

Структурные аспекты формирования сетчатых полимеров при отверждении олигомерных систем[†]

В.И.Иржак, С.М.Межиковский

Институт проблем химической физики Российской академии наук

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

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (499) 938–2156

Рассмотрены современные представления о структуре сетчатых полимеров, полученных путем отверждения олигомеров. Обсуждены молекулярный, топологический, надмолекулярный и коллоидно-дисперсный уровни структуры отвержденных олигомерных систем. Основное внимание уделено анализу структурных особенностей, обусловленных механизмом и кинетикой сеткообразования при полимеризации и поликонденсации.

Библиография — 169 ссылок.

Оглавление

I. Введение	176
II. Особенности структуры отвержденных олигомерных систем	177
III. Фазовый распад в условиях протекания химической реакции	185
IV. Формирование сетчатой структуры при отверждении олигомеров	191
V. Отверждение полимер-олигомерных систем	198
VI. Заключение	203

I. Введение

В научной литературе высказываются различные мнения о структуре отвержденных олигомерных систем (см., например, работы^{1–25}). Однако если исключить различия в терминологии, используемой в публикациях для обозначения тех или иных элементов структуры и процессов их образования, а также опустить некоторые несущественные детали, то в развиваемых различными научными школами подходах к оценке структурных особенностей отвержденных олигомеров можно найти много общего. Анализ экспериментальных данных, выполненный для разных уровней структурной иерархии полимеров, позволяет в первом при-

ближении свести современные представления о структуре отвержденных полифункциональных олигомерных систем к следующему.

Молекулярный уровень структуры задается химической природой компонентов, однако в силу статистического характера процессов отверждения одни и те же исходные реагенты превращаются в продукты, различающиеся молекулярной структурой и, следовательно, физическими свойствами.^{2, 25–28} При синтезе сетчатых полимеров из синтетических олигомеров получить индивидуальное вещество со строго заданным молекулярным строением в принципе невозможно.

Изменяя условия проведения и кинетические характеристики процессов отверждения олигомеров, можно варьировать надмолекулярную структуру, под которой понимают²⁵ взаимное пространственное расположение химически однотипных фрагментов макромолекул, ответственное, в частности, за плотность упаковки полимерного тела.

Важнейшей характеристикой продуктов полимеризации является их топологическое строение,^{2, 25} при описании которого отвлечаются от конкретного химического состава макромолекул и их пространственного расположения. На этом уровне структуру сетчатого полимера можно рассматривать как граф,²⁹ учитывая функции распределения вершин (узлов сетки) по их числу и функциональности (разветвленности), а также ребер (межузловых цепей) по длинам, по

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.

С.М.Межиковский. Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ИХФ РАН. Телефон: (495) 251–0728, e-mail: mezhik@run.ru

Область научных интересов: физика, химия, физикохимия и технология олигомерных систем и их превращений в сетчатые полимеры.

Дата поступления 11 августа 2008 г.

[†] Посвящается памяти Юрия Сергеевича Липатова.

размерам циклов и т.д., без конкретизации их химической природы. Условия отверждения существенно влияют на этот уровень структурной организации.

Наконец, формирование сетчатых полимеров, как правило, сопровождается фазовыми и агрегатными переходами. В результате образуются системы с разной морфологией, также влияющей на свойства полимера на коллоидно-дисперсном уровне структуры, который во многом определяется режимом отверждения.^{6, 12}

В статье рассмотрены структурные аспекты формирования сетчатых полимеров, связанные с кинетическими особенностями процессов отверждения олигомеров.

II. Особенности структуры отвержденных олигомерных систем

1. Молекулярный уровень

Молекулярный уровень структуры отвержденных олигомерных систем задается природой компонентов, их химическим строением, функциональностью молекул олигомеров, механизмом сеткообразования и т.д. Естественно, свойства отвержденных систем на основе олигомеров, различающихся химическим строением, например олигоэфирэпоксидов и олигоэфиракрилатов или олигоmaleинатфумаратов и фенолоформальдегидных олигомеров, так же как и олигоэфиракрилатов, различающихся длинами олигомерных блоков или числом метакриловых групп в молекуле, различны. Это обусловлено прежде всего разными энергиями и длинами образующихся ковалентных связей, межмолекулярного взаимодействия, различной химической природой узлов. Именно на данном принципе основан метод Аскадского,²⁷ в котором повторяющееся звено полимера (или повторяющийся фрагмент полимерной сетки) представляется набором ангармонических осцилляторов, обладающих различными

типами межмолекулярного и химического взаимодействия. Следует также упомянуть эмпирический метод Ван-Кревелена,²⁸ позволяющий связать свойства полимера с его молекулярным строением.

Естественно, молекулярный уровень определяет различия в топологическом уровне структуры отвержденных олигомеров разного химического строения.

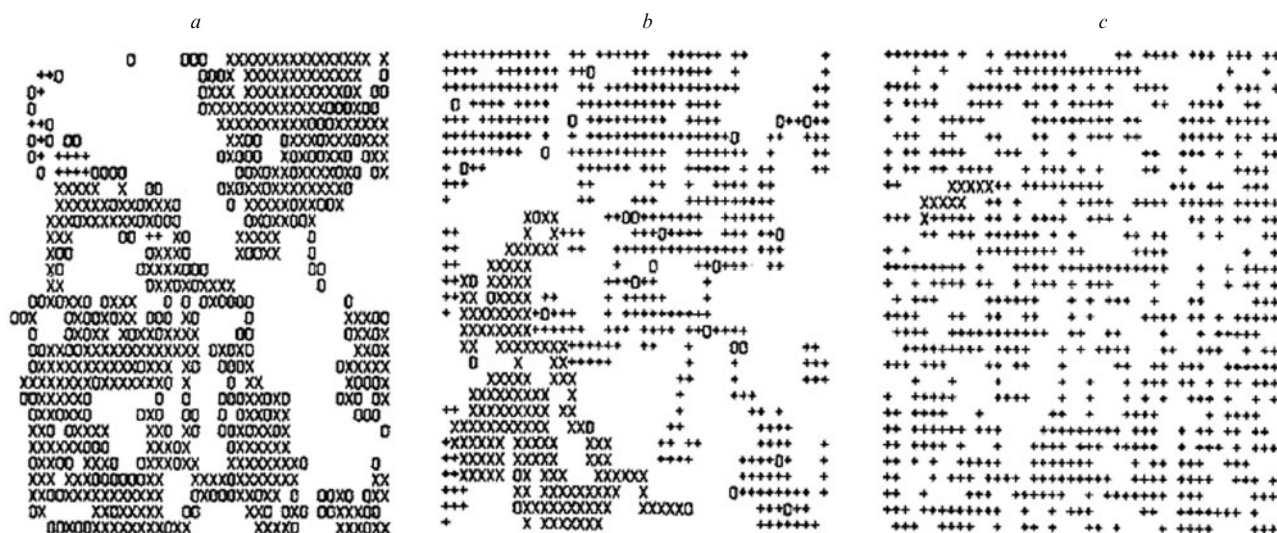
2. Топологический уровень

Топология отвержденных олигомерных систем определяется химической природой и функциональностью исходных компонентов и кинетикой их отверждения. Существенную роль играют также такие параметры, как молекулярно-массовое распределение (ММР) и распределение по типам функциональности (РТФ) исходных компонентов, поскольку они определяют длины межузловых цепей, концентрацию и разветвленность химических узлов.

Известны различные варианты моделирования сложной топологической структуры сетчатых полимеров, полученных отверждением олигомеров (см., например, работы^{30–40}).

Сивергин с соавт.^{30, 39, 40} методом Монте – Карло моделировал процесс формирования фрагмента сетчатой структуры при трехмерной полимеризации. Было показано, что топологическая структура характеризуется большим числом циклов и «хвостов». При этом макротело реального трехмерного полимера включает множество таких фрагментов, слабо связанных между собой.

Схемы макротела, представленные на рис. 1, *a, b*, были получены следующим образом.³⁸ В узлы двумерной или трехмерной решетки помещали четырех- или двухфункциональные реагенты, которые моделировали ди- и моновинильные олигомеры соответственно. (Каждая двойная связь дает начало двум кинетическим цепям.) В начальный момент времени в случайно выбранных местах возникали



X — 1, + — 2, 0 — 3.

Рис. 1. Схемы строения полимерного тела, полученного при полимеризации тетрафункционального олигомера (*a*) и смеси, состоящей из 90% бифункционального и 10% тетрафункционального олигомеров (*b*), а также при поликонденсации тетрафункционального олигомера (*c*).³⁸

1 — звенья полимера, включенные в кластеры; 2 — другие звенья; 3 — «подвешенные» функциональные группы; пустые места — непрореагировавший олигомер.

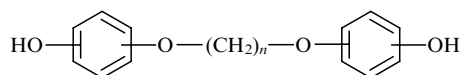
активные центры, которые реагировали с ближайшими функциональными группами и перемещались, образуя кинетическую цепь, до тех пор, пока не попадали в то место, где в ближайшем окружении отсутствовали непрореагировавшие функциональные группы (замуровывание активного центра), или не встречали другого активного центра (обрыв цепи).

Система, представленная на рис. 1, *a*, первоначально состояла целиком из тетрафункциональных реагентов, а система, представленная на рис. 1, *b* — на 90% из бифункциональных. В обоих случаях после отверждения 44% олигомеров были включены в полимер, но при этом оказалось, что в случае *a* глубина превращения по функциональным группам составляла 47%, а в случае *b* — 30%.

Как видно, обе системы приводят к высокой неоднородности топологической структуры: в случае *a* полимер сосредоточен в нескольких крупных кластерах, в случае *b* — в нескольких десятках кластеров, но из них крупных сравнительно немного. По существу, это исследование продемонстрировало реализацию микрогелевого механизма процесса полимеризации.

Для сравнения на рис. 1, *c* представлен результат процесса поликонденсации четырехфункционального мономера. Очевидно, что в этом случае топологическая структура гораздо более однородна: полимер состоит из нескольких сотен фрагментов золя — макромолекул и мелких кластеров.

Существенным архитектурным элементом поликонденсационных сетей являются циклы. Уже бифункциональные мономеры в конце концов практически на 100% образуют циклические макромолекулы, что показано кинетическими расчетами,^{41,42} компьютерным моделированием методом Монте-Карло⁴³ и экспериментально для полиэфиров, полиамидов и др.^{44–48} При поликонденсации мономеров более высокой функциональности возникают топологически сложные циклы,⁴⁴ примерами которых могут служить продукты взаимодействия бисфенолов общей формулы



и 1,2- или 1,3-дицианотетрафторбензола:

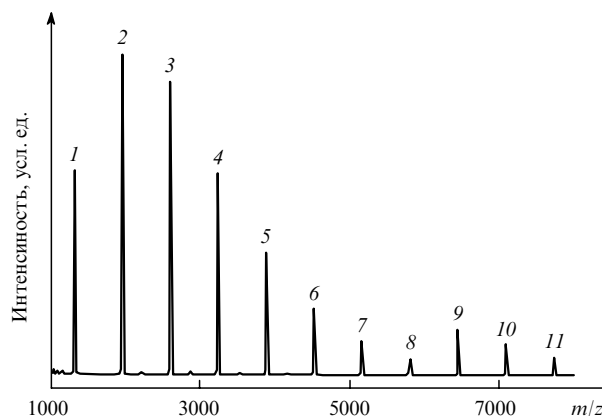
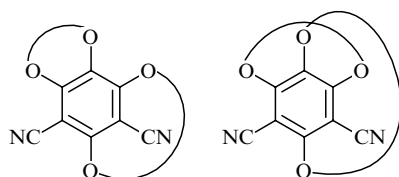
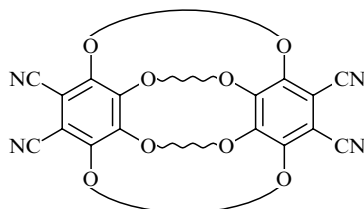
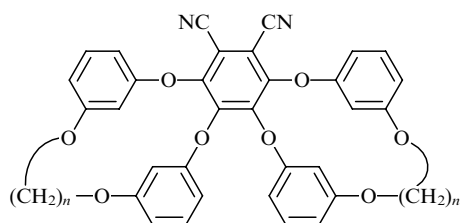
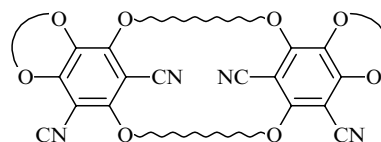


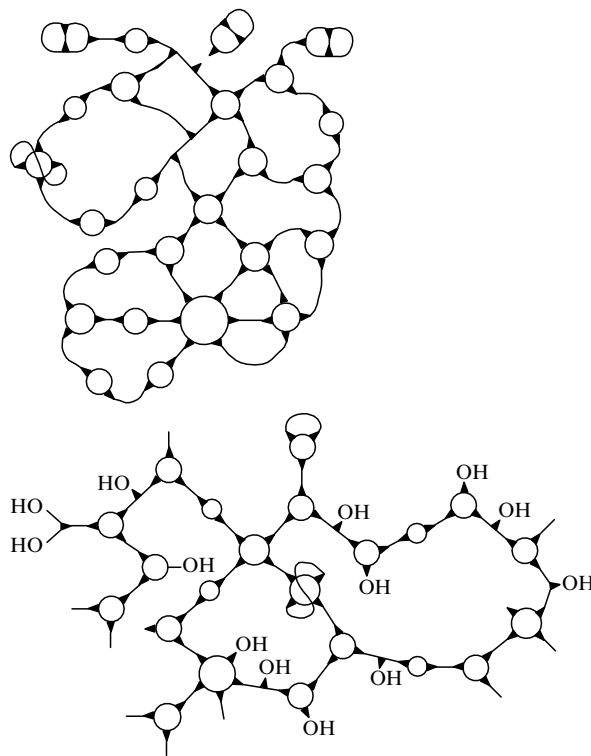
Рис. 2. Распределение по массе продуктов взаимодействия 1,2-дицианотетрафторбензола и бисфенола, полученное по данным метода времяпролетной масс-спектрометрии.

Продукты содержат от 2 до 12 циклов (соответственно позиции 1–11).⁴⁴



С использованием этих реагентов получены циклические продукты, содержащие вплоть до 12 циклов, функции распределения которых представлены на рис. 2.

Из олигомеров с более высокой функциональностью (1,1,1-трис(4-гидроксифенил)этана и 2,6-дифтор- или 2,6-дихлорпиридина) получены мультициклы, по существу представляющие собой фрагменты сетки,^{49,50} например:



(мостиковые фрагменты обозначены линиями, циклы — кружками).

Задача распределения циклов с разной топологией решена Ерухимовичем^{51,52} на основе теоретического анализа вероятностей формирования всех возможных циклических структур, состоящих из двух-, трех- и четырехфункциональных олигомеров. Предложено уравнение

$$N_x^{(c)} = A z^x x^{c-L}, \quad (1)$$

где $N_x^{(c)}$ — число циклов определенной топологии и размера x , A — нормировочный множитель, z — параметр распределения, c — индекс сложности цикла, L — число мостиковых фрагментов.

Для тривиальных циклов $c = -3/2$; в этом случае распределение обращается в известное распределение Штокмайера–Якобсона:

при обратимом процессе поликонденсации

$$N_x^{(-3/2)} = A x^{-5/2},$$

при необратимом процессе

$$N_x^{(-3/2)} = A x^{-3/2}.$$

Топологическую структуру поликонденсационных сеток изучали путем компьютерного моделирования. В качестве примера на рис. 3 приведена двумерная схема сетчатой структуры, полученная в работах^{34,35} для смеси реагентов $A_2 + B_4$, моделирующих отверждение эпоксидных олигомеров (A_2) диаминами (B_4).

Схема была получена при следующих условиях. Тетрафункциональные молекулы помещались в узлы правильной решетки и по закону случая их функциональные группы В реагировали с группами бифункционального реагента А, концентрацию которого полагали равномерной во всей системе. Однако если одна А-группа бифункционального компонента прореагировала, вторая могла реагировать с группой В одного из соседних узлов. В свою очередь, вероятность взаимодействия узла зависит от локальной концентрации непрореагировавших А-групп. В условия эксперимента была заложена также возможность учета вероятностей реакции бифункционального реагента с узлом после первого, второго и третьего присоединения. Несмотря на стехиометрическое соотношение между реагентами

$$K_{ст} = \frac{A}{B} = 1$$

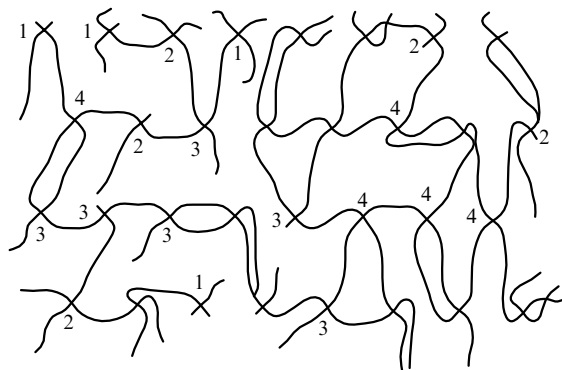


Рис. 3. Двумерная схема эпоксиминового полимера.³⁴ Цифрами обозначена функциональность отдельных узлов, определяемая числом В-групп, связанных с цепями сетки.

Таблица 1. Возможные фрагменты сетки и их обозначение.³³

Фрагмент	Узел	Конец	Цепь
	$Y_{43} + Y_{34}$	1 K_3	2 $\Pi_4 + 2 \Pi_{43} + 1 \Pi_3$
	$Y_{41} + Y_{14}$	3 K_1	3 $\Pi_4 + \Pi_{41}$
	Y_4	—	4 Π_4
	Y_3	1 K_3	3 Π_3
	Y_2	2 K_2	2 Π_2
	Y_1	3 K_1	1 Π_1
	Y_0	4 K_0	—

Примечание. Приняты следующие обозначения: — узел (Y), — конец («хвост») (K), — цепь (Π). Первое число нижнего индекса — функциональность узла, второе число характеризует связанность данного узла с соседним. Коэффициент перед буквами K и Π — число данных элементов в представленном фрагменте.

(такой коэффициент стехиометрии был заложен в модели), получили крайне неоднородную сетку с большим количеством циклов с широким распределением по размерам, непрореагировавших В-групп (что обусловило образование узлов с различной функциональностью), «висячих» концов и т.д. (см. рис. 3). На схеме цифрами обозначена функциональность отдельных узлов, которая определяется числом В-групп, связанных с цепями сетки (но не с «хвостами»!).

При схематическом представлении топологических фрагментов сетки, предложенных Ланцовым³³ (табл. 1), учитывается возможность отклонения $K_{ст}$ от 1.

Расчитаны вероятности образования тех или иных структур, которые сопоставлены с экспериментальными значениями. Эксперимент проводили методом импульсного ЯМР. Для ряда эпоксиминовых сеток определяли доли протонов разной подвижности, обусловленной степенью связанности фрагментов. Расчетные значения, полученные при разных вариантах учета вклада тех или иных топологических структур, в некоторых вариантах расчета дали хорошее согласие с экспериментом (табл. 2). По-видимому, эти структуры соответствуют реальной топологии сеток, полученных в разных условиях.

На рис. 4 представлена схема фрагмента топологической структуры полиуретановой сетки, полученной отверждением изоцианата, гликоля и трифункционального реагента.⁵³ Возможно усложнение топологической структуры за счет ассоциации нескольких жестких уретановых блоков. Такой ассоциат расположен в среде гибких гликолевых цепей, причем одна из таких цепей может войти внутрь жесткоцепного ассоциата. В результате в состав каждой из микрообластей (микрофаз) будут включены инородные фрагменты. Экспериментальная проверка такой модели подтвердила ее адекватность.

Энтелис с сотр.⁵ разработал так называемую кинетико-фрагментарную модель, позволившую проанализировать влияние ММР и РТФ олигомеров на конечную структуру сетчатого полимера. В качестве исходных реагентов были рассмотрены линейный форполимер $A \sim A$, содержащий монофункциональные молекулы типа $A \sim T$, бифункцио-

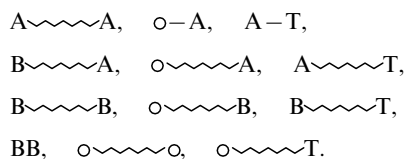
Таблица 2. Расчетные и экспериментальные доли протонов (P) для сеток, полученных отверждением эпоксидного олигомера ЭД-24 дихлордиаминофенилметаном, при разном содержании (ϕ) фенилглицидилового эфира с учетом вкладов разных топологических фрагментов сетки.³³

$T, ^\circ\text{C}$	ϕ , об. доля	P		Фрагменты сеток, ^a вклад которых учитывается
		экспе- римент	рас- чет	
130–180	0.25	0.6	0.59	Все, кроме $Y_4, Y_3, \Pi_{44}, \Pi_4$
160–180	0.325	0.5	0.49	Все, кроме $Y_4, Y_3, \Pi_{44}, \Pi_{43}, \Pi_{33}$
150–160	0.4	0.5	0.5	Все, кроме $Y_4, Y_3, Y_2, \Pi_{44}, \Pi_{33}, \Pi_{42}, \Pi_{32}$
105–160	0.5	0.4	0.4	K_0, Y_0, K_1, K_2, K_3
90–125	0.75	0.7	0.72	K_0, Y_0, K_1, K_2, K_3
200	0.25	0.43	0.42	Все, кроме $Y_4, Y_3, \Pi_{44}, \Pi_{43}, \Pi_{33}$
200	0.325	0.25	0.25	K_0, Y_0, K_1, K_2, K_3
200	0.4	0.24	0.25	K_0, Y_0, K_1, K_2, K_3
200	0.5	0.35	0.35	K_0, Y_0, K_1, K_2
200	0.75	0.54	0.56	K_0, Y_0, K_1

^a См. примечание к табл. 1.

нальный олигомер ВВ и разветвляющие реагенты типа $A(A)-o-(A)A$ или $A(A)-o-A$ (где o — узел сетки).

В результате реакций функциональных групп А и В образуются фрагменты структуры следующих типов:



В случае каждого из указанных типов структур были получены выражения для суммарных концентраций и для распределения по длинам, что позволило рассчитать функции ММР линейных молекул, боковых и межузловых цепей в зависимости от ММР исходных компонентов. Эксперимен-

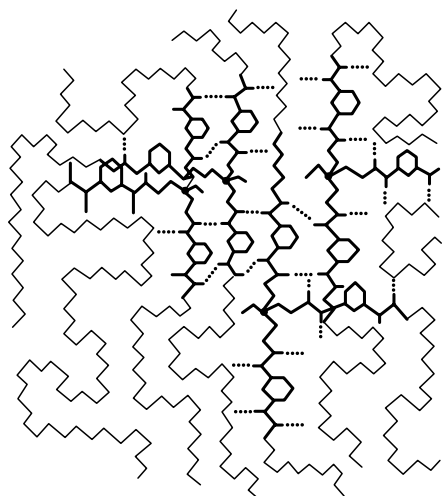


Рис. 4. Схематическое изображение полиуретановой сетки.⁵³ Жесткоцепные блоки выделены утолщенными линиями.

