

Кинетика образования сверхразветвленных полимеров

В.И.Иржак

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 515 – 5420

Рассмотрены кинетические аспекты формирования сверхразветвленных полимеров путем трехмерной полимеризации, поликонденсации, циклотримеризации, самоконденсирующейся виниловой, а также ионной полимеризации с переносом протона. Показано, что двум последним механизмам присущи черты поликонденсации. Обсуждены кинетические особенности полимеризационных процессов и их влияние на топологическую структуру сверхразветвленных полимеров. Особое внимание обращено на зависимость критической конверсии (гель-точки) от кинетических условий. С учетом этой зависимости проведен анализ методов, позволяющих сдвигать гель-точку в область больших конверсий. Обсуждены возможные подходы к характеристике топологической структуры сверхразветвленных полимеров.

Библиография — 177 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1153
II. Поликонденсация	1154
III. Полициклотримеризация	1162
IV. Самоконденсирующаяся виниловая полимеризация	1164
V. Анионная полимеризация с переносом протона	1166
VI. Полимеризация виниловых мономеров	1168
VII. Подходы к характеристике топологической структуры сверхразветвленных полимеров	1174
VIII. Заключение	1176

I. Введение

Для успешного развития нанотехнологий¹ необходимо создание новых материалов, в том числе полимеров с уникальными свойствами: повышенной способностью абсорбировать и стабилизировать неорганические и органические молекулы (например, нанокластеры металлов), совместимостью со средами различной полярности, подвижностью (низкой вязкостью соответствующих растворов) и др. Оказалось, что большинству таких требований удовлетворяют дендримеры.^{2–4} Однако их многостадийный синтез, сводящийся к последовательному наращиванию поколений, исходя из центрального ядра, или к присоединению к нему сформированных (по такому же принципу) древоподобных молекул, удорожает производство и тем самым тормозит широкое использование таких полимеров. Поэтому в последние несколько лет интенсивно развивается относительно новая

область науки о высокомолекулярных соединениях — исследование процессов формирования, свойств и областей применения сверхразветвленных полимеров (СРП). В отличие от дендримеров СРП могут быть получены стандартными методами полимерной химии и технологии: поликонденсацией мономеров типа AB_n ($n \geq 2$), трехмерной полимеризацией, циклотримеризацией диалкинов и диизоцианатов. Благодаря относительной простоте синтеза СРП успешно конкурируют с дендримерами.

Описанию способов получения СРП и их топологической структуры (в том числе методов ее анализа), а также практического использования посвящены обзоры^{5–17}. Особой обстоятельностью отличаются работы Королева,^{5–7} в которых проанализированы публикации по данной теме до 2005 г. включительно. Однако кинетическим аспектам формирования структуры СРП уделено недостаточно внимания. Между тем, если топологическую структуру регулярных дендримеров в силу особенностей ступенчатого синтеза можно исчерпывающе описать числом поколений и функциональностью звеньев, то этого нельзя сделать в отношении СРП. В последнем случае процессы образования носят статистический характер, поэтому при описании структуры СРП необходимо учитывать наличие звеньев с разной функциональностью и распределений по структурным параметрам, которые в решающей степени определяются кинетическими особенностями формирования таких полимеров.

В обзоре⁵ утверждается, что структурной (топологической) характеристики недостаточно для определения понятия

В.И.Иржак. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (496) 522 – 3690, e-mail: irzhak@icp.ac.ru

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

Дата поступления 23 июля 2008 г.

СРП, для полноты определения надо привлекать упомянутые выше свойства полимеров: растворимость и совместимость, низкую вязкость и способность к сорбции атомов и молекул. На наш взгляд, обращение к свойствам излишне. Если определить топологическую структуру как структуру, в которой число ветвлений соизмеримо со степенью полимеризации при ограниченном числе циклов, соответствующие свойства проявятся естественным образом.

Действительно, с ростом числа ветвлений отношение гидродинамического радиуса клубка макромолекулы к ее молекулярной массе уменьшается, показатель степени в зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы снижается,¹⁸ т.е. фрактальная размерность падает и «имеет место переход от полимерного к коллоидному поведению».¹⁹ Вместе с тем в случае интенсивной циклизации в разветвленной макромолекуле образуется микрогель (например, как при радикальной трехмерной полимеризации).^{7,20} Для геля характерно явление микросинергизма,²⁰ так что о высокой сорбционной емкости такой структуры говорить не приходится.

Рассмотрев возможные методы синтеза СРП, Королев и Бубнова⁵ предложили различать следующие типы реакций:

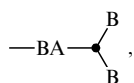
- ступенчатое полиприсоединение (поликонденсация);
- трехмерная радикальная полимеризация;
- «живая» полимеризация.

В качестве аргументов в пользу такой классификации были приведены соображения о синтетических методах управления процессами, с чем можно согласиться. Однако это все же не кинетический подход. К тому же из рассмотренных выпали реакции полициклотримеризации диенов и диизоцианатов, а также их сополитримеризации с соответствующими мономерами. Данные процессы можно рассматривать как поликонденсацию, однако формально в каждом акте принимают участие не два, а три реагента, что требует специфического анализа кинетических особенностей.²¹

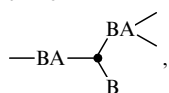
В предлагаемом обзоре с позиций кинетики рассмотрены вопросы формирования топологической структуры СРП.

Топологическая структура дендримеров исчерпывающе определяется числом поколений и функциональностью звеньев. При характеристике структуры СРП необходимо учитывать наличие по крайней мере трех типов звеньев:

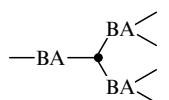
концевых различной функциональности



линейных



разветвляющих



Буквами t , l и d ниже обозначены соответственно общие числа концевых, линейных и разветвляющих звеньев, а буквами T , D и L — относительные содержания этих звеньев в молекуле. Данный пример относится к полимеру на основе мономера типа AB_2 , причем при полимеризации возможна только реакция $A + B$.

В качестве количественной характеристики топологической структуры предложено²² использовать параметр Фрея (FB) — отношение числа ветвлений к общему числу звеньев. В работе²³ для характеристики топологической структуры СРП введен параметр DB (Degree of Branching), характеризующий степень разветвления и равный отношению действительного числа направлений роста (r), которые дают начало новым ответвлениям (продолжение ветвления цепи), к максимально возможному их числу

$$DB = \frac{r}{r_{\max}}.$$

Здесь DB — так называемый параметр Фрея (параметр ветвления), равный числу ответвлений от линейной структуры: $DB = 0$ для линейного полимера, $DB = 1$ при одном ответвлении и т.д.

Показано,²³ что для полимеров на основе мономера AB_2

$$DB = \frac{2D}{2D + L}. \quad (1)$$

Если полимер получен из мономера типа AB_m , то

$$D = \sum_{i=2}^m (i-1)d_i,$$

$$L = \sum d_1, \quad T = \sum d_0,$$

где d_i — относительное число узлов с i ветвлениями. В этом случае параметр Фрея равен²³

$$DB = \left[m \sum_{i=2}^m (i-1)d_i \right] \left[(m-1) \sum_{i=1}^m id_i \right]^{-1}. \quad (2)$$

При получении СРП методами циклотримеризации и полимеризации функциональность узла разветвления обычно равна двум, в этом случае для вычисления DB используют формулу (1).

Очевидно, что параметром DB можно характеризовать молекулы определенного строения или системы, состоящие из идентичных молекул; DB не может служить для описания систем, включающих молекулы с разной структурой. Подчеркнем еще раз, что при характеристике топологической структуры СРП необходимо учитывать наличие распределений по структурным параметрам, поскольку процессы формирования таких полимеров носят статистический характер.²⁴

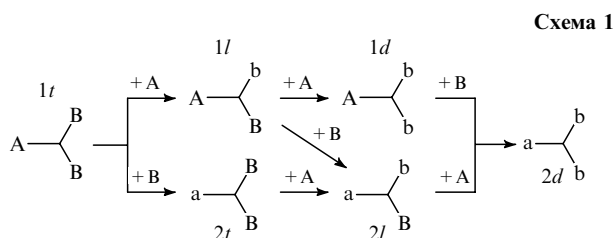
II. Поликонденсация

Флори²⁵ первым с привлечением вероятностных методов теоретически рассмотрел процесс поликонденсации мономеров типа AB_m и показал, что в этом случае гель-точка не достижима, но ширина молекулярно-массового распределения (ММР) неограниченно возрастает, если $\alpha_A \rightarrow 1$, где α_A — конверсия по группам А. Кинетический подход, позволяющий учитывать эффект замещения,[†] по-видимому, впервые использован в работе²². Предельный случай проявления эффекта замещения рассмотрен в работе²⁶. Исходя из воз-

[†] Под эффектом замещения в первой сфере понимают (см., например,⁹) изменение реакционной способности функциональных групп полифункциональной молекулы, когда прореагировала одна из них.

возможности реагирования таких мономеров, как 3,5-бис(триметилсилокси)бензоилхлорид, авторы провели анализ ситуации, при которой в результате реакции одной из групп меняется реакционная способность двух других.

Поликонденсацию мономеров типа AB_2 можно охарактеризовать двенадцатью кинетическими константами. Возможные реакции и обозначения реагентов типа l, d с номерами 1 и 2 (по терминологии Кучанова,²⁷ «монад») представлены на схеме 1 (прописными буквами обозначены реагирующие группы, строчными — прореагировавшие).



Каждая из реакций приводит к образованию соответствующих диад, определение концентраций которых и было целью исследования²⁶. Естественно, кинетика этих процессов, а также общий расход функциональных групп определяются набором кинетических констант

$$K = \begin{vmatrix} k_{11l} & k_{11d} & k_{21l} & k_{21d} \\ k_{12l} & k_{12d} & k_{22l} & k_{22d} \\ k_{11t} & k_{11d} & k_{21t} & k_{21d} \\ k_{12t} & k_{12d} & k_{22t} & k_{22d} \end{vmatrix}.$$

Подстрочными индексами обозначены реагирующие монады.

Авторами работы²⁸ решена обратная задача: из анализа полученных методом ЯМР ¹³C экспериментальных данных по изменению в ходе реакции концентрации монад (рис. 1, точки) определен наиболее вероятный набор констант (отношенных к k_{11l})

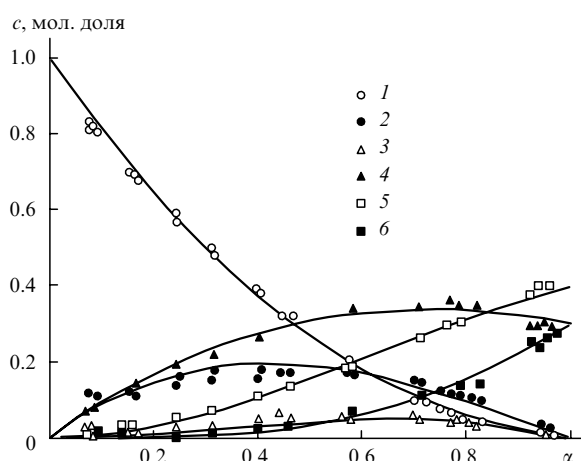


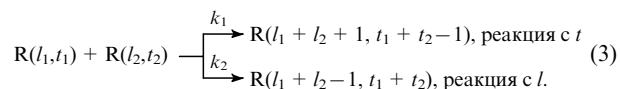
Рис. 1. Изменение относительной концентрации монад (см. схему 1) при поликонденсации 3,5-бис(триметилсилокси)бензоилхлорида.²⁷

Монады: 1 — $1t$, 2 — $1l$, 3 — $1d$, 4 — $2t$, 5 — $2l$, 6 — $2d$. Кривые рассчитаны с использованием матрицы кинетических констант (2а).

$$K = \begin{vmatrix} 1.00 & 1.18 & 0.68 & 1.28 \\ 1.01 & 1.17 & 0.54 & 1.21 \\ 1.01 & 1.14 & 0.64 & 1.25 \end{vmatrix}. \quad (2a)$$

При этом $DB = 0.606$.

Очевидно, этот случай достаточно редкий: обычно химическое строение мономеров таково, что речь может идти об эффекте замещения относительно групп В. Общая кинетическая схема процесса будет следующей:^{24, 29}



Набор констант может быть представлен так:

$$K = \begin{vmatrix} k_1 & k_2 & k_1 & k_2 \\ k_2 & k_2 & k_2 & k_2 \\ k_1 & k_2 & k_1 & k_2 \end{vmatrix}.$$

где индексы 1 и 2 отражают эффект замещения.

Схема (3) приводит к бесконечной системе уравнений.[‡]

$$\frac{dR(0, 1)}{d\tau} = -R(0, 1)(2k_1N + k_2L + 2k_1T), \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR(l, t)}{d\tau} = & -R(l, t)[k_2L + 2k_1T + R(2k_1t + k_2l)] + \\ & + 2k_1 \sum_{l_1=0}^l \sum_{t_1=1}^t R(l_1, t_1)[(t - t_1 + 1)R(l - l_1 - 1, t - t_1 + 1)] + \\ & + k_2 \sum_{l_1=0}^l \sum_{t_1=1}^t R(l_1, t_1)[(l - l_1 + 1)R(l - l_1 + 1, t - t_1)], \end{aligned}$$

где τ — текущее время, начальные условия: $R(0, 1) = N_0$ — общее число молекул в начальный момент времени, $R(l, t) = 0$ для l и $t = 1, 2, \dots$. Здесь и далее использованы обозначения

$$N = \sum_{l, t} R(l, t), \quad L = \sum_{l, t} lR(l, t), \quad T = \sum_{l, t} tR(l, t).$$

где N — общая концентрация молекул, содержащих звенья l и t , относительные содержания которых L и T соответственно.

Необходимо отметить следующее. Согласно данным работы²³, исходный мономер следует рассматривать как t -звено, мономер с одной прореагировавшей В-группой — как l -звено, а с обеими прореагировавшими В-группами — как d -звено, при этом справедливы соотношение

$$T = D + 1$$

и начальное условие

$$R(0, 1) = N_0.$$

Однако возможен и иной подход.[§] Исходный мономер как звено не рассматривается. Мономер с одной прореагировав-

[‡] Здесь и далее в кинетических уравнениях концентрации соответствующих реагентов обозначены шрифтом с наклоном (курсивом).

[§] На это обратил внимание Г.В.Малков (ИПХФ РАН).

шей В-группой — l -звено с функциональными группами А и В, с двумя прореагировавшими В-группами — l -звено со свободной функциональной группой А. В этом случае

$$T = D$$

и начальное условие

$$R(0,0) = N_0.$$

В работах ^{24,29} использовали первый подход.

В связи с этим отметим следующее: обычно при теоретическом анализе процессов поликонденсации низкомолекулярные продукты, в частности мономеры и димеры, рассматривают в общем контексте полимерных цепей. Однако в случае СРП мы сталкиваемся с иной ситуацией: поскольку молекулы низкомолекулярных веществ в принципе не могут иметь разветвляющих звеньев, их следовало бы исключить из общего набора разветвленных олигомеров и полимеров. Однако примеров такого подхода в литературе мы не нашли.

Решать систему (4) удобно в свернутом виде, используя производящую функцию

$$\Phi(s, p) = \sum_{l,t} s^l p^t R(l, t),$$

где произвольные переменные s и p относятся к l - и t -звеньям соответственно. Таким образом, простой подстановкой вместо бесконечной системы (4) получают следующее уравнение в частных производных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(s, p)}{\partial \tau} = & -\Phi(s, p)(2k_1 T + k_2 L) - \\ & -N(2k_1 p \Phi_p + k_2 s \Phi_s) + \Phi(s, p)(2k_1 s \Phi_p + k_2 \Phi_s), \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_s & \equiv \frac{\partial \Phi(s, p)}{\partial s}, \\ \Phi_p & \equiv \frac{\partial \Phi(s, p)}{\partial p}. \end{aligned}$$

Решить это уравнение, особенно с произвольным значением кинетических констант k_1 и k_2 , не представляется возможным. Поэтому принимают

$$\begin{aligned} \Phi(1, 1) &= N, \\ \Phi_s(1, 1) &= L, \\ \Phi_p(1, 1) &= T, \\ \Phi_{ss} &\equiv \frac{\partial^2 \Phi(1, 1)}{\partial s^2} = \sum_{l,t} l^2 R(l, t) - L, \\ \Phi_{sp} &\equiv \frac{\partial^2 \Phi(1, 1)}{\partial s \partial p} = \sum_{l,t} l t R(l, t), \\ \Phi_{pp} &\equiv \frac{\partial^2 \Phi(1, 1)}{\partial p^2} = \sum_{l,t} t^2 R(l, t) - T, \end{aligned}$$

и путем последовательного дифференцирования по переменным s и p с последующим приравнованием их к единице получают систему уравнений для моментов производящей функции

$$\frac{dN}{d\tau} = -N(2k_1 T + k_2 L), \quad (6)$$

$$\frac{dL}{d\tau} = -k_2 L N + 2k_1 T N,$$

$$\frac{dT}{d\tau} = -2k_1 T N,$$

$$\frac{d\Phi_{ss}}{dt} = -2k_2 \Phi_{ss} N + 4k_1 \Phi_{sp} N + 2L(2k_1 T + 2k_1 \Phi_{ps} + k_2 \Phi_{ss}),$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{sp}}{d\tau} = & -(2k_1 + k_2) \Phi_{sp} N + 2k_1 \Phi_{pp} N + T(2k_1 \Phi_{sp} + k_2 \Phi_{ss}) + \\ & + L(2k_1 \Phi_{pp} + k_2 \Phi_{sp}) + 2k_1 T^2, \end{aligned}$$

$$\frac{d\Phi_{pp}}{d\tau} = -4k_1 \Phi_{pp} N + 2T(2k_1 \Phi_{pp} + k_2 \Phi_{sp})$$

с начальными значениями $N = N_0$, $L = 0$, $T = N_0$, $\Phi_{ss} = 0$, $\Phi_{sp} = 0$, $\Phi_{pp} = 0$.

