

Критическая конверсия в процессах формирования полимеров

Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак

Институт проблем химической физики Российской академии наук

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

Рассмотрено современное состояние проблемы расчета величины критической конверсии (гель-точки) в трехмерных процессах полимеризации и поликонденсации. Обсуждены достоинства и ограничения статистического и кинетического подходов. Изложен метод вычисления гель-точки, основанный на концепции блоков связей. Рассмотрена топологическая структура критических кластеров. Библиография — 184 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1001
II. Статистические методы («идеальная» поликонденсация)	1002
III. Концепция блоков связей	1004
IV. Кинетический подход	1008
V. Критически разветвленные макромолекулы (критические кластеры)	1020
VI. Заключение	1021

I. Введение

Критическая конверсия (α_c) в процессах образования сетчатых полимеров, соответствующая так называемой гель-точке, — один из важнейших параметров высокомолекулярных соединений. Гель-точка определяет переход системы от текучего к эластическому состоянию. При глубине превращения, меньшей гель-точки, полимер имеет конечное значение молекулярной массы. При более высоких конверсиях молекулярная масса формально становится бесконечной, или точнее, говоря на языке математики, высшие моменты молекулярно-массового распределения (ММР), начиная со второго, обращаются в бесконечность.

Гель-точка определяет порог протекания в формирующейся полимерной системе. Вблизи этой точки макромолекулы, так называемые критические кластеры, обладают фрактальной топологической структурой.¹

Установив связь величины критической конверсии со структурными и кинетическими параметрами процесса полимеризации, можно сформулировать условия получения сетчатого полимера с требуемыми физико-механическими характеристиками.

В случае образования нерастворимого геля или микрогелевых частиц технологические процессы получения полимеров осложняются. Особенно актуальна эта проблема при синтезе сверхразветвленных полимеров (СРП) методами трехмерных полимеризации и поликонденсации.

Флори^{2–5} и Штокмайер^{6,7} статистическим путем с применением методов комбинаторики решили задачу определения величины критической конверсии для реакций поликонденсации f -функциональных мономеров, сшивания полимеров и трехмерной сополимеризации. Полученные формулы были подтверждены кинетическим расчетом,^{8,9} а также экспериментально.^{2,9} Условием их применимости является отсутствие внутримолекулярных реакций циклизации. Позднее было показано, что пригодность вероятностных подходов ограничена системами, в которых отсутствует так называемый эффект замещения, т.е. в которых кинетические константы не меняются в ходе процесса.^{8,10–12} В противном случае необходим строгий кинетический расчет. Для описания трехмерной полимеризации, следуя Флори и Штокмайеру, часто использовали вероятностный подход. Полученные при этом формулы не были подтверждены экспериментально, однако их справедливость не подвергалась сомнению (известно, что в обычных условиях трехмерной полимеризации вследствие быстрого роста цепи при радикальном механизме и низкой концентрации цепей на ранних стадиях процесса имеет место интенсивная циклизация).^{9,13} Фактором, снижающим эффективную концентрацию межцепных сшивок и тем самым повышающим величину критической конверсии, считают также много-

Т.Ф.Иржак. Инженер-программист ИПФХ РАН. Телефон: (496)522–3690, e-mail: irzhak@icp.ac.ru
Область научных интересов: математическое моделирование процессов формирования полимеров.

В.И.Иржак. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (496)522–3690, e-mail: irzhak@icp.ac.ru
Область научных интересов: кинетика и механизмы процессов формирования полимеров, релаксационные свойства полимеров и полимерных композитов, межфазное взаимодействие в полимерных композиционных материалах.

Дата поступления 19 апреля 2010 г.

кратно повторяющееся сшивание в пределах одной и той же цепи (вторичная циклизация¹³) или пары цепей (образование мультиплетных узлов и «лестничных» макромолекулярных структур¹⁴). Вследствие этого радикальная полимеризация является типичным микрогетерогенным процессом.^{13, 15–17} С учетом сказанного трудно было рассчитывать на выполнение каких-либо теоретических зависимостей.