тальная проверка расчетов ряда синтезов (результаты которых приведены в монографии⁵⁾ различных полиуретанов на основе олигодиолов, триолов или тетраолов и диизоцианатов в присутствии монофункциональных добавок с учетом их ММР и РТФ показала удовлетворительное соответствие результатов.

Для анализа топологии сетчатых структур, образующихся при поликонденсации реакционноспособных олигомеров, разработана концепция блоков связей (БС),^{54–58} в которой сочетаются кинетические и статистические методы. Именно с помощью этой концепции удается получить обобщенный подход, в частности, к определению гели-точки.

Под блоком связей понимают некую структуру, которая может принадлежать любой макромолекуле или сетчатому полимеру. Она отображается в виде подграфа, вершины и ребра которого суть связи и звенья. Полный набор концентраций всех БС однозначно характеризует состав и структуру системы. Такой набор по содержащейся в нем информации аналогичен функции ММР линейного полимера. Вместе с тем он более информативен, поскольку характеризует как величину, так и молекулярное и топологическое строение полимера.

В любой макромолекуле всегда удастся выделить БС, процесс образования которых можно описать кинетическими уравнениями. Используя набор таких БС, статистическими методами можно построить требуемую структуру. Так, в эпоксиаминных полимерах кинетическим расчетом определяли текущую концентрацию аминогрупп различной связанности (рис. 5), которые статистически связывали эпоксидными цепями, причем вероятность связи задавали соответствующим значением конверсии. Таким путем получали параметры гели-точки и топологической структуры сетчатого полимера.^{31, 32, 59, 60}

Согласно теории ветвящихся процессов,^{2, 21} структуру сетки определяет параметр обрыва цепи ν , значение которого находят путем решения уравнения

Концентрация узлов, отн. ед.

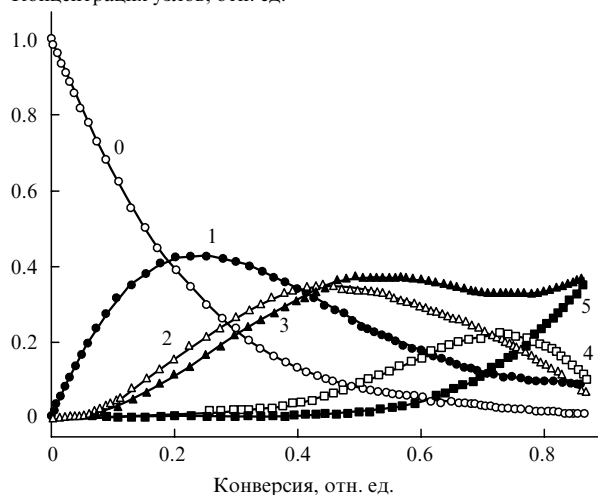


Рис. 5. Зависимости, характеризующие топологическую структуру системы, образующейся при отверждении смеси ЭД-20 и пропиленкарбоната (ПК) (10 мас.%) с диэтилентриамином (ДЭТА).

Числа на кривых соответствуют функциональности узлов n_i .

$$u(x) = x \left(1 - \alpha + \alpha \sum n_i u^{i-1}(x) \right), \quad (2)$$

где x — произвольная переменная, α — глубина превращения, i — функциональность узла,

$$n_i = \frac{iA_i}{\sum iA_i},$$

A_i — концентрация узлов i -ой функциональности (связанности). Принимая $u(1) = v$, получаем

$$v = 1 - \alpha + \alpha \sum n_i v^{i-1}. \quad (3)$$

После упрощения, например для 5-функционального амина, имеем

$$n_{a5}v^3 + (n_{a5} + n_{a4})v^2 + (n_{a5} + n_{a4} + n_{a3})v + 1 - n_{a1} - \alpha^{-1} = 0. \quad (4)$$

Решение этого кубического уравнения дает возможность не только выразить v как функцию глубины превращения α , но и получить условие для нахождения гелевой точки.^{58, 61}

Выходы золь- (S) и геле- (G) фракций и концентрация подвешенных цепей (X) вычисляются соответственно по формулам

$$S = (1 - \alpha + \alpha v)^2, \quad (5)$$

$$G = \alpha^2(1 - v)^2, \quad (6)$$

$$X = 2\alpha(1 - v)(1 - \alpha + \alpha v), \quad (7)$$

где v — корень уравнения (4), не равный единице.

Долю эластичных активных цепей (p) определяют по уравнению

$$p = \alpha^2(1 - n_0 - n_1)^2. \quad (8)$$

Полученные соотношения были применены⁶² для расчетов параметров топологической структуры в следующей тройной системе: эпоксидный олигомер — ЭД-20, модификатор — ПК, отвердитель — ДЭТА.

Для проверки адекватности рассмотренной модели проведено сравнение расчетных и экспериментальных значений

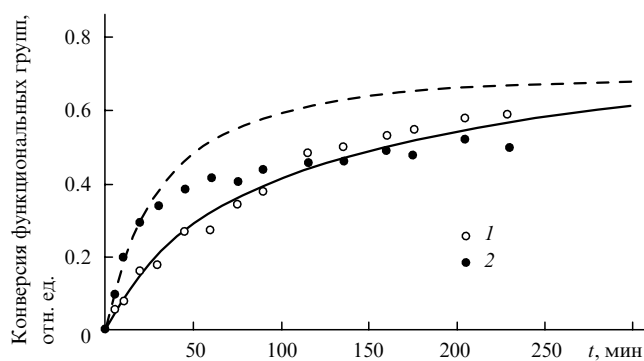


Рис. 6. Расчетные (кривые) и экспериментальные (точки) значения конверсии эпоксидных (сплошная линия и 1) и циклокарбонатных (штриховая линия и 2) групп при отверждении смеси ЭД-20 и ПК (10 мас.%) с ДЭТА.

1 — экспериментальные значения конверсии эпоксидных групп, 2 — экспериментальные значения конверсии циклокарбонатных групп; t — текущее время.

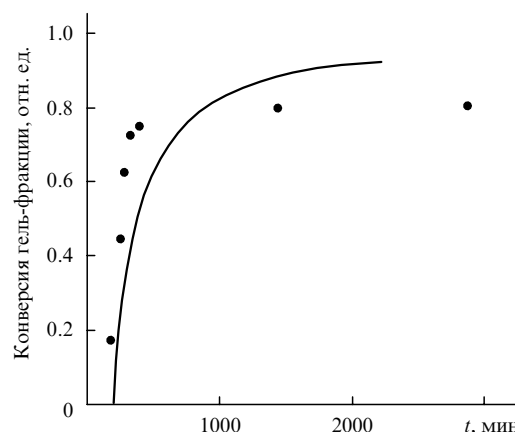


Рис. 7. Расчетные (сплошная линия) и экспериментальные (точки) значения конверсии гелевой фракции при отверждении смеси ЭД-20 и ПК (10 мас.%) с ДЭТА.

конверсии функциональных групп и гелевой фракции (рис. 6, 7). Расхождение расчетных и экспериментальных значений объясняется ростом вязкости и тем, что при взаимодействии циклокарбонатных и аминогрупп образуются уретановые группы, для которых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие. Кроме того, в расчете не учитывается образование циклов.

Подводя итог рассмотрению топологической структуры сетчатых полимеров, приведем один из выводов дискуссии, имевшей место в 2003 г. на конференции «Растущие сетки и графы в статистической физике, финансовых, биологических и социальных системах».⁶³ Он сводится к следующему.

В последнее время было предложено и эмпирически исследовано методами численного моделирования или приближенными аналитическими методами много моделей сеток. Однако, несмотря на это, говорить о полном строгом понимании таких моделей нельзя. Сетки, как правило, имеют иерархическую структуру, подразумевающую блочную архитектуру. Иными словами, любые сетки могут быть разбиты на различные связанные между собой блоки, каждому из которых следует приписать определенную функцию или вклад в свойства сетки как целого.

3. Надмолекулярный уровень

Несмотря на существенные различия кинетики процессов полимеризации и поликонденсации,²⁵ у отвержденных по этим механизмам олигомерных систем много общих признаков. В любом случае конечные продукты отверждения можно представить в виде смесей сетчатого полимера и молекул олигомера; сетчатых и разветвленных молекул; сетчатых полимеров разного циклического строения; сетчатых и линейных полимеров, а также их комбинации. Такие смеси, как правило, термодинамически несовместимы, и их компоненты должны были бы разделиться на молекулярном уровне. Но вследствие практически полного подавления трансляционной подвижности в ходе сеткообразования структура таких смесей остается неизменной во времени (замороженные флуктуации⁶⁴). Схематически эти структуры могут быть разделены на три типа: пространственные и топологические неоднородности, а также неоднородности связности (рис. 8).

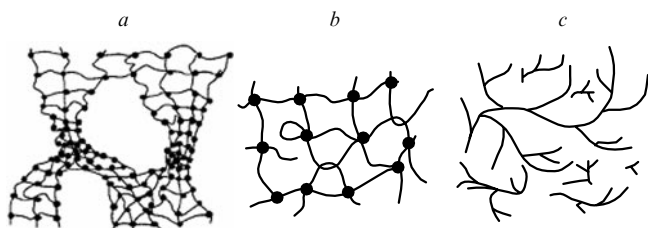


Рис. 8. Схемы надмолекулярных структур продуктов отверждения олигомерных систем: пространственные (а) и топологические (b) неоднородности, а также неоднородности связности (с).

Степень «смешения» разноименных компонентов определяется уровнем неполноты компонентного разделения или обратной ей величиной — степенью сегрегации компонентов α (не путать с α — глубиной превращения, см. выше). Степень сегрегации может быть рассчитана, например, из данных малоуглового рентгеновского рассеяния⁵³ по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta\eta^2}{\Delta\rho_c^2},$$

где $\Delta\eta^2$ — экспериментальное значение среднего квадрата флуктуации электронной плотности, $\Delta\rho_c^2$ — средний квадрат флуктуации электронной плотности в предположении полного разделения компонентов. Величина α зависит от соотношения скоростей химической реакции сеткообразования и фазового разделения, т.е. от того, на какой стадии отверждения компоненты системы теряют трансляционную подвижность и способность к микросинергизу.

В макроскопическом объеме отвержденной системы достижение молекулярного уровня смешения ($\alpha \rightarrow 0$) маловероятно, однако локально могут существовать микрообъемы, в которых фиксируется диспергация компонентов на уровне макромолекул или их крупных сегментов. Макроскопическая структура отвержденных олигомерных систем всегда характеризуется неоднородным распределением компонентов по объему, разной степенью смешения разноименных компонентов и градиентом концентрации этих компонентов в локальных микрообластях, что проявляется даже в первичных твердых частицах. Их состав отличается от среднего состава системы, причем α может колебаться в очень широких пределах: по данным работы⁶, в интервале от 1 до 75%.

Эти же положения можно представить и в иных терминах, например по аналогии с представлениями о синусоидальном характере амплитуды флуктуаций состава при спиновом распаде (см. ниже), как это сделали авторы одной из ранних работ⁶⁵. В этом случае можно оценить молекулярный состав фаз как функцию времени химической реакции.

Здесь следует сделать оговорку. Как отмечено Липатовым,⁶ понятие флуктуации концентрации в том контексте, как оно использовано, например, в работе⁶⁵, применимо только к однофазным системам. Но при отверждении олигомерных систем, даже исходно однофазных, в них по мере протекания химической реакции начинают возникать неоднородности, имеющие некоторые необходимые признаки фазы, однако в классическом понимании фазообразования⁶⁶ они не считаются таковыми, так как у формирующихся структур отсутствуют некоторые достаточные признаки фазы. Поэтому, перестав быть однофазными, отвержденные олигомерные системы так и не становятся двух- (или много) фазными. Такие неравновесные структуры Шилов и Липа-

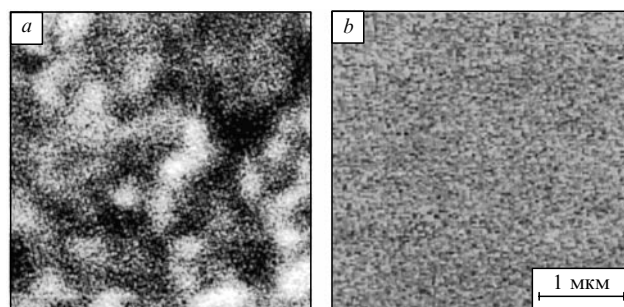


Рис. 9. Микрофотографии сетчатого (а) и несшитого (b) полиметилметакрилата.⁷⁰ Длина волны источника света 442 нм.

тов⁶⁷ предложили называть «фейзонами». Фейзонные структуры образуются только при спиновом распаде. Тем не менее известно,^{68–70} что кинетически стабильные, но термодинамически неравновесные структуры с незавершенным компонентным и фазовым разделением формируются также и при нуклеационном механизме фазового разделения. Следовательно, наличие структуры с незавершенным компонентным разделением — характерный признак любого механизма фазового разделения любых сетчатых полимеров. Так, на рис. 9 представлены микрофотографии, полученные при исследовании образцов полиметилметакрилата методом сканирующей ближнепольной оптической микроскопии.⁷⁰ Оптически прозрачный полиметилметакрилат содержал флуоресцентные метки, что позволило визуализировать пространственное распределение сегментов. Как видно, в случае сетчатого полимера (в отличие от несшитого) проявляется неомогенность на субмикрометровом уровне.

При прочих равных условиях образование химических связей между цепями должно приводить к более плотной упаковке, так как ковалентные связи значительно короче вандер-ваальсовых. Однако суммарное (по всему объему) уплотнение возможно, только если химическое взаимодействие компонентов не нарушает расположения остальных хорошо упакованных участков цепи. А такая ситуация реализуется далеко не всегда. В результате химического акта может иметь место конкуренция между выигрышем в упаковке за счет укорочения связи и проигрышем в разупорядочении межузловых цепей, поэтому суммарный вклад этих взаимоисключающих тенденций в изменение свободного объема системы может быть как со знаком плюс, так и со знаком минус.

В экспериментах получают оба результата.^{71–75} Конечный итог во многом зависит от длины олигомерных блоков. Гибкие блоки легче поддаются регулярной упаковке. Итог зависит также от энергий межмолекулярного взаимодействия жестких фрагментов молекул⁷² и от степени их сшивания⁷⁶ (чем больше степень сшивания, тем меньше набор возможных конформаций), от того, выше или ниже температуры стеклования проводили отверждение (ниже T_g релаксационные процессы подавляются) и т.д. Но даже если температура реакции была выше T_g , величину свободного объема определяют условия охлаждения (отжига) системы.^{77, 78}

При другом подходе⁴ к описанию надмолекулярной структуры отвержденных олигомерных систем используют понятия «физических» и «химических» кластеров.

Степень порядка в отвержденной системе во многом определяется уровнем надмолекулярной организации в

исходной жидкой олигомерной системе. В работе²⁵ приведены примеры экспериментальной фиксации ближнего и дальнего порядка в результате отверждения, а также разупорядочения надмолекулярной структуры в ходе отверждения. Один из вариантов объяснения этих, казалось бы, противоречивых данных базируется на следствиях теории Аринштейна,⁷⁹ согласно которой химические реакции анизотропных молекул могут приводить как к повышению, так и к понижению структурной организации системы на уровне ориентационного порядка молекул-реагентов в зависимости от соотношения кинетических констант реакции, что подтверждено в работе⁸⁰.

Анизотропные структуры в исходных и отверждающихся олигомерных системах могут формироваться не только самопроизвольно в силу термодинамических причин⁸¹ или инициироваться химической реакцией,^{79,80} но и под воздействием на отверждающуюся систему различных силовых полей (см. например,^{20,82–86}).

Автором работы⁸³ методами двойного лучепреломления (ДЛП), ИК-дихроизма и рентгеновской дифракции была изучена структура пленок смесей высокомолекулярного полистирола (ПС) ($M_w > 10^6$, $M_w/M_n = 1.1$) с оксизилениди-метакрилатами, которые предварительно были подвергнуты одноосной вытяжке (коэффициент удлинения (λ) изменялся от 0 до 1000%).

Значения степени молекулярной ориентации Δn , рассчитанные по данным ДЛП по апробированной методике⁸⁷, для некоторых из исследованных систем до и после облучения

ускоренными электронами (дозы изменяли от 0 до 200 кГр) и разных значениях λ представлены в табл. 3. Поскольку в работе⁸³ предварительно было показано, что облучение исходного ПС как в ориентированном, так и в неориентированном состоянии не вызывает изменения Δn , то из приведенных данных следует, что все наблюдаемые изменения связаны с повышением ориентационного порядка молекул олигомерного компонента смеси. Причем повышение упорядоченности может происходить как при вытяжке пленок, так и (дополнительно) при последующей их полимеризации; причем эффекты эти значительны: Δn возрастает в 1.5–3 раза.

В интерпретации приведенных результатов многое остается неясным, однако факты повышения молекулярной ориентации олигомерного компонента в данных системах под воздействием механического силового поля и фиксации этого ориентационного порядка и даже его возрастания в результате радиационного отверждения показаны достаточно убедительно.

Другой пример. В монографии Хозина²⁰ приведены значения размеров агрегатов и плотности эпоксидного олигомера ЭД-20 как функция времени его ультразвуковой высокочастотной (УЗВ) обработки (табл. 4). Видно, что виброакустическая обработка приводит к перестройке агрегатной структуры жидкого олигомера. Характер этой перестройки неоднозначен. Сначала увеличиваются эффективные размеры агрегатов и плотность молекулярной упаковки. Однако по достижении определенного уровня энергoвоздей-

Таблица 3. Изменение степени молекулярной ориентации полимер-олигомерных систем при вытяжке до (над чертой) и после (под чертой) облучения.⁸³

Система	λ , %	Доза, кГр	$-\Delta n \cdot 10^3$	Система	λ , %	Доза, кГр	$-\Delta n \cdot 10^3$	
ПС + 50% ДМОЭ-1	200	$\frac{0}{90}$	$\frac{3.1}{4.3}$	ПС + 50% ДМОЭ-3	800	$\frac{0}{62}$	$\frac{26.3}{64.4}$	
		$\frac{0}{90}$	$\frac{7.2}{11.4}$			$\frac{0}{62}$	$\frac{42.9}{149.8}$	
	400	$\frac{0}{90}$	$\frac{10.4}{16.8}$		ПС + 80% ДМОЭ-3	200	$\frac{0}{100}$	$\frac{0.9}{1.7}$
		$\frac{0}{90}$	$\frac{30.5}{44.8}$				$\frac{0}{100}$	$\frac{3.2}{4.5}$
	800	$\frac{0}{90}$	$\frac{4.1}{3.0}$			ПС + 50% ДМОЭ-13	600	$\frac{0}{100}$
ПС + 20% ДМОЭ-3	200	$\frac{0}{38}$	$\frac{9.8}{11.0}$	800				$\frac{0}{100}$
		400	$\frac{0}{38}$				$\frac{24.9}{38.6}$	1000
	600	$\frac{0}{38}$	$\frac{50.2}{52.2}$	200	$\frac{0}{51}$		$\frac{1.6}{1.1}$	
	800	$\frac{0}{38}$	$\frac{36.1}{54.6}$		400		$\frac{0}{51}$	$\frac{4.4}{5.3}$
	1000	$\frac{0}{38}$	$\frac{5.8}{11.0}$	ПС + 50% ДМОЭ-3		600	$\frac{0}{51}$	$\frac{9.8}{14.5}$
200	$\frac{0}{62}$	$\frac{8.7}{30.4}$	800		$\frac{0}{51}$		$\frac{15.8}{22.7}$	
	400	$\frac{0}{62}$			$\frac{13.5}{32.2}$			
600	$\frac{0}{62}$							

Примечание. Приняты следующие обозначения: ДМОЭ-1 — $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$;

ДМОЭ-3 — $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; ДМОЭ-13 — $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{13}\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Таблица 4. Влияние УЗВ-обработки на размер агрегатов (r) и плотность (ρ) олигомера ЭД-20.²⁰

Показатель	Время УЗВ-обработки, мин				
	0	15	30	45	60
r , мкм	0.05	0.15	0.98	0.62	0.01
ρ , кг·м ⁻³	1163.1	1165.3	1169.9	1166.7	1162.8

ствия дальнейшая «закачка» энергии приводит к падению этих показателей. Экстремальную зависимость автор логично связал с тем, что сначала происходит упорядочение структуры (облегчается возможность образования регулярных агрегатов), а затем, по достижении некоторого энергетического предела, избыточная энергия разрушает агрегаты, происходит разупорядочение. Отмечено, что энергетический оптимум перестройки структуры зависит от химического строения, молекулярной массы олигомера, а также температуры обработки.

Если сравнить данные свойства исходных систем со свойствами отвержденных полимеров (рис. 10), то выявляется полная корреляция: симбатность изменения r и ρ исходных

систем с T_g , долей экстрагируемой фракции S , прочностью на сжатие и на изгиб полиэпоксидов. Конечно, это не прямое доказательство, но весомый аргумент в пользу того, что и при поликонденсации происходит фиксация упорядоченных элементов структуры, сложившихся в жидкой системе.

Морфологическое отображение надмолекулярных образований в сетчатых полимерах на основе олигомеров не может быть четко выявлено без учета фазовой структуры системы. Наблюдаемые в электронно-микроскопических, оптических и других экспериментах неоднородности чаще всего обусловлены термодинамически неравновесными фазовыми включениями, в которых иногда удается выделить элементы тех или иных надмолекулярных структур. Следовательно, можно говорить о разной степени упаковки внутри таких частиц, о том или ином уровне упаковки в «межзерновом пространстве», о периодичности распределения таких микрон неоднородностей в объеме полимеризата и т.д. С учетом этого отметим, что морфология надмолекулярной структуры отвержденных олигомерных систем прежде всего зависит от плотности сшивания (срастания зерен) в макроскопическом объеме системы. Для редкосшитых сеток, в принципе, могут быть реализованы морфологические формы, известные для аморфных и кристаллических полимеров: пачки, глобулы, ламели, фибриллы, сферолиты и др. Все эти морфологические структуры наблюдали в экспериментах с отвержденными олигомерными системами,^{68, 72, 73, 88–90} во всяком случае именно так интерпретировались авторами полученные ими экспериментальные результаты.

