборот: в исходных ПОС фазовые переходы обратимы) определяются бинодалью.

Общепринятый [71] анализ диаграмм фазового состояния полимерных систем свидетельствует о следующем: если $T=T_1$, то при $\Phi_i < \Phi'_i$ в равно-

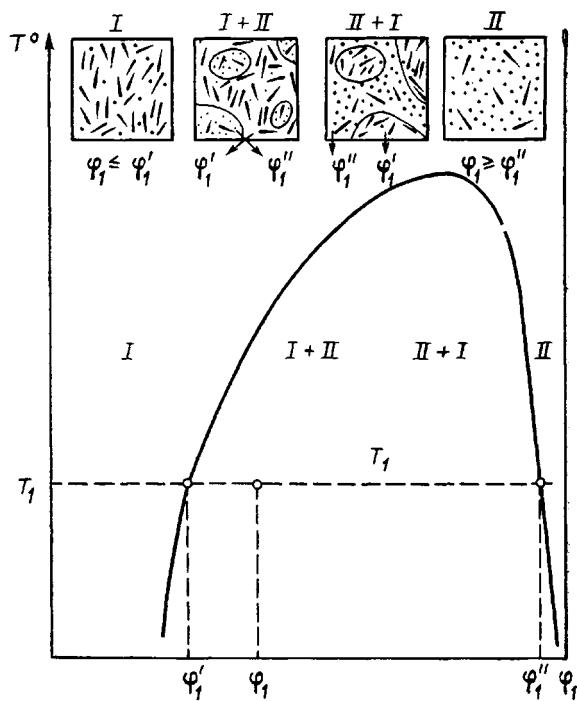


Рис. 6. Условная диаграмма фазового состояния систем полимер – ОЭА и схемы их структурной организации. Пояснения в тексте

весии всегда образуется однофазная система – раствор I с избыточным содержанием полимера. При $\varphi_1 > \varphi_1''$ также образуется однофазная система – раствор II с избыточным содержанием олигомера. В интервале $\varphi_1' \leq \varphi_1 \leq \varphi_1''$ система двухфазна. Она состоит из смеси растворов I и II. В принципе [71] двухфазные ПОС должны были бы расслоиться, т. е. разделиться на два слоя, один из которых состоял бы только из раствора I, а другой – из раствора II. Однако в силу высокой вязкости среды полного расслоения не происходит, и реальные ПОС представляют собой термодинамически неравновесные системы. В кинетическом же плане они достаточно устойчивы [72]. Это эмульсии, где непрерывной фазой является раствор I, а дисперсной фазой – раствор II. Отметим, что при $T = \text{const}$ во всем диапазоне φ_1 , соответствующему двухфазному состоянию системы, концентрация ОЭА в каждой из фаз (φ_1' и φ_1'') соответственно в растворах I и II остается постоянной. Только изменение T может привести к изменению φ_1' и φ_1'' . Увеличение φ_1 , не изменяя φ_1' и φ_1'' , вызывает изменение объемного соотношения фаз. В конечном итоге это приводит к фазовой инверсии: непрерывной фазой становится раствор II, а дисперсной – раствор I. Такие системы принято называть олигомер-полимерными [63].

Изучение инверсии фаз в исходных смесях ОЭА с полимерами представляет материаловедческий интерес в двух аспектах. Во-первых, вязкости непрерывной и дискретной фаз обычно различаются на несколько десятичных порядков [73], а скорость фазового расслоения и устойчивость морфологии (неизменность во времени числа и геометрических размеров капелек эмульсии) в двухфазных ПОС определяются прежде всего вязкостью непрерывной фазы. Если ее вязкость велика (дисперсионной средой является раствор I), то, как отмечено, морфология системы устойчива во времени. Если же вязкость непрерывной фазы мала (дисперсионной средой является раствор II), время фазового расслоения может быть соизмеримо с продолжительностью эксперимента. Поэтому при изучении коллоидно-дисперсной организации олигомер-полимерных систем следует учитывать неопределенность, связанную с их кинетической нестабильностью.