Особенности структуры СРП учитывают следующим образом. Между числом разнотипных звеньев имеется связь

$$d = t - 1, \quad (7)$$

$$m = d + l + t = 2t + l - 1,$$

где m — общее число звеньев в молекуле. Поэтому если $R(l, t)$ — концентрация молекул определенного строения (с данным числом линейных и концевых звеньев), то с учетом соотношений (7) для средних относительных содержаний соответствующих звеньев получаем выражения

$$\bar{L}_n = \frac{1}{N} \sum_{l,t} l R(l, t) = \frac{\Phi_s(1, 1)}{\Phi(1, 1)}$$

$$\bar{T}_n = \frac{1}{N} \sum_{l,t} t R(l, t) = \frac{\Phi_p(1, 1)}{\Phi(1, 1)},$$

$$\bar{D}_n = \frac{1}{N} \sum_{l,t} (t - 1) R(l, t) = \bar{T}_n - 1.$$

Среднечисленная степень полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{1}{N} \sum_{l,t} (2t + l - 1) R(l, t) = 2\bar{T}_n + \bar{L}_n - 1.$$

Средневесовые значения структурных параметров определяют формулы:

$$\bar{L}_w = \frac{\sum_{l,t} l^2 R(l, t)}{\sum_{l,t} l R(l, t)} = \frac{\Phi_{ss}(1, 1)}{\Phi_s(1, 1)} + 1,$$

$$\bar{T}_w = \frac{\sum_{l,t} t^2 R(l, t)}{\sum_{l,t} t R(l, t)} = \frac{\Phi_{pp}(1, 1)}{\Phi_p(1, 1)} + 1,$$

$$\bar{D}_w = \frac{\sum_{l,t} t^2 R(l, t) - 2 \sum_{l,t} t R(l, t) + N}{\sum_{l,t} t R(l, t) - N} =$$

$$= \frac{\Phi_{pp}(1, 1) - 2\Phi_p(1, 1) + \Phi(1, 1)}{2\Phi_p(1, 1) + \Phi_s(1, 1) - \Phi(1, 1)},$$

$$\bar{P}_w = \frac{4 \sum_{l,t} l^2 R(l,t) + 4 \sum_{l,t} l t R(l,t)}{2 \sum_{l,t} t R(l,t) + \sum_{l,t} l R(l,t) - N} + \frac{\sum_{l,t} l^2 R(l,t) + N - 4T - 2L}{2 \sum_{l,t} t R(l,t) + \sum_{l,t} l R(l,t) - N} = \frac{4\Phi_{pp}(1,1) + 4\Phi_{sp}(1,1) + \Phi_{ss}(1,1) - \Phi_s(1,1) + \Phi(1,1)}{2\Phi_p(1,1) + \Phi_s(1,1) - \Phi(1,1)}$$

Глубина превращения по В-группам

$$\alpha_B = \frac{\alpha_A}{2}.$$

При этом число цепей

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \alpha_A.$$

Следовательно, среднечисленная степень полимеризации

$$\bar{P}_n = (1 - 2\alpha_B)^{-1}$$

не зависит от кинетических условий. Вместе с тем среднемассовая степень полимеризации и, соответственно, ширина ММР

$$\gamma = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$$

существенно зависят от соотношения кинетических констант k_1 и k_2 (рис. 2). Как видно, при малом значении k_2 , т.е. когда реагируют преимущественно концевые функциональные группы (отрицательный эффект замещения), ширина ММР возрастает уже при низких конверсиях, $\gamma \rightarrow 2$ (разрыв на графике функции от 1.9 до 2). Заметим, что степень полимеризации также близка к 2. При больших значениях k_2 , т.е. при условии достаточной реакционной способности функциональных групп, принадлежащих l -звеньям (положительный эффект замещения или его отсутствие), заметный рост γ наблюдается только при высоких степенях превращения.

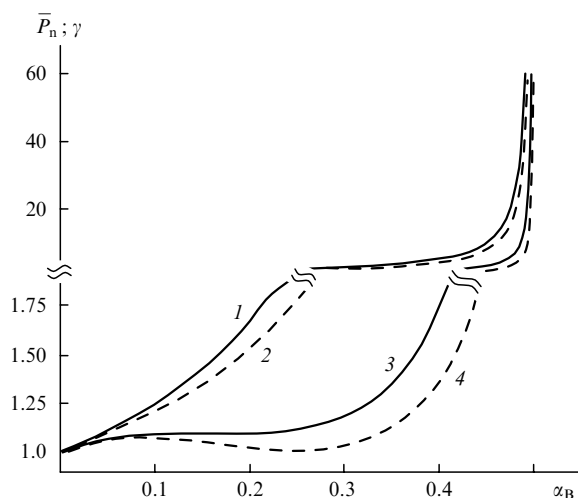


Рис. 2. Изменение параметров ММР в ходе реакции.²⁴ 1 — $\bar{P}_n$; 2–4 — $\bar{P}_w/\bar{P}_n$; $k_2/k_1 = 10$ (2), 1 (3), 0.1 (4).

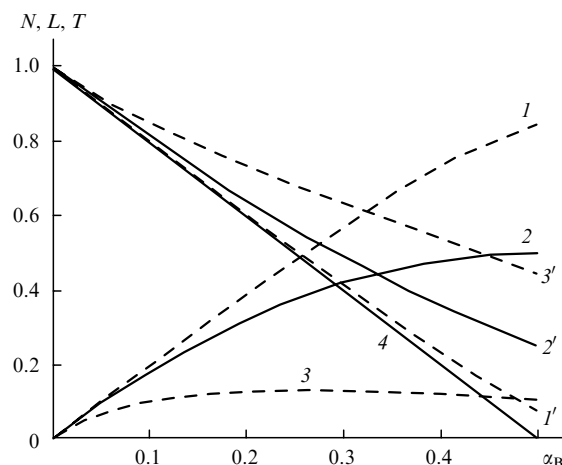


Рис. 3. Изменение параметров N , L и T в ходе поликонденсации мономеров AB_2 .²⁴ 1–3 — L , 1'–3' — T , 4 — N . Все величины отнесены к начальному числу молекул мономера N_0 ; $k_2/k_1 = 0.1$ (1, 1'), 1 (2, 2') и 10 (3, 3').

Общая и относительная (отнесенная к N_0) концентрации концевых звеньев в системе убывают с конверсией тем значительнее, чем меньше отношение k_2/k_1 (рис. 3). При обратном соотношении даже в конце реакции общее содержание t -звеньев в системе довольно велико. Значение отношения k_2/k_1 сказывается на характере накопления l -звеньев: при малом значении концентрация увеличивается с глубиной превращения почти линейно, а при большом — довольно быстро достигает некоторой предельной величины и в дальнейшем несколько снижается.

Поскольку

$$D = T - N,$$

то при низком значении k_2/k_1 общая концентрация d -звеньев незначительна и увеличивается с ростом отношения констант скорости второго и первого присоединения (см. рис. 3).

Используя данные, приведенные на рис. 3, по формуле (1) можно рассчитать параметр ДВ. Графики зависимости ДВ от α_B представлены на рис. 4. Как видно, при положительном эффекте замещения значения параметра ДВ высокие, тогда как при малых k_2/k_1 они невелики. По этому параметру СРП при $k_2/k_1 > 1$ могут быть сравнимы с дендримерами, для которых ДВ = 1, однако отличия существенны из-за наличия для СРП широких распределений по массе и структурным параметрам.

Как при поликонденсации в макромолекулах меняется среднее содержание реакционноспособных линейных и концевых звеньев, показано на рис. 5. При низком значении k_2 быстрее накапливаются l -звенья, а t -звенья до самых глубоких конверсий остаются на уровне одно звено на молекулу. При высоком значении k_2 , естественно, наблюдается обратная картина: относительно медленное накопление l -звеньев вследствие их расходования и более быстрое накопление t -звеньев в структуре макромолекул.

Среднечисленная степень ветвления $\bar{D}_n$ слабо возрастает с глубиной превращения, особенно при малом значении k_2 (рис. 6). Вместе с тем ширина распределения $\bar{D}_w/\bar{D}_n$ меняется в больших пределах. Обращает на себя внимание необычный, но вполне объяснимый экстремальный вид зависимости этого параметра от конверсии: дело в том, что при $\alpha \rightarrow 0$ имеем $\bar{D}_n \rightarrow 0$, а $\bar{D}_w \rightarrow 1$. Минимальное значение

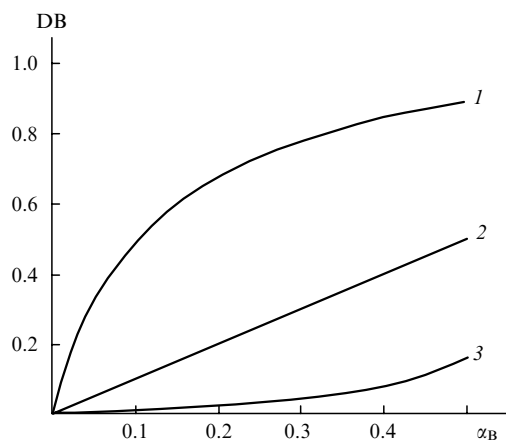


Рис. 4. Изменение параметра DB в ходе поликонденсации мономеров AB_2 .²⁴ $k_2/k_1 = 10$ (1), 1 (2) и 0.1 (3).

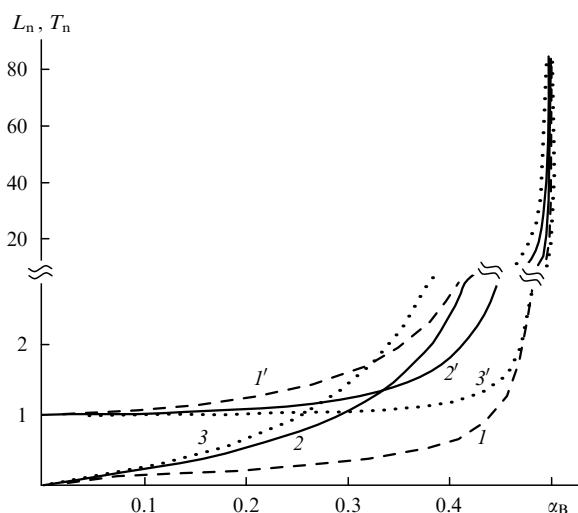


Рис. 5. Изменение структурных характеристик макромолекул в ходе поликонденсации мономеров AB_2 .²⁴ 1–3 — линейные звенья (L_n), 1'–3' — концевые звенья (T_n). $k_2/k_1 = 10$ (1, 1'), 1 (2, 2'), 0.1 (3, 3').

$\bar{D}_w/\bar{D}_n \approx 6.8$ и очень слабо зависит от соотношения кинетических констант (в третьем знаке). Но положение точки минимума по оси конверсий заметно смещается в сторону больших значений α_B с уменьшением k_2 .

Заметим, что в работе³⁰, по-видимому, впервые был поставлен вопрос о функциях распределения по структурным параметрам (авторы сравнивали средневесовые значения параметров ветвления Фреши и Фрея), правда, на основе вероятностного подхода.

Именно широкими распределениями по молекулярной массе и степени ветвления обусловлен поиск особых приемов проведения поликонденсации. В частности, было предложено использовать небольшие добавки сомономера типа B_f ($f = 2, 3, \dots$), играющего роль корневого звена. Одна из первых работ этого плана — синтез полиэфира в блоке по реакции 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты и 2-(гидроксиметил)-2-этилпропан-1,3-диола.³¹ Полимер имел молекулярную массу 1200–44 300 и степень ветвления $\sim 80\%$

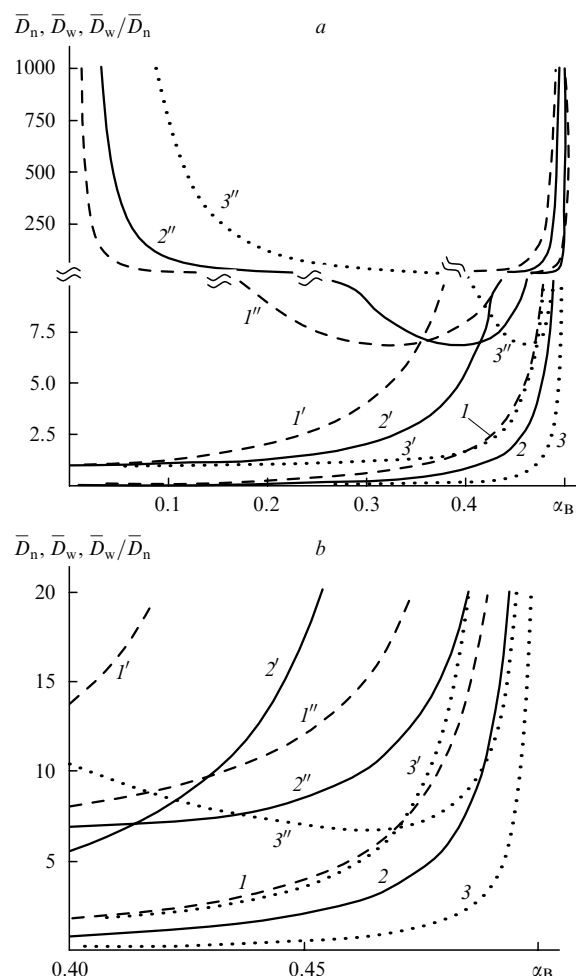


Рис. 6. Изменение характеристики ветвления макромолекул в ходе поликонденсации мономеров AB_2 при $0 < \alpha_B < 0.5$ (а) и $0.40 < \alpha_B < 0.5$ (b).²⁴ 1–3 — $\bar{D}_n$, 1'–3' — $\bar{D}_w$, 1''–3'' — $\bar{D}_w/\bar{D}_n$; $k_2/k_1 = 10$ (1, 1', 1''), 1 (2, 2', 2''), 0.1 (3, 3', 3'').

(по данным ЯМР ^{13}C). Этот и другие приемы, приводящие к снижению индекса полидисперсности, такие как сополиконденсация мономеров (олигомеров) типа $A_2 + B_3$, постепенная дозировка реагентов в реактор, описаны в работах^{32–36} (см.[¶]), а их кинетическое обоснование — в статьях^{37–41}.

Авторы исследований^{37,38} решали систему уравнений типа (4) для смеси $AB_2 + B_f$, где $f \leq 30$, при условии равенства кинетических констант k_1 и k_2 и нашли, что кривая зависимости индекса полидисперсности от конверсии $\gamma(\alpha_A)$ проходит через максимум и снижается к моменту предельного выхода (рис. 7). При этом с увеличением функциональности f предельное значение $\gamma_{пр}$ снижается и в зависимости от концентрации корневого мономера B_f оно может приближаться к единице (рис. 7, б).

Аналогичные результаты получены в работе³⁹ с использованием метода моментов производящей функции.

¶ Читатель может найти более подробную информацию о работах, в которых были использованы эти методы синтеза СРП, включая промышленные, в цитированных выше публикациях, особенно в обзоре⁵.

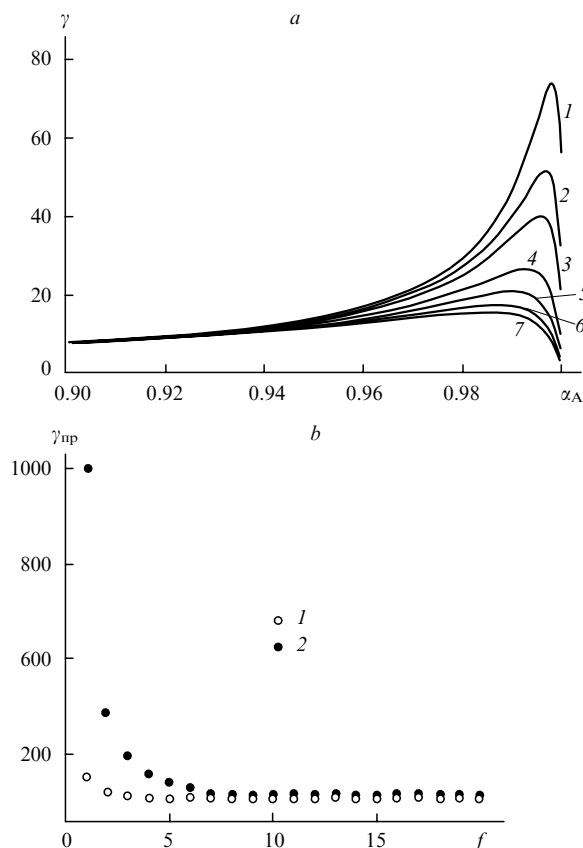
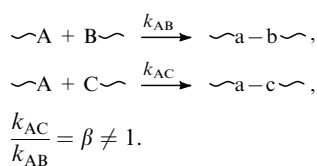


Рис. 7. Изменение индекса полидисперсности (γ) при поликонденсации системы $AB_2 + B_f$ (a) и предельного значения индекса полидисперсности ($\gamma_{пр}$) в зависимости от функциональности (f) корневого звена (b).³⁸
 a: $\lambda = [B_f]/[AB_2] = 10^{-3}$; $f = 6$ (1), 8 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6), 30 (7); b: $\lambda = 10^{-2}$ (1), 10^{-3} (2).

Ченг и Ванг⁴⁰ рассмотрели случай $AB_2 + C_3$, т.е. когда функциональные группы основного и корневого мономеров различны.



Кинетические уравнения решали методом моментов производящей функции (см. выше).

Результаты расчетов, отражающие влияние концентрации корневого звена и относительной реакционной способности С-групп на предельное значение $\gamma_{пр}$, представлены на рис. 8. Видно, что с ростом β индекс полидисперсности снижается тем существеннее, чем выше концентрация С-групп. Вместе с тем эффект концентрации приводит к повышению $\gamma_{пр}$, если $\beta \ll 1$.

При изучении эффекта замещения⁴¹ в системе $AB_2 + B_3$ также был использован метод моментов производящей функции. Предполагалось значительное изменение кинетических констант: в результате реагирования первой В-группы реакционная способность оставшихся возрастала (положительный эффект) или уменьшалась (отрицательный эффект) на порядок, и еще на порядок изменялась после реагирования

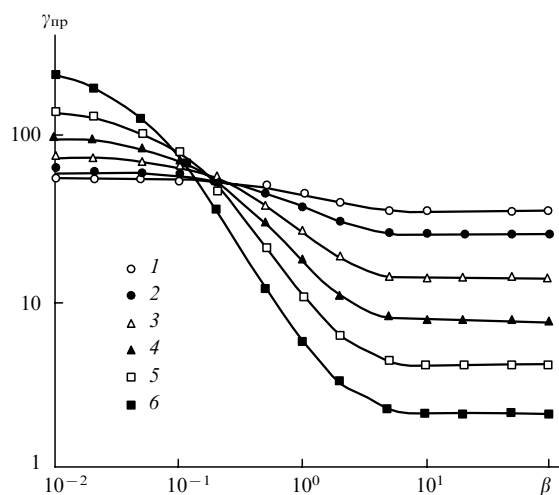


Рис. 8. Зависимости предельного индекса полидисперсности СРП от относительной концентрации корневого звена λ и его относительной реакционной способности $\beta = k_{AC}/k_{AB}$.⁴⁰
 $\lambda = [C_3]/[AB_2] = 0.001$ (1), 0.002 (2), 0.005 (3), 0.01 (4), 0.02 (5), 0.05 (6).

второй В-группы. Анализ данных, приведенных на рис. 9, показал, что эффект замещения влияет на ширину ММР получаемого полимера: в случае положительного эффекта (см. рис. 9,а) индекс полидисперсности сильно увеличивается с конверсией, причем концентрация корневого звена практически роли не играет, тогда как при отрицательном (см. рис. 9,с) эффекте значение γ незначительно возрастает, причем с ростом концентрации B_3 на графике зависимости $\gamma(\alpha_A)$ отчетливее проявляется максимум.

Влияние эффекта замещения на параметр DB иллюстрирует рис. 10: при положительном эффекте значение DB сильно увеличивается с конверсией, а при отрицательном — остается на низком уровне. Качественно эти результаты объясняют особенности структуры распространенного промышленного СРП «Boltorn H40»: как показано в работе⁴², в процессе поликонденсации имеет место отрицательный эффект замещения.

