

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИУРЕТАНОВ¹

© 1998 г. Л. П. Смирнов, Е. В. Деон, С. М. Батурина

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 21.05.98 г.
Принята в печать 31.07.98 г.

Рассмотрены различные теоретические модели возникновения пространственных структур в реакционной системе, включающей соединения с гидроксильными и изоцианатными функциональными группами, в зависимости от кинетики и механизма ассоциации реагентов и образования уретановой группы. Показано, что неоднородное распределение концентраций в системе возникает, если реакция идет с участием гетероассоциатов реагентов. Обусловленное неоднородным распределением ассоциатов отличие локальной скорости образования полиуретанов от среднеобъемной является причиной часто наблюдаемой микронеоднородности свойств и структуры полиуретанов.

В процессах уретанообразования, протекающих по поликонденсационному механизму, имеет место ярко выраженная структурная организация системы на молекулярном уровне, так как благодаря донорно-акцепторным связям реагенты, имеющие функциональные группы электрофильной и нуклеофильной природы, образуют авто- и гетероассоциаты [1, 2]. Методом электронной микроскопии установлено [3, 4], что и надмолекулярная структура аморфных полиуретанов микрогетерогенна. Немонотонная зависимость наблюдаемой константы скорости $k_{\text{набл}}$ от соотношения реагентов в системе объясняется изменением структуры среды при варьировании ее состава: в концентрированных растворах ассоциаты образуют кластеры и среда становится негомогенной [2]. Известно [5], что создание количественной теории микрогетерогенной полимеризации является в высшей степени трудной задачей, и, вероятно, поэтому причины образования негомогенности полимеров, в частности полиуретанов, пока до конца не изучены.

Микрогетерогенность структуры синтезируемого полимера может быть обусловлена не только чисто термодинамическими, но и диффузионно-кинетическими причинами. В первом случае полимер образует собственную (дисперсную) фазу из-за несовместимости с исходными реагентами, скорость полимеризации одинакова по всему объему реакционной системы и непосредственно не влияет на структуру полимерной фазы. Во втором

случае (случай диффузионно-кинетической неоднородности реакционной системы) в ходе реакции в многокомпонентной однофазной среде под действием флуктуаций возникает стационарное неоднородное распределение некоторых промежуточных продуктов, определяющих скорость полимеризации. В результате формируются микрообласти, в которых локальная скорость полимеризации может отличаться от среднеобъемной, следовательно, в различных точках реакционного объема в ходе реакции глубина превращения неодинакова, а структура полимера неоднородна. В ряде случаев микрогетерогенность не исчезает и на глубоких стадиях полимеризации (дополимеризации "отставших" микрообъемов до уровня "обогнавших" не происходит [5, 6]); в итоге получается полимер с неоднородной надмолекулярной структурой и свойствами.

В настоящей работе на нескольких моделях теоретически исследованы условия возникновения пространственно-неоднородного распределения реагентов в реакционной среде, включающей молекулы спирта и изоцианата, в зависимости от кинетических схем ассоциации реагентов и образования уретановой группы. Выяснение роли молекулярно-организованных структур реакционной системы, содержащих ассоциаты различной природы и кратности, необходимо для понимания особенностей кинетики и механизма формирования полимера, его структуры и свойств. Это важно также для управления процессом полимеризации, поскольку неоднородность структуры полимерного материала существенно влияет на его деформационные, прочностные и другие свойства [1, 7].

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 358-96).

КИНЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ АССОЦИАЦИИ РЕАГЕНТОВ И УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ

Образование уретановой группы при взаимодействии изоцианатов и спиртов $\text{RN}=\text{C}=\text{O} + \text{HOR}' \rightarrow \text{RNHCOR}'$ является многостадийным процессом. Величина $k_{\text{набл}}$ этой реакции не является постоянной в широком интервале концентраций спирта [8], а ее зависимость от концентрации спирта описывается реакционной схемой протекания процесса через предреакционные комплексы с участием ассоциатов спирта [9].