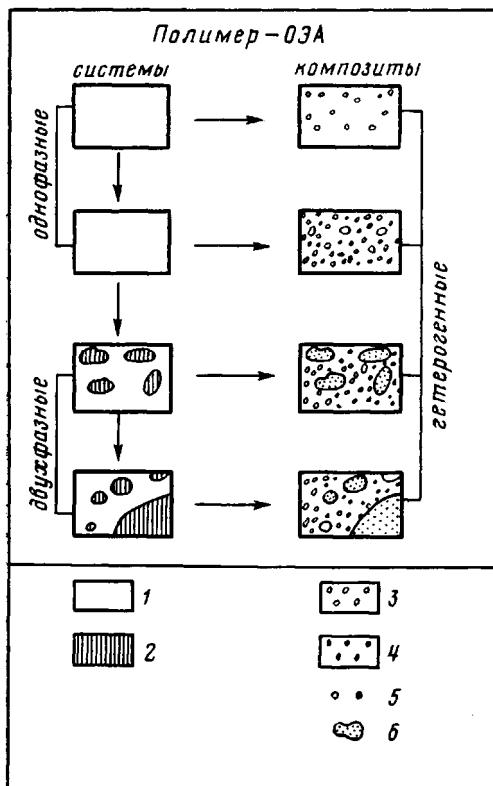


Рис. 7. Схема отверждения однофазных и двухфазных систем полимер – ОЭА. 1 – раствор ОЭА в полимере, 2 – раствор полимера в ОЭА, 3 – «твердый раствор» ПЭА в полимере, 4 – «твердый раствор» полимера в ПЭА, 5 – «ангстремные» частицы, 6 – «микронные» частицы, ↓ – рост дозировки ОЭА, → – отверждение

Во-вторых, фазовая инверсия в смесях ОЭА с полимерами означает переход (с учетом последующего отверждения) от модификации линейного полимера сетчатым ПЭА (полимер-олигомерные системы) к «эластификации» сетки ПЭА линейным полимером (олигомер-полимерные системы).

Морфология двухфазных ПОС зависит от предыстории системы. Известно [72, 74], что увеличивая время смешения компонентов, можно добиться уменьшения размера капелек эмульсии. Аналогичного эффекта достигают, увеличивая скорость вращения валков или лопастей смесительного оборудования, подбирая соответствующую фрикцион, а также увеличивая скорость удаления растворителя, если ПОС получают из совместного раствора в третьем компоненте. Иными словами, регулирование морфологии двухфазных ПОС в принципе возможно, но вопрос этот изучен недостаточно, хотя именно морфология исходных ПОС во многом определяет коллоидно-дисперсную структуру отверженных ПОКМ. Последнее утверждение иллюстрирует схема [19], приведенная на рис. 7.

Принимается, что при отверждении исходно однофазных ПОС (раствора I или раствора II) в результате полимеризации ОЭА (роста молекулярной массы и образования сетчатого ПЭА) в системе протекают процессы фазового разделения. Независимо от механизма разделения (нуклеационного [42] или спинодального [41]) оно всегда приводит к образованию дисперсных частиц сложного строения [44]. Размер, а также молекулярная и топологическая структура этих частиц, названных [44] «ангстремными», зависит от того, отверждается ли раствор I или раствор II. Разница между ними состоит в том, что ангстремные частицы, образующиеся при отверждении раствора I (ангстремные частицы типа I) в 1,5–2 раза меньше ангстремных частиц, образующихся при отверждении раствора II

(ангстремные частицы типа II), и, кроме того, последние обеднены линейной компонентой.

При отверждении исходно двухфазных ПОС, процессы полимеризации ОЭА протекают одновременно в каждой из фаз. В результате образуются ПОКМ с элементами структуры, присущими каждой из отверждаемых фаз. Однако принципиальной особенностью ПОКМ на основе двухфазных ПОС является то, что распределение этих разных типов структур в объеме отверженного ПОКМ задается морфологией исходной смеси. Быстрая полимеризация в растворе II [75] фиксирует размеры его сегрегированных микрообъемов [76] (рассматривается случай до точки фазовой инверсии), которые в окончательной структуре ПОКС проявляются в виде крупных частиц, условно названных «микронными» [19]. Хотя сами по себе микронные частицы микрогетерогенны и состоят из ангстремных частиц типа II, некоторыми методами, например световой микроскопией, они регистрируются как единое целое [72, 76].

Таким образом, анализируя коллоидно-дисперсный уровень структуры отверженных композитов на основе систем полимер — ОЭА следует иметь в виду, что он в первую очередь зависит от фазовой организации исходных ПОС. При полимеризации однофазных равновесных систем полимер — ОЭА образуются только ангстремные частицы (типа I или II). При отверждении же двухфазных ПОС образуются: а) ангстремные частицы типа I; б) микронные частицы; в) ангстремные частицы типа II, составляющие «тело» (по терминологии работы [23]) микронных частиц.