По мере возрастания концентрации узлов сетки возможность образования хорошо упакованных морфологических структур становится все более затруднительной. Химические узлы вносят возмущения в организацию элементов как ближнего, так и дальнего порядка сетчатых систем. Для густосшитых систем ($> 10^{21}$ узлов в 1 см³) в экспериментах удавалось наблюдать пока только простейшие элементы морфологической структуры — глобулярные образования. Варьирование режимов отверждения, соотношения компонентов и т.д. позволяет лишь регулировать размеры и взаимное расположение таких образований.

4. Коллоидно-дисперсный уровень

Наличие неоднородностей в растворах не означает их гетерогенности (в том смысле, что в них завершился фазовый переход). Не свидетельствует это, как говорят иногда, и о микрофазовом разделении. Не обсуждая здесь иные точки зрения,^{17, 24} подчеркнем лишь, что, согласно классическому определению Гиббса, «фаза есть совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по своим химическим и физическим свойствам, не зависящим от количества вещества, и ограниченных от других частей системы поверхностью раздела».⁶⁶ Даже если учесть уточнение Раковского,⁹¹ что «не все физические свойства суть термодинамические, а лишь те, которые могут быть представлены в виде функций параметров состояния (объема, давления, температуры, концентрации) и только от них»,[‡] то и тогда фаза характеризуется совокупностью двух существенных признаков: независимостью свойств от количества вещества (от соотношения компонентов) и наличием поверхности раздела. Только совокупность этих двух признаков является, по

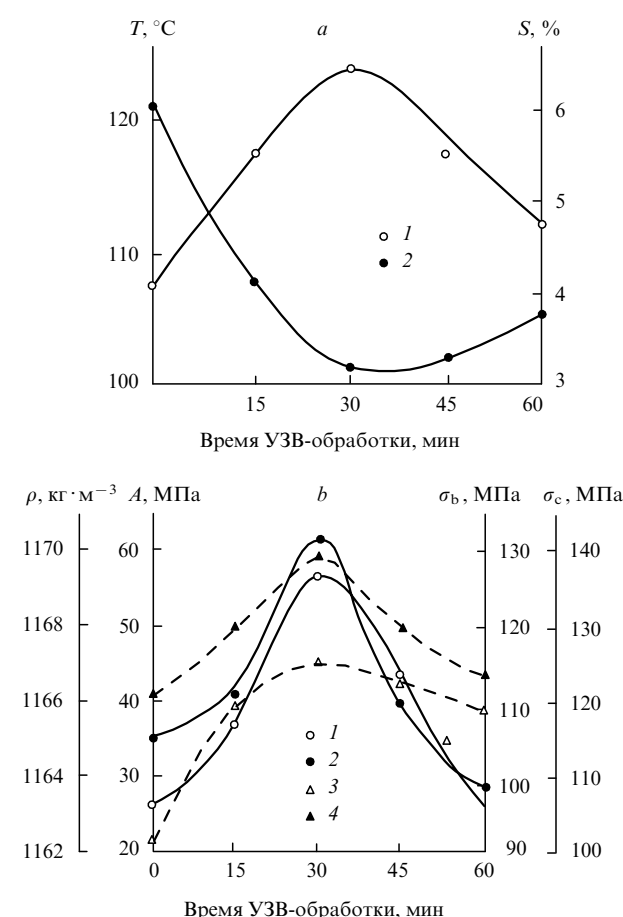


Рис. 10. Влияние времени предварительной УЗВ-обработки олигомера на свойства эпоксисаминного полимера.²⁰

a: 1 — температура стеклования T_g ; 2 — содержание золь-фракции S ; *b:* 1 — плотность; 2, 3, 4 — прочность при сжатии (σ_c), изгибе (σ_b) и нормальном отрыве от стали (A) соответственно.

[‡] Позднее это стало основой для деления термодинамических переменных на «полевые» и «плотностные».⁹²

Гиббсу, необходимым и достаточным условием существования фазы. Одновременное наличие этих признаков отличает термодинамическую фазу от других типов неоднородности как в жидких, так и в отверженных сетчатых системах.

Не обсуждая здесь аргументацию разных авторов, которая, с нашей точки зрения, логично и убедительно проанализирована Липатовым,⁶ условно примем, что первичным элементом неоднородности структуры отверженных олигомерных систем являются фазовые образования, неравновесные по составу и по степени разделения. Это структуры с незавершенным компонентным и фазовым разделением и разной степенью сегрегации¹² — упомянутые выше «фейзоны».⁵⁷ В морфологическом обозначении это глобулы, или зерна, или микрогели (названия разные).⁶⁸ Их строение, как отмечено выше, можно представить в виде смесей сетчатого полимера и молекул олигомера; сетчатых и разветвленных молекул; сетчатых полимеров разной степени сшивки; сетчатых фрагментов с разной гибкостью сегментов; сетчатых и линейных полимеров, а также комбинаций таких смесей. Причем это относится к продуктам отверждения любых олигомеров и любых олигомерных систем. Вследствие «химической закалки» (термин, использованный в работах^{4,17}), т.е. вследствие подавления трансляционной подвижности структурных элементов в результате химических превращений, системы становятся термодинамически неравновесными, но кинетически устойчивыми.

Изменение компонентного состава по пространственной координате внутри частицы (зерна) и при переходе от одной из них к другой можно представить в виде синусоиды (которая может иметь «пилообразную» или вырожденную «сигмоидальную» форму). В рамках этих представлений существенным является выбор критерия для определения фазовой границы и межфазного слоя.

На электронно-микроскопических фотографиях фазовая граница, выявляемая при одних (малых) степенях увеличения, размывается с повышением кратности, а мелкие частицы, видимые при больших степенях увеличения, становятся невидимыми с уменьшением разрешающей способности прибора.⁷³ Поэтому в общем случае при оценке размеров неоднородностей структуры продуктов отверждения олигомерных систем следует иметь в виду, что понятие фазовой границы в данном случае условно (ее протяженность и толщина зависят от экспериментальных методов определения), и столь же условны размеры фазовых включений, определяемые в различных экспериментах. Кроме того, поскольку имеет место постепенный переход от густосшитого центра частицы через редкосшитую сетку на периферии в межзерновое (межглобулярное) пространство, то понятие переходного слоя (или межфазной области) также не имеет строгого физического смысла.⁹³ Тем не менее пространственный переход от одного типа структур к другому реально существует, и для его количественного определения можно использовать разные модели, например в виде структуры с составом, близким к среднему.⁸

Протяженность и объемная доля переходного слоя зависят от степени сегрегации компонентов. Расчет, выполненный по данным релаксационных исследований,⁹⁶ оценивает объемную долю межфазной области для отвержденной системы поливинилхлорид (ПВХ) + триоксидэтилендиметакрилат в интервале 10–40%. Эти колебания зависят от соотношения компонентов и от режимов отверждения.

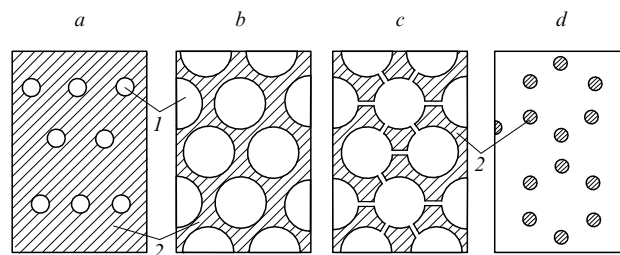


Рис. 11. Схема эволюции структуры в процессе отверждения реакционноспособных олигомеров на разных стадиях отверждения в постгелевый период.²³

a — зарождение зерен, *b* — рост зерен, *c* — сращивание зерен, *d* — инверсия фаз; 1 — зерна, 2 — межзерновое пространство.

Такие же оценки для переходных слоев отвержденных систем на основе полиуретанов и полиуретанакрилатов дает метод малоуглового рентгеновского рассеяния.⁵³ Оценки толщин межфазных слоев зависят от экспериментальных методов их определения. Рентгенографический метод ограничивает верхний предел протяженности межфазного слоя значениями 5–10 нм.⁹⁷

Вопрос о том, что в данной конкретной системе является непрерывной, а что дисперсной фазой, не тривиальный. Для сеток, полученных отверждением «чистых» олигомеров, ответ на него дают схемы структур, приведенные на рис. 11 и 4. В одном случае непрерывную фазу составляют сросшиеся зерна из густосшитой сетки, в которой диспергированы микрообласти несовершенной (дефектной, разрыхленной, содержащей побочные продукты) сетки «межзернового вещества», в другом — дисперсионной средой служат гибкие, плохо упакованные фрагменты сетки, а дисперсной фазой — жесткие сетчатые агрегаты. В случае смесевых, например полимер-олигомерных, систем ситуация сложнее. Отверждение олигомерных систем, которые исходно находились в двухфазном состоянии, приводит к еще более сложной картине. Образуется структура, которая в работах^{4,17} обозначена как «фаза в фазе в фазе».

Прежде чем обратиться к экспериментальным подтверждениям высказанных выше представлений о иерархической структуре сетчатых полимеров на основе олигомеров, рассмотрим современные представления о фазовом распаде этих систем, обусловленном химическими реакциями.

III. Фазовый распад в условиях протекания химической реакции

Кинетика и термодинамика фазового распада, вызванного протеканием химических реакций сеткообразования, хотя и исследуются в последние годы чрезвычайно интенсивно, однако изучены пока не достаточно полно.^{98–131}

Процессы фазового распада, протекающие в случае химического отверждения олигомеров, осложнены по сравнению с фазовым переходом жидкость → твердое тело, происходящим, например, при охлаждении растворов или расплавов полимеров, тем, что изменяется не только концентрация (φ), но и молекулярный состав компонентов системы. Поэтому классическое условие неустойчивости

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \varphi^2} < 0$$

§ Подробнее о моделях переходных слоев см. работы^{94,95}.

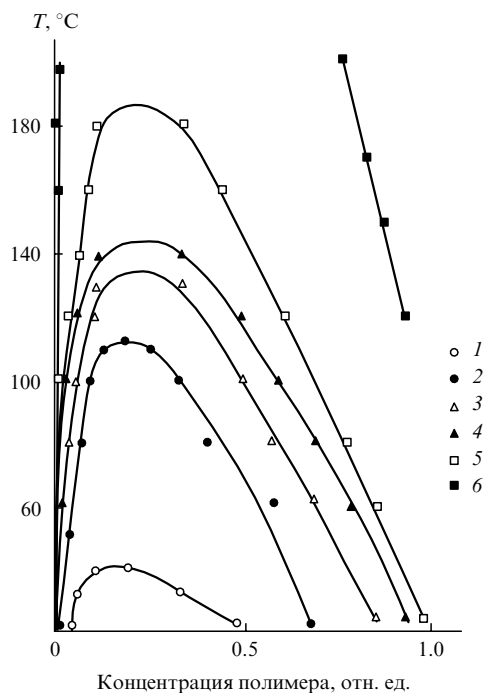


Рис. 12. Диаграммы состояния отверждающейся системы ЭД-20–СКН-8-ККГ при степенях конверсии 31 (1), 37 (2), 40 (3), 42 (4), 44 (5) и 53% (6).¹³¹

преобразуется в

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \varphi^2} + Y < 0, \quad (9)$$

где ΔG — изменение свободной энергии смешения, Y зависит от параметров химической реакции — от времени, температуры, глубины превращения, степени сегрегации компонентов и т.д.

По мере протекания химического процесса меняются структурные характеристики системы и, соответственно, термодинамические условия. В качестве примера на рис. 12 приведены фазовые диаграммы, полученные при разных глубинах превращения смеси сополимера бутадиена с 8% акрилонитрила, имеющего концевые CO_2H -группы (СКН-8-ККГ) и эпоксидного олигомера ЭД-20, отверждаемого m -фенилендиамином.^{112, 131} В исходном состоянии эта смесь однофазна при любых соотношениях компонентов. По мере протекания химической реакции термодинамическое сродство продуктов реакции ухудшается, и при конверсии $> 30\%$ смесь становится ограниченно совместимой (способной к расслоению). При дальнейшем росте конверсии пределы совместимости еще больше сужаются. При глубине превращения $> 55\%$ ветви бинодалей прижаты к оси температур, что свидетельствует о полной несовместимости образовавшихся продуктов при их любых соотношениях. Если провести сечение таких фазовых диаграмм по температуре, то получится конверсионная диаграмма типа представленной на рис. 13.

При малой скорости химической реакции в изначально гомогенной системе при глубине превращения α_1 начнется разделение по нуклеационному механизму, причем состав образующейся фазы будет определяться точками A_1 и A_2 на бинодали. Высокая скорость приведет к тому, что система

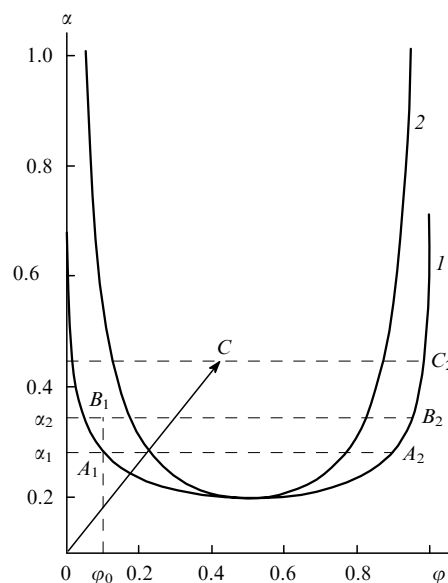


Рис. 13. Фазовая диаграмма в координатах состав — конверсия. $T = \text{const}$, 1 — бинодаль, 2 — спинодаль (пояснения см. текст).

«проскочит» бинодаль, скажем, до глубины превращения α_2 прежде, чем начнется фазообразование, и состав фаз будет определяться точками B_1 и B_2 . Но поскольку реакция продолжается, а система не выходит из метастабильной области, то вследствие фазового распада появляются частицы с переменным составом. Этот процесс будет продолжаться вплоть до геле-точки.

Сложность фазовых превращений в реакционных системах иллюстрируют примеры даже простейших вариантов образования сетки (без учета циклизации, эффекта свободного объема, подавления подвижности и т.д.) при химическом взаимодействии полифункциональных мономеров в отсутствие растворителя и в хорошем (атермическом) растворителе, приведенные де Женом в знаменитой монографии¹¹³. Автором, в частности, показано, что классическая теория гелеобразования,^{114, 115} в которой используется принцип «ветвящегося дерева», не «работает» в рамках модели перколяции, так как ограничена приближениями самосогласованного поля. Во всяком случае, при расчетах по этой теории и в скейлинговом приближении получают различающиеся результаты.

Так, вблизи порога гелеобразования

$$\Delta p = p_c - p \rightarrow 0,$$

где p_c — доля сшивок, при которой происходит переход золь — гель; p — текущая доля сшивок; коэффициент δ в уравнении для средней степени полимеризации

$$N_w \cong \Delta p^{-\delta},$$

в классическом варианте равен 1, а в скейлинговом приближении — 1.8.

Для полимеризации в растворе в рамках решеточной модели принимается, что каждый узел решетки (i) может быть занят либо мономером («число заполнения» $n_i = 1$), либо молекулой растворителя ($n_i = 0$). Если два соседних узла (i, j) заняты мономерами (n_i и $n_j = 1$) и они имеют энергию притяжения E , то между ними образуется химическая связь.

Число прореагировавших связей

$$R = \frac{\partial \lg \Theta}{\partial \beta},$$

где Θ — большая статистическая сумма

$$\Theta = \sum \exp\left(\alpha \sum n_i + \beta \sum' n_i n_j\right).$$

Здесь α — логарифм активности мономеров, β — логарифм активности связей, образующих гель. Штрих у знака суммы означает, что суммирование ведется по парам ближайших соседей. Доля прореагировавших связей

$$p = \frac{R}{R_{\max}}.$$

Максимальное сшивание

$$R_{\max} = \frac{N_s z \varphi^2}{2}$$

достигается, когда каждая молекула мономера связана с z другими молекулами. Здесь N_s — число узлов решетки.

При полном отсутствии корреляции между положениями реагирующих молекул $\beta = 0$ и

$$R|_{\beta=0} \equiv R_0 = \frac{N_s z \varphi^2}{2}.$$

По мере протекания химической реакции R и β возрастают. В процессе формирования сетчатой структуры $R \rightarrow R_{\max}$, а β^{-1} изменяется от $+\infty$ до 0.

Эту ситуацию отражает рис. 14, на котором приведена фазовая диаграмма в координатах $\varphi - T_{\text{экв}}$, где $T_{\text{экв}} \equiv E/\beta$ — эквивалентная температура соответствующего решеточного газа, которая понижается в процессе реакции. Однофазная область на рисунке ограничена бинодалью (выше кривой Γ).

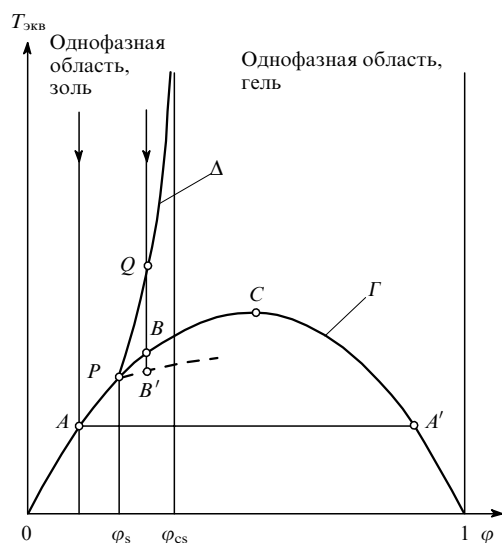


Рис. 14. Фазовая диаграмма в координатах эквивалентная температура — концентрация полифункционального олигомера для гелеобразующей системы в полуразбавленном растворе в хорошем растворителе (пояснение см. текст).¹¹³

В свою очередь, кривая Δ является в однофазной области границей перехода золь — гель; C — критическая точка.

При большой эквивалентной температуре линия Δ приближается к вертикальной асимптоте $\varphi = \varphi_{cs}$. При меньших значениях $T_{\text{экв}}$ для фиксированного φ возрастает вероятность образования связей, и гель-фаза превалирует, т.е. при уменьшении $T_{\text{экв}}$ линия Δ отклоняется в сторону меньших концентраций. Она достигает бинодали в точке P , которая не совпадает с критической точкой C .

В зависимости от концентрации олигомера де Жен выделил три ситуации.

1. Если $\varphi < \varphi_s$, то система находится в состоянии золь вплоть до точки A , когда начинает появляться гель-фракция, концентрация которой описывается точкой A' .

2. В области концентраций $\varphi_s < \varphi < \varphi_{cs}$ вплоть до точки Q система будет находиться в состоянии золь, а после точки Q перейдет в однородный гель. По достижении точки B должно произойти фазовое разделение на две гель-фазы, однако обычно это происходит при более низкой температуре (в точке B') и проявляется в виде микрофазового разделения.

3. При $\varphi > \varphi_{cs}$ формирование сетки происходит в режиме непрерывного гелеобразования и микрофазовое разделение определяется начальными условиями проведения химической реакции.[¶]

При трехмерной полимеризации в самом начале процесса образуются частицы микрогеля, т.е. в локальных областях объема высокие значения конверсии и концентрации полимера. Это означает, что локально система оказывается внутри спинодали, т.е. в области нестабильного состояния, скажем, в точке C (см. рис. 13). Следовательно, фазообразование должно протекать по механизму спинодального распада. Фазовое разделение по спинодальному механизму проходит через усиление концентрационной контрастности флуктуаций. С течением времени концентрационная контрастность будет расти до тех пор, пока фаза, обогащенная полимером, не застеклется. Очевидно, что это зависит от температуры реакции и может произойти задолго до достижения точки C_2 (см. рис. 13).

Детальное рассмотрение кинетики спинодального распада с учетом химических превращений проведено Маневичем и Шагиняном¹⁰¹ в рамках модели фазового разделения по сценарию с торможением этого процесса при условии низкой скорости химической реакции. Изменение состава по ходу химической реакции приводит к усложнению известного уравнения баланса для смеси линейных полимеров^{116, 117}

$$\frac{\partial u(r, t)}{\partial t} = -\text{div } I + J_x, \quad (10)$$

где u — концентрация по одному из компонентов смеси в точке r на пространственной координате x в момент времени t , I — плотность диффузионного потока; последнее слагаемое, определяющее скорость химической реакции, находят в предположении, что по крайней мере на начальной стадии его можно аппроксимировать линейным разложением Онзагера

$$J_x(r, t) = \Lambda_x u(r, t), \quad (11)$$

[¶] Представленные де Женом положения не конкретизируют механизм фазового распада. Очевидно, что по механизму формирования сетки это, по существу, поликонденсационный процесс, и фазообразование осуществляется путем формирования зародышей и их роста.

Λ_x — диффузионный коэффициент Онзагера. При этом принимается, что константа скорости химической реакции $\kappa > 0$ и вводится условие малости скорости химической реакции по сравнению с диффузионным переносом. Тогда

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial [A(u) \partial u / \partial x]}{\partial x} - b_0 \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} - \kappa u, \quad (12)$$

где

$$A(u) = a_0 + a_1 u + a_2 u^2,$$

b_0 — коэффициент.

При решении уравнения (12) значение константы скорости химической реакции выбиралось в интервале от 10^{-4} до 10^{-6} . Даже в таком сравнительно узком диапазоне влияние скорости реакции на характер фазового разделения проявляется по-разному. При $\kappa < 10^{-5}$ влияние химической реакции на начальную стадию фазового разделения, когда имеет место экспоненциальное усиление моды максимального роста концентрации, не сказывается на качественном изменении характера процесса. Оно проявляется лишь в увеличении времен жизни кинетически стабильных структур, а кинетика фазового расслоения остается такой же, как при спиновальном распаде полимерной смеси.^{116, 117} При $\kappa^3 \geq 10^{-5}$ роль химической реакции проявляется не только в увеличении продолжительности жизни кинетически стабильных структур, но и в подавлении ряда стадий торможения процесса фазового разделения. Так, при проведении химической реакции с указанной скоростью из эволюции структуры исключаются «трехгорбовая» стадия, полученная для распада смеси полимеров,^{116, 117} и сохраняются лишь две области торможения. Дальнейшее ускорение химической реакции приводит к тому, что роль последнего члена в уравнении (12) становится столь существенной, что аналогии со спиновальным распадом уже некорректны. В таком случае какие-либо промежуточные стадии фазового распада, обнаруженные в работах^{116, 117} для распада смесей линейных полимеров по сценарию с торможением, отсутствуют, и после завершения линейной стадии сразу же начинает формироваться гетерогенная структура.