Как известно, межмолекулярные водородные связи в ассоциатах имеют энергию порядка 12.5–50.1 кДж/моль и в системе могут существовать n -меры с различной степенью ассоциации n . Такого рода процесс, приводя к образованию цепей и пространственно-сетчатых структур, подобен равновесной полимеризации, за исключением того, что продукты этой "физической полимеризации" имеют небольшое время жизни, поэтому образование n -меров следует рассматривать в динамическом равновесии с их разрушением [1, 2].

Экспериментальные данные и квантово-химические расчеты показывают, что мономерная форма спирта практически неактивна в некатализической реакции образования уретанов [10, 11]. Для простоты будем учитывать лишь димеры A_2 и тетрамеры A_4 спирта, описывая кинетику их образования и распада согласно следующей схеме:



Здесь A – мономерная форма спирта; $K_i = k_i/k_{-i}$ – константа равновесия i -й реакции; k_i и k_{-i} – константы скорости прямой и обратной реакций образования и распада n -мера.

Образование ассоциатов спирта благодаря водородным связям, возможно, не исчерпывается лишь процессами ступенчатого наращивания длины n -мера в соответствии с уравнениями (1) и (2). Например, в моделях, описывающих распределение структур различного вида в предбиологических системах, широко используются представления о матричном катализе при образовании n -меров [12]. Очевидно, что механизм матричного катализа определяется особенностями структурной организации реакционной системы. Не детализируя этот механизм, рассмотрим два пути образования ассоциатов на матрице.

Образование димеров на матрице из димера:

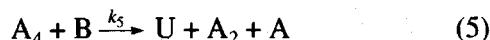


где Y – промежуточный комплекс с малым временем жизни.

Образование тетramerов из димеров на матрице из тетрамера:



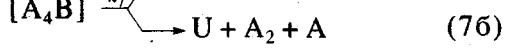
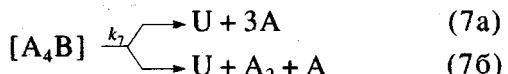
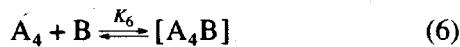
Поскольку димеры как активные частицы проявляют себя лишь при повышенных температурах [2], исследуем пространственную устойчивость реакционной системы, полагая, что образование уретанов U происходит при реакции изоцианата B с тетрамером спирта по схеме



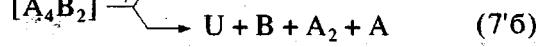
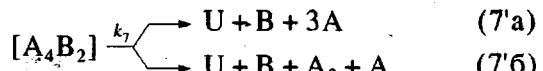
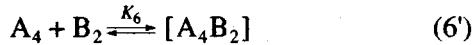
Предполагается, что общим явлением для процессов нуклеофильного присоединения и замещения с участием соединений, способных за счет водородных связей образовывать в растворах организованные структуры, является протекание реакций через циклические переходные состояния путем синхронной ("концертной") перегруппировки гетероассоциатов, входящих в состав так называемых оптимальных микрореакторов [13]. С учетом различных авто- и гетероассоциатов в общем виде реакцию можно записать как в работе [13]:



Таким образом, реакцию образования уретанов, если учитывать не только автоассоциацию реагентов, но и их гетероассоциацию, при низких концентрациях изоцианата следует записать следующим образом:



При высоких концентрациях изоцианата возможно образование димера B_2 , который затем реагирует с тетрамером спирта



АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ

Проведем анализ устойчивости реакционной системы при синтезе полиуретанов, последовательно усложняя кинетические схемы ассоциации и реакции.

Известно [12, 14], что уравнения, описывающие эволюцию открытых химических систем, наряду с гомогенными дополнительно могут иметь и негомогенные стационарные решения, которые соответствуют пространственным диссипативным структурам или, иначе говоря, возникновению микронеоднородности реакционной системы. Определение условий возникновения подобных структур основано на исследовании характеристического уравнения линеаризованного оператора кинетической модели с использованием математических условий устойчивости Гурвица [14, 15].