Такой подход позволил сформулировать основные принципы регулирования морфологии отверженных ПОКМ [66, 77]. Возможности такого регулирования на качественном уровне иллюстрирует табл. 3. В ней показаны тенденции в изменении некоторых параметров морфологии ПОКМ — в данном случае это число дисперсных частиц в единице объема N и их средний размер R , которые должны проявляться в ПОКМ при увеличении дозировки ОЭА φ_1 и температуры хранения (экспозиции) исходных ПОС T_3 , т. е. переменных, которые достаточно просто варьировать на стадиях, предшествующих отверждению, а также при увеличении концентрации инициатора [I], ингибитора [In] и температуры полимеризации T_{II} , т. е. переменных, позволяющих активно воздействовать на сам процесс отверждения. Существенно, что характер изменения N_a и R_a ангстремных частиц типа I и II (N_a' и R_a' , N_a'' и R_a'' соответственно) при вариации выбранных переменных зависит от того, в какой фазовой организации находилась исходная ПОС к моменту начала отверждения, но не зависит от природы компонентов ПОС. Показано [78], что для разных пар полимеров и ОЭА, составляющих ПОС, в соответствии с их фазовыми диаграммами изменяются лишь конкретные диапазоны значений φ_1 и T , внутри которых зависимости, представленные в табл. 3, остаются справедливыми. Анализ достоверных экспериментальных данных по морфологии

Таблица 3

Характер изменения N и R ангстремных и микронных частиц при увеличении φ_1 , T_3 [I], [In] и T_{II}

Фазовая организация исходной системы	Отнесение частиц	Параметр морфологии	Тенденция в изменении параметра при увеличении				
			φ_1	T_3	[I]	[In]	T_{II}
Однофазная	Ангстремные	N_a'	+	×	+	-	+
Двухфазная в фазе I	Ангстремные	R_a'	+	×	-	+	-
Двухфазная в фазе II	Микронные	N_a'	-	+	+	-	+
	Ангстремные	R_a'	×	+	-	+	-
	Микронные	N_m	+	-	×	×	×
	Ангстремные	R_m	+	-	×	×	×
	Ангстремные	N_a''	+	-	+	-	+
	Микронные	R_a''	×	×	-	+	-

Примечание. + Увеличивается, — уменьшается, × не изменяется.

ПОКМ (например [72, 79–82]) полностью подтверждает прогнозируемые качественные зависимости N и R от φ , T_a , [I], [In] и T_b . Недавно появились первые работы [83–85], в которых предпринята попытка дать описание концентрационных зависимостей параметров коллоидно-дисперсного уровня структуры ПОКМ в полукалической форме.

Изучение механизмов структурообразования сетчатых полимеров на основе ОЭА и их смесей стимулировало также проведение работ по исследованию связи макроскопических свойств сетчатых полимеров с их структурой [86–88].