В работах^{39, 43} обсужден еще один технологический вариант, приводящий к сужению ММР: постепенное дозирование мономера AB_2 в реактор, причем корневой мономер (в рассматриваемом случае B_2) вводится с первой порцией. Показано, что эффективность приема зависит как от концентрации корневого звена, так и от числа порций. Из данных, приведенных на рис. 11, следует, что $\gamma_{пр}$ уменьшается с увеличением числа дозировок. Такой же результат получают при повышении концентрации B_2 . Ниже приведены соответствующие значения предельного индекса полидисперсности ($\alpha_A \approx 0.95$) при пятикратной дозировке мономера.⁴²

$[B_2], \%$	0	1	5	10	15
$\gamma_{пр}$	$\sim 10^7$	20	4	2.6	2.5

В расчетах не учитывали возможность реакции циклизации. Вместе с тем изучение СРП на основе силоксиланов⁴⁴ типа AB_2 , AB_4 и AB_6 показало, что поликонденсация сопровождается внутримолекулярной циклизацией, вследствие чего молекулярная масса ограничивается значением $\sim 5000 - 10\,000$, а индекс полидисперсности ~ 2 . Наличие

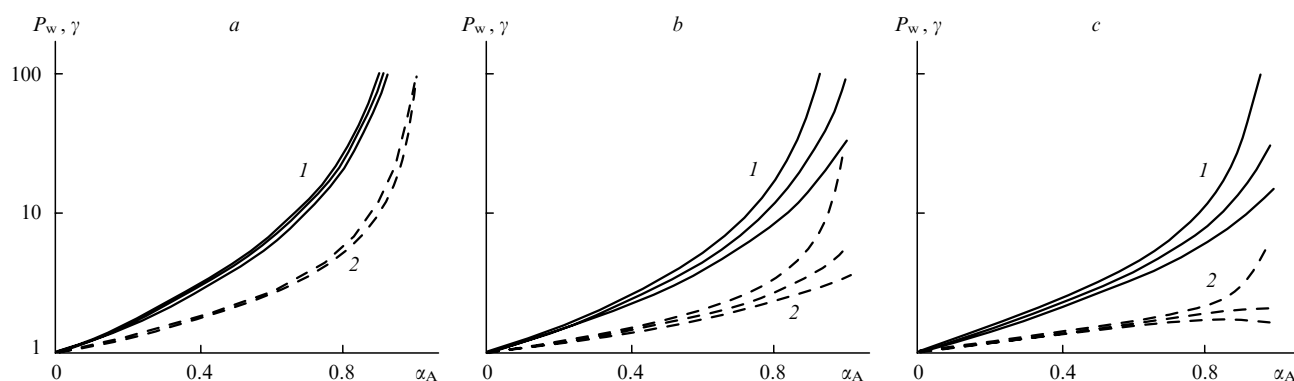


Рис. 9. Влияние наличия корневого звена B_3 и эффекта замещения на средневзвешенную степень полимеризации (I) и индекс полидисперсности (2).⁴¹

Эффект замещения: a — положительный, b — отсутствует, c — отрицательный. В каждой серии кривых сверху вниз $\lambda = [B_3]/[AB_2] = 0, 0.05$ и 0.1 .

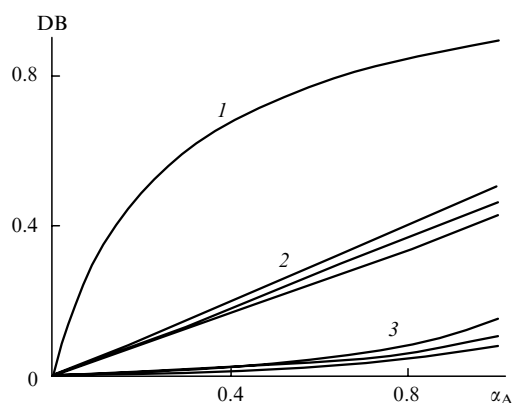


Рис. 10. Влияние наличия корневого звена B_3 и эффекта замещения на параметр DB .⁴¹

Эффект замещения: 1 — положительный, 2 — отсутствует, 3 — отрицательный. В каждой серии кривых сверху вниз $\lambda = [B_3]/[AB_2] = 0, 0.05$ и 0.1 .

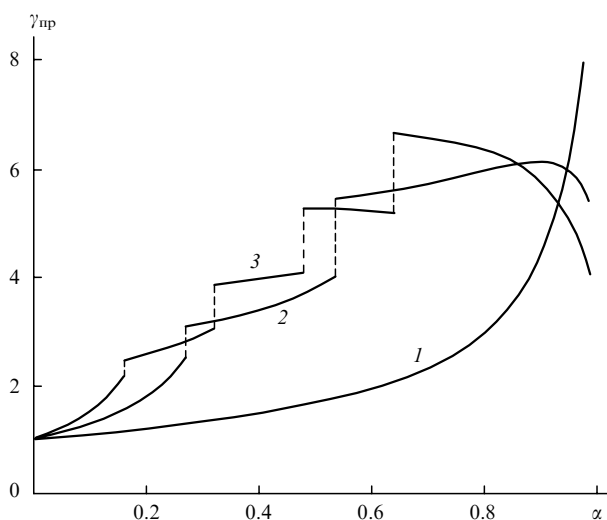


Рис. 11. Зависимости $\gamma_{пр}(\alpha)$, иллюстрирующие эффект постепенного дозирования мономера AB_2 .⁴²

Дозировка: 1 — однократная, 2 — трехкратная, 3 — пятикратная. На каждой стадии $\alpha_A = 80\%$; концентрация B_2 равна 5% .

циклов в СРП на основе диметил-5-(ω -гидроксиалкокси)-изофталатов установлено методом времяпролетной масс-спектрометрии с матричной лазерной десорбционной ионизацией.^{45,46} Следует обратить внимание на сильную зависимость циклизации от относительной концентрации корневых звеньев (рис. 12, a): в отсутствие таковых доля циклизированных макромолекул достигает 100% и снижается практически до нуля с ростом концентрации корневых звеньев, что коррелирует со снижением молекулярной массы (рис. 12, b).⁴⁵

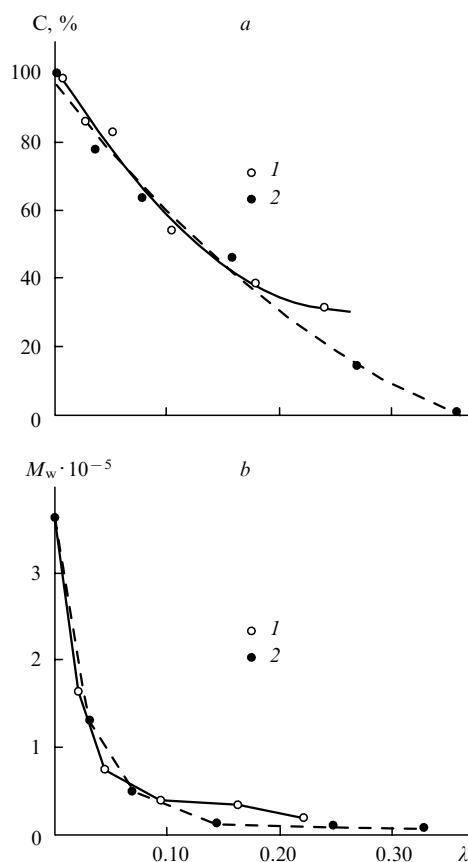
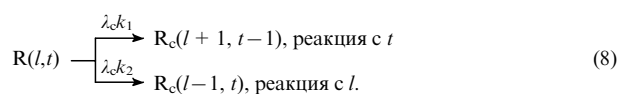


Рис. 12. Зависимости выхода циклических продуктов C (a) и средневзвешенной молекулярной массы (b) от относительной концентрации корневых звеньев B_2 (1) и B_3 (2).⁴⁵

При исследовании реакции циклизации, где определяющую роль играют конфигурация и конформация макромолекул, обычно используют методы компьютерного моделирования.⁴⁷ Так, авторами работы⁴⁸ с привлечением метода Монте-Карло (МК) показано, что при поликонденсации АВ₂ и АВ₄ доля молекул, содержащих циклы, увеличивается пропорционально степени полимеризации. В конце процесса все макромолекулы имеют циклическую структуру. В табл. 1 приведены данные о распределении мономеров АВ₂ и АВ₄ в зависимости от размера цикла m_c . Вследствие циклизации конечные значения средних степеней полимеризации СРП ($\bar{P}_n$ и $\bar{P}_w$) сравнительно невелики.

Для обоснования корректности аналитического подхода авторы работы⁴⁹ воспользовались методом МК. Система (3) была дополнена реакцией образования циклической молекулы в результате внутримолекулярного взаимодействия групп А и В (коэффициент $\lambda_c < 1$ учитывал возможность реакции циклизации)



Очевидно, что циклические молекулы друг с другом реагировать не могут ввиду отсутствия А-групп, но благодаря наличию В-групп вступают в реакцию с ациклическими молекулами. Соответственно, система дифференциальных уравнений типа (4) была дополнена двумя уравнениями для производящих функций: отдельно для ациклических и для циклических молекул. Далее, как обычно, решали систему уравнений для моментов.

Оказалось, что оба метода — аналитический расчет и компьютерное моделирование на двумерной решетке — по выходу циклических продуктов дают более или менее согласующиеся результаты, однако при всех выбранных кинетических константах доля этих продуктов крайне мала, не более 10% от общей массы полимера. Такой результат противоречит данным работ^{45, 46, 48}. Видимо, двумерная модель и кинетический расчет, не учитывающий конфигурационного эффекта, в равной степени не отвечают реальности.

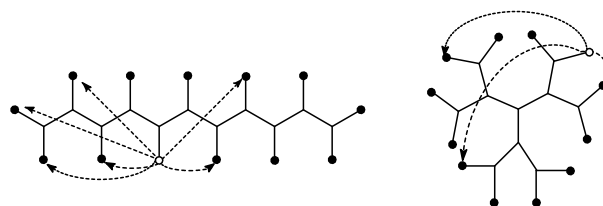
Комбинированный подход к решению задачи о циклизации предложен в работе⁵⁰.

Прежде всего следует сказать о разработанном Душеком с соавт.^{51–53} способе решения системы уравнений типа (4) кинетическим (динамическим) методом МК. Время в этом случае имитируется числом МК-шагов. Скорость всех реакций определяется концентрацией реагирующих веществ, т.е. их числом, отнесенным к объему системы, и кинетическими константами, значения которых задают в зависимости от вида реагента, типа взаимодействующих функциональных

групп и их местоположения в структуре реагирующих веществ.

Например, как показано на схеме 2, взятой из работы⁵⁰, возможны мономолекулярные реакции циклизации (указаны стрелками), константа скорости каждой из которых будет определяться контурной длиной цепи между реагирующими группами. Именно возможность конкретизации структуры реагентов и продуктов реакции, определяет преимущество предложенного комбинированного метода перед традиционными способами решения уравнений химической кинетики.

Схема 2



На каждом шаге «разыгрывается» вероятность акта реакции в соответствии с иерархией событий: сначала выбирается тип реакции, мономолекулярная (циклизация) или бимолекулярная (рост цепи), затем реагенты и затем функциональные группы. Этот выбор определяет величину кинетической константы и, соответственно, приращение соответствующего продукта реакции за МК-шаг, т.е. ее скорость. Поскольку в процессе решения моделируются конкретные топологические структуры, предложенный метод позволяет определить кинетику формирования архитектуры сетчатого полимера. При этом возможен учет таких факторов, как эффекты замещения и исключенного объема.

В первом приближении вероятность циклизации считали как взвешенное среднее по двум предельным структурам: линейной и сферической (см. схему 2). При этом для вероятности образования цикла (p_c), состоящего из m_c сегментов, использовали соотношение Штокмайера – Якобсона

$$p_c(m_c) \propto m_c^{-3/2}.$$

Константу скорости циклизации получали, проведя усреднение по всем положениям В-групп.

Результаты вычислений можно суммировать следующим образом:

- при данной конверсии доля структур, содержащих циклы, растет с увеличением молекулярной массы и стремится к некоторому предельному значению;
- общее содержание циклических макромолекул увеличивается с конверсией и в пределе стремится к 100%;
- степень циклизации зависит от гибкости структурных единиц (т.е. от минимального размера цикла).

Эти выводы иллюстрирует рис. 13. Как видно, заметное накопление циклов наблюдается при конверсии, превышающей 90%, причем их доля тем больше, чем выше степень полимеризации. Самые малые молекулы циклов практически не имеют.

В качестве примера в табл. 2 приведены результаты расчетов и экспериментальные данные по определению доли циклических продуктов при поликонденсации 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты (БГМПК), полученные методом времяпролетной масс-спектрометрии с матричной лазерной десорбционной ионизацией. Удовлетворитель-

Таблица 1. Характеристика циклических структур СРП.⁴⁸

m_c	Численная доля продукта циклизации	
	AB ₂ (см. ^a)	AB ₄ (см. ^b)
1	0.786	0.815
2	0.126	0.131
3	0.042	0.034
4	0.019	0.013
5	0.009	0.009

^a $\bar{P}_n = 10.7$; $\bar{P}_w = 86$. ^b $\bar{P}_n = 7.5$; $\bar{P}_w = 37$.

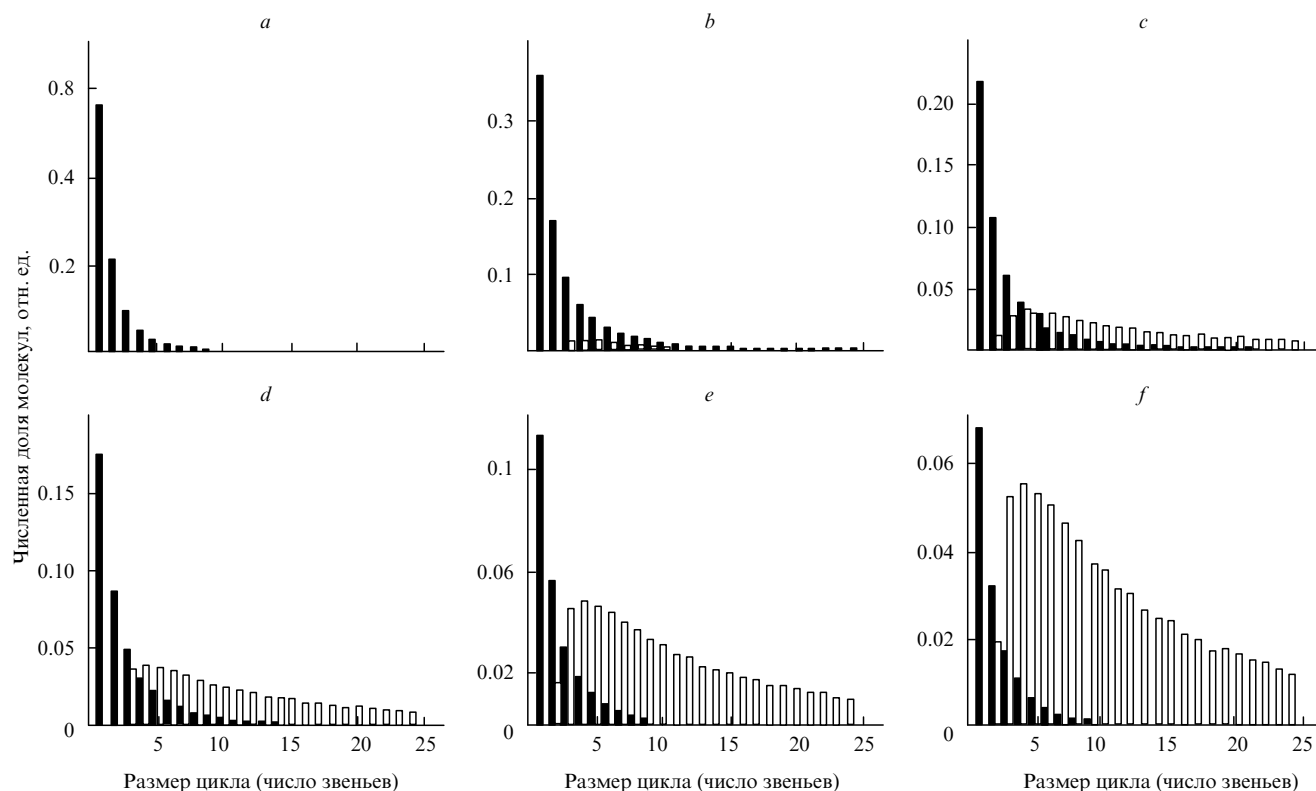


Рис. 13. Численная доля циклических (светлые столбики) и ациклических (темные столбики) молекул как функция размера и глубины превращения α_A .⁵⁰ $\alpha_A = 0.5$ (a), 0.8 (b), 0.94 (c), 0.96 (d), 0.98 (e), 0.99 (f).

Таблица 2. Мольная доля циклических продуктов в зависимости от степени полимеризации (P) БГМПК.⁵⁰

P	$\alpha_A = 0.840$		$\alpha_A = 0.947$		$\alpha_A = 0.981$	
	экспе- римент	расчет	экспе- римент	расчет	экспе- римент	расчет
4	0.16	0.16	0.30	0.46	0.48	0.73
5	0.30	0.21	0.47	0.52	0.60	0.77
6	0.39	0.25	0.46	0.58	0.83	0.83
7	0.28	0.28	0.47	0.63	0.75	0.86
8	0.29	0.30	0.42	0.68	0.75	0.88
9	0.34	0.34	0.66	0.72	0.77	0.90
10	0.27	0.35	0.61	0.74	0.74	0.91
11	0.24	0.39	0.48	0.76	0.68	0.92
12	0.29	0.42	0.64	0.78	0.87	0.93
13	—	0.46	0.63	0.78	0.92	0.94

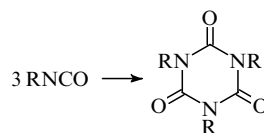
ное согласие приведенных результатов не вызывает сомнения.

В работах^{54,55} указан еще один кинетический фактор, влияющий на топологическую структуру СРП, — внутри-молекулярная трансэтерификация.

III. Полициклотримеризация

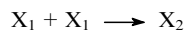
Реакция полициклотримеризации характерна для изоцианатов,^{56–58} производных циановой кислоты^{59,60} и алкинов.^{61–65} С кинетической точки зрения она представляет собой особый случай поликонденсационного процесса, ибо

полимерная цепь растет за счет взаимодействия не двух, как обычно, а трех функциональных групп.



Вне зависимости от химических особенностей механизма реакции ее можно представить²¹ как тримолекулярную в некотором фиктивном времени. Поскольку проблема записи кинетических уравнений сложных химических реакций имеет общее значение, специально рассмотрим этот вопрос, учитывая, что обычно сложность обусловлена наличием системы донорно-акцепторных взаимодействий.

Пусть функциональные группы олигомера X связаны с некоторым агентом Z в комплекс с константой равновесия K , причем в образовании связи принимают участие именно закомплексованные формы реагентов. Таким образом, для процесса димеризации



будет справедливо соотношение

$$\frac{dX_2}{d\tau} = k \left(\frac{KZ}{1 + KZ} \right)^2 X_1^2,$$

где X_1 и X_2 — концентрации мономера и димера, τ — текущее время, Z — концентрация агента Z , k — константа скорости реакции. Это, казалось бы, сложное уравнение приобретает простую форму, если ввести фиктивное время (θ)

Таблица 3. Процессы циклотримеризации моно- и бифункциональных олигомеров.