Устойчивость стационарных решений системы дифференциальных уравнений исследуют методом возмущенных стационарных решений. Если локальные концентрации $C_i(r, t)$ удовлетворяют уравнениям поля, которые содержат члены $D_i \nabla^2 C_i(r, t)$, описывающие потоки

$$\partial C_i(r, t) / \partial t = F_i(C_i) + D_i \nabla^2 C_i(r, t), \quad i = 1, 2, \dots, f$$

то в линейном приближении для отклонений $c_i(r, t)$ от стационарного состояния получается система уравнений

$$\begin{aligned} \partial c_i(r, t) / \partial t &= \sum a_{ij} c_j(r, t) + D_i \nabla^2 c_i(r, t) \\ a_{ij} &= [\partial F_i / \partial C_j]_{C_k = C_{k,i}} \end{aligned} \quad (9)$$

Исследуя устойчивость стационарного решения системы по отношению к периодическому в пространстве возмущению (нормальной моде) с длиной волны λ , сделаем подстановку

$$c_i(r, t) = A_\lambda \exp[i2\pi r/\lambda + \omega t] \quad (10)$$

Подставляя формулу (10) в выражения (9), получаем линейную систему уравнений

$$\sum_{j=1}^f [a_{ij} - D_i z^2 \delta_{ij} - \omega \delta_{ij}] c_j = 0, \quad |z| = 2\pi/\lambda$$

Показатель экспоненты ω можно найти из характеристического уравнения

$$\text{Det}(a_{ij} - D_i z^2 \delta_{ij} - \omega \delta_{ij}) = 0 \quad (11)$$

При $z \neq 0$ существуют дополнительные неустойчивости, которые называются диффузионными неустойчивостями [14]. По критерию Гурвица их область для системы с двумя степенями свободы ($f=2$) определяется неравенствами

$$a_{11} + a_{22} < 0. \quad (12)$$

$$a_{11} a_{22} > a_{12} a_{21} \quad (13)$$

$$a_{11} a_{22} + [D_1 D_2 z^4 - (D_1 a_{22} + D_2 a_{11}) z^2] < a_{12} a_{21} \quad (14)$$

Чтобы неравенства (13) и (14) не противоречили одно другому, должно выполняться следующее необходимое условие существования стационарных микронеоднородностей (диффузионной неустойчивости):

$$(D_1 a_{22} + D_2 a_{11}) > D_1 D_2 z^2 > 0 \quad (15)$$

$$\text{sign} a_{11} \neq \text{sign} a_{22}, \quad D_1 \neq D_2 \quad (16)$$

Таким образом, при описании эволюции микрогетерогенной реакционной системы необходимо учитывать также диффузию реагентов и размерность системы. Для простоты рассмотрим реакционную систему с линейным размером, равным h , исследуя ее устойчивость при условии одномерной диффузии реагентов и без учета влияния конверсии.

Модель² 1–2–3–4–5 учитывает только образование димера и тетрамера спирта, что согласуется с результатами ряда работ по ассоциации спиртов в инертных средах [16–18]. Однако ее применение ограничено областью сравнительно низких концентраций спирта в реакционной системе [19].

При условии квазистационарности концентрации комплекса Y для концентраций димера и тетрамера можно записать уравнения

$$\begin{aligned} \partial [A_2] / \partial t &= k_1 [A]^2 - k_{-1} [A_2] - 2k_2 [A_2]^2 + \\ &+ 2k_{-2} [A_4] + k_3 k_4 [A]^2 [A_2] / (k_{-3} + k_4 [A]) + \\ &+ k_5 [A_4] [B] + D_1^* \partial^2 [A_2] / \partial r^2 \\ \partial [A_4] / \partial t &= k_2 [A_2]^2 - k_{-2} [A_4] - k_5 [A_4] [B] + \\ &+ D_2^* \partial^2 [A_4] / \partial r^2, \end{aligned} \quad (17)$$

где t – время, r – координата, $[A]$ и $[A_n]$ – концентрации мономера и n -мера спирта, $[B]$ – концентрация изоцианата, D_1^* и D_2^* – коэффициенты диффузии димера и тетрамера соответственно.