Интенсивное развитие исследований в области физики и физикохимии ОЭА и их смесей позволяют надеяться, что при всей сложности взаимосвязей между структурной организацией отдельных уровней ПОКМ и структурой системы как целого, а также при всей сложности корреляций между макроскопическими свойствами ПОКМ и параметрами его структуры, в ближайшие годы будут найдены пути решения проблемы создания материалов на основе этих систем с заданными эксплуатационными характеристиками. Во всяком случае уже намечаются подходы к такой организации технологического процесса отверждения ОЭА, которые позволят максимально полно реализовать комплекс полезных свойств, потенциальная заложенная в олигомерах акрилового ряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. 272 с.
2. Сивергин Ю. М. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники. Т. 13. М., 1980. С. 242.
3. А. с. 73031 СССР // Б. И. 1949. № 11; А. с. 70736 СССР // Б. И. 1949. № 3.
4. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. // Хим. пром-сть. 1962. № 2. С. 12.
5. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 483.
6. Berlin A. A. // Plaste und Kautschuk, 1971, № 8, S. 563.
7. Берлин А. А. // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 1. Черноголовка, 1977. С. 8.
8. Матвеева Н. Г. // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 2. Черноголовка, 1977. С. 276.
9. Berlin A. A., Matveyeva N. G. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1977. V. 12. № 1. Р. 1.
10. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
11. Задонцев Б. Г., Барановский Л. А. // Реакционноспособные олигомеры, полимеры и материалы на их основе/Под ред. Шологова И. М. М., 1977. Вып. 3. С. 3.
12. Задонцев Б. Г., Барановский Л. А., Барановская Г. Ф. Применение олигоэфиракрилатов за рубежом. М., 1978. 63 с.
13. Чуракова И. К., Межиковский С. М. Химическое формование олигомеров и мономеров в СССР и за рубежом. М., 1979. 66 с.
14. Чуракова И. К., Межиковский С. М. Основные направления производства олигомеров для химического формирования. М., 1981. 53 с.
15. Френкель Р. Ш., Панченко В. И. Модификация резин олигоэфиракрилатами. М., 1981. 51 с.
16. Берлин А. А., Межиковский С. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1976. Т. 21. № 5. С. 531.
17. Задонцев Б. Г., Западинский Б. И., Межиковский С. М. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 18.
18. Межиковский С. М. Олигомеры и научно-технический прогресс. М., 1980. 38 с.
19. Межиковский С. М. Олигомеры. М., 1983. 64 с.
20. Энтегис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. 304 с.
21. Энтегис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. // Успехи химии и физики полимеров. М., 1973. С. 201.
22. Толковый словарь русского языка. Т. 3/Под ред. Ушакова Д. Н. М., 1939. С. 1304.
23. Королев Г. В. // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 1. Черноголовка, 1977. С. 144.
24. Френкель С. Я. // Физика сегодня и завтра. Л., 1973. С. 176.
25. Berlin A. A. // Europ. Polymer J. 1969. V. 5 P. 15.
26. Берлин А. А., Творогов Н. Н., Королев Г. В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 5. С. 1073.
27. Берлин А. А., Смирнов Б. Р. // Теорет. и эксперим. химия. 1967. Т. 3. С. 93.
28. Берлин А. А., Творогов Н. Н., Королев Г. В. // Изв АН СССР. Сер. хим. 1966. № 1. С. 193.
29. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 10. С. 2313.
30. Королев Г. В., Смирнов Б. Р., Творогов Н. Н. // Докл. Юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям. М., 1970. С. 333.

31. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 433 с.
32. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейн А. М., 1981. 347 с.
33. Баум Б. А. Металлические жидкости. М., 1973. 119 с.
34. Вертман А. А., Самарин А. М. Свойства расплавов железа. М., 1969. 214 с.
35. Виссон Д. Р. Структура жидких металлов и сплавов. М., 1972. 272 с.
36. Гельд П. В., Баум Б. А., Петрушевский М. С. Расплавы ферросплавного производства. М., 1973. 192 с.
37. Жильцова Л. А., Межиковский С. М., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 587.
38. Межиковский С. М., Чалых А. Е., Жильцова Л. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 53.
39. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Л., 1975. 614 с.
40. Липатов Ю. С., Шилов В. В. // Композиц. полимер. материалы. 1981. № 11. С. 55.
41. Шилов В. В. Дис... докт. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1983.
42. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
43. Розенберг Б. А. Проблемы фазообразования в олигомер-олигомерных системах. Черноголовка, 1986. 24 с.
44. Межиковский С. М. // Каучук. и резина. 1985. № 11. С. 40.
45. Маневич Л. И. // Тез. пленар. и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 16.
46. Жильцова Л. А. // Тез. пленар. и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 238.
47. Межиковский С. М. Некоторые проблемы физикохимии полимер-олигомерных систем и композитов на их основе. Черноголовка, 1986. 29 с.
48. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П., Мунихес В. М. Радиационное отверждение олигокарбонатметакрилатов. Черноголовка, 1981. 17 с.
49. Котова А. В., Ланцов В. М., Абдрахманова Л. А., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1761.
50. Котова А. В., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 460.
51. Котова А. В., Межиковский С. М. // Тез. секц. и стенд. докл. XXII конф. по высокомолек. соед. Черноголовка, 1985. С. 161.
52. Межиковский С. М., Задонцев Б. Г., Котова А. В., Ланцов В. М. // Тез. докл. II Науч.-техн. конф. по пластификации полимеров. Казань, 1984. С. 75.
53. Котова А. В. // Тез. пленар. и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 294.
54. Гаев А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
55. Ланцов В. М., Иржак В. И., Паткер М. К., Задонцев Б. Г., Розенберг Б. А., Межиковский С. М. // Тез. пленар. и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 270.
56. Межиковский С. М. // Тез. пленар. и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 17.
57. Гришин Б. Г., Ильина Е. А., Шуманова Л. А., Берлин А. А., Тугов И. И., Межиковский С. М. // Коллоид. журн. 1981. Т. 42. № 1. С. 340.
58. Столлярев Е. А., Орлов Н. Г. Расчет физико-химических свойств жидкостей. М., 1976. С. 106.
59. Варламова Н. В., Непомнящая Л. А., Киселев М. Р., Кефели Т. Я. // Тез. пленар. и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 45.
60. Межиковский С. М. // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 2. Черноголовка, 1977. С. 362.
61. Липатов Ю. С., Межиковский С. М., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Френкель Р. Ш., Васильченко Е. И., Серебра Ю. С., Мальчевская Т. Д. // Композиц. полимер. материалы. 1986. № 28. С. 31.
62. Межиковский С. М., Берлин А. А., Васильченко Е. И., Прозоровская Н. В., Френкель Р. Ш., Тугов И. И., Кузьмина Э. А., Евстратов В. Ф., Чуракова И. К. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2719.
63. Межиковский С. М. Дис... докт. техн. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
64. Матвеева Н. Г., Киселев М. Р., Плавник Г. М., Кушнарев М. Ф., Берлин А. А., Зубов П. И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1080.
65. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. 248 с.
66. Межиковский С. М. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 14.
67. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. Структура и свойства. М., 1980. 303 с.
68. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. М. // Докл. АН СССР, 1978. Т. 238. № 4. С. 893.
69. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 464.
70. Berlin A. A., Mezhikovski S. M. // Pure Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 2345.
71. Панков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971. 361 с.
72. Мальчевская Т. Д. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1980.
73. Френкель С. Я., Эльяшевич Г. К. // Энциклопедия полимеров Т. 3. М., 1977. С. 283.