Уравнение реакции	Константа скорости	Название процесса
$R(1, 1) + R(1, 1) + R(1, 1) \rightarrow R(3, 0)$	k_{111}	Циклотримеризация трех монофункциональных олигомеров
$R(1, 1) + R(1, 1) + R(1, 2) \rightarrow R(3, 1)$	k_{112}	Циклотримеризация двух монофункциональных и одного бифункционального олигомера
$R(1, 1) + R(1, 1) + R(n, b) \rightarrow R(n', b')$, где $n' = n + 2, b' = b - 1$	k_{113}	Циклотримеризация двух монофункциональных и одного полифункционального олигомера
$R(1, 1) + R(1, 2) + R(1, 2) \rightarrow R(3, 2)$	k_{122}	Циклотримеризация одного монофункционального и двух бифункциональных олигомеров
$R(1, 1) + R(1, 2) + R(n, b) \rightarrow R(n', b')$, где $n' = n + 2, b' = b$	k_{123}	Циклотримеризация одного монофункционального, одного бифункционального и одного полифункционального олигомеров
$R(1, 1) + R(n_1, b_1) + R(n_2, b_2) \rightarrow R(n', b')$, где $n' = n_1 + n_2 + 1, b' = b_1 + b_2 - 2$	k_{133}	Циклотримеризация одного монофункционального и двух полифункциональных олигомеров
$R(1, 2) + R(1, 2) + R(1, 2) \rightarrow R(3, 3)$	k_{222}	Циклотримеризация трех бифункциональных олигомеров
$R(1, 2) + R(1, 2) + R(n, b) \rightarrow R(n', b')$, где $n' = n + 2, b' = b + 1$	k_{223}	Циклотримеризация двух бифункциональных и одного полифункционального олигомеров
$R(1, 2) + R(n_1, b_1) + R(n_2, b_2) \rightarrow R(n', b')$, где $n' = n_1 + n_2 + 1, b' = b_1 + b_2 - 1$	k_{233}	Циклотримеризация одного бифункционального и двух полифункциональных олигомеров
$R(n_1, b_1) + R(n_2, b_2) + R(n_3, b_3) \rightarrow R(n', b')$, где $n' = n_1 + n_2 + n_3, b' = b_1 + b_2 + b_3 - 3$	k_{333}	Циклотримеризация трех полифункциональных олигомеров

Примечание. Приняты следующие обозначения: $R(n, b)$ — макромолекулы, где n — число звеньев в макромолекуле, b — число функциональных групп; $R(1, 1)$ и $R(1, 2)$ — исходные моно- и бифункциональные олигомеры; $n = 1, 3, 5, \dots, b = 0, 1, 2, \dots, (n + 3)/2$.

$$\frac{dX_2}{d\theta} = kX_1^2,$$

где

$$\theta = \int_{\xi=0}^{\xi} \left(\frac{KZ}{1 + KZ} \right)^2 d\xi.$$

Общая схема циклотримеризации моно- и бифункциональных олигомеров с учетом разной реакционной способности функциональных групп и эффекта замещения отражена в табл. 3.^{66, 67}

С допущением аддитивности свободной энергии активации, т.е. в предположении, что константу скорости реакции $A + B + C$ можно выразить как

$$k_{ABC} = k_A k_B k_C,$$

имеем:

$$\frac{dR(1, 1)}{d\tau} = -k_1 R(1, 1) F^2,$$

$$\frac{dR(1, 2)}{d\tau} = -2k_2 R(1, 2) F^2,$$

$$\begin{aligned} \frac{dR(n, b)}{d\tau} = & -bk_3 R(n, b) F^2 + k_1^2 R(1, 1)^2 k_3 R(n - 2, b + 1) + \\ & + k_1 R(1, 1) k_3^2 \sum_{j=1}^{n-1} j(b - j + 2) R(i, j) R(n - i, b - j + 2) + \\ & + 4k_2^2 R(1, 2)^2 k_3 R(n - 2, b - 1) + \\ & + k_1 R(1, 1) k_2 R(1, 2) k_3 R(n - 2, b) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + 2k_2 R(1, 2) k_3^2 \sum_{j=1}^{n-1} j(b - j + 2) R(i, j) R(n - i, b - j + 2) + \\ & + \frac{1}{3} k_3^3 \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=1}^{b-2} j l(b - j - l + 1) R(i, j) R(m, l) \cdot \\ & \cdot R(n - i - m, b - j - l + 1), \end{aligned}$$

где

$$F = k_1 A + k_2 B + k_3 C,$$

A, B и C — концентрация функциональных групп моно-, би- и полифункциональных олигомеров соответственно.

Используя производящую функцию

$$\Phi(s, q) = \sum_{n, b} s^n q^b R(n, b),$$

можно описать кинетику процесса системой уравнений

$$\frac{dR(1, 1)}{d\tau} = -k_1 R(1, 1) F^2,$$

$$\frac{dR(1, 2)}{d\tau} = -2k_2 R(1, 2) F^2,$$

$$\frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial \tau} = -k_3 q \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial q} F^2 +$$

$$+ \frac{1}{3} \left[s k_1 R(1, 1) + 2s q k_2 R(1, 2) + k_3 \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial q} \right]^3.$$

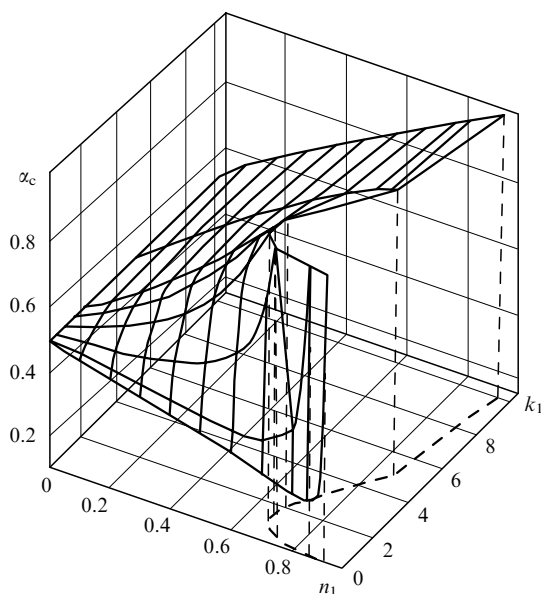


Рис. 14. Зависимость α_c от n_1 и от реакционной способности моноизоцианата ($0.1 \leq k_1 \leq 10$).⁶⁶ Реакционная способность обеих изоцианатных групп диизоцианата одинакова: $k_2 = k_3 = 1$.

При этом производящая функция включает только продукты реакции и, следовательно, $n = 3, 5, 7, \dots$

В работах^{66, 67} получены системы уравнений для моментов производящей функции, решение которых позволило, во-первых, установить интервал конверсии, в котором формируются СРП (до геля-точки), во-вторых, получить информацию об их топологической структуре.

На рис. 14 представлены результаты расчетов,⁶⁶ показывающих зависимость критической конверсии α_c от состава

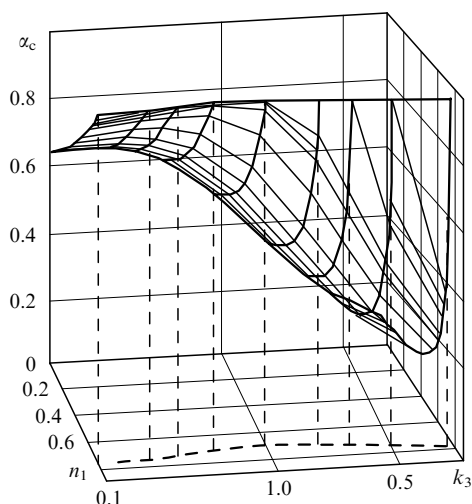


Рис. 15. Зависимость α_c от n_1 и от изменения реакционной способности одной из функциональных групп бифункционального мономера ($0.1 \leq k_3 \leq 10$) после того, как первая функциональная группа прореагировала.⁶⁷ Исходная реакционная способность всех функциональных групп одинакова: $k_1 = k_2 = 1$.

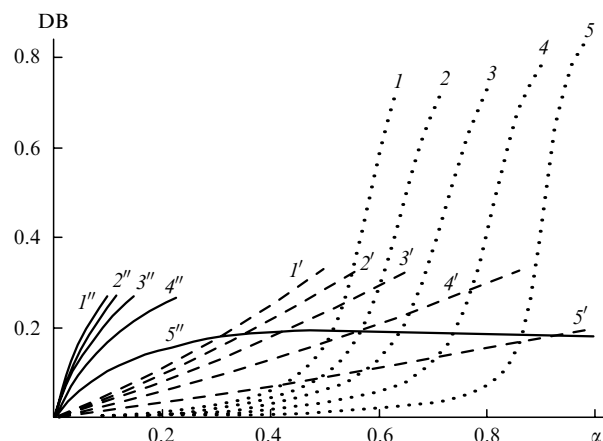


Рис. 16. Зависимость DB от α , k_3 и n_1 .⁶⁷ $k_3 = 0.1$ (1–5), 1 (1'–5'), 10 (1''–5''); $n_1 = 0$ (1, 1', 1''), 0.2 (2, 2', 2''), 0.4 (3, 3', 3''), 0.6 (4, 4', 4''), 0.8 (5, 5', 5''). Кривые обрываются в критической точке.

реакционной смеси и относительной реакционной способности функциональных групп, но без учета эффекта замещения, т.е. $k_1 \neq k_2$, $k_1 \neq k_3$, но $k_2 = k_3$.

Экзотический характер зависимости, а именно, уменьшение критической конверсии с ростом концентрации обрывающей цепи (монофункционального агента) в случае его низкой реакционной способности, обусловлен тем, что сетка формируется главным образом за счет бифункционального агента, а из-за снижения его доли падает α_c .

На рис. 15 представлены результаты расчетов,⁶⁷ показывающих зависимость критической конверсии α_c от состава реакционной смеси и величины эффекта замещения, т.е. от относительной реакционной способности функциональных групп С (т.е. от k_3) при условии, что $k_1 = k_2$. Характерно, что в случае положительного эффекта замещения при относительно невысоком содержании монофункционального компонента критическая конверсия снижается, а при отрицательном — немного повышается α_c .

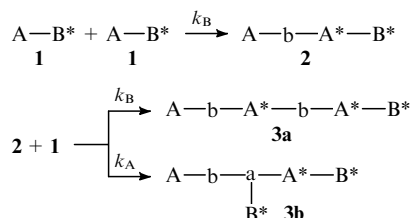
На рис. 16 представлена зависимость параметра DB от кинетических условий процесса — соотношения реагентов и эффекта замещения. Следует заметить, что процессы поликонденсации АВ₂ и циклотримеризации в отношении формирования топологической структуры кардинально различаются (сравните рис. 16 и 4, 10): в первом случае при отрицательном эффекте замещения DB снижается, во втором — значительно возрастает, правда, только при высоких степенях превращения. Это обусловлено тем, что вследствие преимущественного расходования терминальных групп при умеренной конверсии в конце процесса протекает в основном реакция между I-группами, что приводит к накоплению узлов ветвления.

IV. Самоконденсирующаяся виниловая полимеризация

Процесс, получивший название самоконденсирующейся виниловой полимеризации (Self-Condensing Vinyl Polymerisation (SCVP)),⁶⁸ относят к полимеризационному типу,⁵ однако по кинетическим признакам это типичная реакция поликонденсации. При этом в качестве «строительного материала» используют так называемые инимеры — соединения, несущие

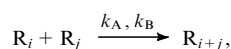
щие одновременно способную к полимеризации винильную и иницирующую группы.^{69–71}

Если молекулу инициатора обозначить как АВ*, где А — винильная, В* — иницирующая группа, причем химический механизм иницирования не имеет значения, схему процесса можно представить следующим образом:^{71–74}



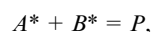
Звездочкой обозначен активный центр: в работе⁶⁸ — это катион, в работе⁶⁹ — радикал, стабилизированный 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксидом (ТЕМПО), в работах^{70,71} — лабильные связи алкил-галоген, обеспечивающие реализацию «живой» полимеризации по механизму радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP)),^{8,75} в работе⁷⁶ — триэтилсилогруппа, под действием нуклеофильного агента обратимо отщепляющаяся от инициатора (полимеризация с переносом группы (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT))).

Рост цепи начинается с димеризации. В последующем появляется возможность разветвления (3b). В общем, процесс соответствует схеме, определяющей поликонденсационный тип образования макромолекул,^{77,78}



где индексы i и j обозначают число звеньев в цепи.

Работы^{72,73} посвящены кинетическому анализу SCVP. Как видно из схемы 3, начиная с димера, полимеры, получаемые в этом процессе и путем поликонденсации мономеров типа АВ₂, несомненно, сходны. Во-первых, каждая макромолекула содержит одну группу А, способную реагировать с А* и В*, которые аналогичны группам В в СРП, полученных на основе АВ₂. Во-вторых, в обоих случаях этих групп тем больше, чем выше степень полимеризации макромолекулы. Сравнительно небольшое различие заключается в том, что



тогда как

$$B = P + 1.$$

Здесь P — степень полимеризации. Этим соотношениям соответствует и структура мономеров ($A^* = 0$, $B = 2$ при $P = 1$).

Как и при поликонденсации, в структуре макромолекул, полученных методом SCVP, имеются три типа звеньев: терминальные (t_m и t_l), линейные (l_c , l_m и l_v) и разветвляющие (d) (схеме 4). Авторы работы⁷³ различают линейные звенья по их происхождению: в результате реакции винильной А-группы мономера (индекс v) или полимера (индекс c).

Однако между этими двумя процессами существует кардинальное различие. При поликонденсации расходуются обе реакционноспособные группы — А и В, а при SCVP расходуются только группа А, общее же содержание активных центров ($A^* + B^*$) остается постоянным. Тем не менее, как

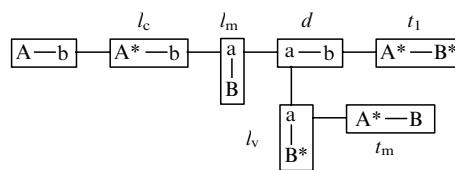


Схема 4

показано в работах^{72,73}, кинетические закономерности обоих процессов (характер увеличения степени полимеризации, индекса полидисперсности, степени ветвления) весьма близки (рис. 17,а). При этом неравенство кинетических констант k_A и k_B соответствует эффекту замещения при поликонденсации. Однако зависимости параметра DB от соотношения констант для этих процессов различаются. Если при поликонденсации DB тем выше, чем больше отношение k_2/k_1 , то в случае SCVP кривая зависимости DB от k_A/k_B проходит через максимум — 0.5 при $k_A/k_B = 2.6$ (рис. 17,б). В этом заключается особенность последнего процесса: преимущественное реагирование винильной связи как с группой А*, так и с группой В* стимулирует образование линейной структуры.

Сравнение рассчитанных закономерностей с экспериментальными данными по SCVP 2-(2-бромпропионилокси)-этилакрилата показало,⁷⁴ что кинетика расхода В* наилучшим образом описывается при $k_A/k_B = 4.5$. Вместе с тем оказалось, что полученные экспериментально конечные значения и молекулярной массы, и индекса полидисперсности существенно ниже расчетных (рис. 18), поэтому необходимо учитывать возможность протекания реакции циклизации.

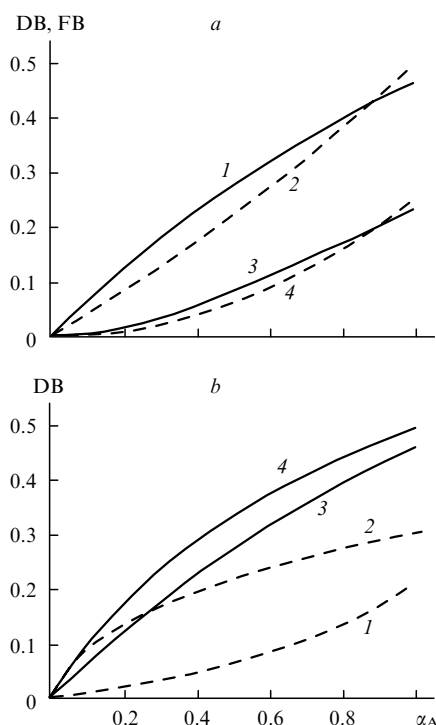


Рис. 17. Зависимости параметров DB и FB от конверсии по группам А для АВ* и АВ₂ (а), а также параметра DB для АВ* от конверсии по группам А и от относительной реакционной способности $\beta = k_A/k_B$ (б).⁷³

а: 1 — DB для АВ*, 2 — DB для АВ₂, 3 — FB для АВ*, 4 — FB для АВ₂; б: $\beta = 0.1$ (1), 40 (2), 1 (3), 2.6 (4).

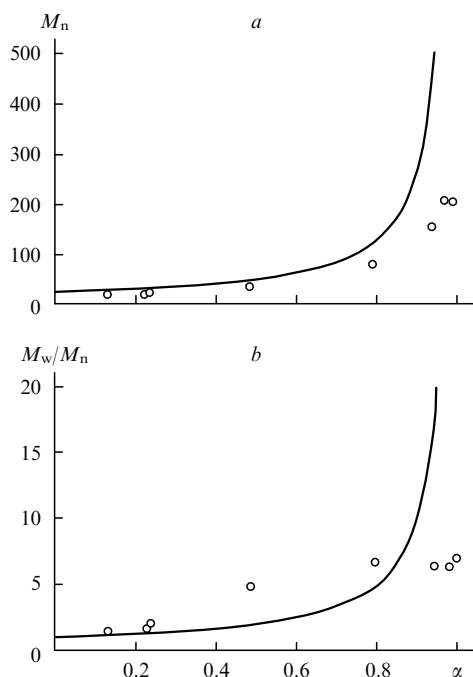
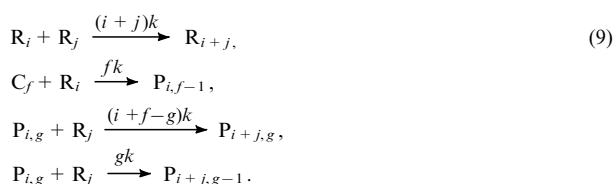


Рис. 18. Изменение среднечисленной молекулярной массы (а) и индекса полидисперсности при SCVP 2-(2-бромпропионил-окси)этилакрилата (b).⁷⁴

Точки — эксперимент, кривые — расчет.

По аналогии с поликонденсацией в качестве эффективного способа снижения индекса полидисперсности γ Мюллер с соавт.^{79–81} предложил использовать мультифункциональный инициатор и методику постепенного введения инимера в систему по ходу реакции.^{79–82}

При равенстве кинетических констант $k_A = k_B = k$ общая схема имеет вид^{79–82}



Здесь R_i — макромолекула размером i , имеющая А-группу; $P_{i,g}$ — молекула размером i без группы А, имеющая g активных центров от инициатора; число активных центров в такой макромолекуле равно $i+f$; C_f — f -функциональный инициатор.

Решение уравнений, соответствующих системе (9), дало следующие результаты.^{79,80} При $\alpha_A \rightarrow 1$

$$\begin{aligned} \bar{P}_n &= f\varphi, \\ \bar{P}_w &= f\varphi + (1+\varphi)^2, \end{aligned}$$

где

$$\varphi = \frac{M_0}{fC_f}$$

— отношение концентраций активных групп инимера и инициатора.