Введем новые переменные $x = 2k_2 [A_2] / k_{-2}$, $y = 4k_2 [A_4] / k_{-2}$ и $\tau = k_{-2} t$, а также параметры $D_1 = D_1^* / k_{-2}$, $D_2 = D_2^* / k_{-2}$, $c = k_5 [B] / 2k_{-2}$, $d = k_3 k_4 [A]^2 / (k_{-3} (k_{-2} + k_4 [A]))$, $\alpha = 2k_1 k_2 [A]^2 / k_{-2}$, $\beta = k_{-1} / k_{-2}$.

² Обозначение модели соответствует номерам включенных в нее стехиометрических уравнений.

Тогда система (17) примет более простой вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial \tau} &= \alpha - \beta x - x^2 + dx + y + cy + D_1 \nabla^2 x \\ \frac{\partial y}{\partial \tau} &= x^2 - y - 2cy + D_2 \nabla^2 y\end{aligned}\quad (18)$$

Уравнения (18) имеют единственное однородное стационарное решение

$$\begin{aligned}x_s &= (1+2c) \times \\ &\times \{d - \beta + [(d-\beta)^2 + 4\alpha c / (1+2c)]^{1/2}\} / 2c \quad (19) \\ y_s &= x_s^2 / (1+2c)\end{aligned}$$

Нас интересует случай возникновения диффузионной неустойчивости в системе (18). Для этой системы коэффициенты a_{ij} характеристического уравнения имеют следующие значения: $a_{11} = d - \beta - 2x_s$, $a_{22} = -1 - 2c$, $a_{12} = 1 + c$, $a_{21} = 2x_s$.

Из условия (13) следует, что $(\beta + 2x_s - d)(1 + 2c) > 2x_s(1 + c)$, но так как $\beta > 0$, $c > 0$ и $x_s > 0$, это значит, что $\beta + 2x_s - d > 0$. Полученное неравенство противоречит условию (16), согласно которому $a_{11} > 0$, поскольку $a_{22} < 0$, и, таким образом, $\beta + 2x_s - d < 0$. Это означает, что все моды колебаний устраняют возмущения, возникающие в системе, описываемой уравнениями (1)–(5). Аналогичный результат получается и для модели 1–2–3'–4'–5, учитывающей образование тетramerов спирта из димеров на матрице из тетрамера.

Рассмотрим далее модели, учитывающие наличие как автоассоциатов спирта, так и гетероассоциатов спирта и изоцианата.

В случае модели 1–2–3'–4'–6–7 система кинетических уравнений для концентраций димера и тетрамера при условии квазистационарности концентрации гетероассоциата A_4B записывается как

$$\begin{aligned}\frac{\partial [A_2]}{\partial t} &= k_1[A]^2 - k_{-1}[A_2] - 2k_2[A_2]^2 - \\ &- 2k_3[A_2]^2[A_4]/(k_{-3}/k_4 + [A_2]) + 2k_{-2}[A_4] + \\ &+ k_6[A_4][B]/(k_{-6}/k_7 + 1) + D_1^* \partial^2 [A_2] / \partial r^2 \\ \frac{\partial [A_4]}{\partial t} &= k_2[A_2]^2 - k_{-2}[A_4] + \\ &+ k_3[A_2]^2[A_4]/(k_{-3}/k_4 + [A_2]) - \\ &- k_6[A_4][B]/(k_{-6}/k_7 + 1) + D_2^* \partial^2 [A_4] / \partial r^2,\end{aligned}\quad (20)$$

а в преобразованном виде следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial \tau} &= \\ &= \alpha - \beta x - x^2 + y - dx^2 y / (g + x) + cy + D_1 \nabla^2 x \quad (21) \\ \frac{\partial y}{\partial \tau} &= x^2 - y + dx^2 y / (g + x) - 2cy + D_2 \nabla^2 y,\end{aligned}$$

где $x = 2k_2[A_2]/k_{-2}$, $y = 4k_2[A_4]/k_{-2}$, $\tau = k_{-2}t$, $\alpha = 2k_1k_2[A]^2/k_{-2}^2$, $\beta = k_{-1}/k_{-2}$, $c = k_6[B]/2k_{-2}(k_{-6}/k_7 + 1)$, $d = k_3/2k_2$, $g = 2k_2k_{-3}/k_4k_{-2}$, $D_1 = D_1^*/k_{-2}$, $D_2 = D_2^*/k_{-2}$.