При моделировании процессов формирования микро-неоднородностей в отверждающихся смесях эпоксидных олигомеров в присутствии линейного полимера¹¹⁰ и акриловых олигомеров в присутствии полиизопрена,¹¹¹ проведенного в терминах сопряженного изменения свободной энергии и диффузии в ходе отверждения этих систем, удалось получить решение уравнения диффузии в аналитическом виде

$$u_k(t) = C_k(1 + 4A_0 k_x t)^{-\beta} \exp(R^*(t)), \quad (13)$$

в котором неявно учитывается временная зависимость коэффициента Онзагера от степени полимеризации (поликонденсации) первого компонента (N_1). Здесь C_k — фурье-компонента начальной неоднородности концентрации, k_x — безразмерный параметр, связывающий скорость диффузионной релаксации k -ой моды (числитель) со скоростью химической реакции (знаменатель) в зависимости A_0 от степени конверсии $\alpha(t)$

$$\alpha(t) = \frac{4A_0 k_x t}{1 + 4A_0 k_x t},$$

$$\beta = \frac{\Lambda_0 k^2}{3(1 - \varphi_0)A_0},$$

коэффициент усиления

$$R^*(k) = \Lambda_0 L_{s0}^2 k^2 [(k^*)^2 - k^2],$$

где

$$(k^*)^2 = \frac{2}{L_{s0}^2} \left[\left(\chi - \frac{1}{N_1 \varphi_0} \right) + \left(\frac{1}{6} - 6\varphi_0 \right) \right]$$

(χ — параметр взаимодействия Флори – Хаггинса),

$$L_{s0}^2 = a^2 \left[2\chi + \frac{1}{18} \varphi_0 (1 - \varphi_0) \right],$$

a — размер мономерных звеньев, принятых одинаковыми; φ_0 и φ — начальная и текущая объемные концентрации соответственно; индекс * относится к пороговым значениям.

Анализ уравнения (13) приводит к ряду любопытных выводов. Во-первых, оказалось, что в зависимости от величины $R^*(k)$ на термодинамической плоскости $\chi - \varphi$ отверженной системы есть области как термодинамически устойчивых (пространственно однородных «твердых растворов»), так и неустойчивых состояний, разграниченных кривой

$$\chi^*(\varphi_0) = 0.5 N_1 \varphi_0 - \left(\frac{1}{6} - 6\varphi_0 \right).$$

Если спроецировать эту границу на фазовую диаграмму исходной системы и выбрать на ней значения φ и T , соответствующие области «твердых растворов», то при концентрациях

$$\varphi < \varphi^*(N_1) = \frac{3}{3 + N_1}$$

и $\chi < \chi^*(\varphi_0)$ для всех k , при которых $R^*(k) < 0$, реагирующая смесь всегда (от исходного до отвержденного состояния) остается пространственно однородной. Значит, в этой очень узкой области параметров φ , T , N_1 и χ возможно формирование равновесной микрогетерогенной структуры. Отверждение же систем, относящихся к другим областям фазовой диаграммы, приводит к неравновесным ситуациям и предопределено размерами флуктуаций концентрации, которые, в свою очередь, зависят от близости состояния системы к спинодали.

Во-вторых, из анализа уравнения (13) следует существование прямой зависимости формирования моды максимального роста неоднородностей от времени. Когда исходное состояние отверждающейся системы соответствует положению ниже спинодали и при $\chi < \chi_s(\varphi_0)$, в ней по истечении некоторого времени (времени запаздывания, при котором система продолжает оставаться устойчивой) спонтанно выделяется наиболее быстро увеличивающаяся мода роста неоднородности концентрации, волновое число которой быстро достигает предельного значения $k^*/\sqrt{2}$. Как время запаздывания, так и предельное значение волнового числа определяются близостью (отдаленностью) системы к границе термодинамической устойчивости исходной либо отверждаемой системы.

Таким образом, при формировании структуры химически отверждаемых реакционноспособных олигомерных систем возможны значительные различия в периодичности возникновения и временах жизни критичных по размеру флуктуаций концентрации и, следовательно, в распределении по размерам и по составу микрогетерогенных включений в конечной

структуре отвержденной олигомерной системы, по сравнению с периодичностью, наблюдаемой обычно, как при «чистом» спиновальном распаде^{118–120} отверждающихся олигомеров, так и при спиновальном распаде линейных полимеров.

Действительно, термодинамика только указывает направление процесса, реализация которого — проблема сугубо кинетическая: выражаясь фигурально, и в данном случае «термодинамика предполагает, а кинетика располагает». Именно кинетические особенности определяют фазовую структуру системы. Сказанное иллюстрирует рис. 15. Видно, что в зависимости от концентрации катализатора (2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола), определяющей скорость полимеризации диглицидилового эфира резорцина, фазовая структура ПЭФ-3А (олиготетрагидрофурана с концевыми уретанэпоксидными группами) меняется кардинальным образом:^{102, 112, 131} ускорение реакции приводит к уменьшению средних размеров частиц, увеличению модальности

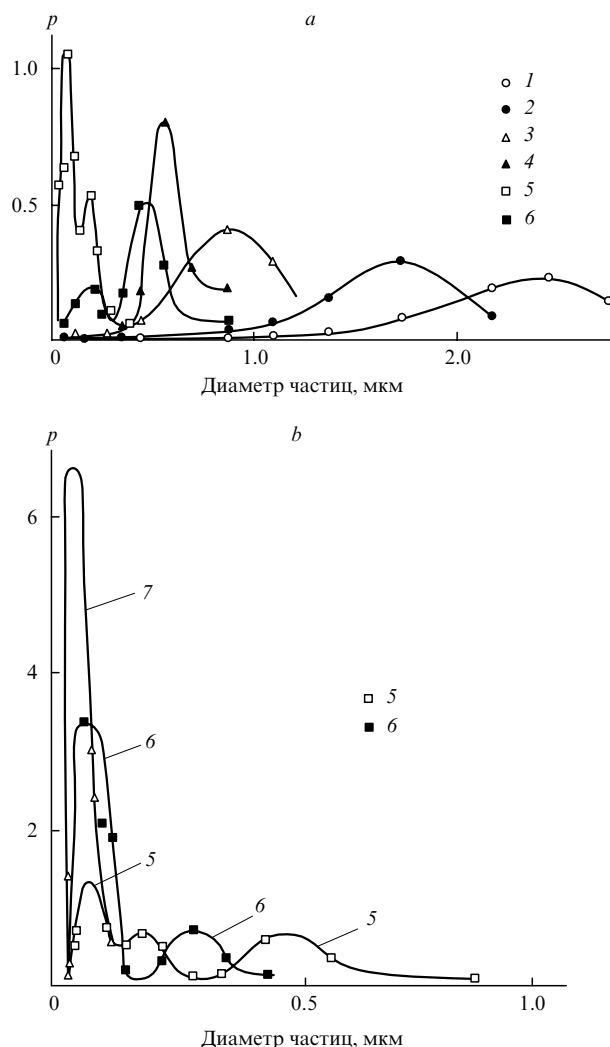


Рис. 15. Зависимости фазовой структуры ПЭФ-3А от скорости полимеризации диглицидилового эфира резорцина.¹⁰² p — численная доля частиц. Концентрация катализатора, %: 1 — 0.8, 2 — 1.0, 3 — 2.0, 4 — 3.0, 5 — 3.4, 6 — 4.6; 7 — 5.0.

функции распределения. Также заметно снижается доля выделившегося каучука.

В связи с изучением взаимопроникающих полимерных сеток были выполнены многочисленные работы по экспериментальному и теоретическому исследованию фазового разделения при формировании сеток по различным механизмам (см. например, работы^{4, 17, 24}).

В результате подробного изучения отверждения эпоксидных олигомеров в присутствии добавок жидких каучуков^{102, 112, 121} был сформулирован механизм фазового распада, индуцированного реакцией отверждения (Cure Reaction Induced Microphase Separation (CRIMPS)).^{98, 122}

Экспериментально показано, что в этом случае с большой вероятностью реализуется нуклеационный механизм. Действительно, например, в работе¹²³ методом рентгеновского рассеяния обнаружено, что задолго до точки помутнения, свидетельствующего о начале фазового распада, возникают частицы размером $\sim 3-50$ нм. Вблизи этой точки наблюдается их рост, а после нее размеры частиц достигают нескольких микрометров.

Сценарий индуцированного фазообразования по механизму формирования зародышей и их роста рассмотрен в работах^{106, 122}.

В квазиравновесном случае при конверсии α_1 формируются частицы с ядром радиусом r , состав которого φ_2 , и с оболочкой радиусом R и составом φ_1 . Из условий баланса следует:

$$\omega \equiv \frac{r^3}{R^3} = \frac{\varphi_0 - \varphi_1}{\varphi_2 - \varphi_0}.$$

Изменение свободной энергии при образовании частицы

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi R^3 \left[g(\varphi_1) \omega + g(\varphi_2) (1 - \omega) - g(\varphi_0) \right] + 4 \pi R^2 \left(\omega^{2/3} \sigma_1 + \sigma_2 \right) = - \frac{4 \pi r^3 \varepsilon}{3 \omega} + 4 \pi r^2 \sigma,$$

где

$$\varepsilon = g(\varphi_0) - g(\varphi_2) + \omega [g(\varphi_2) - g(\varphi_1)],$$

$$\sigma = \sigma_1 + \omega^{-2/3} \sigma_2,$$

σ_1 и σ_2 — поверхностные энергии на границе ядро — оболочка и оболочка — среда соответственно.

Из условия максимума свободной энергии

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$

получают радиус критического зародыша[†]

$$r_c = \frac{2 \sigma \omega}{\varepsilon},$$

$$R_c = \frac{2 \sigma \omega^{2/3}}{\varepsilon}.$$

[†] Согласно классической теории (см., например, работу¹²⁴), равновесная частица ($\partial \Delta G / \partial r < 0$) новой фазы образуется в результате увеличения неравновесного ($\partial \Delta G / \partial r > 0$) критического зародыша.

Вероятность возникновения зародыша (p) равна

$$p = A \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right),$$

где A — предэкспоненциальный множитель,

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3\omega^2}{3e^2}.$$

Как показал расчет, выполненный в работе¹⁰⁶, с ростом глубины превращения значение p увеличивается.

Дальнейшую эволюцию зародышей определяют два процесса: диффузия компонентов системы, обеспечивающая рост частиц, и освальдовское созревание^{125–127} — перераспределение вещества между частицами, ведущее к увеличению их среднего размера. В ходе химической реакции возрастает вязкость среды, коэффициент диффузии снижается. Наряду с повышением вероятности зарождения это приводит к тому, что размеры вновь образующихся частиц уменьшаются. В результате функция распределения по размерам расширяется и может приобрести полимодальный характер. Дальнейший рост частиц в результате как непосредственного слияния (коалесценции),^{126, 127} так и освальдовского созревания,¹²⁵ замедляется. Но в случае достаточно низкой скорости химической реакции второй процесс может привести к сужению распределения.

Образование периодических структур возможно не только при спиновальном распаде отверждающихся олигомеров, но и в случае нуклеационного механизма их фазообразования.

Проблема зарождения центров гетерогенности со «структурной точки зрения» может быть сведена к анализу изменения числа и размеров дисперсных частиц, образующихся при отверждении олигомеров. Действительно, если центры фазообразования возникают в исходно однофазных системах статистически, то распределение по размерам формирующихся твердых частиц должно быть унимодальным. Это предсказывает теория нуклеации^{102, 106} и зафиксировано экспериментально.^{96, 128, 129} Если же при отверждении дополнительно зарождаются новые частицы, то конечное распределение может отличаться от унимодальной функции Пуассона. В работах^{112, 121, 130, 131} обнаружено би- и даже тримодальное распределение (см. рис. 15).

Причины возможного многообразия функций распределения в отвержденных олигомерных системах и механизма зарождения дискретных во времени и локализованных в пространстве последовательных нуклеаций рассмотрены, в частности, в работах Розенберга с соавт.^{102, 106, 129}

Условие повторной нуклеации определяется¹⁰² некоторым значением пересыщения раствора

$$\Psi = \frac{c}{c_b}$$

в данный момент времени t , при котором

$$\frac{d\Psi}{dt} > 0.$$

Здесь c — текущая, а c_b — равновесная концентрация олигомера. Иными словами, зарождение новой частицы возможно, если первая производная пересыщения положительна. В обычных химических полиреакциях после первичной нуклеации отношение c/c_b остается меньше единицы и, значит, $d\Psi/dt < 0$. В реакциях сеткообразования ситуация

сложнее. Обосновав возможность выполнения в этих процессах критерия Пригожина–Дефея,¹³² было принято,⁹⁸ что, принципиальные запреты на изменение знака производной $d\Psi/dt$ снимаются, поскольку в реакциях, сопровождающихся фазовым распадом системы, скорость убыли концентрации пропорциональна коэффициенту взаимодиффузии (D) и определяется соотношением

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2},$$

$$\frac{dc}{dt} = \beta \Gamma W,$$

где β — коэффициент, зависящий от глубины (Γ) и скорости (W) полимеризации; x — пространственная координата концентрации вещества вблизи растущей частицы.

Теоретически доказана¹⁰² возможность циклического изменения константы скорости химической реакции анизотропных жидкостей с параллельной ориентацией реагирующих молекул. При этом оказались возможными даже полная остановка реакции и ее «самореманиация» через некоторое время.

Автором работы¹⁰² на базе классических представлений,^{133, 134} но с учетом отмеченных выше предпосылок к повторной нуклеации рассчитаны вероятности зародышеобразования в разные моменты времени протекания химической реакции некоторых олигомерных систем. При этом были использованы экспериментальные зависимости W , D и c_b от глубины отверждения смесей диглицидилового эфира резорцина (ДГР) с олигомерными каучуками СКН-8-ККГ и СКН-14-ККГ, а также с ПЭФ-3А. Расчеты показали, что на половинном расстоянии $(1/2)L$ между двумя растущими частицами первичной нуклеации, произошедшей в момент t_1 , вероятность образования вторичного зародыша резко (на несколько порядков) уменьшается вследствие оттока реакционного компонента к поверхности растущей частицы и, следовательно, уменьшения концентрации в точке предполагаемой нуклеации. Однако через некоторое время, к моменту времени t_2 , из-за одновременного уменьшения D и c_b , происходящих по мере роста α в период между t_1 и t_2 , производная $d\Psi/dt$ меняет знак, и, соответственно, возрастает вероятность зародышеобразования в момент t_2 . Если новая частица второго поколения зарождается, то и в ее окрестности на некоторое время опять снижается вероятность появления других частиц, но к моменту времени t_3 по причинам, рассмотренным выше, вновь появляются условия для генерирования частиц следующего поколения. Предел такого автоколебательного характера фазообразования наступает, если полностью подавляется молекулярная подвижность ($D \rightarrow 0$ вследствие гелеобразования или изотермического стеклования) либо исчерпывается концентрация свободного олигомера ($c \rightarrow 0$).

В реальных условиях отверждения олигомеров характер распределения образующихся включений зависит от многих факторов. Данные табл. 5 иллюстрируют зависимость функции распределения от скорости отверждения. Видно, что с увеличением W функция распределения трансформируется сначала от унимодальной к би- и тримодальной, а затем опять вырождается в унимодальную.¹²⁹

Анализ упомянутых выше экспериментальных данных по кинетике фазового распада при отверждении олигомерных систем в подавляющем большинстве случаев базируется либо на спиновальном, либо на нуклеационном механизме фазового разделения. Авторами ряда публикаций (см.,

Таблица 5. Типы распределения фазовых включений в отвержденной смеси ДГР + ПЭФ-3А при разных скоростях отверждения.¹²⁹

$W \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	Объемная доля, %	Тип распределения
0.8	3.0	Унимодальный
1.2	2.7	»
4.1	1.5	»
6.4	0.6	Бимодальный
8.3	0.5	Тримодальный
12.1	0.3	Бимодальный
14.8	0.2	Унимодальный

Примечание. $T = 120^\circ\text{C}$, скорость отверждения регулировали, варьируя концентрацию катализатора.

например,^{6, 88, 109, 135}) высказано предположение, что в процессе отверждения олигомерных систем возможна реализация обоих механизмов, которые поочередно осуществляют на разных стадиях отверждения или могут протекать одновременно, но в разных фазах, что было показано теоретически.^{110, 111, 136}

Подчеркнем, что независимо от механизма фазового распада конечная структура, образующаяся при отверждении олигомерных систем, всегда (за исключением гипотетических случаев, рассмотренных в публикациях^{110, 111}) характеризуется неполнотой компонентного и фазового разделения. Фазовое разделение (и тем более фазовое расслоение), которое должно было бы произойти в силу термодинамических причин, никогда не доходит до равновесия из-за подавления в ходе химического процесса трансляционной и вращательной подвижности элементов структуры формирующейся системы.

Еще один аспект проблемы фазообразования — явление микросинерезиса, заключающееся в том, что из зоны реакции, происходящей в микрогеле, на периферию зерна и в межзерновое пространство выдавливаются не успевшие прореагировать молекулы олигомера, фрагменты β -полимера, частично зациклизованные продукты, которые в принципе реакционноспособны. Поэтому активный химический процесс перемещается в приповерхностную зону зерна и в межзерновое пространство. В таком случае в явном виде проявляется сложность взаимовлияния термодинамических и кинетических факторов на процессы фазового разделения.

По-видимому, первым, кто обратил внимание на явление микросинерезиса в процессах трехмерной полимеризации и предложил его полуколичественное описание, был Душек.^{137–139} Термодинамический критерий фазового разделения сетчатого полимера, набухшего в растворителе (в данном случае в собственном олигомере), определяется уравнением, связывающим изменение свободной энергии полимера, взаимодействующего с растворителем (ΔG), со степенью сшивания (v) и параметром взаимодействия Флори–Хаггинса,

$$\Delta G = \frac{RT}{V} \left(\frac{\varphi_1}{z_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{z_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right) + RTVv \left(\varphi_2^{1/3} \frac{\langle r^2 \rangle_d}{\langle r^2 \rangle_0} - \frac{\varphi_2}{2} \right). \quad (14)$$

Здесь V — парциальный молярный объем растворителя, φ_1 и φ_2 — объемные доли компонентов 1 (в данном случае олиго-

мера) и 2 (полимера) в системе, z_1 и z_2 — относительные молярные объемы компонентов, $\langle r^2 \rangle_d$ и $\langle r^2 \rangle_0$ — среднеквадратичные длины цепи сетки в ненабухшем и набухшем состоянии соответственно.

Конечно, уравнение (14) упрощенно отражает реальную ситуацию. Это касается как свободной энергии смешения (первый член), так и выражения для упругого потенциала (второй член). Очевидно, что даже в идеальном варианте параметры φ , v и, возможно, χ являются функциями глубины превращения. В зависимости от того, какой фактор определяет процесс расслоения, условно различают v - и χ -синерезис. В процессах трехмерной полимеризации, как правило, реализуется v -синерезис, при поликонденсации — χ -синерезис.

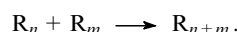
IV. Формирование сетчатой структуры при отверждении олигомеров

Процессы сеткообразования реакционноспособных олигомеров по механизмам полимеризации и поликонденсации имеют как общие, так и отличительные признаки.²⁵ Напомним основной тезис.

Полимеризация — процесс последовательного присоединения молекул олигомера к растущей цепи, протекающий по схеме



а поликонденсация — процесс объединения участков цепи с реакционноспособными группами на концах, осуществляющийся по схеме



Очевидно, что из-за различия механизмов роста полимерных цепей и элементов сетчатых структур молекулярный и все другие уровни структурной организации продуктов отверждения, образующихся по механизмам полимеризации и поликонденсации, должны быть разными.

Однако, с одной стороны, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что и в процессах формирования, и в конечных структурах сетчатых полимеров, полученных по одному и тому же механизму, имеются существенные различия, если отверждение осуществляли в разных режимах. С другой стороны, известно, что в структуре сетчатых полимеров, полученных отверждением олигомеров по разным механизмам, есть общие признаки.

Ниже эти особенности обсуждаются с учетом того, на каком уровне иерархии структурной организации ведется анализ экспериментальных данных, какой критерий выбран для анализа общности и различий, а также с учетом (или игнорированием) возможностей (разрешающей способности, информационной емкости и т.д.) методов, которыми получены анализируемые экспериментальные результаты.

Приведем примеры, демонстрирующие некоторые специфические различия и общность процессов отверждения реакционноспособных олигомеров по разным механизмам, определяющим подобие и отличие конечных сетчатых структур.

1. Информация о структуре по данным метода ЯМР

Кинетические зависимости характеристических времен спин-спиновой релаксации протонов (T_2), выявленные при изучении процессов отверждения диглицидилового эфира дифенилпропана (ДГЭДФП) по механизмам поликонденсации и

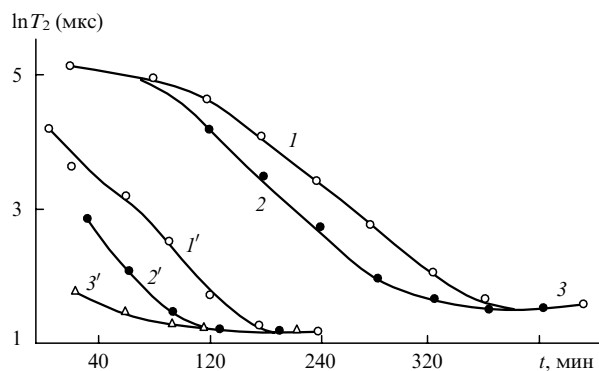


Рис. 16. Кинетика изменения T_{2a} (1, 1'), T_{2b} (2, 2') и T_{2c} (3, 3') при отверждении диглицидилового эфира дифенилпропана путем поликонденсации с дихлордиаминофенилметаном при 140°C (1, 2) и полимеризации в присутствии катализатора 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола при 60°C (1', 2', 3').³³

полимеризации методом импульсного ЯМР, представлены на рис. 16. Зависимости построены на основе экспериментальных данных, которые приведены в исследовании³³, посвященном комплексному рассмотрению релаксационного поведения олигомерных систем. Не обсуждая здесь химический аспект процессов поликонденсации и ионной полимеризации эпоксидных олигомеров, который подробно рассмотрен, в частности, в публикациях^{2, 25, 140}, остановимся лишь на характере изменения вращательной диффузии в олигомерных системах, отражающем эволюцию структурных превращений.