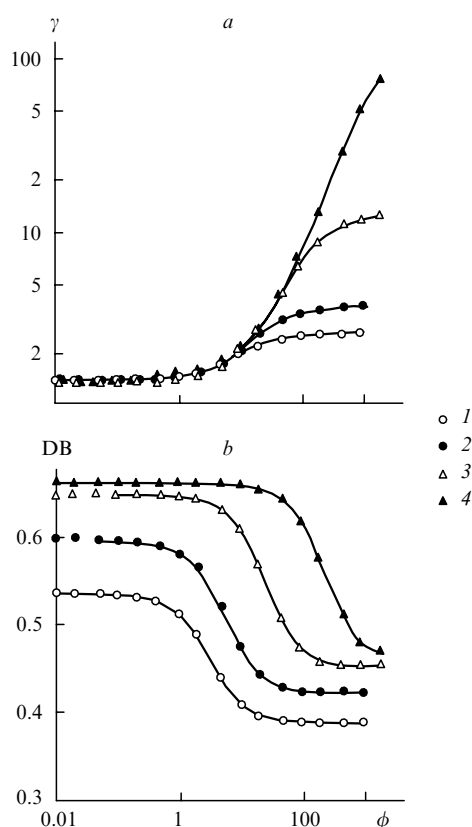


Рис. 19. Зависимости индекса полидисперсности (а) и степени ветвления (b) СРП от концентрации корневого звена C_3 и скорости дозирования инимера АВ* в реактор.⁸² Молярная доля C_3 : 1 — 0.1, 2 — 0.05, 3 — 0.01, 4 — 0.001; ϕ — скорость дозирования, отнесенная к скорости реакции.

Таким образом, предельное значение индекса полидисперсности заметно снижено⁷⁹ (в отсутствие инициатора $\gamma_{пр} \approx \bar{P}_n$):

$$\gamma_{пр} = 1 + \frac{(1+\varphi)^2}{f\varphi} \approx \bar{P}_n f^{-2}.$$

Если $\varphi \gg 1$, а именно этот вариант представляет практический интерес, вероятность роста цепи на инициаторе мала по сравнению с вероятностью взаимодействия А-групп с иницирующими группами цепей. Это обстоятельство снижает эффективность приема. Постепенно дозируя инимер, можно существенно увеличить степень использования инициатора. Действительно, в таком случае в начале процесса соотношение иницирующих групп изменится в пользу инициатора (что позволит полное его использовать). Соответствующие результаты приведены на рис. 19.⁸² Как видно, при снижении скорости дозирования инимера существенно уменьшается индекс полидисперсности и увеличивается параметр DB.

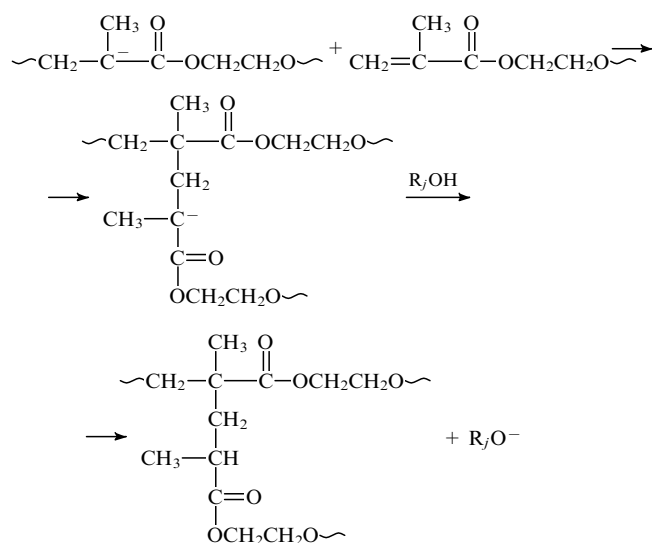
V. Анионная полимеризация с переносом протона

По существу, по аналогичной схеме, сочетающей черты «живой» полимеризации (постоянство концентрации активных центров) и поликонденсации (реакция макромолекул

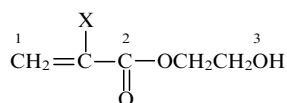
друг с другом), протекает так называемая полимеризация с переносом протона. Авторами работ^{83,84} этот процесс реализован на примере диглицидиловых эфиров 5-оксиизофталевой и 4,4-бис(гидроксифенил)валериановой кислот. Аналогично протекает сополимеризация 2-(диметиламино)-этилметакрилата с метакриловым инимером.⁸⁵

В конкретных примерах В — эпоксидная группа, А — фенольная⁸³ или карбоксильная⁸⁴ группы, процессы активировали рядом нуклеофильных агентов, в частности КОН,⁸³ хлоридом тетраметиламмония.⁸⁴ Благодаря более высокой кислотности А-группы по сравнению с вторичной гидроксильной группой, образующейся при раскрытии эпоксидного кольца, протон быстро переходит к последнему, при этом происходит регенерация активного центра А. В результате получается, что процесс идет в основном с образованием аb-связи, и только с исчерпанием А-групп в заметной степени включается реакция полимеризации по эпоксидным группам и, соответственно, резко увеличивается молекулярная масса.⁸³

В обзоре⁸⁶ рассмотрены эфиры и амиды акриловой и метакриловой кислот. Показано,^{86,87} что при полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов под действием калия первоначально образовавшийся при присоединении растущего алкоксидного аниона к двойной связи карбанион может не только присоединять протон, но и взаимодействовать с двойной связью другой молекулы. При этом образуется карбоцепной фрагмент и регенерируется карбанион, который способен отрывать протон от любой гидроксильной группы. Результаты исследования с привлечением метода ЯМР (см.⁸⁸) подтвердили механизм образования карбоцепных фрагментов, который приводит к формированию СРП.



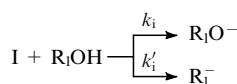
Гидроксиалкил(мет)акрилаты в условиях анионной полимеризации проявляют множественную реакционную способность по отношению к иницирующим и растущим анионам одновременно в трех позициях:



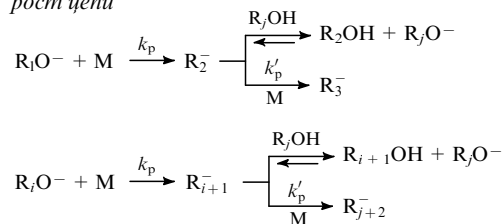
X = H, CH₃.

Подобную множественную реакционную способность, определяющую механизм полимеризации, можно представить в виде следующей упрощенной кинетической схемы:^{86,87}

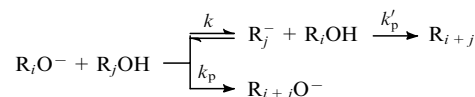
иницирование



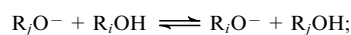
рост цепи



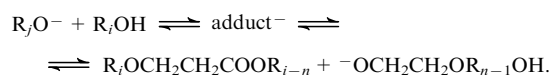
$j = 1, 2, 3, \dots; i = 1, 2, 3, \dots;$



перенос протона

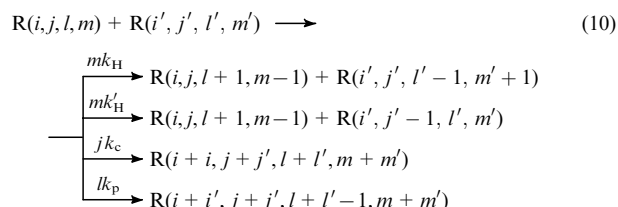


передача цепи на полимер



Здесь R_j обозначает j-мер с концевой двойной связью; R_i[−] — карбанион, образующийся при присоединении любого аниона к двойной связи или по реакции кислотно-основного равновесия с константой равновесия K.

Процесс анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)-акрилатов в работе⁸⁹ описан следующими основными реакциями:



Здесь R(i, j, l, m) — концентрация макромолекул, содержащих i звеньев мономера (степень полимеризации), j енолятных анионов, l оксианионных центров и m групп OH, k_c — константа роста цепи на карбанионе.

Анализ схемы (10) показал следующее.

Кинетика расходования двойных связей весьма чувствительна к скорости передачи протона на енолятный анион (k'_H). Эта реакция завершает присоединение макромономера к растущему алкокси-аниону и приводит к его регенерации. Скорость полимеризации повышается с увеличением k'_H, однако при относительной скорости передачи протона на енолятный анион k'_H/k_p ≥ 10² скорость расходования двойных связей перестает зависеть от дальнейшего повышения скорости передачи протона. Иными словами, если это соотношение выполняется, то скорость полимеризации определяется скоростью присоединения алкокси-аниона к двойной связи макромономера. Если скорость передачи протона ниже этой критической величины, т.е. стабильность енолятного аниона достаточно высока, полимеризация протекает на обоих типах активных центров одновременно. Именно

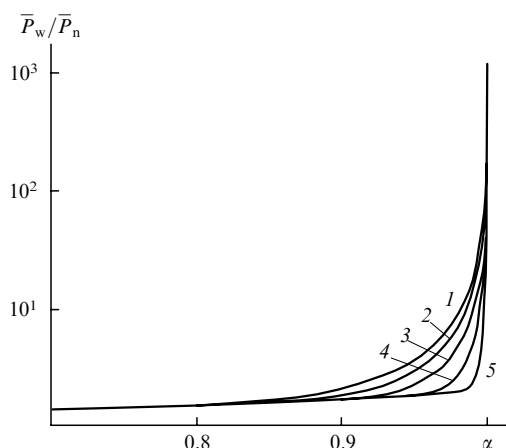


Рис. 20. Влияние концентрации инициатора на ММР полимера.⁸⁹ $k_p = 1$; $k_c/k_p = 1$; $k_H/k_p = k'_H/k_p = 10^3$; $[I]_0/[M]_0 = 0.2$ (1), 0.15 (2), 0.1 (3), 0.05 (4), 0.02 (5).

такая ситуация реализуется при анионной полимеризации гидроксиэтилметакрилата.

Повышение конкурентоспособности и концентрации енолятного аниона по сравнению с алкокси-анионом приводит к увеличению индекса полидисперсности образующегося полимера, причем чем больше данное различие, тем при меньшей глубине превращения начинается рост P_w/P_n , что согласуется с экспериментальными наблюдениями. Аналогично изменяется индекс полидисперсности в функции глубины превращения при повышении концентрации растущих цепей (рис. 20).

Наличие реакции обмена протона приводит к тому, что, как и в классическом варианте поликонденсации, среднечисленная степень полимеризации является однозначной функцией глубины превращения и не зависит от кинетических параметров: концентрации активных центров и констант скорости элементарных реакций (рис. 21).

Продукты анионной полимеризации *N*-метил-ол-(мет)-акриламида представляют собой СРП, в структуре которых содержатся гетероцепные и карбоцепные фрагменты с концевыми связями $C=C$ и амидными группами.⁹⁰

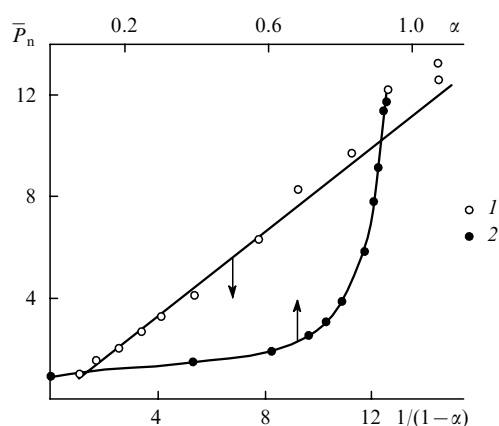
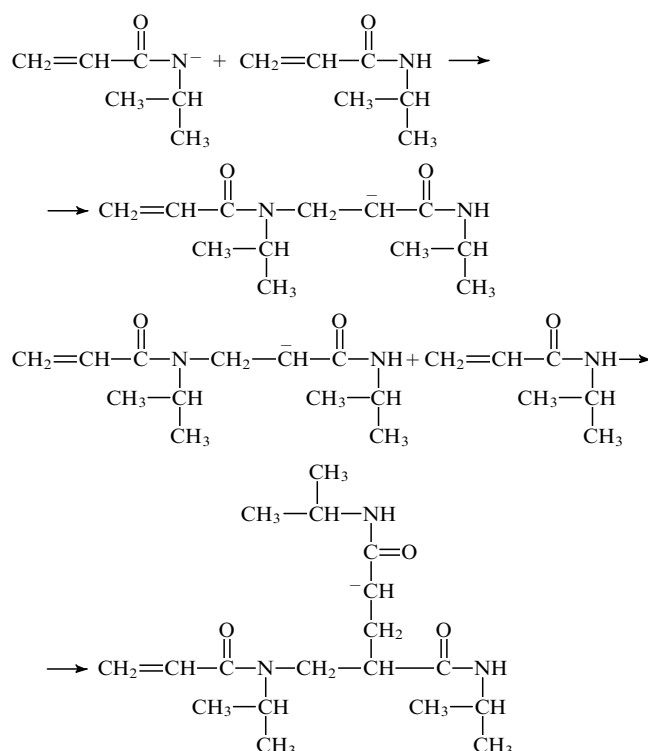


Рис. 21. Кинетика изменения $\bar{P}_n$ при полимеризации гидроксиэтилакрилата в массе под действием *трет*-бутоксид лития в координатах $P_n - 1/(1-\alpha)$ (1) и $P_n - \alpha$ (2).⁸⁹ $[I]_0/[M]_0 = 0.0167$ при 23°C.

Гетероцепные и карбоцепные фрагменты цепей образуются по реакциям



Таким образом, в процессе анионной полимеризации с переносом протона таких мономеров, как эфиры и амиды акриловой и метакриловой кислот, вследствие множественности их реакционных центров происходит ветвление макромолекул и формирование СРП.

VI. Полимеризация виниловых мономеров

Полимеризация и/или сополимеризация бифункциональных (в общем случае полифункциональных) виниловых олигомеров — очевидный способ получения СРП.^{5–8} В связи с этим особый смысл приобретает вопрос о геле-точке, поскольку при обычных условиях ей соответствуют весьма низкие степени конверсии.^{7, 20, 91}

Рассмотрим простейший пример — «живую» полимеризацию смеси *f*-функциональных мономеров ($f = 1, 2, \dots$) с мгновенным иницированием.⁹² При этом выполняются следующие условия: при $t = 0$ общая концентрация мономеров

$$M = \sum_f M_f = M_0,$$

концентрация реакционноспособных групп (двойных связей)

$$F = \sum_f f M_f = F_0,$$

концентрация активных центров составляет R , число цепей

$$N = M + R,$$

причем $M \gg R$.

Легко показать, что

$$M_f = M_{f,0} e^{-fk_p \tau},$$

($M_{f,0}$ — исходная концентрация *f*-функционального мономера).

$$F = F_0 e^{-k_p R \tau}.$$

Глубина превращения по функциональным группам

$$\alpha = \frac{F_0 - F}{F_0} = 1 - e^{-k_p R \tau}, \quad (11)$$

$$M_f = M_{f,0}(1 - \alpha)^f.$$

Концентрация полимерных цепей

$$N = R + M_0 - \sum_f M_{f,0}(1 - \alpha)^f - F_0 \alpha.$$

Условие $\bar{P}_n \rightarrow \infty$, или $N = 0$, служит в качестве определения величины критической конверсии по Карозерсу.⁹³

Как известно, в случае высокой функциональности гель-точка соответствует низким значениям конверсии. Поэтому, разложив выражение под знаком суммы по степеням α_c , получим

$$R - \frac{1}{2} \alpha_c^2 \sum_f f(f-1) M_{f,0} \cong 0 \quad (12)$$

т.е.

$$\alpha_c^2 \cong \frac{2R}{\Phi_{22}(0)},$$

где $\Phi_{22}(0)$ — второй момент производящей функции по функциональности

$$\Phi_{22} = \sum_f f(f-1) M_f.$$

В случае обычной системы $M_1 + M_2$ имеем точное выражение:

$$\begin{aligned} R + M_0 - M_{1,0}(1 - \alpha_c) - M_{2,0}(1 - \alpha_c)^2 - F_0 \alpha_c &= \\ = R - M_{2,0} \alpha_c^2 &= 0, \\ \alpha_c^2 &= \frac{R}{M_{2,0}}. \end{aligned} \quad (12a)$$

Однако при выполнении условия (12) завышается α_c . Истинное значение критической конверсии, как было показано еще Флори⁹⁴ и Штокмайером,⁹⁵ определяет не $\bar{P}_n$, а $\bar{P}_w$.

Кинетический анализ^{91,96,97} показал, что при высоком значении средневзвешенной функциональности критическую конверсию α_c определяют следующие формулы.

«Живая» полимеризация
мгновенное иницирование

$$\alpha_c = \left(\frac{I}{\Phi_{22}(0)} \right)^{1/2}, \quad (13)$$

медленное иницирование

$$\alpha_c = \left(\frac{k_i I}{k_p \Phi_{22}(0)} \right)^{1/3}. \quad (14)$$

Радикальная полимеризация
обрыв рекомбинацией

$$\alpha_c = 0.33 \frac{k_t R}{k_p \Phi_{22}(0)}, \quad (15)$$

где k_t — константа бимолекулярного обрыва,

обрыв рекомбинацией + передача цепи

$$\alpha_c = \frac{0.33 k_t R + 0.5 k_x X}{k_p \Phi_{22}(0)}, \quad (16)$$

обрыв рекомбинацией + линейный обрыв

$$\alpha_c = \frac{0.33 k_t R + 0.5 k_y Y}{k_p \Phi_{22}(0)}. \quad (17)$$

Здесь I , X , Y — исходные концентрации инициатора, агента передачи и линейного обрыва цепи; R — стационарная концентрация радикалов; k_i , k_p , k_x , k_y — кинетические константы иницирования, роста, передачи и обрыва цепи.

Как видно, высокой критической конверсии можно достичь путем увеличения концентраций инициатора, агентов передачи и обрыва цепи. Именно таким образом были получены СРП в работах^{98–104} (увеличение концентрации инициатора), а также в исследованиях^{105–110} (использование реакции передачи цепи).

Квадратичная зависимость по α_c (см. уравнение (13)) в этом случае не результат приближения; она имеет ясный физический смысл.¹¹¹ Для образования сшивки необходимо как минимум последовательное осуществление двух процессов с участием функциональных групп: во-первых, реакция, приводящая к включению полифункционального олигомера в полимерную цепь и, следовательно, к появлению «подвешенной» функциональной группы (U), вследствие реакции которой (во-вторых) собственно и образуется сшивка (Z). В случае бифункционального олигомера M_2

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_p(1 - \alpha)R, \quad (18)$$

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

$$\frac{dU}{d\tau} = 2k_p M_2 R - k_p UR,$$

$$\frac{dZ}{d\tau} = k_p UR,$$

$$Z = M_{2,0} \alpha^2.$$

С учетом формулы для величины критической конверсии в случае «живой» полимеризации системы $M_1 + M_2$ с мгновенным иницированием (см. уравнение (13)) получаем следующий результат:

$$I = 2 Z_c.$$

Иными словами, гель-точка достигается, когда на исходную (несшитую) цепь приходится одно сшивающее звено. Этот результат соответствует критерию, определяемому формулой Флори – Штокмайера

$$\alpha_c = (\rho \bar{P}_w - 1)^{-1},$$

где ρ — доля сшиваемых звеньев, $\bar{P}_w$ — средневесовая степень полимеризации сшиваемых цепей; если учесть, что при «живой» (не трехмерной) полимеризации $\bar{P}_w$ и $\bar{P}_n$ практически равны. Очевидно, что это условие более жесткое, чем требование $I = Z_c$, соответствующее критерию Карозерса — обращению в бесконечность среднечисленной степени полимеризации. Как отметил Флори,⁹⁴ в гель-точке происходит удвоение среднечисленной степени полимеризации.