Для реакции (7а) в первом уравнении системы (21) член cy отсутствует. Это не влияет на устойчивость системы, отражаясь лишь на параметрах бифуркации и виде линеаризованного оператора, который зависит от того, что получается в результате реакции (7): три молекулы мономера или димер и мономер.

Приравнивая нулю правые части уравнений системы (21), можно найти однородное стационарное решение для безразмерных концентраций димера и тетрамера (x_s, y_s) в точке равновесия

$$\begin{aligned}y_s &= (\alpha - \beta x_s) / c \\ (c - \beta d)x_s^3 + [(cg + \alpha d + \beta(1 + 2c)]x_s^2 + \\ &+ (1 + 2c)(\beta g - \alpha)x_s - \alpha g(1 + 2c) = 0\end{aligned}\quad (22)$$

Проанализируем возможность возникновения диффузионной неустойчивости в системе (21). Определим сначала число стационарных решений. При условии $c \neq \beta d$ второе уравнение системы (22) представляет собой уравнение третьей степени вида

$$a_0x^3 + a_1x^2 + a_2x + a_3 = 0 \quad (23)$$

Корни уравнения (23) находятся по формуле Кардано [15]

$$x_{1,2,3} = [Q^{1/2} - q]^{1/3} + [-Q^{1/2} - q]^{1/3} - a_1/3a_0, \quad (24)$$

где

$$\begin{aligned}Q &= p^3 + q^2, \quad q = a_3/2a_0 + (a_1/3a_0)^3 - a_1a_2/6a_0^2, \\ p &= a_2/3a_0 - a_1^2/9a_0^2\end{aligned}\quad (25)$$

Знак Q определяет число действительных корней уравнения (23) [14, 15]. При $Q > 0$ оно имеет один действительный корень, при $Q < 0$ существуют три действительных корня (x_1, x_2, x_3), из которых средний соответствует неустойчивому стационарному состоянию. При $Q = p = q = 0$ действительные корни совпадают (точка бифуркации, точка ветвления). Используя уравнения (22) и

(25), можно показать, что точка бифуркации определяется уравнением

$$\begin{aligned} d\alpha^2 + (\beta + 2\beta c + 8\beta dg - 8cg)\alpha - \\ - \beta g(cg + \beta + 2c) = 0, \end{aligned} \quad (26)$$

которое, как показывает оценка, для реальных значений констант скорости реакций имеет только один положительный корень.

Для системы уравнений (21) коэффициенты a_{ij} , входящие в условия (12)–(16), имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\beta - 2x_s - d(2g + x_s)x_s y_s / (g + x_s)^2, \\ a_{22} &= -1 - 2c + dx_s^2 / (g + x_s), \\ a_{12} &= 1 + c - dx_s^2 / (g + x_s), \\ a_{21} &= 2x_s + d(2g + x_s)x_s y_s / (g + x_s)^2 \end{aligned}$$

Согласно критериям (15)–(16), в этой модели возникают диффузионные неустойчивости при $dx_s^2 / (g + x_s) > 1 + 2c$, если при этом $D_1[dx_s^2 / (g + x_s) - 1 - 2c] > D_2[\beta + 2x_s + d(2g + x_s)x_s y_s / (g + x_s)^2]$. При $d = 0$ или $g \rightarrow \infty$, что соответствует $k_3 = k_4 = 0$ (т.е. отсутствию стадии матричного катализа) реакционная система однородна.