Жидкая исходная система характеризуется единственным временем T_2 , которое медленно сокращается при поликонденсации, через некоторое время (для данного режима через 80–90 мин) расщепляется на два значения — T_{2a} и T_{2b} (см. рис. 16, кривые 1 и 2). Это означает появление в системе топологических структур, характеризующихся разной подвижностью, т.е. разной степенью связанности отдельных элементов, образующих эту структуру. Различия абсолютных значений T_{2a} и T_{2b} в данном случае небольшие (не более десятичного порядка). Величины T_{2a} и T_{2b} уменьшаются по ходу отверждения симбатно, даже после перехода гелевой точки.[‡]

Расчет кинетики формирования химических узлов разной функциональности⁶² показал, что в этой системе с увеличением глубины превращения возрастает доля узлов более высокой связанности за счет уменьшения доли фракций линейных молекул и фрагментов сетки с одно- и двухсвязанными узлами. Причем узлы с высокой степенью связанности (тетра- и пентафункциональные) начинают формироваться только вблизи гелевой точки.

Возвращаясь к рис. 16, подчеркнем, что, достигнув величины, характерной для жесткой решетки (T_{2c}), времена T_{2a} и T_{2b} «сливаются». В работе³³ отмечено, что кинетические зависимости T_{2a} и T_{2b} (вплоть до трансформации их в T_{2c})

‡ При исследовании отверждения диглицидилового эфира бисфенола А олигоизопрендигидразидом (эквимольные соотношения) методом малоуглового рентгеновского рассеяния⁶⁷ обнаружено, что при переходе через гелевую точку меняется скорость нарастания значений интенсивности рассеяния и среднего квадрата флуктуации электронной плотности.

по форме подобны температурным зависимостям характеристических времен, обнаруженным для жидких эпоксидных олигомеров с разнообразным фракционным составом.

Таким образом, в данном эксперименте при поликонденсационном отверждении эпоксидных олигомеров удалось (в рамках чувствительности метода ЯМР) выявить только два типа эволюционирующих структур, отличающихся, по-видимому, параметрами ММР, разветвленностью молекул и степенью циклизации, которые в конечном итоге образуют жесткую сетку с единственным временем структурной релаксации. Однако при повышении температуры отверждения эпоксидных олигомеров или изменении структуры сетки за счет использования монофункциональных реагентов тем же методом фиксируется на конечном этапе поликонденсации структура с двумя характеристическими временами ядерной релаксации.³³

При полимеризационном отверждении ДГЭДФП (рис. 16, кривые 1'–3') процесс развивается иначе, чем при поликонденсации. Сразу же после индукционного периода в жидкой системе наряду с временем релаксации T_{2a} появляются структуры, характеризующиеся временем спин-спиновой релаксации, типичным для жестких сеток, T_{2c} (кривая 3'), которые при поликонденсации образуются только на последнем этапе процесса. В дальнейшем в ходе полимеризации доля структур с T_{2c} возрастает за счет быстрой трансформации компоненты с характеристическим временем T_{2b} , которая появляется в системе несколько позднее, в компоненту с T_{2c} (кривая 2') и постепенным укорочением T_{2a} до уровня T_{2c} (кривая 1'). Детальное отнесение этих времен к конкретным фрагментам будет проведено ниже при анализе формирования элементов структуры при радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов. Здесь же отметим, что в отличие от поликонденсации при полимеризации эпоксидных олигомеров выделяют не два, а три типа структур, которые на некоторых этапах эволюции системы сосуществуют одновременно, но при этом, как и при поликонденсации, ДГЭДФП в присутствии дихлордиаминофенилметана (ДХ), на конечном этапе полимеризации трансформируется в структуру с одним временем релаксации T_{2c} , характерным для жестких (густосшитых) сеток.

О различии характера формирования полимерной структуры при полимеризационном и поликонденсационном отверждении олигомеров свидетельствуют данные, полученные при исследовании не только вращательной, но и трансляционной подвижности. Вместе с тем установлено, что коэффициенты взаимно- и самодиффузии по мере увеличения глубины превращения уменьшаются как при полимеризации, так и при поликонденсации.^{1, 33, 67, 102}

Важная информация о процессах формирования топологической и фазовой структуры, протекающих при радикально-инициированной полимеризации неперелетных олигомеров, получена в работах^{141–144}.

В качестве типичного примера на рис. 17 представлены временные зависимости изменения T_2 и соответствующих им населенностей ансамблей протонов (P), выявленные при полимеризации триоксиэтилен- α,ω -диметакрилата.¹⁴¹ В индукционный период спад поперечной ядерной намагниченности происходит экспоненциально с единственным временем релаксации T_2^0 . С началом полимеризации форма кривых затухания поперечной намагниченности необратимо меняется. При этом на различных этапах отверждения такие кривые описываются суперпозицией нескольких (от двух до четырех) составляющих лоренцевого и гауссового вида с характеристическими временами релаксации T_{2a} , T_{2b} , T'_{2c} и T_{2c} .

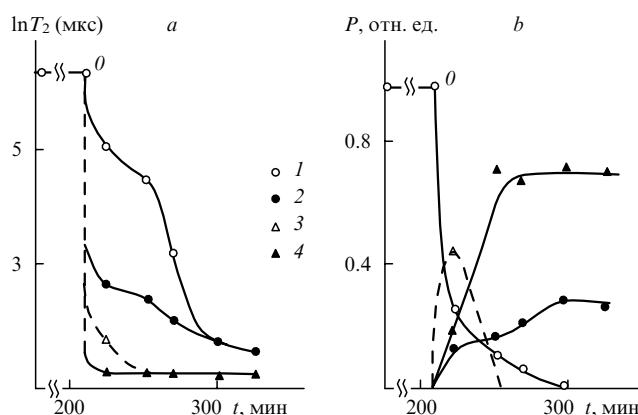


Рис. 17. Кинетика изменения T_2^0 (0), T_{2a} (1), T_{2b} (2), T'_{2c} (3), T_{2c} (4) (a) и P^0 (0), P_a (1), P_b (2), P'_c (3), P_c (4) (b) в процессе радикальной полимеризации триоксиэтилен- α,ω -диметакрилата при 110°C в присутствии 0.5% пероксида дикумила и 0.007% гидрохинона.¹⁴¹

Здесь следует сделать оговорку методического плана. Каждый тип структуры в исследуемых образцах имеет свой спектр частот корреляции.³¹ Эти спектры могут перекрываться.^{33, 141} Поэтому измеряемые в эксперименте значения T_2 и P — это усредненные релаксационные параметры. Сказанное относится ко всем результатам, полученным методом импульсного ЯМР, как рассмотренным выше, так и к тем, что будут обсуждаться ниже.

После начала радикальной полимеризации олигоэфиракрилата в реакционной системе кроме T_{2a} практически одновременно регистрируются еще три времени релаксации — T_{2b} , T'_{2c} и T_{2c} (см. рис. 17, a). Они отличаются от T_{2a} на 2–3 порядка (при поликонденсации это различие составляет не более одного порядка (см. рис. 16). Эти времена характеризуют изменение подвижности фрагментов сетчатых структур по мере возрастания в них концентрации и функциональности узлов сшивки. Принимается, что T_{2c} (кривая 4) представляет собой время релаксации густосетчатого полиэфиракрилата с плотностью сшивания, близкой к топологически предельной (T_{2c} не меняется). Образование этих структур сопровождается локальным микрофазовым разделением. Величина T'_{2c} (кривая 3) — характеристическое время релаксации сетчатых структур, в которых к моменту времени t степень сшивания еще не достигла своего топологического предела, но $T'_{2c} \rightarrow T_{2c}$. Величина T_{2b} (кривая 2) — время релаксации структур, в которых не завершено микрофазовое разделение. Это редкосшитые сетки с незавершенным сшиванием и незавершенной циклизацией, набухшие в еще свободном олигомере, в дефектных (0-функциональных) молекулах и в β -полимере. По окончании процесса радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов фрагменты, характеризующиеся временем релаксации T_{2b} , сохраняются в конечной структуре. При ионной полимеризации эпоксидных олигомеров такие фрагменты данным методом не фиксируются (см. рис. 16). Полагают,¹⁴¹ что время T_{2b} на конечном этапе отверждения отражает подвижность элементов структуры межфазной области (межзернового пространства, прослоек).

Информацию об изменении соотношения структур, характеризуемых временами релаксации T_{2a} , T_{2b} , T'_{2c} и T_{2c} , которое происходит в ходе отверждения триоксиэтилен- α,ω -диметакрилата содержит рис. 17, b. Изменения, установленные по данным метода импульсного ЯМР в целом, «укладываются» в схемы формирования гетерогенной структуры

полиэфиракрилата, предложенные в работе³ на основании анализа кинетики полимеризации олигоэфиракрилатов. Применительно к анализу рассматриваемых экспериментальных результатов процесс формирования сетчатой структуры полиэфиракрилата можно условно разделить на два этапа.

Первый этап завершается образованием частиц, состоящих из густосетчатого полимера с предельной топологической структурой ($P_c \rightarrow \text{const}$). При этом накопление густосетчатого продукта с T_{2c} протекает во времени линейно (см. рис. 17, b, кривую 4) и осуществляется разными путями. Сначала жесткая сетка образуется за счет полимеризации, начинающейся в субтаксисах, где «кинетически выгодный порядок» позволяет быстро сформироваться жесткому каркасу (переход $T_{2a} \rightarrow T_{2c}$). Параллельно формируется «рыхлая» сетка ($T_{2b} \rightarrow T'_{2c}$). Далее, за счет реакций внутримолекулярной циклизации в структурах с T'_{2c} ($T'_{2c} \rightarrow T_{2c}$) и с T_{2b} (частичный переход $T_{2b} \rightarrow T'_{2c} \rightarrow T_{2c}$ или $T_{2b} \rightarrow T_{2c}$), а также за счет присоединения свободного (не успевшего прореагировать ко времени t) олигомера к «подвешенным» связям соседних фрагментов рыхлой сетки в межфазной области образуются фрагменты жесткой сетки (переход $T_{2a} \rightarrow T_{2b} \rightarrow T_{2c}$, возможно, через промежуточное состояние с T'_{2c}).

На втором этапе отверждения T_{2c} и $P_{2c} = \text{const}$, а $P_a \rightarrow 0$ и $P_b \rightarrow \text{const}$. При этом регистрируется сильное падение подвижности компонентов в структурах с T_{2a} и T_{2b} , которое интерпретируется как результат инверсии фаз в реакционной системе (стадия монолитизации). На завершающих стадиях полимеризации ведущая роль в формировании топологической структуры сетки принадлежит, по-видимому, реакциям в межзерновом пространстве (в прослойках): внутримолекулярной циклизации и поперечного сшивания цепей молекулами оставшегося химически не связанным олигомера. Убыль P_a точно соответствует приросту P_b . Значения T_{2b} заметно снижаются, но никогда не достигают уровня T_{2c} , что указывает на значительную дефектность упаковки в этой фазе полимеризата.

2. Информация о структуре по данным метода ЭПР

Информация, свидетельствующая о сложности надмолекулярной структуры сетчатых полимеров, была получена Королевым с сотр. при изучении полимеризации олигоэфиракрилатов методом ЭПР в варианте спин-зонда.^{23, 145–149}

Парамагнитный зонд — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) вводили в систему двумя способами — в конечную сетчатую структуру полиэфиракрилата путем сорбции паров ТЕМПО или в исходный олигомер с последующим его отверждением и регенерацией зонда.

В первом случае сорбция молекул ТЕМПО происходит селективно. Зонд проникает только в зону редкосшитых, рыхлых прослоек (межзерновое пространство), тогда как густосшитые зерна для него недоступны.⁸ Сигнал от зонда, фиксируемый в эксперименте, характеризуется единственным спектром, который отражает молекулярную подвижность элементов структуры, локализованных в межзерновом пространстве.

§ Это утверждение было доказано совокупностью изящных экспериментов, связанных с радиационным облучением предельно отвержденного полиэфиракрилата, содержащего сорбированный спин-зонд.

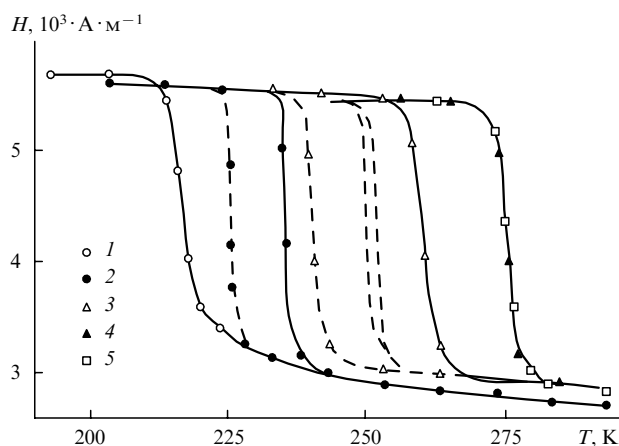


Рис. 18. Зависимость ширины спектров ЭПР ТЕМПО в полимере ТГМ-3 с конверсией 0 (1), 26 (2), 51 (3), 58 (4) и 73% (5).¹⁴⁸ Переходные области $\Delta T_{1,2}$ ограничены со стороны T_1 сплошной, а со стороны T_2 пунктирной линиями.

Во втором случае (регенерационный способ) идентифицируются два типа микрообъемов, характеризующиеся разной подвижностью элементов структуры.

Спектр регенерированного спин-зонда в полимере на основе триоксипропилен- α,ω -диметакрилата представляет собой суперпозицию двух спектров: узкого ($3600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$) и широкого ($5400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$). Для узкого спектра время корреляции t_c составляет $1 \cdot 10^{-9}$ с, а широкого — $1 \cdot 10^{-7}$ с. Один спектр характеризует молекулярную подвижность элементов структуры зерна (густосетчатого полимера), другой — межзернового пространства (редкосетчатого полимера). Тем самым была показана структурная неоднородность сетчатых полиэфиракрилатов на уровне зерно-межзерновое пространство.

В другой серии экспериментов, выполненных методом ЭПР, показано, что и межзерновое пространство, в свою очередь, неоднородно. На рис. 18 приведены температурные зависимости ширины спектра парамагнитного зонда, сорбированного полимерами с разной глубиной полимеризации. Видно, что во всех случаях, независимо от степени превращения, при изменении температуры в интервале от 193 до 293 К имеют место три характерные области изменения ширины спектра ЭПР. В высокотемпературной области отмечен узкий спектр ($2945\text{--}3025 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$), в низкотемпературной области — широкий спектр ($5413\text{--}5650 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$). Между ними в некотором температурном интервале

$$\Delta T_{1,2} = T_2 - T_1$$

существует переходная область, в которой с повышением температуры интенсивность узкого сигнала растет за счет уменьшения интенсивности широкого сигнала, вплоть до его полного исчезновения при T_2 . Ширина этой переходной области зависит от степени превращения α , определенной по калориметрическим данным. Для исходного олигомера переходная область не проявляется, а для отверждающегося олигомера величина $\Delta T_{1,2}$ увеличивается по мере роста α (табл. 6).

Интерпретация этих данных сводится к следующему. Межзерновое пространство (прослойки) состоит из множества микрообъемов с разными степенью завершенности сетчатой структуры (уровнем сшивки), степенью циклизации и связанностью узлов. Соответственно, каждый из этих микро-

Таблица 6. Зависимость $\Delta T_{1,2}$ и T_g от α .¹⁴⁹

$\alpha, \%$	$\Delta T_{1,2}$, град	T_g , К
0	0	218
26	7	231
51	20	253
58	23	265
73	25	269

объемов характеризуется различными температурами стеклования из-за разной подвижности элементов собственной структуры. В эксперименте в процессе сканирования по температуре из-за стеклования в первую очередь «вымораживается» подвижность тех микрообъемов, у которых T_g меньше текущей температуры T . По мере увеличения α количество таких микрообъемов растет, значит, растет и величина $\Delta T_{1,2}$, одновременно увеличивается интегральное значение T_g (см. табл. 6). Соотношение интенсивностей узкого и широкого сигналов в области их суперпозиции ($\Delta T_{1,2}$) характеризует соотношение локальных структур с разной степенью завершенности (предельный случай — структура зерна) полимеризационного процесса, находящихся в межзерновом пространстве.

Эти результаты соответствуют рассмотренным выше данным, полученным методом ЯМР, из которых следовало, что конечная сетчатая структура полимеризата характеризуется спектром времен спин-спиновой релаксации.

Следует обратить внимание на тот факт, что для всех полимеров определяется только одно значение температуры стеклования. Это означает, что геометрические размеры неоднородностей, фиксируемых методом ЭПР, крайне малы. Отмеченная закономерность характерна для любых типов сетчатых полимеров.¹⁵⁰

3. Информация о структуре по данным метода светорассеяния

В обзоре²⁵ на основании анализа результатов, приведенных в работах^{1, 151}, сделан вывод, что при полимеризации непредельных олигомеров число частиц на первом этапе процесса практически не меняется или даже несколько уменьшается, но значительно увеличивается их размер, а на втором этапе рост частиц резко затормаживается. В реакциях же поликонденсации (уретанообразования) вплоть до геля-точки размер частиц практически не меняется, а затем уменьшается.

Авторы работы¹³⁵ методом светорассеяния исследовали влияние фазовой организации системы на кинетику изменения размеров частиц, формирующихся в процессах полимеризации и поликонденсации эпоксидных олигомеров. Фазовую структуру регулировали ведением добавок (диметакрилатов полиоксипропиленгликолей, сополимеров акрилонитрила и др.). Оказалось, что независимо от механизма отверждения вид кривой рассеяния света зависит только от концентрации добавки (ϕ): с увеличением ϕ форма кривой трансформируется из S-образной при $\phi < 0.05$ в кривую с максимумом. Это связали с протеканием вторичных процессов реорганизации частиц по механизмам коалесценции и Слезова – Лифшица.

В зависимости от скорости отверждения авторы выделили три механизма фазообразования: вдали от критической точки (что задавалось концентрацией добавки) при низкой скорости отверждения фазовое разделение протекает по механизму нуклеации и роста; при высоких скоростях хими-

Таблица 7. Изменение размеров неоднородностей в процессе поликонденсации.¹⁵⁰

Система	T, °C	Размер неоднородностей, нм	
		до геле-точки	после геле-точки
ДГР + ФДА	70	127–336	272
ДГР + ДАДФС	70	103–336	136
ДЭГ + ДАДФС	138	110	120
ДЭГ + ДАДФС	120	190	200

ческой реакции реализуется механизм спиноподального распада; при умеренных скоростях — смешанный механизм. Вблизи критической точки всегда имеет место спиноподальный механизм.

Об изменении размеров неоднородностей в процессе поликонденсации систем диглицидиловый эфир резорцина (ДГР) + 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС), диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ) + ДАДФС, а также ДГР + *m*-фенилендиамин (ФДА) при разных температурах отверждения можно судить по данным, представленным в табл. 7. Видно, что во всех случаях неоднородности возникают задолго до точки гелеобразования (т.е. процесс протекает неомогенно уже при сравнительно небольших глубинах превращения), но в одних случаях поликонденсация сопровождается увеличением размеров этих неоднородностей, в других же процесс протекает без существенного изменения размеров.

Надо иметь в виду, что если при радикальной трехмерной полимеризации рассеяние света происходит на частицах микрогеля, то в эпоксидных системах — на флуктуациях плотности, типичных для любых стеклующихся жидкостей.^{74, 152, 153}

4. Информация о структуре по данным метода электронной микроскопии

На формирование морфологической структуры сетчатых полимеров при отверждении жидких олигомеров значительно влияют длина и гибкость олигомерного блока, а также добавки пластификаторов.

Отверждение короткоцепочечных олигомеров и олигомеров с жесткими цепями, независимо от природы исходных компонентов и механизма их отверждения, практически всегда приводит к структуре, которая на изображениях, получаемых с использованием электронного микроскопа, характеризуется глобулярным строением. При этом наблюдаются различная периодичность в расположении глобул и их разное распределение по размерам и форме, зависящим от режимов отверждения.^{20, 56, 72, 96} Увеличение длины олигомерного блока в исходных молекулах может привести к образованию сетчатой структуры с элементами ближнего и даже дальнего порядка.

На рис. 19 приведены микрофотографии исходных олигомеров бис(4-метакрилоксиэтилкарбаматтолуилен-2-карбаминных) эфиров олигоэтиленгликолей, различающихся длиной олигомерного блока ($M_n = 6 \cdot 10^2 - 10^4$), и отвержденных систем. Как видно, все олигомеры с $M_n \leq 1200$, как в исходном, так и в отвержденном состоянии, характеризуются наличием глобул размером 20–50 нм, только в результате сеткообразования форма глобул несколько искажается (см. рис. 19, *a, b*). С увеличением длины олигомерного блока надмолекулярная структура сеток усложняется. При отверждении олигомеров с $M_n = 1600$ и 2250 (рис. 19, *c, d*) надмолекулярные структуры исходных олигомеров и сетчатых полимеров на их основе практически совпадают. И в том и в другом случае они характеризуются наличием ламелей толщиной 10–18 нм, которая соответствует длинам олигомерных блоков, рассчитанным для плоской конформации олигомерной цепи. На этом основании был сделан вывод,⁷³

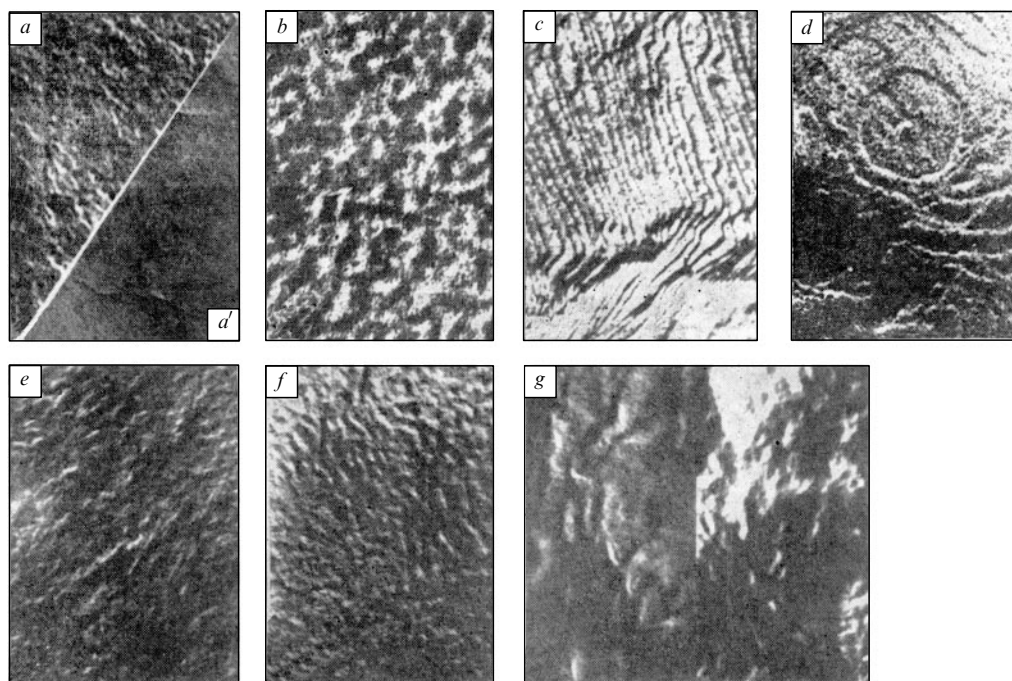


Рис. 19. Микрофотографии (увеличение 30 000) реплик сколов застеклованных олигомеров (*a, c, d, e*) и сетчатых полимеров на их основе (*a', b, f, g*) с $M_n = 1200$ (*a, b*), 1600 (*c*), 2250 (*d*), 3600 (*e, f*) и 6900 (*g*).⁷²

что при полимеризации по концевым функциональным группам надмолекулярная структура, сложившаяся в жидком состоянии олигомеров, переносится в сетчатую структуру в практически неизменном виде, причем упаковка макромолекул в сетке, как и в жидкости, определяется межмолекулярным взаимодействием анизодиметричной части молекул. Дальнейшее увеличение длин олигомерных блоков ($M_n = 3600$ и 6900) приводит к формированию фибриллоподобных структур (рис. 18, *e, f, g*). Отметим, что надмолекулярные структуры ламеллярного типа были обнаружены также при поликонденсационном отверждении эпоксидных олигомеров олигоизопрендигидразидами разной молекулярной массы.^{67, 154}

При отверждении короткоцепных олигоэфиракрилатов кроме глобул были обнаружены также фибриллоподобные структуры (процесс проводили в эластичной матрице, которая выполняла роль своеобразного пластификатора).¹²

Следует отметить, во-первых, что в этих опытах с использованием специальных приемов препарирования образца (травления кислородной плазмой разное время) было показано, что данные элементы структуры образованы полиэфиракрилатной сеткой, «пронизанной» небольшим количеством молекул каучука; и, во-вторых, что формирование таких структур зависит от условий отверждения.