Работы ^{112–114} посвящены исследованию кинетики «живой» сополимеризации 2-гидроксипропилметакрилата (ГПМ) с диметакрилатами дисульфида (ДМДС), этиленгликоля (ДМЭГ) и бисфенола А (ДМБА). Расход сшивающего сомономеров в ходе процесса описывается формулой (11), что свидетельствует о равенстве реакционной способности всех реагентов. Среднечисленная молекулярная масса линейно увеличивается с конверсией, что присуще процессу «живой» полимеризации. Кроме того, кинетика расхода двойных связей как при гомо-, так и при сополимеризации подчиняется закону первого порядка, что указывает на постоянство концентрации активных центров.

Расчет среднего числа сшивков, приходящихся на одну макромолекулу гомополимера (см. замечание выше), проводили по следующей формуле:

$$n_b = \frac{\bar{M}_{n,b}}{\bar{M}_{n,0}} - 1,$$

где $\bar{M}_{n,b}$ и $\bar{M}_{n,0}$ — среднечисленные молекулярные массы сополимеров и гомополимера ГПМ. Индекс полидисперсности гомополимера немногим превышал единицу. Расщепление сополимера по дисульфидным связям давало почти исходный гомополимер, что оправдывает метод расчета. Путем варьирования соотношения сомономеров было установлено, что гелеобразование наступает, если выполняется условие

$$\frac{\bar{M}_{n,b} - \bar{M}_{n,0}}{\bar{M}_{n,b}} \rightarrow 1.$$

В качестве доказательства его справедливости в работах ^{112–114} приведены результаты соответствующих измерений средних значений молекулярных масс при предельных глубинах превращения, достигающих, как правило, 95–99% (табл. 4). Заметим, что этому условию может соответствовать разное соотношение сомономеров. Так, при идентичных

Таблица 4. Параметры ММР при сополимеризации ГПМ.

№	Сомономер	Мольная доля, %	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\frac{\bar{M}_{n,b} - \bar{M}_{n,0}}{\bar{M}_{n,b}}$	$\frac{\bar{M}_{w,b} - \bar{M}_{w,0}}{\bar{M}_{w,b}}$	Ссылки
1	ДМДС	0	14 100	17 300	—	—	106
		0.4	19 100	27 100	0.26	0.36	
		1.0	22 600	46 400	0.38	0.63	
		1.6	30 400	91 400	0.54	0.81	
		1.9	67 300	540 000	0.79	0.97	
		2.1				Гель	
2	ДМДС	0	7950	8600	—	—	108
		1.5	25 000	38 000	0.68	0.77	
		1.9	21 700	33 500	0.63	0.74	
		2.3	29 100	202 000	0.73	0.96	
		2.5	22 000	180 000	0.64	0.95	
		2.7	30 300	202 800	0.74	0.96	
3	ДМЭГ	0	6000	6300	—	—	107
		1.4	29 000	106 000	0.79	0.94	
		1.6	66 000	190 000	0.91	0.97	
		1.8	192 000	645 000	0.97	0.99	
		2.0	243 000	365 000	0.98	0.98	
		2.2				Гель	
4	ДМЭГ	0	7950	8600	—	—	108
		1.9	13 400	26 400	0.41	0.67	
		2.7	24 100	134 000	0.67	0.94	
		3.16	73 500	327 100	0.89	0.97	
		3.6	49 900	201 100	0.84	0.96	
		4.5				Гель	
5	ДМБА	0	4700	6000	—	—	107
		2.33	36 000	125 000	0.87	0.95	
		2.67	82 000	235 000	0.94	0.97	
		3.00				Гель	
6	ДМБА	0	6000	6300	—	—	107
		1.4	30 000	57 000	0.80	0.89	
		1.6	69 000	302 000	0.91	0.98	
		1.8	112 000	319 000	0.95	0.98	
		2.0	131 000	363 000	0.95	0.98	
		2.2				Гель	
7	ДМБА	0	7950	8600	—	—	108
		1.80	18 300	109 000	0.57	0.92	
		2.34	43 100	266 500	0.82	0.97	
		2.5	114 300	421 600	0.93	0.98	
		2.7				Гель	

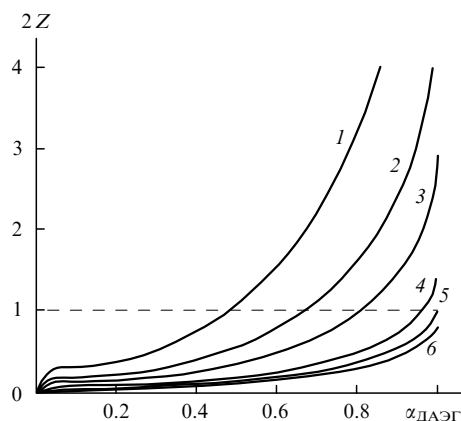


Рис. 22. Кинетические кривые накопления сшивающих звеньев в расчете на первичную цепь при сополимеризации МА и ДАЭГ.¹¹⁵ $[MA]_0 = 5.98$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[ДАЭГ]_0/[I] = 10$ (1), 5 (2), 3 (3), 1.5 (4), 1.1 (5) и 0.9 (6).

условиях синтеза мольная доля ДМДС составляла 3.0%, ДМЭГ — 4.5% и ДМБА — 2.7% (см. табл. 4, системы № 2, 4, 7). Этот эффект авторы приписали реакции циклизации, считая, что интенсивность последней зависит от гибкости цепи сшивающего сомономера.

По своему физическому смыслу предложенное условие гелеобразования соответствует критерию Карозерса — обращение в бесконечность среднечисленной молекулярной массы. Но, как видно из табл. 4, при тех же условиях более корректно обратное утверждение, а именно — стремление к бесконечности средневзвешенной молекулярной массы.

Авторы работы¹¹⁵ экспериментально и теоретически изучали кинетику «живой» полимеризации метилакрилата (МА) и его сополимеризации с диакрилатом этиленгликоля (ДАЭГ). Получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных (численное решение системы уравнений, соответствующей кинетической схеме «живой» радикальной сополимеризации, с использованием программы Predici, разработчик Вулков¹¹⁶) данных.

На рис. 22 приведены кривые накопления звеньев, образующих сшивки (обозначены как $2Z$) в зависимости от содержания диакрилата. Согласно критерию Флори — Штокмайера, гель-точке соответствует конверсия, при которой в расчете на первичную цепь образуется одно сшивающее звено — на графике пунктирная прямая. Сравнение расчет-

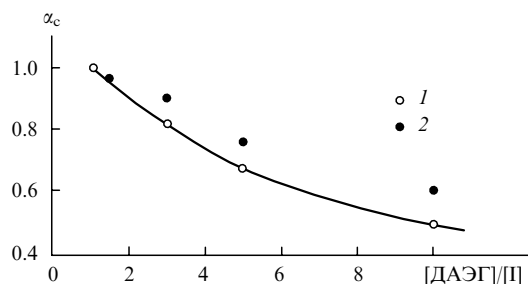


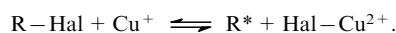
Рис. 23. Зависимость величины критической конверсии от концентрации ДАЭГ.¹¹⁵ 1 — расчет, 2 — эксперимент.

ных и экспериментальных данных по зависимости критической конверсии от относительной концентрации ДАЭГ (рис. 23) показало некоторое превышение последних, что, вероятно, объясняется наличием реакции циклизации.

Измеренная методом ЯМР 1H концентрация сшивающих звеньев при «живой» полимеризации¹¹⁷ мономеров ДМЭГ и ДМБА, как оказалось, несколько выше концентрации инициатора, что было объяснено образованием циклов. На существенный вклад циклизации при анионной сополимеризации ДМЭГ и 2-(диметиламино)этилметакрилата указывают авторы работы¹¹⁸, аргументируя это тем, что введение до 25% ДМЭГ не приводит к появлению геля. Образование циклов с самого начала процесса констатируется в работе¹¹⁹, посвященной компьютерному моделированию «живой» трехмерной сополимеризации, инициированной и регулируемой инициаторами.

Конкретный химический механизм реализации «живой» радикальной сополимеризации в определенной степени влияет не только на скорость, но и на характер ветвления. Так, авторы работы¹¹⁷ нашли, что при полимеризации мономеров ДМЭГ и ДМБА по механизму ATRP с изменением в системе соотношения Cu^+ и Cu^{2+} меняется не только скорость реакции, но и критическая конверсия (табл. 5).

Особенность механизма ATRP заключается в наличии равновесия



Здесь R — полимерная цепь, Hal — атом галогена (обычно брома или хлора). С увеличением концентрации Cu^{2+} равновесие сдвигается влево, при этом снижается скорость полимеризации (см. табл. 5, системы № 2, 4, 5, 9–11), но растет критическая конверсия и, соответственно, выход СРП.

По мнению авторов работ^{120, 121}, при полимеризации, в которой «живой» характер процесса обеспечивается механизмом RAFT (в работах изучали сополимеризацию метилметакрилата с ДМЭГ с применением в качестве молекулярного фрагмента 2-(2-цианопропил)дитиобензоата), образуются СРП со значительно меньшим значением индекса полидисперсности и большим, чем при полимеризации по механизму ATRP. К аналогичному выводу пришли авторы статьи¹¹⁴.

Как видно из проведенного выше рассмотрения, в режиме «живой» полимеризации по любому из механизмов — анион-

Таблица 5. Влияние условий полимеризации на ее результат.¹¹⁷

№	М : I : $Cu^+ : Cu^{2+}$	Время, ч	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Выход СРП, %
1	57 : 1 : 0.5 : 0	5	14 000	8.5	20.7
2	57 : 1 : 0.5 : 0.167	17	10 500	4.9	49.5
3	57 : 1 : 0.4 : 0	6	14 200	22.7	21.5
4	57 : 1 : 0.4 : 0.133	28	13 600	20.2	61.6
5	57 : 1 : 0.4 : 0.2	32	6700	3.2	27.1
6	57 : 1 : 0.25 : 0.25	36	3900	1.7	16.6
7	50 : 1 : 1 : 0	3		Гель	
8	50 : 1 : 0.5 : 0	5		Гель	
9	50 : 1 : 0.18 : 0.03	7	4400	3.1	38
10	100 : 1 : 0.3 : 0.1	15	4800	3.5	48
11	50 : 1 : 0.188 : 0.063	29	15 000	4.1	63

Примечание. В системах № 1–6: М — дивинилбензол (ДВБ), 7–11: М — ДМЭГ, I — инициатор.

Таблица 6. Характеристики полимеризации ДВА.¹⁰⁴

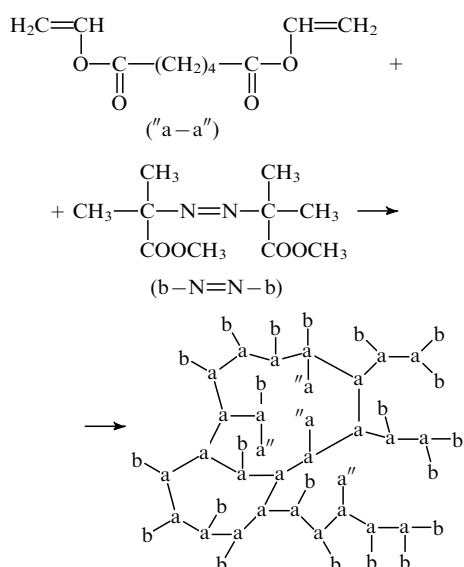
[ДВА], моль · л ⁻¹	[I], моль · л ⁻¹	Выход ^a СРП, %	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
0.50	0.50	63	Гель	
0.40	0.50	50	61 400	7.0
0.30	0.50	45	11 600	4.8
0.20	0.50	25	8400	1.3
0.30	0.40	52	11 900	5.2
0.30	0.30	59	13 800	6.4
0.30	0.20	68	17 100	9.2
0.30	0.10	79	18 500	12.7
0.30	0.05	87	16 800	13.0
0.30	0.01	93	Гель	

^a Время полимеризации 4 ч.

ному, ATRP, RAFT, с использованием стабильных радикалов,¹²² — можно получать СРП. При полимеризации, механизм которой включает обрыв цепи, как отмечено выше, необходимо уменьшить длину цепи. С этой целью применяют высокие концентрации инициаторов и/или агентов передачи цепи.

Как показано в работе¹⁰⁴, при полимеризации дивинил-адипата (ДВА), иницированной диметил-2,2'-азобис(изобутиратом), образуются СРП, если концентрации инициатора и мономера соизмеримы (табл. 6).

Предположительная структура полимера приведена на схеме 5.



Степень ветвления в этом случае понижена благодаря тому, что подвешенные двойные связи с большой вероятностью реагируют с первичным радикалом — продуктом диссоциации инициатора.¹²³ В результате гель-точка сдвигается в область больших конверсий и образуется СРП.

Расчет критической точки для системы моно- и полифункциональных олигомеров ($M_1 + M_f$) при наличии реакции передачи цепи на агент X дает следующую зависимость (см. уравнение (16)):^{96, 97, 124, 125}

$$\alpha_c = \frac{a + kX}{k_p M_f f (f - 1)},$$

Таблица 7. Влияние состава полимеризационной системы ММА : ДМЭГ : ДДТ = 100 : 15 : X на выход СРП.¹⁰⁴

X	Выход СРП, %	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
15	60	5280	2.94
14	62	6140	3.56
13	61	7845	5.68
12	71	7144	8.30
11	68	8137	10.74
10	84	5030	31.76
9	78	6830	30.21
8	72	6019	22.24
7	70	Гель	

$$a = 0.33 k_t R,$$

$$k = 0.5 k_X.$$

Если при $X = 0$ значение α_c составляет доли процента, что обусловлено величиной a/k_p порядка 10^{-3} моль · л⁻¹, то уже при концентрации X порядка нескольких процентов обеспечивается десятикратное (и более) увеличение критической конверсии,^{105–109} например, для таких агентов, как меркаптаны ($k_X/k_p \approx 1$).^{126–128} Реакция каталитической передачи цепи еще более эффективна. В этом случае вместо kX фигурирует член $k_c C(M_1 + fM_f)$, где k_c — константа скорости реакции каталитической передачи цепи, C — концентрация катализатора. Поскольку k_c составляет $2000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (и более),¹²⁹ то при $C \approx 10^{-3}$ моль · л⁻¹ критическая концентрация увеличится в сотни раз и может достигать предельного значения, т.е. образования гель-фракции вообще не будет.¹⁰⁶ Об эффективности этого подхода свидетельствуют данные о влиянии на выход СРП состава системы ММА : ДМЭГ : ДДТ = 100 : 15 : X; в качестве агента передачи цепи использован додекантиол (ДДТ) (табл. 7).¹⁰⁹

Эффективный метод снижения молекулярной массы растущих полимерных цепей, позволивший получать СРП простой радикальной полимеризацией,¹³⁰ предложен в работе¹³¹. Показано, что при высоких температурах (порядка 300°C) макромолекулы полистирола разрушаются по механизму β-расщепления. В случае ДВБ это приводит к ветвлению, причем гель-точка сдвигается в сторону высоких конверсий, а в формулировке задачи, поставленной в работе¹³⁰, необходимо значительно увеличить дозировку разветвляющего мономера в смеси стирол + ДВБ. Авторы, исходя из предварительно полученного значения $\bar{P}_w$ полистирола и использованной в эксперименте концентрации ДВБ, оценили корректность формулы Флори–Штокмайера (рис. 24).

Молекулярную массу варьировали в пределах от 625 до 4125. Оказалось, что критические значения концентрации ДВБ, полученное на опыте и рассчитанное по формуле, различаются примерно вдвое. Авторы связали это с протеканием реакции циклизации. Следует заметить, что факт наличия реакции неэффективной циклизации в процессах трехмерной полимеризации был неоднократно установлен как экспериментально,^{134–140} так и путем компьютерного моделирования.^{119, 141–151}

Предложено^{7, 152} синтезировать СРП методом трехмерной радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии кислорода, являющегося сильным ингибитором цепных радикальных процессов¹⁵³ (значение константы скорости k_t составляет $(2–3) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). В этом случае обеспечивается уменьшение длины первичной полимерной

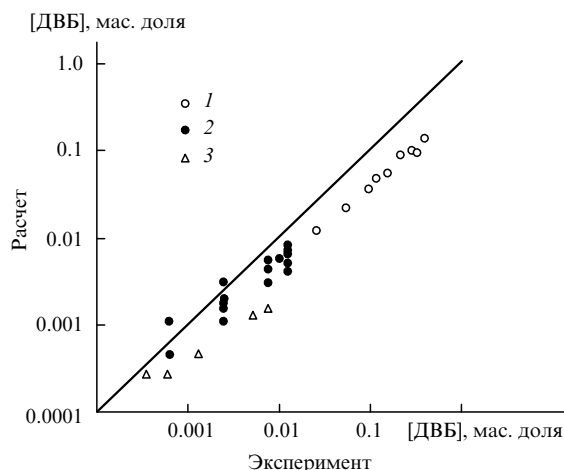
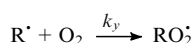


Рис. 24. Соотношение экспериментальных и теоретических значений добавок ДВБ, приводящих к гелеобразованию системы стирол + ДВБ.

Прямая — расчет по формуле Флори–Штокмайера; 1–3 — экспериментальные данные работ ^{130, 132, 133} соответственно.

цепи (см. уравнение (17)). В работе ¹⁵² теоретически изучено влияние условий полимеризации (температуры, концентрации реагентов) на кинетические характеристики процесса и на структурные параметры СРП, синтезируемых этим методом на основе метакриловых и стиролоподобных мономеров.[†]

Реакции образующегося при ингибировании пероксидного радикала



приводят не только к изменению длины первичной полимерной цепи, но и к образованию разнообразных кислородсодержащих групп: гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, эпоксидных.

Результаты расчетов по влиянию стационарной концентрации растворенного кислорода на величину α_c для стиролоподобных мономеров представлены на рис. 25. Заметим, что расчет проводили, исходя из критерия Карозерса, т.е. полученные значения критической конверсии завышены. Тем не менее можно полагать, что качественно найденные закономерности разумны. Авторы работы ¹⁵² представили следующую картину.

Видно, что при низких концентрациях растворенного кислорода (не более $1 \cdot 10^{-9}$ моль $\cdot$ л⁻¹) гелеобразование наступает при конверсии $< 1\%$. С увеличением концентрации кислорода, как и следовало ожидать, α_c заметно повышается, достигая 100% при содержании кислорода $1 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л⁻¹ (гелеобразование отсутствует). Однако увеличение концентрации растворенного кислорода свыше $1 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л⁻¹ приводит к снижению α_c .