При рассмотрении проблем формирования полимеров, в частности вопроса о геле-точке, ключевым является представление о функциональности исходных реагентов. Под функциональностью следует понимать число связей в цепи полимера, которые может образовать олигомер. При этом надо иметь в виду, что одна и та же функциональная группа в зависимости от типа реакции обладает различной функциональностью. Например, двойная связь в реакциях с активным центром (радикалом, ионом) является бифункциональной, тогда как в реакции с амином (в реакции Михаэля) — монофункциональной.¹⁸ Олигомерам обычно присущи неоднородные распределения по размерам и функциональности, поэтому для характеристики последней Энтелис с соавт.¹⁹ ввел представление о распределении по типам функциональности. Количественно эту величину выражают среднечисленным ($\bar{f}_n$) и средневесовым ($\bar{f}_w$) значениями, причем именно средневесовая функциональность, как показал еще Флори,² играет ключевую роль в определении величины критической конверсии и параметров структуры сетчатых полимеров.

В данном обзоре рассмотрены области применимости статистического и кинетического подходов при определении величины критической конверсии, и с учетом этого изложены обоснованные результаты по вычислению данной величины при различных механизмах формирования сетчатых полимеров. Подход, основанный на концепции блоков связей^{10, 20, 21} и сочетающий кинетический и вероятностный методы, существенно облегчает решение тех задач, для которых чисто статистический метод оказывается неприменимым.

Обзор состоит из пяти разделов. После краткого Введения (раздел I) приведены результаты статистических расчетов («неидеальная» поликонденсация) (раздел II). В третьем разделе представлены результаты, полученные с использованием концепции блоков связей («неидеальная», или «нестатистическая» поликонденсация); в четвертом — кинетические расчеты, позволяющие, в частности, определить геле-точку при трехмерной полимеризации. И, наконец, пятый раздел посвящен описанию топологической структуры критических кластеров.

II. Статистические методы («идеальная» поликонденсация)

Первым, кто предложил использовать статистический подход для описания кинетики поликонденсации и структуры получаемых таким путем полимеров, был Флори.^{2–5} Им, в частности, с использованием методов комбинаторики рассчитано молекулярно-массовое распределение при f -функциональной поликонденсации и получено условие для критической конверсии. Позднее для таких расчетов был применен формализованный, а потому более простой метод,^{8, 9} основанный на теории ветвящихся процессов.²² Гуд²³ и Гордон²⁴ предложили описывать формирование сетчатых полимеров с помощью математической теории ветвящихся процессов. В дальнейшем этот подход широко использовали Галина, Гордон, Душек, Иржак, Кучанов и др. (см. библиографию в работах^{8, 9, 21, 25}).

В предположении, что реакции циклизации исключены, структуру макромолекулы представляют⁹ в виде ветвяще-

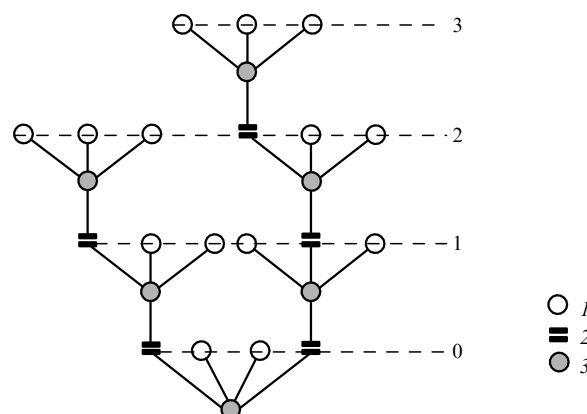


Рис. 1. Представление продукта (гексамера) поликонденсации четырехфункционального олигомера в виде дерева. Числа 0–3 указывают номера поколений; 1 — непрореагировавшие функциональные группы, 2 — прореагировавшие функциональные группы, 3 — «тело» олигомера.