В случае модели 1–2–3’–4’–6’–7’–8 система кинетических уравнений для концентраций димера и тетрамера при условии квазистационарности по концентрациям ассоциатов B_2 и A_4B_2 записывается в преобразованном виде как

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \alpha - \beta x - x^2 + y - dx^2 y / (g + x) + \\ &+ cy / (k + y) + D_1 \nabla^2 x \quad (27) \\ \frac{dy}{d\tau} &= x^2 - y + dx^2 y / (g + x) - 2cy / (k + y) + D_2 \nabla^2 y, \end{aligned}$$

где $c = 2k_2k_8[B]^2/k_{-2}$ и $k = 4k_2k_{-8}(k_{-6}/k_7 + 1)/k_{-2}k_6$, а остальные параметры такие же, как и в модели 1–2–3’–4’–6–7.

Для реакции (7’а) в первом уравнении системы (27) член $cy/(k + y)$ отсутствует. Конкретный вид реакции (7’) не влияет на устойчивость системы, отражаясь лишь на параметрах бифуркации и виде линеаризованного оператора.

Из равенства нулю правых частей уравнений системы (27) имеем

$$\begin{aligned} \alpha - \beta x_s &= cy_s / (k + y_s) \quad (28) \\ x_s^2 + dx_s^2 y_s / (g + x_s) &= y_s + 2cy_s / (k + y_s), \end{aligned}$$

откуда определяется точка равновесия системы (x_s, y_s) .

Для системы уравнений (27) коэффициенты a_{ij} , входящие в условия (12)–(16), имеют такие значения:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\beta - 2x_s - d(2g + x_s)x_s y_s / (g + x_s)^2, \\ a_{12} &= 1 + ck / (k + y_s)^2 - dx_s^2 / (g + x_s), \\ a_{21} &= 2x_s + d(2g + x_s)x_s y_s / (g + x_s)^2, \\ a_{22} &= -1 - 2ck / (k + y_s)^2 + dx_s^2 / (g + x_s) \end{aligned}$$

Согласно критериям (15)–(16), в этой модели диффузионные неустойчивости возникают при

$$dx_s^2 / (g + x_s) > 1 + 2ck / (k + y_s)^2, \quad (29)$$

если $D_1[dx_s^2 / (g + x_s) - 1 - 2c] > D_2[\beta + 2x_s + d(2g + x_s)x_s y_s / (g + x_s)^2]$.

При этом необходимо, как и в предыдущем случае, чтобы проходила стадия матричного катализа.

Выражение (28) для определения x_s является алгебраическим уравнением четвертой степени относительно x_s , и аналитическое решение этого уравнения достаточно громоздко [15]. Простые аналитические оценки возможны, если учсть неравенство (29). Тогда из уравнений (28) и неравенства (29) можно найти, что $x_s < \alpha / [(0,5 c)^{1/2} + \beta]$, $y_s > k / [\beta(2c)^{1/2} + c - \alpha]$.

Из соотношений (28) и (29) при условии $y_s \gg k$ получаем нижнюю границу области микрорасложения $c + \beta[1 + (1 + 4dg)^{1/2}] / 2d < \alpha$.

Верхняя граница следует из необходимости, чтобы $y_s > 0$. Таким образом, имеем соотношение между параметрами системы

$$c + \beta[1 + (1 + 4dg)^{1/2}] / 2d < \alpha < c + \beta(2c)^{1/2} \quad (30)$$

или в размерном виде

$$\begin{aligned} k_8[B]^2 / k_1 + 0.5 K_1 k_{-2} [1 + (1 + 4k_3 k_{-3} / k_{-2} k_4)^{1/2}] / k_3 < \\ < [A]^2 < k_8[B]^2 / k_1 + k_{-1} (k_8 / k_1^2 k_2)^{1/2} [B], \quad (30') \end{aligned}$$