Такая немонотонная зависимость α_c от концентрации O_2 обусловлена рядом факторов. Во-первых, длина первичной полимерной цепи, а следовательно, и величина α_c определяются главным образом скоростью передачи цепи радикалом $RO^{\bullet}$ на углеводород RH . Во-вторых, присутствие в

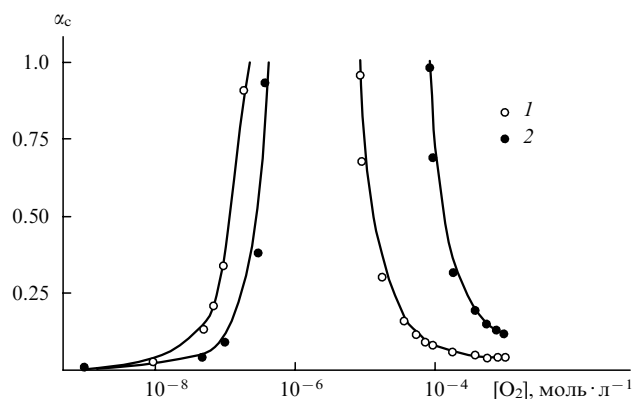


Рис. 25. Зависимость критической конверсии при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от стационарной концентрации растворенного кислорода.¹⁵²
 $T = 58$ (1) и 95°C (2). $[I]_0 = 0.01$ моль $\cdot$ л⁻¹, $k_i = 10^{-5}$ с⁻¹, $[M_2]_0 = 3$ моль $\cdot$ л⁻¹, $[M_1]_0 = 0$ моль $\cdot$ л⁻¹.

системе $RO^{\bullet}$ обусловлено в основном реакцией изомеризации полистирилпероксильного радикала. В-третьих, концентрация $RO^{\bullet}$ растет с увеличением стационарной концентрации растворенного кислорода, поэтому при невысоких концентрациях кислорода α_c повышается. Однако при некотором содержании кислорода с реакцией изомеризации начинает конкурировать взаимодействие полистирилпероксильного радикала с кислородом. В результате концентрация $RO^{\bullet}$ падает, а длина первичной цепи с ростом концентрации кислорода увеличивается, при этом снижается α_c .

Влияние температуры (58 и 95°C) на α_c также имеет свои особенности. При малых концентрациях растворенного кислорода до переходной области с повышением температуры α_c уменьшается. При концентрациях кислорода выше переходной области наблюдается обратная зависимость — рост α_c с увеличением температуры. В первом случае с повышением температуры увеличивается константа скорости реакции роста цепи k_p на С-центрированных радикалах. В результате увеличивается длина цепи, а следовательно, α_c снижается. Во втором случае определяющую роль играет наличие большого количества пероксидных групп в составе полимерной цепи (см. ниже), которые с повышением температуры интенсивнее распадаются, при этом укорачивается длина первичной полимерной цепи и возрастает α_c .

В табл. 8 представлены структурные параметры СРП, полученных окислительной полимеризацией стиролоподобных мономеров при разных стационарных концентрациях кислорода для двух температур. Как видно, при концентрациях кислорода до переходной области образующиеся полимеры представляют собой в основном карбоцепи с редкими включениями в полимерную цепь пероксидных групп $O-O$. В полимерах, образующихся при более высоких концентрациях кислорода, практически на каждое мономерное звено приходится одна пероксидная группа. Средняя плотность разветвления (f_b) тем больше, чем концентрация кислорода ближе к переходной области. Вне этой области образующиеся макромолекулы сильно различаются по своему составу. При больших концентрациях кислорода полимерные цепи содержат большое число пероксидных групп (p), при малых концентрациях кислорода их содержание незначительно.

[†] В работе ¹⁵² решали систему из нескольких десятков кинетических уравнений, используя известные из литературы кинетические константы для полимеризации стирола и (мет)акрилатов.

Таблица 8. Структурные параметры СРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных дивинильных мономеров при разной концентрации кислорода.¹⁵²

[O ₂], моль · л ⁻¹	T, °C	$\bar{P}_n$	f_b	Число групп на одну макромолекулу			Относительное содержание концевых функциональных групп, %			
				<i>p</i>	<i>z</i>	<i>q</i>	ROOH	ОН	О	C=O
1 · 10 ⁻³	58	50.8	0.039	50.6	48.7	0.009	1.09	7.70	1.09	2.31
1 · 10 ⁻³	95	17.3	0.116	16.4	14.7	0.067	18.02	13.65	18.02	0.54
4 · 10 ⁻⁴	58	44.0	0.045	43.3	41.4	0.022	1.11	13.38	1.11	1.99
4 · 10 ⁻⁴	95	12.2	0.164	10.9	9.2	0.154	16.61	21.94	16.61	0.46
1 · 10 ⁻⁴	58	26.4	0.076	25.1	23.2	0.087	1.17	27.48	1.17	1.21
1 · 10 ⁻⁴	95	4.9	0.408	3.3	1.2	0.601	20.14	29.16	20.14	0.47
4 · 10 ⁻⁵	58	15.4	0.130	13.7	11.7	0.215	1.26	36.32	1.26	0.72
1 · 10 ⁻⁵	58	5.9	0.339	3.9	1.4	0.809	6.04	42.19	1.26	0.36
3 · 10 ⁻⁷	95	8.6	0.233	0.07	4.2	0.551	1.20	48.64	49.92	0.02
1 · 10 ⁻⁷	58	9.4	0.213	0.19	4.9	0.132	0.90	48.90	50.13	0.06
1 · 10 ⁻⁹	58	18.6	0.108	0.19	14.3	0.241	0.01	48.42	50.31	0.03
1 · 10 ⁻⁹	95	51.8	0.039	0.07	47.9	0.078	2.63	47.06	50.29	0.03

[I]₀ = 0.01 моль · л⁻¹ при $k_1 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, [M]₀ = 3 моль · л⁻¹, *z* — число подвешенных двойных связей.

Количество «подвешенных» эпоксидных групп (*q*) во всех случаях мало и не превышает одной группы на макромолекулу. Анализ данных по относительному содержанию концевых функциональных групп указывает на возможность регулирования функциональности образующихся СРП путем изменения режима окисления. Так, при повышении концентрации кислорода после переходной области относительное содержание гидропероксидных групп ROOH увеличивается, а гидроксильных групп — уменьшается. Относительное содержание нефункционализированных концов практически остается постоянным; при 95°C их относительное содержание в среднем на 10% ниже, чем при 58°C. Содержание функциональных кислородсодержащих групп, образующихся при распаде полипероксидов при более высокой температуре, больше на ~15–20%.

При концентрациях кислорода ниже переходной области относительное содержание функциональных групп мало меняется с изменением содержания кислорода, и на концах цепей примерно с равной вероятностью можно обнаружить нефункционализированные и гидроксильные группы. Влияние температуры на эти параметры также очень слабое.

Аналогичные результаты получены для метакрилатов.

Таким образом, в работе¹⁵² заложены научные основы использования окислительной полимеризации для синтеза функционализированных СРП.

Сверхразветвленные полимеры с концевыми функциональными группами получены путем ионной полимеризации с раскрытием цикла таких мономеров, как карбаматы^{154, 155} (приводящих к полиаминам), глицидол^{156–158} и гидроксикапролактон,¹⁵⁹ гидроксиоксетан,^{160–162} в результате чего образуются «гидроксильные концы». По химическому механизму эти процессы в некотором смысле аналогичны полимеризации с переносом протона (см. выше, раздел V), однако с кинетической точки зрения это типичная цепная полимеризация. Перечисленные мономеры можно рассматривать как инимеры, обладающие реакционноспособной группой, например в глицидоле это эпоксидный цикл, и группой, способной инициировать раскрытие цикла (гидроксильной). Полученные таким образом полимеры характеризуются невысоким значением индекса полидисперсности и степенью ветвления DB ≥ 0.5. В качестве примера в табл. 9 приведены соответствующие данные для СРП на основе 3-(гидрокси-метил)-3-этилоксетана.¹⁶² В этом случае отчетливо проявляется отрицательный эффект замещения: при низких температурах реакция роста цепи осуществляется преимущественно за счет участия терминальных групп и поэтому DB ≪ 0.5, с повышением температуры реакционная способность всех типов функциональных групп выравнивается и в результате DB → 0.5.

VII. Подходы к характеристике топологической структуры сверхразветвленных полимеров

Для характеристики топологической структуры СРП обычно используют только три параметра: среднечисленную молекулярную массу, индекс полидисперсности (или средневзвешенную молекулярную массу) и среднюю степень ветвления (параметр Фрея). Все это экспериментально измеряемые величины. К тому же их сравнительно легко рассчитать, исходя из кинетических данных. Теоретически оценить функцию распределения по типу звеньев (узловых, линейных, концевых), по-видимому, можно для процессов поликонденсации (как это продемонстрировано выше)²⁴ и циклотримеризации. Соответствующий расчет для трехмерной

Таблица 9. Влияние условий полимеризации 3-(гидрокси-метил)-3-этилоксетана на структуру СРП.¹⁶²

T, °C	Выход, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{P}_w / \bar{P}_n$	DB
–50	84	5.425	1.33	0.09
–40	83	4.987	1.57	0.11
–30	89	4.890	1.54	0.15
–20	85	5.243	1.38	0.22
–10	86	5.412	1.46	0.31
0	90	4.731	1.61	0.36
10	87	5.266	1.45	0.39
20	90	5.374	1.42	0.41
30	91	5.078	1.60	0.42

полимеризации^{130,163} возможен с определенными допущениями.¹⁶⁴

В работе¹⁶³ предложен так называемый метод численного фракционирования, заключающийся в том, что раздельно анализируют кинетику образования макромолекул разной степени разветвленности — нулевое, первое, второе и т.д. поколения. В качестве нулевого поколения рассматривают линейные макрорадикалы и макромолекулы. Первое поколение возникает по реакции линейных макрорадикалов с образованием ветвления, второе поколение — результат взаимодействия двух представителей первого поколения и т.д. Системы уравнений для каждого из поколений сворачивали по длине макромолекул и решали методом моментов.

$$\frac{d\beta_{i,0}}{d\tau} = k_z \rho_{i,0} + k_{tc} \rho_{i,0} \sum_{j<i} \rho_{j,0} + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{i-1,0}^2 - k_{fr} Y_0 \beta_{i,1},$$

$$\frac{d\beta_{i,1}}{d\tau} = k_z \rho_{i,1} + k_{tc} \rho_{i,0} \sum_{j<i} \rho_{j,1} + k_{tc} \rho_{i,1} \sum_{j<i} \rho_{j,0} +$$

$$+ k_{tc} \rho_{i-1,0} \rho_{i-1,1} - k_{fr} Y_0 \beta_{i,2},$$

$$\frac{d\beta_{i,2}}{d\tau} = k_z \rho_{i,2} + k_{tc} \rho_{i,2} \sum_{j<i} \rho_{j,0} + 2 k_{tc} \rho_{i,1} \sum_{j<i} \rho_{j,1} +$$

$$+ k_{tc} \rho_{i,0} \sum_{j<i} \rho_{j,2} + k_{tc} \rho_{i-1,1}^2 + k_{tc} \rho_{i-1,0} \rho_{i-1,2} - k_{fr} Y_0 \beta_{i,3}.$$

Здесь $\beta_{i,j}$ и $\rho_{i,j}$ — j -ые моменты цепей и макрорадикалов i -го поколения, k_z — эффективная константа, учитывающая реакции передачи цепи и обрыва диспропорционированием, k_{tc} и k_{fr} — кинетические константы обрыва рекомбинацией и роста цепи с подвешенной группой, Y_0 — стационарная концентрация радикалов.

Проблема заключается в том, что цепочка дифференциальных уравнений для моментов оказывается незамкнутой, т.е. нулевой момент $\beta_{i,0}$ зависит от первого $\beta_{i,1}$, первый — от второго $\beta_{i,2}$, второй — от третьего $\beta_{i,3}$ и т.д. Обрезали эту цепочку, используя для каждого из поколений приближение¹⁶⁴

$$\beta_{i,3} = 2 \frac{\beta_{i,2}^2}{\beta_{i,1}} - \frac{\beta_{i,1} \beta_{i,2}}{\beta_{i,0}}.$$

Таким способом были оценены^{130,163} функции распределения по молекулярной массе и степени ветвления, показана возможность возникновения бимодального ММР вблизи гелевой точки. Предполагается,¹⁶³ что метод численного фракционирования можно использовать как для трехмерной полимеризации, так и для реакции передачи цепи через полимер.

Таким образом, подходы к описанию топологической структуры СРП и ее связи с кинетикой формирования существуют. Хуже обстоит дело с экспериментальной оценкой. Известно,¹⁸ что разветвленность ведет к компактизации макромолекул: в частности, это проявляется в уменьшении показателя степени a в соотношении, связывающем величину гидродинамического радиуса клубка макромолекулы (R_g) с ее молекулярной массой,

$$R_g = K M_w^a,$$

K — коэффициент. Однако данные, на основании которых можно было бы судить о влиянии характера распределения по степени ветвления на этот параметр, попросту отсутствуют.⁵⁴ К тому же важным фактором является ММР.

Очевидно, для анализа топологической структуры с учетом функций распределения перспективны релаксационные методы.¹⁸ Но чтобы их использовать, необходимо провести специальные теоретические и экспериментальные исследования. Обнадеживающим обстоятельством является то, что релаксационные свойства СРП обусловлены не межмолекулярным взаимодействием (типа зацеплений), а внутримолекулярными перестройками, т.е. непосредственно связаны с их топологической (и не только, поскольку играет определенную роль внутренняя вязкость) структурой. В качестве примера успешного применения релаксационных методов, правда, при исследовании топологически более простых систем — дендримеров — можно привести работы Готлиба с соавт.^{165–167}

Что касается СРП, то здесь исследования только начинаются. Так, в работе¹⁶⁸ сформулирован алгоритм вычисления спектров времен релаксации разветвленных олигомеров с различной архитектурой. Релаксационные спектры рассчитывают на основе разработанной Дубовицким (ИПХФ РАН) общей математической модели движения цепных молекул в виде линейной системы дифференциальных уравнений на графе связей узлов. Мюллер,¹⁶⁹ обобщив модель полимерной цепи Каргина–Слонимского–Рауза, предложил общий подход к описанию релаксационного поведения макромолекул с произвольной топологией. В работах^{46,170,171} характер частотной зависимости динамического модуля для полимеров на основе мономеров типа AB_2 трактуется, исходя из того, что они по своим фрактальным характеристикам близки к критическим кластерам. Однако в отличие от последних в случае СРП тангенс угла потерь

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'}$$

зависит от частоты воздействия на полимер.^{172,173} строго говоря, действительная и мнимая компоненты релаксационного модуля ($G' = G''$) совпадают только в гелевой точке,^{174,175} и именно к ней следует относить понятие критического кластера.

В публикации¹⁵⁷ приведены данные (рис. 26), демонстрирующие связь релаксационного спектра, рассчитанного по методу, предложенному в работе¹⁷⁶, сверхразветвленных полиглицеролов (СПГ), синтезированных путем полимеризации глицидола, с их строением (табл. 10). Как видно,

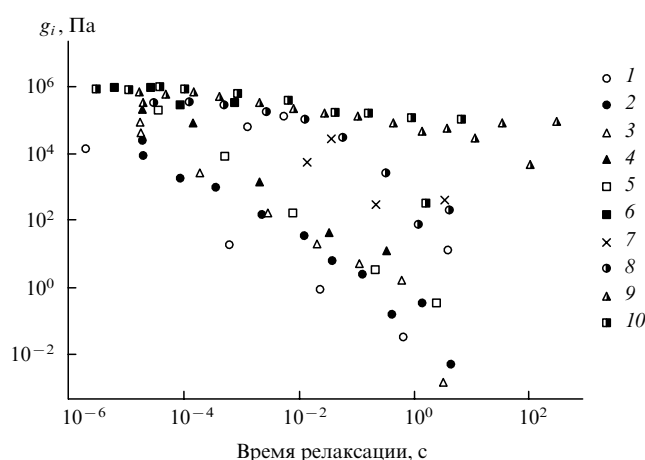


Рис. 26. Релаксационные спектры СРП глицерола.¹⁵⁷ 1–10 — номера образцов в табл. 10, g_i — коэффициенты при спектральном разложении модуля сдвига.

Таблица 10. Свойства полиглицерола при предельной глубине превращения.¹⁵⁷

Номер образца СПГ	Растворитель	$\bar{M}_n$		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	a
		расчет	эксперимент		
1	Без растворителя	3000	3400	1.2	0.43
2	То же	20 000	25 000	1.6	0.35
3	»	40 000	42 500	1.8	0.34
4	Диглим	20 000	106 000	2.0	0.27
5	»	40 000	106 000	2.9	0.35
6	»	40 000	266 000	2.9	0.37
7	»	60 000	871 000	1.7	0.39
8	Диоксан	20 000	359 000	1.4	0.31
9	»	40 000	540 000	1.1	0.34
10	»	60 000	670 000	1.1	0.31

показатель a слабо реагирует на усложнившуюся структуру полимера (сравните расчетные и экспериментально полученные значения молекулярной массы). Близость его значения к 1/3 свидетельствует только о высокой степени компактности клубка. В отличие от этого релаксационный спектр отражает особенности структуры СРП. Как показано на рис. 26, для большинства образцов (но не для всех!) справедлив степенной вид зависимости статистического веса от времен релаксации. Несомненно, величина молекулярной массы вносит свой вклад в характер спектра, но влияние топологической структуры также просматривается: считают,¹⁷⁷ что показатель степени отражает фрактальную размерность макромолекулы.

VIII. Заключение

Анализ кинетики формирования СРП дает возможность оценить их топологическую структуру, однако ряд вопросов требует своего решения.

Во-первых, не вполне ясно, как характеризовать теоретически и экспериментально функцию распределения по ветвлению и, соответственно, какова ее роль в определении целевых свойств. Разработан ряд методов, позволяющих снизить индекс полидисперсности по молекулярной массе, но нет прямых доказательств того, что параметры распределения по ветвлению меняются в той же степени.

Во-вторых, аналитические и численные методы решения кинетических уравнений не учитывают наличия циклизации. Факт протекания этой реакции твердо установлен методами компьютерного моделирования, причем показано, что ее вероятность тем выше, чем больше размер молекул СРП, т.е. объектов, представляющих наибольший интерес для практического использования. Однако компьютерные эксперименты с большим трудом поддаются привязке к конкретным кинетическим условиям, так что оценка степени циклизации в реальных СРП затруднена.

Наконец, представляется важным связать топологическую структуру СРП с пространственным строением макромолекулы, несомненно, играющим важную роль в определении релаксационных свойств.

В заключение хочу выразить благодарность за полезные советы и обсуждение некоторых затронутых в обзоре проблем Я.И.Эстрину, а также Б.А.Розенбергу, чья безвременная кончина вызвала глубокую скорбь у всех, знавших этого замечательного ученого и человека.