гося дерева (рис. 1), причем за корень может быть принято любое звено или целый фрагмент. Чтобы связать структуру макромолекулы с процессом ее образования, в качестве таких фрагментов выбирают молекулы реагентов. Далее рассматривают вероятности перехода от поколения к поколению (корень принимают за нулевое поколение) как результат образования соответствующих связей. Вероятность перехода определяют кинетические параметры процесса, глубина превращения по функциональным группам и их концентрация. Для анализа вероятностей используют производящие функции (ПФ).

Производящая функция $\Phi(q)$ для дискретных величин вероятностей p_i представляет собой сумму по всем i

$$\Phi(q) = \sum_i q^i p_i,$$

где q — фиктивная переменная. При $q = 1$ имеем $\Phi(1) = 1$. Производные $\Phi(q)$ по q при $q = 1$ производят (отсюда название функции «производящая») моменты распределения вероятностей.

Ключевым аспектом теории ветвящихся процессов²² является то, что вероятность перехода от поколения к поколению не зависит от его номера (кроме нулевого), вычисление же ПФ сводится к решению алгебраических уравнений.

На простом примере f -функциональной поликонденсации покажем принцип определения величины критической конверсии.

В каждом поколении (кроме нулевого) f -функциональное звено может произвести максимум $(f-1)$ звеньев, причем вероятность того, что каждая из функциональных групп прореагировала, т.е. произвела новое звено, равна величине конверсии (α). Вероятность произвести i звеньев из $(f-1)$ будет

$$p_i = \frac{(f-1)!}{i!(f-1-i)!} \alpha^i (1-\alpha)^{f-1-i}.$$

Таким образом, ПФ вероятностей имеет вид

$$\Phi(q) = \sum_{i=0}^{f-1} q^i \frac{(f-1)!}{i!(f-1-i)!} \alpha^i (1-\alpha)^{f-1-i} = (1-\alpha + \alpha q)^{f-1}. \quad (1)$$

Условие гелеобразования определяется из решения уравнения

$$u(q) = q\Phi(u(q)) = q[1 - \alpha + \alpha u(q)]^{f-1}, \quad (2)$$

где производящая функция $u(q)$ характеризует ММР полимера. Моментам этой функции соответствуют моменты ММР, отнесенные к общей концентрации звеньев в системе. Так, $u(1)$ — первый момент ММР, первая производная по q при $q = 1$ — второй момент и т.д.

Критическим будет значение конверсии, при котором производная $\partial u(q)/\partial q$ при $q = 1$ обращается в бесконечность,

$$\frac{\partial u(q)}{\partial q} = [1 - \alpha + \alpha u(q)]^{f-1} + q\alpha(f-1)[1 - \alpha + \alpha u(q)]^{f-2} \frac{\partial u(q)}{\partial q}. \quad (3)$$

При $q = 1$ справедливо $u(1) = 1$ и

$$\frac{\partial u(1)}{\partial q} = \frac{1}{1 - \alpha(f-1)}. \quad (4)$$

Отсюда получаем условие гелеобразования

$$\alpha_c(f-1) = 1. \quad (5)$$

Заметим, что величину конверсии можно найти путем решения дифференциального уравнения для концентрации функциональных групп (F):

$$\frac{dF}{dt} = -kF^2, \\ \alpha = \frac{F_0 - F}{F_0}.$$

Здесь t — время, k — константа скорости реакции, F_0 — начальная концентрация функциональных групп.

Ниже приведены формулы, определяющие α_c для различных случаев поликонденсации.

1. Мономеры различной функциональности с однотипными функциональными группами равной реакционной способности, причем возможна реакция между любыми группами,

$$\alpha_c(\bar{f}_w - 1) = 1, \quad (6)$$

$$\bar{f}_w = \sum_i i n_i,$$

$$n_i = \frac{i m_i}{\sum_j j m_j},$$

где m_i — молярная концентрация мономера, содержащего i функциональных групп.