Очевидно, что эти неравенства выполняются при условии

$$\begin{aligned} [B]_s > [B]^* = 0.5 K_1^2 k_2^{1/2} k_{-2} \times \\ & \times [1 + (1 + 4k_3 k_{-3} / k_4 k_{-2})^{1/2}] / k_3 k_8^{1/2} \end{aligned} \quad (31)$$

Оценим наименьшие значения концентраций исходных реагентов $[A]^*$ и $[B]^*$, при которых возникает неоднородность распределения промежуточных продуктов, используя соотношения (30') и (31). Учтем при этом, что, согласно работе [2], при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ $K_1 \approx 0.7$ и $K_2 \approx 10^2 \text{ л/моль}$. К сожалению, значения констант k_3 , k_{-3} , k_4 и k_8 неизвестны. Исходя из достаточно обоснованных предположений, положим, что $K_3 \approx 10^3 \text{ л/моль}$, $k_3 \approx k_4$, а $k_8 \approx k_1$. Учитывая, что вероятность распада ассоциатов из n звеньев за единицу времени пропорциональна n [2], можем принять, что $k_{-2}/k_{-1} \approx 1$ и $k_{-3}/k_{-2} \approx 2$. Тогда $[B]^* \approx 0.01 \text{ моль/л}$, $[A]^* \approx 0.03 \text{ моль/л}$, а $[A_2]^* \approx 6 \times 10^{-4}$ и $[A_4]^* \approx 2 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$. Отметим, что концентрации димера и тетрамера спирта на 2–3 порядка ниже концентраций мономера спирта и изоцианата. Непосредственно сопоставить эту оценку значений $[A]^*$ и $[B]^*$ с экспериментальными данными по кинетике полимеризации, полученными обычными методами, практически невозможно. Необходимо исследовать, например методами ЯМР или электронной микроскопии, зависимость характера надмолекулярной структуры полимеризующейся системы или конечного полимера от концентрации исходных реагентов [3, 4, 6]. Отметим, что агрегация глобулярных образований (“зерен” [5, 6]), возникающих при синтезе полиуретанов, происходит при $[A]_{ar}^* \approx 0.5 \text{ моль/л}$ [2–4], что согласуется с приведенной выше оценкой значения $[A]^*$, поскольку, очевидно, что величина $[A]^*$ должна быть меньше $[A]_{ar}^*$.

Оценить характерный размер микронеоднородности λ_{min} можно, определив величину z из соотношения (15), так как $\lambda = 2\pi/z$. Учитывая, что $D_1 \gg D_2$, имеем $z^2 < [dx_s^2/(g + x_s) - 1 - 2ck(k + y_s)^2]/D_2$. Согласно выражению (28), правая часть этого неравенства при $y_s \gg k$ примерно равна $2c/D_2$, поскольку оценки показывают, что $c \gg x_s$. Тогда имеем $\lambda > \pi(D_2^*/K_2 k_8 [B]^2)^{1/2}$, что при $D_2^* \approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ дает величину $\lambda_{min} \approx 10^{-7}\text{--}10^{-6} \text{ см}$, которая согласуется с данными работы [4], согласно которым диаметр глобулярных образований составляет 150–500 Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При синтезе полиуретанов в реакционной системе имеются не только исходные реагенты, содержащие гидроксильную (диол, триол) и изоцианатную (дизоцианат) группы, но и их ассоциаты. Как показывает оценка, концентрация ассоциатов даже при сравнительно умеренных температурах значительно ниже концентраций исходных реагентов. Согласно общепринятым реакционным схемам, скорость уретанообразования зависит от концентраций ассоциатов (в частности, тетрамера реагента, содержащего гидроксильные группы). Если характерное время физической релаксации молекулярно-организованной системы превышает характерное время химической реакции, то возникает нарушение пространственно-однородного распределения реагентов, особенно существенное для ассоциатов в силу малости их концентраций.