Литература

1. А.И.Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, Москва, 2005
2. C.J.Hawker. *Adv. Polym. Sci.*, **147**, 113 (1999)
3. A.W.Bosman, H.M.Janssen, E.W.Meijer. *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999)
4. J.M.J.Fréchet, D.A.Tomalia. *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*. Wiley, West Sussex, 2001
5. Г.В.Королев, М.Л.Бубнова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **49**, 1357 (2007)
6. Г.В.Королев, М.Л.Бубнова. *Гиперразветвленные полимеры — новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении*. РИО ИПХФ РАН, Черноголовка, 2006
7. Г.В.Королев, М.М.Могилевич. *Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры*. Химиздат, Санкт-Петербург, 2006
8. W.A.Braunecker, K.Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007)
9. S.Kuchanov, H.Slot, A.Stroeks. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 563 (2004)
10. C.R.Yates, W.Hayes. *Eur. Polym. J.*, **40**, 1257 (2004)
11. C.Gao, D.Yan. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 183 (2004)
12. S.J.Teertstra, M.Gauthier. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 277 (2004)
13. H.Y.Kim, O.Webster. *J. Macromol. Sci., C*, **42**, 55 (2002)
14. M.Jikei, M.Kakimoto. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1233 (2001)
15. A.Hult, M.Johansson, E.Malmström. *Adv. Polym. Sci.*, **143**, 1 (1999)
16. E.Malmström, A.Hult. *J. Macromol. Sci., C*, **37**, 555 (1997)
17. H.R.Kricheldorf. *Macromol. Symp.*, **122**, 15 (1997)
18. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **75**, 1018 (2006)
19. F.Ganazzoli, R.La Ferla, G.Terragni. *Macromolecules*, **33**, 6611 (2000)
20. В.И.Иржак, С.М.Межиковский. *Успехи химии*, **77**, 92 (2008)
21. В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **40**, 649 (1998)
22. C.J.Hawker, J.M.J.Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583 (1991)
23. D.Holter, A.Burgath, H.Frey. *Acta Polym.*, **48**, 30 (1997)
24. В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*. (2009) (в печати)
25. P.J.Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2718 (1952)
26. D.Schmaljohann, J.G.Barratt, H.Komber, B.I.Voit. *Macromolecules*, **36**, 6284 (2000)
27. S.I.Kuchanov, T.V.Zharnikov. *J. Stat. Phys.*, **111**, 1273 (2003)
28. D.Schmaljohann, H.Komber, J.G.Barratt, D.Appelhans, B.I.Voit. *Macromolecules*, **36**, 97 (2003)
29. H.Galina, J.B.Lechowicz, M.Walczak. *Macromolecules*, **35**, 3253 (2002)
30. U.Beginn, C.Drohmann, M.Möller. *Macromolecules*, **30**, 4112 (1997)
31. E.Malmström, M.Johansson, A.Hult. *Macromolecules*, **28**, 1698, (1995)
32. D.P.Bernal, L.Bedrossian, K.Collins, E.Fossum. *Macromolecules*, **23**, 333 (2003)
33. S.Unal, T.E.Long. *Macromolecules*, **39**, 2788 (2006)
34. A.Reisch, H.Komber, B.Voit. *Macromolecules*, **40**, 6846 (2007)
35. C.Oguz, S.Unal, T.E.Long, M.A.Gallivan. *Macromolecules*, **40**, 6529 (2007)
36. M.Walczak, J.B.Lechowicz, H.Galina. *Macromol. Symp.*, **256**, 112 (2007)
37. D.Yan, Z.Zhou. *Macromolecules*, **32**, 819 (1999)
38. Z.Zhou, D.Yan. *Polymer*, **41**, 4549 (2000)
39. H.Galina, M.Krawczyk. *Polym. Bull.*, **58**, 83 (2007)
40. K.-C.Cheng, L.Y.Wang. *Macromolecules*, **35**, 5657 (2002)
41. H.Galina, J.B.Lechowicz, M.Walczak. *Macromolecules*, **35**, 3261 (2002)
42. E.Žagar, M.Žigon. *Macromolecules*, **35**, 9913 (2002)
43. H.Galina, J.B.Lechowicz, M.Walczak. *J. Macromol. Sci., B*, **44**, 925 (2005)
44. J.F.Miravet, J.M.J.Fréchet. *Macromolecules*, **31**, 3461 (1998)

45. D.Parker, W.J.Feast. *Macromolecules*, **34**, 5792 (2001)
46. Suneel, D.M.A.Buzza, D.J.Groves, T.C.B.McLeish, D.Parker, A.J.Keeney, W.J.Feast. *Macromolecules*, **35**, 9605 (2002)
47. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymers*. (Ed. K.Binder). Oxford University Press, New York, 1995
48. C.Cameron, A.H.Fawcett, C.R.Hetherington, R.A.W.Mee, F.V.McBride. *Macromolecules*, **33**, 6551, (2000)
49. H.Galina, J.B.Lechowicz. *e-Polymer*, 012 (2002)
50. K.Dušek, J.Šomvářsky, M.Smrčková, W.J.Simonsick, L.Wilczek. *Polym. Bull.*, **42**, 489 (1999)
51. J.Mikeš, K.Dušek. *Macromolecules*, **15**, 93 (1982)
52. J.Šomvářsky, K.Dušek. *Polym. Bull.*, **33**, 369 (1994)
53. J.Šomvářsky, K.Dušek. *Polym. Bull.*, **33**, 377 (1994)
54. D.S.Thompson, L.J.Markoski, J.S.Moore, I.Sendjarevic, A.Lee, A.J.McHugh. *Macromolecules*, **33**, 6412 (2000)
55. L.J.Markoski, J.L.Thompson, J.S.Moore. *Macromolecules*, **35**, 1599 (2002)
56. Р.П.Тигер, Л.И.Сарынина, С.Г.Энтелис. *Успехи химии*, **41**, 1672 (1972)
57. А.К.Житинкина, Н.А.Шибанова, О.Г.Тараканов. *Успехи химии*, **54**, 1866 (1985)
58. Г.М.Погосян, В.А.Панкратов, В.Н.Заплишний, С.Г.Мацюян. *Политриазины*. Изд-во АН Армянской ССР, Ереван, 1987
59. Я.С.Выгодский, В.А.Панкратов. *Успехи химии*, **61**, 1864 (1992)
60. Q.Li, S.L.Simon. *Macromolecules*, **41**, 1310 (2008)
61. Z.Li, J.W.Y.Lam, Y.Dong, Y.Dong, H.H.Y.Sung, I.D.Williams, B.Z.Tang. *Macromolecules*, **39**, 6458 (2006)
62. H.Peng, R.Zheng, H.Dong, D.Jia, B.Tang. *Chin. J. Polym. Sci.*, **23**, 1 (2005)
63. H.Peng, L.Cheng, J.Luo, K.Xu, Q.Sun, Y.Dong, F.Salhi, P.P.S.Lee, J.Chen, B.Z.Tang. *Macromolecules*, **35**, 5349, (2002)
64. J.Liu, R.Zheng, Y.Tang, M.Häussler, J.W.Y.Lam, A.Qin, M.Ye, Y.Hong, P.Gao, B.Z.Tang. *Macromolecules*, **40**, 7473 (2007)
65. M.Häussler, B.Z.Tang. *Adv. Polym. Sci.*, **209**, 1 (2007)
66. Т.Ф.Иржак, Э.Р.Бадамшина, В.И.Иржак, Г.В.Малков, Я.И.Эстрин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **50**, 91 (2008)
67. Т.Ф.Иржак, Э.Р.Бадамшина, В.И.Иржак, Г.В.Малков, Я.И.Эстрин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **51** (1), (2009) (в печати)
68. J.M.J.Fréchet, M.Henmi, I.Gitsov, S.Aoshima, M.R.Leduc, R.B.Grubbs. *Science*, **269**, 1080 (1995)
69. C.J.Hawker, J.M.J.Fréchet, R.B.Grubbs, J.Daot. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10763 (1995)
70. A.V.Ambade, A.Kumar. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1141 (2000)
71. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor, A.Kulfan, M.Podwika. *Macromolecules*, **30**, 5192 (1997)
72. A.H.E.Müller, D.Yan, M.Wulkow. *Macromolecules*, **30**, 7015 (1997)
73. D.Yan, A.H.E.Müller, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 7024 (1997)
74. K.Matyjaszewski, S.G.Gaynor, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **30**, 7034 (1997)
75. K.Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 858 (2005)
76. P.F.W.Simon, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **34**, 6206 (2001)
77. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопян. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
78. В.И.Иржак, С.М.Межиковский. *Успехи химии*, **77**, 78 (2008)
79. W.Radke, G.I.Litvinenko, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **31**, 239 (1998)
80. D.Yan, Z.Zhou, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **32**, 245 (1999)
81. G.I.Litvinenko, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **35**, 4577 (2002)
82. K.-C.Cheng, T.-H.Chuang, J.-S.Chang, W.Guo, W.-F.Su. *Macromolecules*, **38**, 8252 (2005)
83. H.-T.Chang, J.M.J.Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2313 (1999)
84. C.Gong, J.M.J.Fréchet. *Macromolecules*, **33**, 4997 (2000)
85. Z.Jia, W.Huang, D.Yan. *e-Polymer*, 017 (2005)
86. Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **49**, 1389 (2007)
87. В.А.Розенберг. *Polym. Bull.*, **58**, 127 (2007)
88. Б.А.Розенберг, Г.Н.Бойко, Л.Л.Гурьева, Э.А.Джавадян, Б.А.Комаров, Г.А.Эстрина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 405 (2004)
89. Б.А.Розенберг, В.И.Иржак, Б.А.Комаров, Г.А.Эстрина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 403 (2005)
90. Л.Л.Гурьева, А.И.Ткачук, Э.А.Джавадян, Г.А.Эстрина, Н.Ф.Сурков, И.В.Сулименков, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, (в печати)
91. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **73**, 275 (2004)
92. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 970 (2001)
93. W.H.Carothers. *Chem. Rev.*, **8**, 402 (1931)
94. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca; New York, 1953
95. W.H.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
96. V.I.Irzhak, T.F.Irzhak, G.V.Korolev. *Macromol. Symp.*, **171**, 11 (2001)
97. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Хим. физика*, **21**, 58 (2002)
98. T.Sato, N.Sato, M.Seno, T.Hirano. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **41**, 3038 (2003)
99. T.Sato, M.Hashimoto, M.Seno, T.Hirano. *Eur. Polym. J.*, **40**, 273 (2004)
100. T.Sato, N.Higashida, T.Hirano, M.Seno. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **42**, 1609 (2004)
101. T.Sato, Y.Arima, M.Seno, T.Hirano. *Polym. Int.*, **53**, 1138 (2004)
102. T.Sato, H.Ihara, T.Hirano, M.Seno. *Polymer*, **45**, 7491 (2004)
103. T.Sato, T.Miyagi, T.Hirano, M.Seno. *Polym. Int.*, **53**, 1503 (2004)
104. T.Sato, Y.Arima, M.Seno, T.Hirano. *Macromolecules*, **38**, 1627 (2005)
105. N.O'Brien, A.McKee, D.C.Sherrington, A.T.Slark, A.Titterton. *Polymer*, **41**, 6027 (2000)
106. P.A.Costello, I.K.Martin, A.T.Slark, D.C.Sherrington, A.Titterton. *Polymer*, **43**, 245 (2002)
107. A.T.Slark, D.C.Sherrington, A.Titterton, I.K.Martin. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2711 (2003)
108. F.Isaure, P.A.G.Cormack, D.C.Sherrington. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2701 (2003)
109. F.Isaure, P.A.G.Cormack, D.C.Sherrington. *Macromolecules*, **37**, 2096 (2004)
110. R.Baudry, D.C.Sherrington. *Macromolecules*, **39**, 1455 (2006)
111. С.А.Курочкин, В.П.Грачев, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **49**, 347 (2007)
112. Y.Li, S.P.Armes. *Macromolecules*, **38**, 8155 (2005)
113. I.Bannister, N.C.Billingham, S.P.Armes, S.P.Rannard, P.Findlay. *Macromolecules*, **39**, 7483 (2006)
114. C.-D.Vo, J.Rosselgong, S.P.Armes, N.C.Billingham. *Macromolecules*, **40**, 7119 (2007)
115. H.Gao, K.Min, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **40**, 7763 (2007)
116. M.Wulkow. *Macromol. Theory Simul.*, **5**, 393 (1996)
117. W.Wang, Y.Zheng, E.Roberts, C.J.Duxbury, L.Ding, D.J.Irvine, S.M.Howdle. *Macromolecules*, **40**, 7184 (2007)
118. Y.Li, S.P.Armes. *Macromolecules*, **38**, 5002 (2005)
119. J.H.Ward, N.A.Peppas. *Macromolecules*, **33**, 5137 (2000)
120. B.Liu, A.Kazlaucinas, J.T.Guthrie, S.Perrier. *Macromolecules*, **38**, 2131 (2005)
121. B.Liu, A.Kazlaucinas, J.T.Guthrie, S.Perrier. *Polymer*, **46**, 6293 (2005)
122. E.Tuinman, N.T.McManus, M.Roa-Luna, E.Vivaldo-Lima, L.M.F.Lona, A.Penlidis. *J. Macromol. Sci., A*, **43**, 995 (2006)
123. С.Е.Варюхин, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **397**, 637 (2004)
124. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 2106 (2001)

125. С.М.Межиковский, В.И.Иржак. *Химическая физика отверждения олигомеров*. Наука, Москва, 2008
126. К.Бемфорд, У.Барб, А.Дженкинс, П.Оньон. *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений*. Изд-во Иностран. лит-ра, Москва, 1961
127. Ю.С.Липатов, А.Е.Нестеров, Т.М.Гриценко, Р.А.Веселовский. *Справочник по химии полимеров*. Наукова думка, Киев, 1971
128. С.А.Вольфсон, Н.С.Ениколопов. *Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов*. Химия, Москва, 1980
129. A.Gridnev, S.D.Ittel. *Chem. Rev.*, **101**, 3611 (2001)
130. J.D.Campbell, F.Teymour, M.Morbidelli. *Macromolecules*, **38**, 752 (2005)
131. J.D.Campbell, F.Teymour, M.Morbidelli. *Macromolecules*, **36**, 5491 (2003)
132. C.J.Walling. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 441 (1945)
133. A.Matsumoto, K.Asano, M.Oiwa. *Nippon Kagaku Zasshi*, **90**, 290 (1969)
134. A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **123**, 41 (1995)
135. W.Funke, O.Okay, B.Joos-Müller. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 141 (1998)
136. O.Okay, M.Kurz, K.Lutz, W.Funke. *Macromolecules*, **28**, 2728 (1995)
137. J.Malinsky, J.Klaban, K.Dušek. *J. Macromol. Sci. A*, **5**, 1071 (1971)
138. H.Galina, K.Rupicz. *Polym. Bull.*, **3**, 473 (1980)
139. H.Tobita, A.E.Hamielec. *Polymer*, **31**, 1546 (1990)
140. J.C.Hiller, W.Funke. *Angew. Makromol. Chem.*, **76/77**, 161 (1979)
141. H.J.Herrmann, D.Stauffer, D.P.Landau. *J. Phys. A*, **16**, 1221 (1983)
142. R.Bansil, H.J.Herrmann, D.Stauffer. *Macromolecules*, **17**, 998 (1984)
143. J.G.Kloosterboer. *Adv. Polym. Sci.*, **84**, 1 (1988)
144. И.И.Романцова, О.В.Павлова, С.М.Киреев, Ю.М.Сивергин. *Докл. АН СССР*, **289**, 422 (1986)
145. H.Boots, R.B.Pandey. *Polym. Bull.*, **11**, 415 (1984)
146. J.Kloosterboer, G.van de Hei, H.Boots. *Polym. Commun.*, **25**, 354 (1984)
147. C.N.Bowman, N.A.Peppas. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1575 (1991)
148. C.Bowman, N.Peppas. *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1141 (1992)
149. K.S.Anseth, C.N.Bowman. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2207 (1994)
150. Ф.Р.Гайсин, Ю.М.Сивергин, Р.Р.Исмаилов, С.М.Усманов. *Пласт. массы*, (6), 31 (2006)
151. Ю.М.Сивергин, Р.Р.Исмаилов, Ф.Р.Гайсин, С.М.Усманов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **50**, 111 (2008)
152. С.А.Курочкин, В.П.Грачев, Г.В.Королев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **50**, 1589 (2008)
153. E.T.Denisov, I.B.Afanas'ev. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Taylor and Francis, Boca Raton, 2005
154. M.Suzuki, A.Ii, T.Saegusa. *Macromolecules*, **25**, 7071 (1992)
155. M.Suzuki, S.Yoshida, K.Shiraga, T.Saegusa. *Macromolecules*, **31**, 1716 (1998)
156. A.Sunder, R.Hanselmann, H.Frey, R.Mülhaupt. *Macromolecules*, **32**, 42400 (1999)
157. R.K.Kainthan, E.B.Muliawan, S.G.Hatzikiriakos, D.E.Brooks. *Macromolecules*, **39**, 7708 (2006)
158. Z.Jia, H.Chen, X.Zhu, D.Yan. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8144 (2006)
159. M.Liu, N.Vladimirov, J.M.J.Fr chet. *Macromolecules*, **32**, 6881 (1999)
160. M.Bednarek, P.Kubisa, S.Penczek. *Macromolecules*, **34**, 5112 (2001)
161. H.Magnusson, E.Malmström, A.Hult. *Macromolecules*, **34**, 5786 (2001)
162. Y.Mai, Y.Zhou, D.Yan, H.Lu. *Macromolecules*, **36**, 9667 (2003)
163. F.Teymour, J.D.Campbell. *Macromolecules*, **27**, 2460 (1994)
164. G.M.Seidel, S.Katz. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **8**, 1149 (1968)
165. Ю.Я.Готлиб, Д.А.Маркелов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 2205 (2002)
166. Ю.Я.Готлиб, А.И.Неелов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 1668 (2003)
167. Ю.Я.Готлиб, Д.А.Маркелов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 1344 (2004)
168. В.А.Дубовицкий, В.И.Иржак, С.М.Орлова. В кн. *Тезисы докладов XIX Симпозиума «Современная химическая физика»*. Туапсе, 2007. С. 354
169. P.M ller. *J. Phys. A*, **36**, 10443 (2003)
170. S.Kunamaneni, D.M.A.Buzza, E.De Luca, R.W.Richards. *Macromolecules*, **37**, 9295 (2004)
171. S.Kunamaneni, D.M.A.Buzza, D.J.Read, D.Parker, A.M.Kenwright, W.J.Feast, A.L.Larsen. *Macromolecules*, **39**, 6720 (2006)
172. I.Sendjarevic, A.J.McHugh. *Macromolecules*, **33**, 590 (2000)
173. M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, J.Roovers, L.G.Leal. *Macromolecules*, **38**, 7852 (2005)
174. F.Chambon, H.Winter. *Polym. Bull.*, **13**, 499 (1985)
175. F.Chambon, H.Winter. *J. Rheol.*, **31**, 683 (1987)
176. M.Baumgartel, A.Schausberger, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **29**, 400 (1990)
177. M.Rubinstein, R.Colby, J.Gillmor. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **30**, 81 (1989)

KINETICS OF FORMATION OF HYPERBRANCHED POLYMERS

V.I.Irzhak

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation,

Fax +7(496)515–5420

The kinetic aspects of the formation of hyperbranched polymers by three-dimensional polymerisation, polycondensation, cyclotrimerisation, self-condensing vinyl and proton transfer ionic polymerisation are considered. The two last-mentioned mechanisms bear some features of polycondensation. The kinetics of the polymerisation processes and its effect on the topological structure of hyperbranched polymers are discussed. Primary attention is devoted to the dependence of critical conversion (gel point) on the kinetic conditions. Taking into account this dependence, the methods for shifting the gel point to higher degrees of conversion are analysed. The possible approaches to characterisation of the topological structures of hyperbranched polymers are discussed.

Bibliography — 177 references.

Received 23rd July 2008