2. Мономеры с различной функциональностью и разнотипными функциональными группами (А и В), причем реагирование однотипных групп друг с другом невозможно, константы скорости реакций между разнотипными группами одинаковы

$$\alpha_{cA} \alpha_{cB} (\bar{f}_{wA} - 1)(\bar{f}_{wB} - 1) = 1. \quad (7)$$

Поскольку

$$F_{A,0} - F_A = F_{B,0} - F_B,$$

то

$$\alpha_A = \frac{F_{B,0}}{F_{A,0}} \alpha_B.$$

Если реакционная способность функциональных групп изначально различна, то допустимо применение статистического подхода. Например, при взаимодействии диизоцианата (А) с глицерином (В) вторичная и первичная гидроксильные группы последнего неравноценны по реакционной способности. Поэтому формула для критической конверсии будет иметь вид

$$\frac{2}{3} \alpha_{cA} (2\alpha_{cB_1} + \alpha_{cB_2}) = 1,$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к первичной и вторичной гидроксильным группам глицерина. Величины конверсии функциональных групп α_{B_1} и α_{B_2} определяются путем решения соответствующих кинетических уравнений. При равной реакционной способности ($\alpha_{B_1} = \alpha_{B_2}$) получаем формулу (7).

Если в процессе участвуют несколько реагентов B_i с различной реакционной способностью функциональных групп, то чтобы учесть это обстоятельство, формулу (7) также необходимо модифицировать. Например, при взаимодействии

$$A_f + \sum_i B_i$$

(подстрочными индексами обозначены числа реакционно-способных функциональных групп в молекулах мономеров) функциональные группы каждого из мономеров B_i характеризуются своей константой скорости реакции с А, так что для каждой из них в данный момент времени будет свое значение α_i .

С учетом этого имеем

$$(f-1)\alpha_{cA} \sum_i (i-1)n_i \alpha_{cB_i} = 1.$$

Очевидно, что при $\alpha_i = \alpha$ получим уравнение (7).

3. Сшивание полимерных цепей бифункциональным агентом. Если каждое из звеньев полимерной цепи несет функциональную группу, то, по существу, это предыдущий вариант с той разницей, что средневесовая функциональность полимерного реагента равна средневесовой степени полимеризации (P_w), которая, как правило, много больше единицы. Кроме того, обычно концентрация сшивающего агента (m_A) гораздо меньше концентрации функциональных групп полимера. Отсюда следует, что $\alpha_{cA} \approx 1$, поэтому уравнение (7) трансформируется к виду

$$\alpha_{cB} \bar{P}_w = 1.$$

Формально это уравнение совпадает с выражением (6).

Если реакционноспособные функциональные группы имеются не в каждом звене, а их мольная доля $\rho < 1$, то

$$f_w = \rho P_w,$$

и, соответственно,

$$\alpha_{cB} (\rho \bar{P}_w - 1) = 1.$$

Простые соотношения, полученные статистическим методом, широко используют при анализе разнообразных процессов поликонденсации. Однако обычным для полифункциональных реагентов является эффект замещения, заключающийся в том, что реакционная способность функциональных групп меняется после того, как первая из них прореагировала. Например, при взаимодействии эпоксид-

Таблица 1. Значения относительной константы скорости (k_2/k_1) второго присоединения эпиксидной группы к амину.²⁶

$T, ^\circ\text{C}$	ДДС	МДА	МДЭА	МХДА
80	0.46	0.65	—	0.67
135	0.42	—	0.66	0.64
160	0.51	—	—	0.70

Примечание. Приняты следующие обозначения: ДДС — 4,4'-диаминодифенилсульфон, МДА — 4,4'-метиленадиамин, МДЭА — 4,4'-метиленбис(2,6-диэтиланилин), МХДА — 4,4'-метиленбис(3-хлор-2,6-диэтиланилин).

ных соединений с первичным амином константы скорости реакций первичной (k_1) и вторичной (k_2) аминогруппы, возникающей в результате первой реакции, различны (табл. 1).

Вычисление ММР при линейной поликонденсации с эффектом замещения прямым кинетическим и статистическим методами показало,⁸ что результат зависит от метода расчета. Следовательно, статистический подход в этом случае непригоден. В работах^{27,28} отмечено, что статистический расчет α_c приводит к ошибочным результатам, если имеет место эффект замещения.