5. Информация о структуре по данным рентгенографических исследований

Рентгенографические исследования α,ω -диметакрилат(тетраметил)гликолей¹⁵⁵ показали, что рентгенограммы олигомеров с числом метиленовых звеньев $n < 10$ и сетчатых продуктов их отверждения характеризуются диффузным отражением, присущим аморфным системам, в то же время на рентгенограммах полимеров, полученных отверждением олигомеров с $n > 17$, имеются четкие рефлексы, характерные для кристаллических полимеров со складчатыми цепями.

В процессе полимеризации кристаллизующихся олигомеров степень кристалличности, естественно (из-за искажений, вызванных появлением концевых узлов), уменьшается, но, тем не менее, у сеток на основе длинноцепочечных олигомеров она сохраняется на достаточно высоком уровне. Это, в частности, следует из данных, представленных в табл. 8, где приведены значения степеней кристалличности длинноцепочечных олигомеров до и после отверждения.

Рентгенографическое изучение структуры сетчатых полиуретанов на основе аддукта триметилпропана с 2,4-толуилизодиизоцианатом и олигопропиленгликоля (ОПГ) или олигоэтиленгликолядипината (ОЭГА), которая характеризуется наличием фрагментов разной гибкости (жесткости), позволило не только оценить степень упорядоченности микрогетерогенных областей в макроскопическом объеме аморфной системы, но и рассчитать соотношения жестких (уретановых) и гибких (гликолевых) сегментов внутри жестких и гибких фазовых агрегатов.⁵³

На основе анализа функций интенсивности (рис. 20) и корреляции малоуглового рассеяния в этих системах авторы работы⁵³ предложили модель решетки рассеивающих центров, состоящую из полидисперсных жестких агрегатов (дисперсная фаза), диспергированных в гибких микрообластях (непрерывная фаза) (см. рис. 4 и 21, *a*).

Эта модель отличается от идеализированной (рис. 21, *b*) и паракристаллической монодисперсной (рис. 21, *c*) моделей. Существенно, что каждая фаза рассматриваемой модели

Таблица 8. Степень кристалличности диметакриловых олигомеров разной молекулярной массы и сетчатых полимеров на их основе.⁷³

Олигомер	Молекулярная масса олигомера	Степень кристалличности, %	
		олигомера	полимера
ДМТГ	3400	57	0
	4700	60	38
	10 800	74	48
	17 000	76	43
ДМЭФ	1900	53	0
	2900	75	26
	6000	80	48
	7600	83	53

Примечание. Приняты следующие обозначения: ДМТГ — диметакрилатолиготетраметилгликоль, ДМЭФ — диметакрилатолигоэтиленгликольформаль.

содержит как уретановые, так и гликолевые сегменты. Расчет по формуле

$$\Delta\rho_e^2 = \varphi(1-\varphi)(\rho_1 - \rho_2)^2$$

(здесь ρ_1 и ρ_2 — электронные плотности микрообластей уретановых и гликолевых сегментов, φ — объемная доля уретановых сегментов) значений среднего квадрата флуктуаций электронной плотности $\Delta\rho_e^2$ — параметра, характеризующего степень взаимного смешения этих сегментов) позволил в дальнейшем не только найти значения степени их сегрегации (α) и меры смешения на молекулярном уровне (γ), но и общий объем дисперсной фазы (φ_d), а также кон-

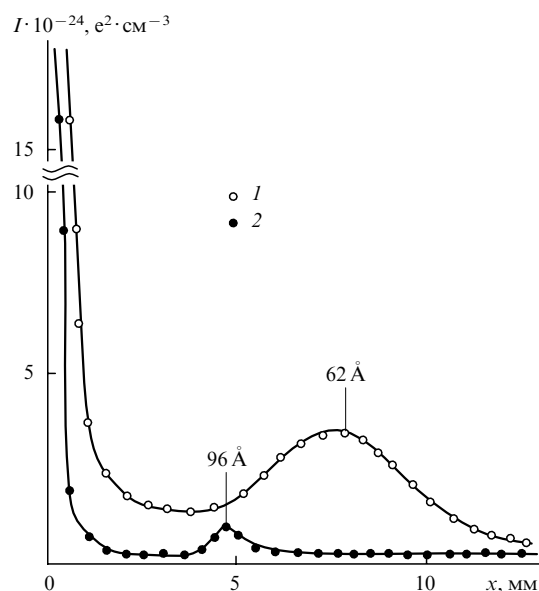


Рис. 20. Значение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (I) полиуретановыми сетчатыми полимерами на основе ОПГ (1) и ОЭГА (2).⁵³
 x — пространственная координата; числа на кривых — размеры рассеивающих центров.

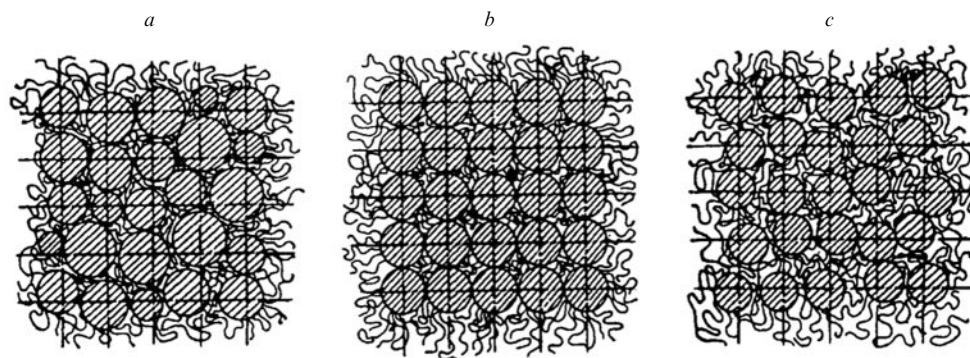


Рис. 21. Модели гетерогенной структуры полиуретановых сетчатых полимеров: полидисперсная (а), идеализированная (b) и паракристаллическая монодисперсная (с).⁵³

центрации жестких (уретановых) сегментов как в жесткоцепных агрегатах в дисперсной фазе (φ_{dr}), так и в гибкоцепных микрообластях в непрерывной фазе (φ_{fd}). Эти данные⁵³ приведены в табл. 9.

Из множества кривых $\varphi_d = f(\varphi_{dr}, \varphi_{fd})$ были выбраны удовлетворяющие условию существования интерференционных максимумов на кривых рассеяния и по ним определены интервалы значений параметров гетерогенности, ограниченные конкретным экспериментом (см. табл. 9). Видно, что для φ_d характерен большой интервал значений, не противоречащих экспериментальным данным (0.29–0.54 для сеток на основе ОПГ и 0.29–0.71 для сеток на основе ОЭГА), тогда как φ_{dr} и φ_{fd} изменяются в сравнительно небольших интервалах допустимых значений. Для сеток на основе ОЭГА эти интервалы особенно узки. Последнее, как считают авторы монографии⁵³, является следствием значительно меньшей степени сегрегации этих сеток по сравнению с сетками на основе ОПГ ($\alpha = 1$ и 22% соответственно), что, в свою очередь, обусловлено способностью электронодонорных групп ОЭГА образовывать водородные связи с электроноакцепторными группами уретановых сегментов.

Сравнивая рассмотренную выше схему гетерогенной структуры сетчатого полиуретана (см. рис. 21) со схемой структуры сетчатого полиэфиракрилата, предложенной в работе¹⁵¹ (см. также рис. 11) отметим, что в них имеются существенные различия. При уретанообразовании, в отличие от радикальной полимеризации, невозможно сращивание жестких агрегатов (зерен), поэтому непрерывной является структура, состоящая из гибких гликолевых сегментов с вкраплениями жестких уретановых фрагментов, тогда как согласно схеме,¹⁵¹ непрерывной фазой являются густосшитые структуры, а дисперсной — дефектные области.

Таблица 9. Параметры структуры полиуретановых сеток на основе ОПГ и ОЭГА.⁵³

$\Delta\rho_c^2 \cdot 10^5$, $e^2 \cdot \text{\AA}^{-6}$	α	γ	φ_d	φ_{dr}	φ_{fd}
<i>Сетки на основе ОПГ</i>					
340	0.22	0.77	0.29–0.54	0.42–0.56	0–0.11
<i>Сетки на основе ОЭГА</i>					
117	0.01	0.99	0.29–0.71	0.30–0.33	0.20–0.23

6. Об ограниченности методов, используемых при исследовании структуры в процессах отверждения олигомерных систем

При анализе процессов формирования полимерной структуры при отверждении олигомерных систем необходимо учитывать чувствительность методов, используемых для характеристики структурных превращений, и способов препарирования образцов.

Методики, используемые при исследовании олигомерных систем, имеют свои достоинства и недостатки. Некоторые из них были отмечены выше. Рассмотрим ряд методических аспектов.

Измеряя оптическую плотность (рассеяние, преломление, пропускание света и т.д.) твердых или жидких систем, следует иметь в виду, что принципиально невозможно регистрировать структурные образования размером < 100 нм. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния, наоборот, «не видит» структуры размером > 100 нм. Законы оптики не позволяют также разграничить фазовые образования, если у дисперсионной среды и дисперсной фазы близкие коэффициенты преломления. Поэтому в таких экспериментах некоторые заведомо гетерогенные системы оптически прозрачны.

При электронно-микроскопическом изучении структуры сетчатых полимеров важен учет кратности увеличения при оценке тех или иных элементов структуры. Например, при 12 000-кратном увеличении структура некоторой системы может представляться состоящей из однородных фазовых включений, диспергированных в непрерывной дисперсионной среде. Однако микрофотографии дисперсионной среды и дисперсной фазы, полученные при 100 000-кратном увеличении, свидетельствуют о том, что каждая из сред микрогетерогенна и состоит из глобул разного размера. В этой связи уместно напомнить реплику, приведенную в книге¹⁵⁶: «основные противоречия в представлении данных»[¶] связаны не с экспериментальными значениями измеряемых параметров, а с их трактовкой и, как ни странно, стремлением исследователей абстрагироваться от результатов, получаемых другими. Противоречивость экспериментальных данных кажущаяся — она отражает сложность исследуемых систем». А Липатов¹⁷ вообще полагает, что электронная микроскопия скорее искусство, чем наука, поэтому интерпре-

[¶] Речь шла о данных по совместимости смесевых систем, но это замечание имеет общее значение.

тация результатов для аморфных полимеров, как правило, достаточно неопределенна.

Отметим также типичную ошибку, на которую, по-видимому, одним из первых обратил внимание Кулезнев.⁹⁵ Она особенно часто встречается в работах, в которых в качестве метода оценки использована оптическая микроскопия. Некоторые авторы любую неоднородность, зафиксированную микроскопом, связывают с фазообразованием. Это далеко не всегда так. Наличие неоднородности в поле зрения окуляра (даже если исключаются артефакты) не может служить доказательством существования в системе второй фазы. Дело в том, что и однофазная смесь может быть неоднородной, причем некоторые клубки макромолекул, как и агрегаты (ассоциаты, флуктуации концентрации и т.д.) олигомерных молекул, могут достигать размеров, соизмеримых с разрешающей способностью прибора. При микроскопических исследованиях эти структуры могут быть ошибочно приняты за частицы гетерофазы. Ошибка заключается в том, что для таких неоднородностей, даже при наличии поверхности раздела, термодинамические свойства зависят от количества вещества в системе и, согласно определению фазы, данному Гиббсом, они не могут быть термодинамической фазой.

Объективным ограничением динамических методов является невозможность оценить фазовую структуру системы в широком интервале температур: все температурные переходы, обнаруженные при испытаниях этими методами, соответствуют только той структуре, которая сложилась в данном образце в конкретных условиях его препарирования и «зафиксирована» замораживанием. Противоречивость экспериментальных данных разных авторов может быть обусловлена также разной чувствительностью методов, связанной с методикой препарирования образцов.

Некоторые экспериментальные методы в силу их объективной ограниченности не могут зарегистрировать структурные превращения, происходящие в системе, так как их просто «не чувствуют», а фиксируют только различные уровни превращений. Проиллюстрируем данное положение некоторыми примерами.

Кинетические кривые, полученные при изучении полимеризации триоксипропилен- α,ω -диметакрилата в матрице *цис*-полиизопрена методами ИК-спектроскопии и релаксации дипольной поляризации, представлены на рис. 22. Кривая 1 характеризует убыль метакриловых связей в процессе отверждения, а кривая 2 — происходящее при этом изменение интегральной подвижности диполей метакриловых групп. Видно, что для данной системы в выбранных режимах отверждения в рамках чувствительности метода ИК-спектроскопии глубина превращения достигает своего предела (~50%) за первые 20–30 мин течения реакции. При этом, согласно диэлектрическим измерениям, релаксационная подвижность образующихся структурных элементов остается практически неизменной. Значительное уменьшение величины $\text{tg}\delta$ начинается позднее, через ~40 мин после начала отверждения. Путем измерения диэлектрических характеристик для олигомерных систем на разных глубинах отверждения показано,^{88, 157} что только после прогрева образцов в течение 80–100 мин может быть получена структура, диэлектрические свойства которой не зависят от дальнейшего времени отверждения. Из этих данных, в частности, следует, что, с одной стороны, изменения в структуре, происходящие на ранних стадиях отверждения, не влияют на характер отклика системы при воздействии на нее электрических полей, а с другой — структуры, ответственные за проявление диэлектрических свойств, окончательно формируются на

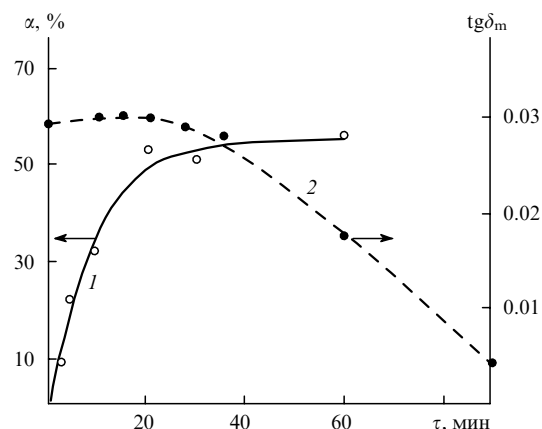


Рис. 22. Зависимости глубины превращения метакриловых связей по данным ИК-спектроскопии (1) и величины тангенса угла диэлектрических потерь (2) от времени нагрева при 150°C системы *цис*-полиизопрен–триоксипропилендиметакрилат.⁸⁸ Дозировка олигомера — 30 мас.%, концентрация пероксида дикумила 2%.

глубоких степенях превращения, при малом изменении α ($\Delta\alpha < 2-3\%$), которое лежит выше предела чувствительности метода ИК-спектроскопии. Близкие результаты были получены Горбуновой¹⁵⁸ при изучении отверждения эпоксидных олигомеров. При сравнении информативности разных экспериментальных методов оказалось, что методы дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии описывают кинетику превращений вплоть до точки гелеобразования и в дальнейшем тестовые показатели не меняются. Однако такие показатели, как температура стеклования и модуль упругости, продолжают изменяться и после геле-точки.

Другой пример. В структуре эпоксисаминных сеток обычно не удается выделить методом импульсного ЯМР фрагменты структуры с T_{2b} (третью фазу), хотя они непременно образуются при поликонденсации эпоксидных олигомеров^{2, 25, 31} и существенно отличаются по подвижности от жестких сеток с топологически предельной структурой.³¹ Это, видимо, связано с низкой концентрацией структур, характеризующихся временем T_{2b} . Метод импульсного ЯМР позволяет корректно дифференцировать отдельные структуры только при их концентрациях $> 5\%$.^{16, 159} Отметим, что структурные превращения в отверждающихся олигомерных системах, происходящие на стадии индукционного периода (индукционного для спектральных и релаксационных методов), фиксируются термометрическими методами.^{88, 94, 96, 157}

При подготовке этого раздела мы не старались проанализировать достоинства и недостатки всех экспериментальных методов, используемых при исследовании структур сетчатых полимеров, но поставили задачу прежде всего здраво оценить возможности разных методов.

V. Отверждение полимер-олигомерных систем

Согласно экспериментальным фазовым диаграммам, обобщенным в монографии¹⁵⁶, подавляющее большинство полимер-олигомерных систем — системы с ограниченной совместимостью компонентов.

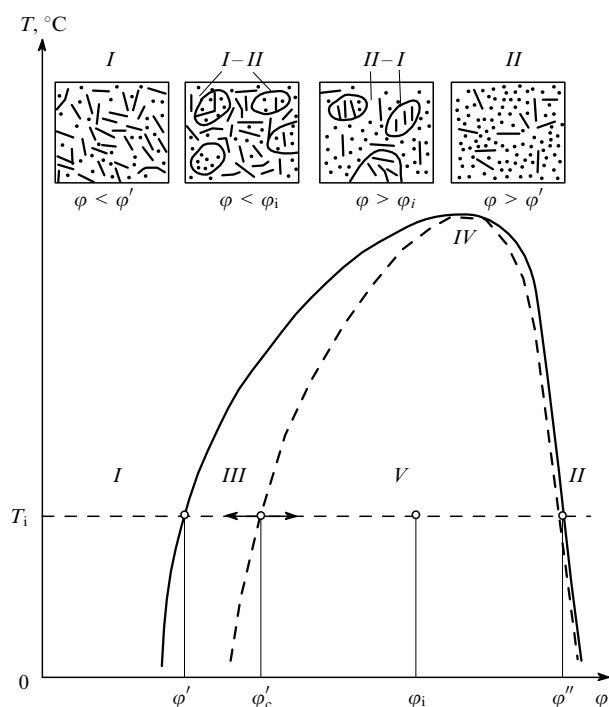


Рис. 23. Схематическое представление фазовой диаграммы полимер-олигомерной системы.¹⁶⁰

Сплошная линия — бинадаль, штриховая — спинодаль, ϕ — содержание олигомера, ϕ_i — содержание олигомера в точке фазовой инверсии, *I* и *II* — области однофазных растворов соответственно с недостатком и избытком олигомера, *III* — метастабильная область, *IV* — область вблизи верхней критической температуры расслоения, *V* — двухфазная область.

Условная фазовая диаграмма полимер-олигомерной системы представлена на рис. 23. Видно, что в зависимости от соотношения компонентов и температуры бинарная смесь находится в равновесии[†] может находиться в однофазном или в двухфазном состоянии. Однофазные полимер-олигомерные системы могут быть двух типов: растворы, которые обогащены полимером (слева от бинадали), называемые в дальнейшем растворами *I* (или фазой *I*), и растворы, обогащенные олигомером (справа от бинадали) — растворы *II* (или фаза *II*). Из-за существенного различия концентраций реакционноспособных компонентов процессы отверждения в них различаются.¹⁶⁰

В зависимости от параметров состояния, определяющих точку инверсии фаз, двухфазные полимер-олигомерные системы (под бинадалью) представляют собой эмульсии раствора *I* в растворе *II* или раствора *II* в растворе *I*. Следует подчеркнуть, что для двухфазных систем изменение содержания компонентов не приводит к изменению концентрации растворов каждой из фаз, но вызывает изменение их объемного соотношения.

1. Отверждение растворов, обогащенных полимером

Процесс отверждения раствора *I* (на примере равновесного раствора олигоэфиракрилата в линейном полимере) в пер-

вом приближении можно представить следующим образом.¹² Как и при гомополимеризации олигомеров, процесс отверждения в полимер-олигомерных системах начинается с быстрой инициированной полимеризации в неоднородностях, существующих в полимер-олигомерном растворе (ассоциатах, в которых концентрация реакционных групп выше, чем средняя по объему, и сиботаксисах, в которых дополнительно имеет место «кинетически выгодный порядок»). В зависимости от природы компонентов присутствие линейного полимера может способствовать как сегрегации олигомера в растворе, так и его молекулярной диспергации, т.е. повышению или уменьшению степени агрегации системы и, соответственно, повышению или уменьшению начальной скорости полимеризации.²⁵ Именно в этих неоднородностях исходного раствора зарождаются центры будущей гетерогенности структуры отвержденного композита. Ее формирование сопровождается не только взаимодействием молекул олигомера между собой и последующей внутримолекулярной циклизацией (по «подвешенным» связям), но и ветвлением цепи и внутримолекулярным взаимодействием фрагментов рыхлой сетки. Так образуются первичные микрогели — сетчатые фрагменты, набухшие в остальных компонентах. Затем в процесс вовлекаются другие молекулы олигомера, растворенные в полимере.

Если в начальный момент времени скорость полимеризации определяется только (при прочих равных условиях) степенью самоорганизации надмолекулярной структуры раствора, то на последующих стадиях константа скорости роста полимерной цепи в гораздо большей степени, чем при гомополимеризации олигомеров, лимитируется скоростью диффузии реакционноспособных молекул к активным центрам. Она понижается не только из-за начавшейся полимеризации, но и из-за присутствия высоковязкого матричного полимера. Однако одновременно вследствие увеличения вязкости среды снижается константа скорости обрыва полимерной цепи. Поэтому результирующая скорость сеткообразования определяется конкурирующими факторами, противоположно действующими на элементарные стадии реакции. Сама же скорость химической реакции определяет характер процесса фазового распада.