Проведенный анализ показал, что если бы реакция проходила только с участием автоассоциатов, то появление флуктуаций их локальных концентраций не вызывало бы микрорасслаивания системы. Диапазон волновых чисел, амплитуды пространственных гармоник которых экспоненциально нарастают в окрестности стационарных концентраций ассоциатов, существует только в том случае, когда в реакции принимают участие гетероассоциаты исходных реагентов. Это приводит к нарушению однородного распределения промежуточных продуктов в реакционном объеме, возникают микрообъемы (“зерна”), в которых локальные скорости процесса выше среднебольшой и, следовательно, конверсия выше, чем в окружающем пространстве. В результате в области диффузионно-кинетической неустойчивости системы процесс образования уретанов идет пространственно неоднородно: реакция протекает как бы в двух разных фазах. Необходимым условием возникновения микрогетерогенности при синтезе полиуретанов является также существование не только некаталитического, но и катализического пути образования тетramerов.

Правомерен вопрос о применимости результатов, полученных в рамках метода, развитого для описания неустойчивости открытых систем, к наиболее часто встречающимся в экспериментальных исследованиях, закрытым системам. В последних, строго говоря, концентрации реагентов нестационарны, и лишь в течение некоторого времени реакции можно считать квазистационарными концентрации промежуточных продуктов, причем чем они меньше по сравнению с концентрациями исходных реагентов, тем более продолжителен период квазистационарности. Экспери-

ментально показано (в частности, на примере известной реакции Белоусова–Жаботинского), что и в закрытых системах с участием низкомолекулярных соединений наблюдаются диссипативные структуры [12, 14]. Пространственные и временные диссипативные структуры обнаружены и при синтезе полимеров [3–6, 20]. Поэтому можно сделать заключение о том, что по крайней мере качественно полученные выводы применимы и при отсутствии потоков реагентов на границах системы.

В заключение авторы выражают свою признательность Б.А. Розенбергу и В.И. Иржаку за ценные советы при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1473.
2. Тигер Р.П., Тарасов Д.Н., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 11.
3. Липатова Т.Э., Иващенко В.К., Безрук Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1701.
4. Липатова Т.Э., Бабич В.Ф., Шейнина Л.С., Венгеровская Ш.Г., Коржук Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 2051.
5. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 232.
6. Волкова Н.Н., Сосиков А.И., Березин М.П., Королев Г.В., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2133.
7. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. P. 113.
8. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. С. 416.
9. Бондаренко С.П., Запорожская С.В., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 9. С. 1264.
10. Бондаренко С.П., Чирков Ю.Н., Тигер Р.П., Запорожская С.В., Энтелис С.Г. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 3. С. 599.
11. Чернова Е.А., Тигер Р.П., Тараканов О.Г. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 1. С. 19.
12. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
13. Зеленюк А.Н., Берлин П.А., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 6. С. 852.
14. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. С. 280.
15. Мишина А.П., Проскуряков И.В. Высшая алгебра. М.: Наука, 1965. С. 300.
16. Tucker E.E., Fornham S.B., Cristian S.D. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 11. P. 3820.
17. Kunst M., van Duijn D., Bordewijk P. // Ber. Buns. Phys. Chem. 1979. B. 83. № 8. S. 840.
18. Duboc C. // Spectrochim. Acta. A. 1974. V. 30. № 2. P. 431.
19. Бондаренко С.П., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1716.
20. Иванов П.В., Маслова В.И., Бондарева Н.Г., Юрьева О.А., Козлова Н.В., Чернышев Е.А., Одинцов К.Ю., Зыкунова Е.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2256.

The Study of the Formation of Microheterogeneity Conditions in the Reaction System during Polyurethane Synthesis

L. P. Smirnov, E. V. Deyun, and S. M. Baturin

Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—Various theoretical models of the formation of spatial structures in a reaction system containing compounds with hydroxyl and isocyanate functional groups were considered as dependent on the kinetics and mechanism of the reagent association and the formation of urethane group. It was shown that inhomogeneous concentration distribution in the system arises when the reaction involves heteroassociates of the reagents. A difference of the local rate of the polyurethane formation from volume-average rate, caused by the inhomogeneous associate distribution, may result in the microheterogeneity of polyurethane properties and structure frequently observed in practice.