74. Аркина С. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1970.
75. Жильцова Л. А., Межиковский С. М., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 587.
76. Мальчевская Т. Д., Аркина С. Н., Кузьминский А. С., Берлин А. А., Бухина М. Ф., Гальперина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 390.
77. Межиковский С. М., Васильченко Е. И., Хотимский М. Н., Котова А. В., Ярошевский С. А. // Композиц. полимер. материалы, 1987. № 32. С. 47.
78. Межиковский С. М., Васильченко Е. И., Хотимский М. Н. // Перспективные эластомеры и эластомеролигомерные композиции для резинотехнических изделий. М., 1986. С. 56.
79. Овчинников Ю. К., Аркина С. Н., Мальчевская Т. В., Маркова Г. С., Берлин А. А., Бакеев Н. Ф., Кузьминский А. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 613.
80. Ребров А. В., Овчинников Ю. К., Кузьминский А. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1935.
81. Френкель Р. Ш., Васильченко Е. И., Кузьмина Э. А., Панченко Е. И., Столлярова Л. И., Межиковский С. М. // Тез. докл. Междунар. симп. по макромолек. химии ИЮПАК. Т. 6. М., 1978. С. 571.
82. Задонцев Б. Г., Ярошевский С. А., Межиковский С. М., Бродская З. М., Соловьевича Л. И., Чалых А. Е., Котова А. В., Нечаев Г. В. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 9.
83. Васильченко Е. И., Мальчевская Т. Д. // Тез. пленар. и стенд. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 239.
84. Хотимский М. Н., Мальчевская Т. Д. // Тез. пленарных и стендовых докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1986. С. 239.
85. Mezhikovskii S. M., Wassiltchenko E. Y., Hotimski M. N., Chalyh A. E., Maltchewskaya T. D. // IX Internat. Rubber Simp. Gotvaldov, 1985. A-39.
86. Королев Г. В. Микрогетерогенный механизм трехмерной радикальноиницированной полимеризации. Черноголовка, 1986. 28 с.
87. Волков В. П., Алексанян Г. Г., Берлин А. А., Розенберг Б. А. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 148.
88. Котова А. В., Руднев С. Н., Ярошевский С. А., Григорян Г. А., Межиковский С. М. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 116.

Институт химической физики
АН СССР

**PROGRESS AND PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY
OF POLYMERIZABLE ACRYLIC OLIGOMERS AND OF THEIR
TRANSFORMATIONS INTO NETWORK POLYMERS**

Mezhikovskii S. M.

S u m m a r y

The modern experimental studies of the structure and some macroscopic properties of acrylic oligomers are systematized. The structural features of liquid oligoestersacrylates are analyzed from the viewpoint of the sibotactic model of a liquid. The correlations between the structure of initial oligomer and polymer-oligomer systems in liquid state and of cured network polymers formed from them are discussed being manifested on four levels of their structural organization: molecular, topological, supermolecular and colloid-dispersed one.