В микрогелях с ростом глубины полимеризации уменьшается взаимная растворимость компонентов системы, что приводит к началу фазового разделения на микроуровне. На этой стадии отверждения полимер-олигомерных систем также прослеживается отличие от гомополимеризации олигомеров. Если при гомополимеризации отверждающаяся система представляет собой смесь переменного состава, состоящую из фрагментов сетки разной степени «сшитости», β -полимера и свободного олигомера, еще не вступившего в реакцию, т.е. из компонентов одной и той же химической природы, но разной топологической структуры, то при отверждении полимер-олигомерной системы реакционная смесь кроме указанных продуктов включает еще и линейный полимер, обычно отличающийся от остальных компонентов химическим строением. Указанное различие, в свою очередь, определяет особенности фазового разделения в этих системах на микроуровне. Во-первых, в присутствии линейных макромолекул уменьшается предельная растворимость, что ускоряет начало фазового распада. Во-вторых, если подвижность в микрогелях начинает ограничиваться локальным изотермическим стеклованием, то в процессе микросинергиза часть макромолекул матричного полимера, причем гораздо большая, чем β -полимера и тем более свободного олигомера (из-за существенно меньших значений

[†] Как сказано выше, равновесие в полимерных системах в строгом понимании, как правило, недостижимо.

коэффициентов трансляционной диффузии), не успевают «выдавливаться» за границу раздела фаз. Линейные макромолекулы остаются как бы «замурованными» внутри объема формирующегося сетчатого агрегата. В-третьих, эти «застрявшие» линейные макромолекулы могут выполнять в сетке функцию своеобразного пластификатора, повышая подвижность и, значит, доступность «подвешенных» связей в реакциях внутримолекулярной циклизации, а следовательно, увеличивая значения предельных глубин полимеризации внутри микрогеля.

Таким образом, формирующиеся при отверждении полимер-олигомерных растворов микрогетерогенные включения можно рассматривать как смесь сетчатых и линейных макромолекул (в общем случае объемной долей молекул олигомера, по тем или иным причинам не сумевшим вступить в реакцию, можно пренебречь: она несоизмеримо меньше) разного химического строения с незавершенным компонентным разделением. Они выделяются в макрообъеме отвержденной системы в виде локализованных в пространстве высокодисперсных частиц («зерен»), которые в электронно-микроскопических экспериментах проявляются в виде глобул правильной и неправильной формы. В работе⁸⁸ такие высокодисперсные частицы были условно названы «ангстремными». Подчеркнем, что этот термин характеризует только масштаб геометрических размеров таких частиц, он аналогичен появившемуся позднее термину наночастица.¹⁶¹ Следуя моде, в дальнейшем мы будем так их называть. В термодинамическом смысле «наночастицы» неравновесны, но в реальных условиях они устойчивы во времени, поскольку процессы поступательной диффузии в них полностью подавлены.

Из рассмотренной схемы отверждения следует, что наиболее густо сшитая (наиболее плотно упакованная) часть сетки находится в центре наночастицы. Плотность сшивания постепенно убывает по мере удаления от ее центра. На периферии частицы находятся лишь частично зациклизованная рыхлая сетка и «застрявшие» макромолекулы линейного полимера. Пространство между частицами (наименее упакованная часть системы) заполнено макромолекулами полимера, перемешанными с фрагментами рыхлой сетки, и оставшимся незаполимеризованным олигомером. Таким образом, идет формирование градиентной структуры — градиентной как по плотности сшивания, так и по молекулярному составу (меняется соотношение сетка:линейный полимер).

Вопрос о возможности химического взаимодействия разных компонентов при отверждении полимер-олигомерных систем пока изучен недостаточно полно. В большинстве работ, посвященных этой проблеме, выводы о поперечном сшивании матричного полимера олигомером или продуктами его реакции сделаны на основании косвенных данных. Прямые доказательства химического взаимодействия между разными компонентами практически отсутствуют, однако в литературе в 1960-х — 1980-х годах обсуждались предположительные механизмы прививки олигомеров к молекулам полимера.[‡]

Не исключая, в принципе, возможности химического взаимодействия между линейным полимером и олигомером или продуктами его превращения, следует признать, что такое развитие процесса, по-видимому, является лишь частным случаем. Образование ковалентных связей между молекулами

полимера и олигомера или прививка к линейной макромолекуле сетчатых фрагментов — продуктов отверждения олигомера — возможны лишь в определенных условиях. Прежде всего это наличие подходящих функциональных групп или неопределенных связей у макромолекулы и молекулы олигомера, соответствующее инициирование и катализ, определенные температуры и т.д. Возможна и случайная передача или обрыв кинетической цепи на полимере, что было убедительно показано¹⁶² при изучении модельной системы метилметакрилат — 2-метилпент-2-ен. Однако на основе тщательного анализа опубликованных экспериментальных результатов можно заключить, что распространенная ранее версия об универсальности химического взаимодействия разноименных компонентов в процессах отверждения полимер-олигомерных смесей оказалась несостоятельной.

В настоящее время можно говорить лишь о том, что химическая прививка к полимеру олигомера и продуктов его реакций происходит только в некоторых процессах. Из достаточно подробно исследованных выделим радиационное отверждение смесей ПВХ — олигоэфиракрилат,^{163, 164} радиационную вулканизацию каучук-олигомерных смесей,¹⁶⁵ пероксидную вулканизацию смесей нитрильных каучуков с полифункциональными олигомерами⁹⁰ и еще несколько процессов,^{94, 154} для которых с достаточно большой долей вероятности можно предположить образование ковалентных связей между линейным полимером и сеткой.

Другой уровень структуры — морфологический. Спонтанность возникновения флуктуаций концентрации в полимер-олигомерных растворах, статистический характер зарождения центров ветвления, зависимость их числа от концентрации инициатора, катализатора и ингибитора, диффузионные ограничения на стадии роста и т.д. — все это предопределяет, что при отверждении полимер-олигомерных растворов образуются дисперсные частицы разного размера, распределение которых по размерам в большинстве случаев описывается унимодальной функцией (хотя, как отмечалось выше, в ряде случаев возможно и полимодальное распределение).^{96, 102}

Экспериментальные исследования показали, что средний размер дисперсных частиц, образующихся при отверждении однофазных полимер-олигомерных систем, колеблется от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем,^{88, 96, 102} однако в некоторых экспериментах обнаружены и более крупные фазовые образования — размером до нескольких тысяч ангстрем и даже до нескольких микрометров.^{2, 12, 94, 96} Среднее расстояние между частицами в зависимости от концентрации реакционноспособного компонента составляет десятки — сотни ангстрем.^{6, 67, 71}

Как отмечалось выше, электронно-микроскопический образ «наночастиц» в общем случае глобулярный: в дисперсионной среде фиксируют вкрапление глобул разной формы и размеров, распределение которых зависит от природы компонентов, их соотношения и температурных режимов отверждения. Непрерывная фаза отвержденных полимер-олигомерных растворов имеет вид либо монолита (например, для каучуковых матриц), либо регулярного скопления доменов (например, для композитов на основе ПВХ — олигоэфиракрилатных растворов). В последнем случае размеры доменов больше, чем в исходном ПВХ (соответственно 40–80 и 20–30 нм).⁹⁶

В работе⁹⁶ показано, что размер частиц дисперсной фазы зависит прежде всего от концентрации реакционноспособного компонента, а структура непрерывной фазы опреде-

‡ Подробно эта проблема рассмотрена в монографии¹².

ляется соотношением компонентов в исходной смеси. При малых содержаниях реакционноспособного компонента ($< 5\%$) его может просто не хватить для реорганизации структуры дисперсионной среды в процессе отверждения. Поэтому ее природа определяется избыточным компонентом смеси.[§]

С повышением концентрации олигомера в исходной смеси (но в рамках однофазного состояния) возрастает количество матричного компонента, которое «связывается» сеткой, образовавшейся в результате отверждения. Например, содержание каучука в гель-фракции отвержденной смеси СКН-26 + тетраметилдиметакрилат уменьшается пропорционально доле олигомера в исходной системе,⁸⁸ а в работе⁹⁶ показано, что при содержании ПВХ 70% в исходной смеси с триоксидэтилендиметакрилатом количество «свободных» молекул линейного полимера в гель-фракции после отверждения уменьшается почти в два раза. Структура дисперсионной среды таких композитов в некоторых электронно-микроскопических экспериментах проявляется в виде монолита,⁸⁸ однако она неоднородна по составу и в первом приближении может быть определена как «твердый раствор», обогащенный одним из компонентов смеси.

При симметричных составах исходно однофазных смесей полимер–олигомер или олигомер–олигомер отверждение может привести к структуре с «двойной фазовой непрерывностью» (по Сперлингу⁴) или к так называемым инверсионным структурам (по Липатову¹⁷). В этом случае каждую из фаз в макроскопическом объеме можно рассматривать как непрерывную. Но на микроуровне обе они гетерогенны.

При низком содержании олигомера ($\leq 10\%$) диапазон изменения эквивалентного диаметра частиц, рассчитанного для сферической формы, составляет 100–700 нм с максимумом на кривой распределения в области 100–200 нм.⁹⁶ С ростом концентрации олигомера в исходном растворе распределение частиц дисперсионной фазы по размерам расширяется, и появляются отдельные крупные (до 1600 нм) агломераты, состоящие из скопления наночастиц.

Отметим еще два важных следствия, вытекающих из анализа электронно-микроскопических данных. Во-первых, результаты расчетов свидетельствуют о том, что объемная доля дисперсионной фазы в отвержденной системе в 1.5–2 раза превышает объемную долю олигоэфиракрилата в исходной системе.⁹⁴ Этот результат можно считать серьезным аргументом в пользу того, что в дисперсионной фазе содержатся связанные сеткой линейные макромолекулы (в данном случае ПВХ). Во-вторых, анализ микрофотографий, полученных для разных систем при разных режимах отверждения, разных способах препарирования образцов и различных степенях увеличения,^{88, 90, 96} показал, что крупные частицы, в том числе и обнаруженные в ряде работ (см., например,^{88, 90}) сферолитоподобные, которые при небольших увеличениях проявляются как единые образования, в действительности являются уплотнениями, состоящими из более мелких частиц. По-видимому, это результат пластифицирующего действия линейного полимера, облегчающего на заключительной стадии фазового разделения коалесценцию наночастиц во вторичные надмолекулярные структуры с дополнительной упорядоченностью. Образования таких структур

никогда не удавалось наблюдать при полимеризации и поликонденсации короткоцепочечных реакционноспособных олигомеров.

Подчеркнем, что вторичные надмолекулярные структуры формируются лишь при определенных условиях отверждения полимер-олигомерных систем. Например, если смесь бутадиеннитрильного каучука с триоксидэтилендиметакрилатом нагревать не при 150°C (именно при этой температуре отверждения был обнаружен так называемый сферолит), а при 120°C, то формируется обычная глобулярная структура. И только дополнительный прогрев при температуре 150°C, при которой повышается подвижность структурных элементов системы, приводит к тому, что на фоне мелкоглобулярной структуры возникают более сложные вторичные образования. Отметим также, что упомянутые сферолиты, как показали рентгенографические исследования,^{53, 97} являются только сложными аморфными структурами, но не отражают появления дальнего порядка (кристалличности).

2. Отверждение растворов, обогащенных олигомером

Отверждение реакционноспособного компонента в растворе II (см. рис. 23) протекает, в принципе, так же, как и в описанном выше растворе I. Однако имеются и существенные различия, связанные с низкой концентрацией линейного полимера в растворе II. Вязкость таких растворов на несколько порядков ниже, чем растворов, обогащенных полимером,⁸⁸ а начальная скорость полимеризации в них в 5–10 раз выше.¹⁶⁶ Вследствие этого начало фазового распада при отверждении раствора II смещено в область меньших значений интегральных глубин полимеризации. Кроме того, хотя размеры частиц, образующихся при отверждении растворов I и II, одного порядка, но при одинаковой степени инициирования средний размер наночастиц, образующихся при отверждении раствора II, в 1.5–2 раза больше размера наночастиц отвержденного раствора I. В дальнейшем мы будем называть твердые включения, образующиеся при отверждении фазы II, микрочастицами. При этом само тело[¶] дисперсных включений, формирующихся при отверждении раствора II, т.е. микрочастиц, объединено линейным полимером по сравнению с наночастицами отвержденного раствора I. Гораздо меньше молекул линейного полимера и в межглобулярном (межзерновом) пространстве отвержденного раствора II, которое по своему составу ближе к межзерновому веществу[¶] сетчатого полимера, получаемого гомополимеризацией. Тем не менее и дисперсная, и непрерывная фазы отвержденного раствора II всегда содержат линейные молекулы второго компонента системы, что качественно отличает их от продуктов отверждения индивидуальных олигомеров.

Структурные параметры, полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР), линейного полибутилметакрилата (ПБМА), сетчатого сополимера стирола с дивинилбензолом (СДВБ) и продуктов их совместного отверждения[†] представлены в табл. 10.¹⁶⁶

Экспериментальные значения среднего квадрата флуктуаций электронной плотности $\langle \Delta \eta^2 \rangle$ отвержденных смесевых систем значительно превышают эту характеристику,

§ Тем не менее известны примеры существенного влияния малых добавок олигомеров на структуру и свойства матричного компонента,^{20, 73, 88, 95, 96, 165} однако эта интересная проблема выходит за рамки настоящего обзора.

¶ Термины, использованные в работе¹⁵¹.

† Отверждали гомогенный раствор ПБМА в смеси стирола и дивинилбензола в присутствии 1% пероксида бензоила при температуре 60°C.

Таблица 10. Значения ρ ($\text{кг} \cdot \text{моль}^{-3}$), ρ_e ($\text{е} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$), $\Delta\rho_e^2$ и $\langle\Delta\eta^2\rangle$ ($\text{е}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{см}^{-6}$) для ПБМА, СДВБ и продуктов их совместного отверждения.¹⁶⁶

Вещество	φ , об. доля	$\rho \cdot 10^{-3}$	ρ_e	$\Delta\rho_e^2$	$\langle\Delta\eta^2\rangle$
ПБМА	1.0	1.053	0.581	—	0.036
СДВБ	1.0	1.048	0.564	—	0.092
ПБМА	0.05	0.726	—	0.137	0.586
СДВБ	0.95	—	—	—	—
ПБМА	0.2	0.979	—	0.463	0.463
СДВБ	0.8	—	—	—	—
ПБМА	0.4	1.050	—	0.693	0.128
СДВБ	0.6	—	—	—	—

измеренную для индивидуальных компонентов. В смесевых системах она убывает по мере увеличения содержания линейного компонента. Кроме того, как видно из той же таблицы, значения $\langle\Delta\eta^2\rangle$ не совпадают с соответствующими теоретическими значениями среднего квадрата флуктуаций электронной плотности $\langle\Delta\rho_e^2\rangle$, рассчитанными в предположении полного разделения фаз по формуле⁵³

$$\Delta\rho_e^2 = \varphi_1\varphi_2(\rho'_e - \rho''_e)^2,$$

где φ_1 и φ_2 — объемные доли, а ρ'_e и ρ''_e — электронные плотности ПБМА и СДВБ соответственно.

Эти данные подтверждают высказанное выше предположение о том, что в процессе отверждения раствора *II* в формирующихся фазах не происходит полного компонентного разделения. Присутствие в сетчатом СДВБ молекул линейного ПБМА (непрерывная фаза), как и присутствие в линейном ПБМА фрагментов сетки СДВБ (дисперсная фаза), приводит к разрыхлению каждой из фаз и к снижению экспериментальных значений плотности, концентрационная зависимость которой, как это видно из табл. 10, не подчиняется правилу аддитивности.

Таким образом, несмотря на общность механизмов отверждения растворов *I* и *II*, макроскопическая морфология отвержденных продуктов из-за значительных различий в концентрации компонентов различается не только природой непрерывной и дисперсной фаз,[‡] но и тем, что некоторые структурные параметры «наночастиц» и «микрочастиц» (средний размер, компонентный состав, градиент плотности сеток и т.д.), образующихся при фазовом разделении в каждом из этих растворов, настолько отличаются, что можно относить их к структурам разного типа.

3. Отверждение двухфазных смесей

В двухфазных системах, представляющих собой в исходном состоянии эмульсии раствора *I* в растворе *II* или наоборот, в зависимости от соотношения компонентов отверждение идет одновременно в сосуществующих фазах по закономерностям, которые по существу не отличаются от рассмотренных выше для каждой из однофазных систем. В результате

‡ Для отвержденных растворов *I* дисперсионная фаза преимущественно состоит из линейного полимера с вкраплениями рыхлой сетки, а дисперсная фаза — это наночастицы в виде сетки, «разбавленной» линейным полимером, тогда как для отвержденных растворов *II* картина прямо противоположная.

образуются гетерогенные композиты с элементами структуры, присущими каждой из отверждаемых фаз. Поэтому макроскопическую структуру отвержденных двухфазных систем можно рассматривать как смесь двух типов микроструктур, образующихся при отверждении раствора полимера в олигомере (исходной фазы *II*) и раствора олигомера в полимере (исходной фазы *I*).

Однако принципиальной особенностью композитов, образующихся при отверждении двухфазных систем, является то, что распределение этих разных структур в объеме материала задается морфологией, сложившейся в исходных смесях к началу отверждения. Размеры и распределение капель полимер-олигомерной или олигомер-полимерной эмульсии в исходном (до отверждения) состоянии определяются природой компонентов, дозировкой олигомера и предысторией системы.¹² Когда начинается полимеризация (поликонденсация, полиприсоединение), процессы, приводящие к отверждению, протекают в дисперсионной среде и в каждой капле дисперсной фазы. Если дисперсной фазой является раствор, обогащенный олигомером, то при быстрой полимеризации в ней (здесь, как отмечалось, начальная скорость полимеризации в 5–10 раз выше, чем в фазе, обогащенной полимером) фиксируются размеры капель. В окончательной структуре отвержденного композита они проявляются в виде крупных дисперсных включений, размеры которых соответствуют тем, что были (сложившись) в исходной жидкой системе.¹⁶⁰

В работе⁸⁸ эти крупные дисперсные частицы, образовавшиеся при отверждении двухфазных полимер-олигомерных систем, были условно названы макрочастицами.[§] Они являются сложными образованиями и отличаются от скоплений частиц дисперсной фазы, обнаруженных в отвержденных однофазных системах, и по размеру и по характеру распределения. Это агломераты, состоящие из плотно упакованных нано- или микрочастиц. Методом оптической микроскопии (как и электронной микроскопии при небольших степенях увеличения) макрочастицы регистрируются как единое целое с достаточно четкими границами раздела, но при больших степенях увеличения в теле макрочастицы удается выделить более тонкий уровень дисперсности — наночастицы.

О гетерогенности макрочастиц свидетельствуют также данные рентгеновских исследований.^{88,96} По терминологии, принятой в работе³, макрочастицы можно классифицировать как «фаза в фазе».

Таким образом, различия в организации коллоидно-дисперсного уровня однофазных и двухфазных полимер-олигомерных систем в исходном состоянии приводят к существенным различиям в морфологии композитов, получаемых их отверждением. Это проявляется прежде всего в том, что при отверждении однофазных полимер-олигомерных систем образуется лишь один тип дисперсных частиц — наночастицы или микрочастицы, — в зависимости от того, каким было исходное соотношение компонентов, а при отверждении двухфазных систем появляется дополнительный уровень гетерогенности — макрочастицы.

Для отвержденных композитов на основе исходно двухфазных смесей присущи три вида дисперсных включений: наночастицы, формирующиеся в результате химических

§ Еще раз подчеркнем, что термин «макрочастица», как и термины «наночастица» и «микрочастица», характеризует только масштаб размеров частиц дисперсной фазы.

реакций в дисперсионной среде исходной системы; макрочастицы как результат отверждения дисперсной фазы исходной системы; микрочастицы, составляющие тело макрочастиц. Естественно, что если состав исходной смеси таков, что непрерывной фазой является раствор II, а дисперсной фазой раствор I, то макрочастицы состоят из наночастиц, а в дисперсионной среде при отверждении формируются микрочастицы.

Изложенные выше положения учтены в схеме, представленной на рис. 24. Она разработана для иллюстрации формирования структуры при отверждении систем линейный полимер–олигоэфиракрилаты (ОЭА),⁸⁸ но используется для анализа структур и других полимер–олигомерных и олигомер–полимерных систем.⁶ Эта схема достаточно наглядна и не требует пространных комментариев, отметим только, что из нее вытекает следующее:

— в случае исходно однофазных смесей гетерогенность возникает в результате химических реакций отверждения и образования сетчатого полиэфиракрилата; при прочих равных условиях с увеличением концентрации олигомера растет число наночастиц или микрочастиц;

— в случае двухфазных смесей макроскопический уровень дисперсности задается морфологией исходных смесей, при этом увеличение содержания олигомера приводит сначала к росту числа и размеров макрочастиц и неизменности числа наночастиц в дисперсионной среде (концентрация в сосуществующих фазах не меняется), а затем с увеличением содержания олигомера происходит инверсия фаз, и морфология отвержденного композита как функции состава меняется в обратном порядке.

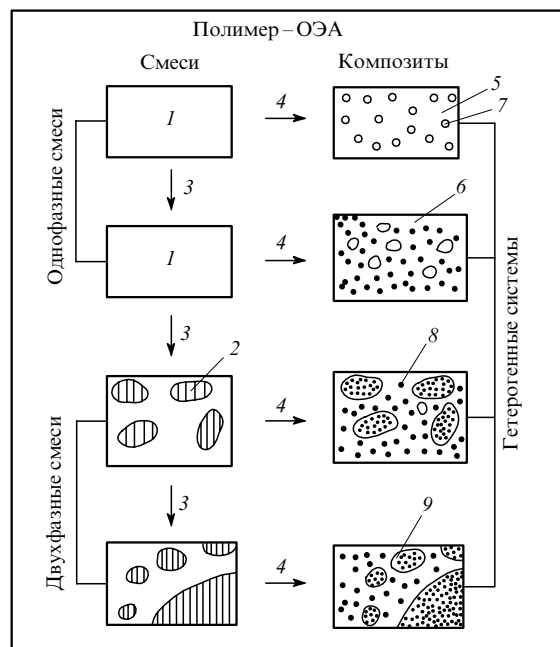


Рис. 24. Сравнительная схема формирования морфологии композита при отверждении однофазных и двухфазных смесей.¹⁶⁰ 1 — раствор ОЭА в полимере, 2 — раствор полимера в ОЭА, 3 — увеличение дозировки ОЭА, 4 — отверждение, 5 — «твердый раствор» ОЭА в полимере, 6 — «твердый раствор» полимера в ОЭА, 7 — наночастицы, 8 — микрочастицы, 9 — макрочастицы.

Эта схема лежит в основе концепции регулирования структуры полимер–олигомерных композитов, пригодной для оптимизации их макроскопических свойств.^{160, 167–169}

VI. Заключение

В полимерном материаловедении создание макромолекулярных структур, обеспечивающих материалу заданные свойства, — непреходящая многоплановая задача, требующая разных подходов. Но, по нашему глубокому убеждению, только выявление физико-химической сущности явлений, наблюдаемых в процессах формирования полимерной структуры, в том числе сетчатой, может приблизить к созданию технологий, позволяющих в той или иной мере реализовать огромный потенциал свойств, заложенный природой в макромолекулярном строении вещества.

На современном уровне развития химической физики отверждения олигомерных систем пока еще, к сожалению, невозможен количественный прогностически достоверный расчет всех корреляций между молекулярным строением олигомерных веществ и кинетикой и термодинамикой процессов, протекающих при их отверждении, а также параметрами надмолекулярной, топологической и фазовой структур сетчатых полимеров. Рассмотренный в данной статье подход к анализу физико-химических закономерностей перехода жидкость (олигомер) → твердое тело (сетчатый полимер), протекающего по принципиально разным механизмам — полимеризационному или поликонденсационному, — на разных уровнях структурной иерархии позволил для ряда случаев найти корректные объяснения экспериментальным «аномалиям» макроскопических свойств олигомерных систем, которые еще недавно вызывали недоумение.

Естественно, что обсуждаемые в статье вопросы носят отпечаток субъективных пристрастий авторов. Именно поэтому относительно большое внимание уделено смесевым полимер–олигомерным системам и анализу топологии с помощью концепции «блоков связей». Но мы полагаем, что нам удалось попытка объективно представить обзор современных представлений о структуре сетчатых полимеров, полученных путем отверждения олигомеров.

Литература

1. Т.Э.Липатова. *Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток*. Наукова думка, Киев, 1974
2. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
3. А.А.Берлин, Т.Я.Кефели, Г.В.Королев. *Полиэфиракрилаты*. Наука, Москва, 1967
4. Л.Сперлинг. *Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы*. Мир, Москва, 1984
5. С.Г.Энтелис, В.В.Евреин, А.И.Кузаев. *Реакционноспособные олигомеры*. Химия, Москва, 1985
6. Ю.С.Липатов. *Физико-химические основы наполнения полимеров*. Химия, Москва, 1991
7. *Elastic Polymer Networks*. (Eds J.E.Mark, V.Erman). Princeton Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992
8. Г.В.Королев, М.М.Могилевич, И.В.Голиков. *Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства*. Наука, Москва, 1995
9. M.Antonietti. *Macromol. Symp.*, **93**, 213 (1995)

10. B.Erman, J.E.Mark. *Structure and Properties of Rubberlike Networks*. Oxford University Press, New York; Oxford, 1997
11. *Polymer Networks. Principles of Their Formation, Structure and Properties*. (Ed. R.F.T.Stepto). Blackie Acad. Prof., London; Weinheim; New York; Tokyo; Melburn; Madras, 1998
12. С.М.Межиковский. *Физикохимия реакционноспособных олигомеров. Термодинамика. Кинетика. Структура*. Наука, Москва, 1998
13. S.Kuchanov. *Adv. Polym. Sci.*, **152**, 159 (2000)
14. K.Dušek, M.Duškova-Smrčková. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1215 (2000)
15. И.И.Романцова, О.В.Павлова, С.М.Киреев, Ю.М.Сивергин. *Докл. АН СССР*, **289**, 422 (1986)
16. L.P.Smirnov. *Polymer Sci., Ser. B*, **42**, 281 (2000)
17. Y.S.Lipatov. *Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks*. USChTU, Dnepropetrovsk, 2001
18. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин, Л.И.Махонина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 1484 (2002)
19. *Polymer Gels and Networks*. (Eds Y.Osada, A.R.Khokhlov). Marcel Dekker, New York; Basel, 2002
20. В.Г.Хозин. *Усиление эпоксидных полимеров*. ПИК «Дом печати», Казань, 2004
21. S.Kuchanov, H.Slot, A.Stroeks. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 563 (2004)
22. L.S.Saunders, I.M.Ward, J.I.Cail, R.F.T.Stepto. *Polymer*, **45**, 2357 (2004)
23. Г.В.Королев, М.М.Могилевич. *Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры*. Химия, Санкт-Петербург, 2006
24. Yu.S.Lipatov, T.T.Alekseeva. *Adv. Polym. Sci.*, **208**, 1 (2007)
25. В.И.Иржак, С.М.Межиковский. *Успехи химии*, **77**, 78 (2008)
26. В.В.Коршак. *Разнозвенность полимеров*. Наука, Москва, 1977
27. А.А.Аскадский, В.И.Кондрашенко. *Компьютерное материаловедение полимеров*. Научный мир, Москва, 1999
28. Д.В.Ван-Кревелен. *Свойства и химическое строение полимеров*. Химия, Москва, 1976
29. О.Оре. *Графы и их применение*. Мир, Москва, 1965
30. Ю.М.Сивергин, Р.Р.Исмаилов, Ф.Р.Гайсин, С.М.Усманов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **50**, 111 (2008)
31. Т.Р.Дебердев, Р.В.Еганов, Э.С.Ахметчин, Р.М.Гарипов, В.И.Иржак. В кн. *Тезисы лекций и стендовых докладов III Международной школы по химии и физике полимеров*. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2007. С. 20
32. Т.Р.Дебердев, Н.В.Улитин, Э.С.Ахметчин, Р.М.Гарипов, В.И.Иржак. В кн. *Тезисы лекций и стендовых докладов III Международной школы по химии и физике полимеров*. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2007. С. 21
33. В.М.Ланцов. Дис. д-ра хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1988
34. В.А.Тополкараев. Дис. канд. физ.-мат. наук. МФТИ, Москва, 1977
35. В.А.Тополкараев, В.Г.Ошмян, В.П.Нисиченко, А.Н.Зеленецкий, Э.В.Прут, Ал.Ал.Берлин, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **21**, 1515 (1979)
36. H.J.Herrmann, D.Stauffer, D.P.Landau. *J. Phys., A*, **16**, 1221 (1983)
37. R.Bansil, H.J.Herrmann, D.Stauffer. *Macromolecules*, **17**, 998 (1984)
38. H.M.J.Boots, R.V.Pandey. *Polym. Bull.*, **11**, 415 (1984)
39. Ф.Р.Гайсин, Ю.М.Сивергин, Р.Р.Исмаилов, С.М.Усманов. *Пласт. массы*, (6), 31 (2004)
40. С.М.Усманов, Ф.Р.Гайсин, Ю.М.Сивергин. *Пласт. массы*, (8), 19 (2005)
41. Т.Ф.Иржак, Н.И.Переудов, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **35**, 905 (1993)
42. Т.Ф.Иржак, Н.И.Переудов, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **35**, 1545 (1993)
43. N.A.Volkov, A.A.Yurchenko, A.P.Lyubartsev, P.N.Vorontsov-Velyaminov. *Macromol. Theory Simul.*, **14**, 491 (2005)
44. H.R.Kricheldorf, J.Schellenberg, G.Schwarz. *J. Polym. Sci., Part A*, **44**, 5546 (2006)
45. H.R.Kricheldorf, J.Schellenberg, G.Schwarz. *Macromolecules*, **39**, 6445 (2006)
46. H.R.Kricheldorf, K.Bornhorst, G.Schwarz. *Macromolecules*, **40**, 199 (2007)
47. H.R.Kricheldorf, N.Lomadze, G.Schwarz. *Macromolecules*, **40**, 4818 (2007)
48. H.R.Kricheldorf. *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1839 (2007)
49. H.R.Kricheldorf, G.Schwarz. *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 359 (2003)
50. H.R.Kricheldorf, L.Vakhtangishvili, G.Schwarz. *J. Polym. Sci., Part A*, **42**, 5725 (2004)
51. И.Я.Ерухимович. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **24**, 1942 (1982)
52. И.Я.Ерухимович. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИХФ РАН, Москва, 1994
53. Ю.С.Липатов, В.В.Шилов, Ю.П.Гомза, Н.Е.Кругляк. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем*. Наукова думка, Киев, 1982
54. В.И.Иржак, М.Л.Тай. *Докл. АН СССР*, **259**, 856 (1981)
55. М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **25**, 2305 (1983)
56. V.I.Irzhak, M.L.Tai, N.I.Peregudov, T.F.Irzhak. *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 523 (1994)
57. T.F.Irzhak, N.I.Peregudov, M.L.Tai, V.I.Irzhak. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **102**, 42 (1996)
58. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **66**, 598 (1997)
59. Т.Р.Дебердев, Р.М.Гарипов, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак, Р.Я.Дебердев. *Докл. АН*, **393**, 209 (2003)
60. Т.Р.Дебердев, Р.М.Гарипов, Т.Ф.Иржак, Р.Я.Дебердев, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 412 (2004)
61. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **73**, 275 (2004)
62. Р.М.Гарипов. Дис. д-ра хим. наук. КХТУ, Казань, 2005
63. *Eur. Phys. J., B*, **38**, 143 (2004)
64. F.Ikai, M.Shibayama. *J. Polym. Sci., Part B*, **43**, 617 (2005)
65. C.N.Rao, K.J.Rao. *Phase Transition in Solids*. McGraw-Hill, New York, 1978
66. J.W.Gibbs. *Collected Works. Vol. 1*. Yale University Press, Yale, 1948. P. 360
67. В.В.Шилов, Ю.С.Липатов. В кн. *Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2*. Наукова думка, Киев, 1986. С. 25
68. S.Mezhikovskii. *Int. J. Polymer Mater.*, **47**, 207 (2000)
69. B.A.Rozenberg, V.I.Irzhak. In *Polymer Networks 91*. (Eds K.Dušek, S.Kuchanov). Moscow, 1992. P. 7
70. H.Aoki, S.Tanaka, S.Ito, M.Yamamoto. *Macromolecules*, **33**, 9650 (2000)
71. Ю.С.Липатов, С.М.Межиковский, В.В.Шилов, Ю.П.Гомза, Р.Ш.Френкель, Е.И.Васельченко, Ю.С.Середа, Т.Д.Мальчевская. *Композит. полим. матер.*, **28**, 31 (1986)
72. А.А.Берлин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **20**, 483 (1978)
73. S.M.Mezhikovskii. *Physico-Chemical Principles for Processing of Oligomeric Blends*. GandB, New York, 1998
74. В.Г.Ростиашвили, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Стеклование полимеров*. Химия, Ленинград, 1987
75. А.А.Берлин, С.М.Межиковский. *Журн. Всесоз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, (5), 531 (1976)
76. Т.И.Пономарева, А.И.Ефремова, Ю.Н.Смирнов, В.И.Иржак, Э.Ф.Олейник, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **22**, 1958 (1980)
77. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Механика композ. матер.*, (4), 738 (1985)

78. Ю.Н.Смирнов, Т.И.Пономарева, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **24**, 128 (1982)
79. А.Э.Аринштейн. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИХФ РАН, Москва, 1995
80. A.Arinshstein, S.Mezhikovskii. *Int. J. Polymer Mater.*, **47**, 249 (2000)
81. С.М.Межиковский. *Кинетика и термодинамика процессов самоорганизации в олигомерных смешанных системах*. ОИХФ РАН, Черноголовка, 1994
82. D.J.Broer, R.G.Gosink, R.A.Hikmet. *Angew. Makromol. Chem.*, **45**, 1883 (1990)
83. Н.В.Ломоносова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **34** (6), 48 (1992)
84. В.Г.Хозин. *Олигомерная предистория структурообразования эпоксидных полимеров*. ИПХФ, Черноголовка, 2005
85. Е.В.Деюн, Л.П.Смирнов. В кн. *Тезисы докладов IX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров*. ИПХФ, Черноголовка, 2005. С. 105
86. Н.З.Мингалиев, Л.Е.Костина, З.Г.Зиннуров, В.В.Ягнов, Л.Ф.Зентова. В кн. *Тезисы докладов IX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров*. ИПХФ, Черноголовка, 2005. С. 164
87. Р.Стейн. В кн. *Новейшие методы исследования полимеров*. Химия, Москва, 1966. С. 131
88. С.М.Межиковский. Дис. д-ра техн. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1983
89. Л.А.Суарева. *Полиэфирные покрытия*. Химия, Москва, 1987
90. Р.Ш.Френкель. Дис. д-ра техн. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1978
91. А.В.Раковский. *Введение в физическую химию*. ОИТЛ, Москва; Ленинград, 1938
92. М.Фишер. В кн. *Устойчивость и фазовые переходы*. Мир, Москва, 1973. С. 275
93. С.М.Межиковский. В кн. *Тезисы докладов научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов*. ИХФ РАН, Москва, 2008. С. 111
94. Е.В.Лебедев. В кн. *Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2*. Наукова думка, Киев, 1986. С. 74
95. В.Н.Кулезнев. *Смеси полимеров*. Химия, Москва, 1980
96. А.В.Котова. Дис. канд. хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1988
97. В.В.Шилов, Ю.С.Липатов, В.В.Цукрук. В кн. *Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2*. Наукова думка, Киев, 1986. С. 101
98. *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties*. (Eds B.A.Rozenberg, G.M.Sigalov). Taylor and Francis, London; New York, 2002
99. T.Kyu, H.-W.Chiu. In *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties*. (Eds B.A.Rozenberg, G.M.Sigalov). Taylor and Francis, London; New York, 2002. P. 91
100. A.N.Ivanova, L.I.Manevich. In *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties*. (Eds B.A.Rozenberg, G.M.Sigalov). Taylor and Francis, London; New York, 2002. P. 79
101. Л.И.Маневич, Ш.А.Шагинян. *Спинодальный распад бинарных смесей олигомеров в условиях химической реакции*. ИХФ РАН, Москва, 1994
102. Б.А.Розенберг. *Проблемы фазообразования в олигомер-олигомерных системах*. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1986
103. K.Yamanaka, Y.Takagi, T.Inoue. *Polymer*, **30**, 1839 (1989)
104. H.Lee, T.Kyu. *Macromolecules*, **25**, 4453 (1992)
105. T.Ohnaga, W.Chen, T.Inoue. *Polymer*, **35**, 3774 (1994)
106. B.A.Rozenberg, G.M.Sigalov. *Polym. Adv. Technol.*, **7**, 356 (1996)
107. H.Hsieh. *Polym. Adv. Technol.*, **1**, 185 (1990)
108. А.Е.Нестеров, А.Н.Кукин, В.В.Мужев, Е.В.Лебедев. В кн. *Тезисы пленарных и стендовых докладов VI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Т. 1*. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1997. С. 123
109. Л.М.Богданова, Э.А.Джавадян, А.Е.Чалых. *Тезисы пленарных и стендовых докладов VI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Т. 1*. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1997. С. 125
110. Ш.А.Шагинян, Л.И.Маневич, Б.А.Розенберг. *О формировании микронеоднородностей в отверждающейся смеси эпоксидных олигомеров*. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1997
111. Ш.А.Шагинян, С.М.Межиковский. *Тезисы пленарных и стендовых докладов VI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Т. 1*. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1997. С. 121
112. Г.Ф.Рогинская, В.П.Волков, А.Е.Чалых, В.В.Матвеев, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **252**, 402 (1980)
113. П.Ж.де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
114. W.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
115. G.R.Dobson, M.Gordon. *J. Chem. Phys.*, **43**, 705 (1965)
116. В.С.Митлин, Л.И.Маневич, И.Я.Ерухимович. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **88**, 496 (1985)
117. В.С.Митлин, Л.И.Маневич, И.Я.Ерухимович. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **30**, 9 (1988)
118. J.W.Cahn, J.R.Hilliard. *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
119. J.W.Cahn, J.R.Hilliard. *J. Chem. Phys.*, **31**, 688 (1959)
120. J.W.Cahn. *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1965)
121. Г.Ф.Рогинская, В.П.Волков, Э.А.Джавадян, Г.С.Заспинок, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **290**, 630 (1986)
122. G.M.Sigalov, B.A.Rozenberg. In *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties*. (Eds B.A.Rozenberg, G.M.Sigalov). Taylor and Francis, London; New York, 2002. P. 45
123. D.Chen, J.-P.Pascual, H.Sautereau, G.Vigier. *Polym. Int.*, **32**, 369 (1993)
124. А.З.Паташинский, В.Л.Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов*. Наука, Москва, 1975
125. A.L.Rogach, D.V.Talapin, E.V.Shevchenko, A.Kornovskii, M.Naase, H.Weller. *Adv. Func. Mater.*, **12**, 653 (2002)
126. А.И.Ефремова, Л.И.Кузуб, В.И.Иржак. *Коллоид. журн.*, **63**, 326 (2001)
127. Л.И.Кузуб, В.А.Комаров, В.И.Иржак. *Int. J. Polym. Mater.*, **48**, 225 (2000)
128. P.W.Voorhees. *J. Stat. Phys.*, **38**, 231 (1985)
129. О.В.Никитин, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **34** (4), 139 (1992)
130. E.Rove, C.Riew. *Plast. Eng.*, **31**, 45 (1975)
131. В.П.Волков, Г.Ф.Рогинская, А.Е.Чалых, Б.А.Розенберг. *Успехи химии*, **51**, 1733 (1982)
132. Г.Николис, И.Пригожин. *Самоорганизация в неравновесных системах*. Мир, Москва, 1979
133. В.П.Скрипов, В.П.Коверда. *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*. Наука, Москва, 1984
134. Л.Мальденкерн. *Кристаллизация полимеров*. Химия, Москва, 1966
135. Л.М.Богданова, Э.А.Джавадян, С.Б.Бричкин, Б.А.Розенберг. В кн. *Тезисы докладов VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров*. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2000. С. 173
136. L.Manevich, B.Rozenberg, Sh.Shaginan. In *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties*. (Eds B.A.Rozenberg, G.M.Sigalov). Taylor and Francis, London; New York, 2002. P. 63

137. K.Dušek. *J. Polym. Sci., B*, (3), 209 (1965)
138. K.Dušek. *J. Polym. Sci., C*, (16), 104 (1967)
139. K.Dušek, J.Seidl, J.Malinský. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**, 2766 (1967)
140. В.А.Роzenberg. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, (7), 17 (1987)
141. А.В.Котова, В.М.Ланцов, Л.А.Абдрахманова, С.М.Межиковский. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **29**, 1761 (1987)
142. А.В.Котова, Л.А.Абдрахманова, В.М.Ланцов, С.М.Межиковский. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **29**, 1768 (1987)
143. В.М.Ланцов, Б.Г.Задонцев, С.А.Ярошевский, Л.А.Абдрахманова, А.В.Котова, А.Е.Чалых, С.М.Межиковский. *Пласт. массы*, (5), 13 (1984)
144. С.М.Межиковский. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **29**, 1571 (1987)
145. Г.В.Королев. В кн. *Берлин Альфред Анисимович. Избранные труды. Воспоминания современников*. Наука, Москва, 2002. С. 141
146. В.М.Логунов, М.П.Березин, И.В.Голиков, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **27**, 2056 (1985)
147. А.А.Ильин, И.В.Голиков, М.М.Могилевич. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **32**, 243 (1990)
148. Г.В.Королев, М.П.Березин. *Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров в процессах полимеризации и сополимеризации. Механизмы ассоциативных процессов и методика исследования их с помощью спин-зонда*. ИХФЧ РАН, Черногловка, 1994
149. Г.В.Королев, М.П.Березин. *Микрогетерогенный механизм трехмерной радикальной полимеризации*. ИПХФ РАН, Черногловка, 2002
150. L.Gallacher, F.A.Bettelheim. *J. Polym. Sci.*, **58**, 697 (1962)
151. А.А.Берлин, Г.В.Королев, Т.Я.Кефели, Ю.М.Сивергин. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе*. Химия, Москва, 1983
152. В.В.Р.Тата, P.S.Mohanty, M.C.Valsakumar. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 018302 (2002)
153. J.Dudowicz, K.F.Freed, J.F.Douglas. *J. Chem. Phys.*, **124**, 064901 (2006)
154. В.В.Шилов. Дис. д-ра хим. наук. ИХВС АН УССР, Киев, 1983
155. А.А.Берлин. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **12**, 2313 (1970)
156. А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, Ю.М.Михайлов. *Диаграммы фазового состояния полимерных систем*. Янус-К, Москва, 1998
157. С.В.Гладченко. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИВС АН СССР, Ленинград, 1983
158. И.Ю.Горбунова. Дис. д-ра хим. наук. РХТУ, Москва, 2007
159. А.И.Маклаков, В.С.Дериновский. *Успехи химии*, **28**, 749 (1979)
160. С.М.Межиковский. *Каучук и резина*, **5**, 30 (2007)
161. M.Weibel. *Polym. Adv. Technol.*, **2**, 75 (1991)
162. З.А.Карапетян, Б.Р.Смирнов, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **17**, 1969 (1975)
163. Н.В.Ломоносова, Н.Х.Файзи, Ю.А.Чикин. *Пласт. массы*, (12), 17 (1984)
164. Б.Г.Задонцев, С.А.Ярошевский, С.М.Межиковский, З.М.Бродская, А.Е.Чалых, А.В.Котова. *Пласт. массы*, (5), 9 (1984)
165. Ф.А.Махлис. *Радиационная химия эластомеров*. Атомиздат, Москва, 1976
166. О.П.Григорьева. Дис. канд. хим. наук. ИХВС АН УССР, Киев, 1984
167. С.М.Межиковский. В кн. *Научная конференция ИХФ РАН. (Сборник тезисов докладов)*. ИХФ РАН, Москва, 2006. С. 40
168. С.М.Межиковский. В кн. *Тезисы докладов III Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров»*. Иваново, 2006. С. 18
169. С.М.Межиковский. В кн. *Тезисы докладов Международной конференции по каучуку и резине*. Москва, 2004. С. 158

STRUCTURAL ASPECTS OF POLYMER NETWORK FORMATION UPON CURING OF OLIGOMER SYSTEMS

V.I.Irzhak, S.M.Mezhikovskii

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
1, Prosp. Acad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation,
Fax +7(496)515–5420*

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul.Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)938–2156*

The modern views on the structure of polymer networks obtained upon oligomer curing are considered. The molecular, topological, supramolecular and colloid-dispersion structural levels of the cured oligomer systems are discussed. The attention is focused on analysis of the structural features related to the mechanism and kinetics of network formation upon polymerization and polycondensation. Bibliography — 169 references.

Received 11th August 2008