Столь же неконструктивно использование статистического подхода к решению задачи о циклизации.²⁹ Показано,³⁰ что и в этом случае только кинетическое решение может привести к правильному результату.

Позднее была высказана гипотеза о границах применимости статистического метода расчета.³¹ В полной мере условия его применимости установлены с использованием представления о блоках связей.^{10,32}

III. Концепция блоков связей

Метод решения задач поликонденсации, исходящий из представления о блоках связей,^{10,32} развит в работах^{20,33–40}, в которых продемонстрированы особенности и преимущества его применения.

Блок связей — некоторая конфигурация относительно небольшого размера, являющаяся частью общей топологической структуры, присущей данному полимеру.^{10,20,33–35} Блок отображается в виде связного графа G , ребра и вершины которого суть связи[†] и звенья, соединяемые этими связями. Полный набор концентраций всех блоков однозначно характеризует состав и топологическую структуру полимерной системы. В этом смысле концентрация $y(G)$ аналогична ММР линейного полимера.

Понятие блоков связей рассмотрим на примере линейной цепи сополимера (табл. 2). Мы ограничились блоками, величина которых не превышает трех связей. Набор блоков всех размеров однозначно характеризует структуру цепи. Как видно, связь в блоке обозначается звеньями, соединенными данной связью.

В линейном гомополимере блоки различаются только длиной, т.е. числом связей, составляющих блок. В этом случае соотношение между концентрациями блоков (y_i) и цепей (x_i) имеет простой вид

[†] Подразумеваются только связи, образующиеся в рассматриваемом процессе. Соответственно, вершинами графа (узлами ветвления) будут реагирующие олигомеры.

Таблица 2. Блоки связей для цепи сополимера $a-b-a-a-b-b-a-a-a-b-b-a-b-a$.

Блок связей	Число связей в блоке	Число блоков в цепи	«Оборванные» блоки
$a-a$	1	3	$a-$
$a-b$	1	8	$a-, b-$
$b-b$	1	2	$b-$
$a-a-a$	2	1	$a-a-$
$a-a-b,$ $b-a-a$	2	4	$a-a-, b-a-$
$a-b-a$	2	2	$a-b-$
$a-b-b,$ $b-b-a$	2	4	$a-b-,$ $b-b-$
$b-a-b$	2	1	$b-a-$
$a-a-a-b,$ $b-a-a-a$	3	2	$a-a-a-,$ $b-a-a-$
$a-a-b-a,$ $a-b-a-a$	3	1	$a-a-b-,$ $a-b-a-$
$a-a-b-b,$ $b-b-a-a$	3	3	$a-a-b-,$ $b-b-a-$
$b-a-b-b,$ $b-b-a-b$	3	1	$b-a-b-,$ $b-b-a-$

$$y_n = \sum_{i=n}^{\infty} (i-n)x_i, \quad (8)$$

$$x_i = y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}. \quad (9)$$

Общая концентрация звеньев в системе, включая мономеры (y_0), — постоянная величина; y_1 — общая концентрация связей, поэтому непосредственно коррелирует с глубиной превращения

$$\alpha = \frac{y_1}{y_0}.$$

Равенство (9) легко обобщить, воспользовавшись понятием концевых «оборванных» блоков (см. табл. 2). Концентрация таких блоков с оборванной связью k -типа (z_i^k) выражается формулой

$$z_i^k = y_i - y_{i+1}^k = y_i(1 - y_1^k), \quad (10)$$

где y_{i+1}^k — обычный блок с концевой связью типа k , y_1^k — единичный блок того же типа. Здесь использовано символическое умножение, в котором подстрочные индексы, выражающие размер блока, суммируются аналогично тому, как это происходит с показателями степени при обычном умножении.

Для блоков с двумя (k - и m -типа) «оборванными» связями

$$z_i^{k,m} = z_i^k(1 - y_1^m) = y_i(1 - y_1^k)(1 - y_1^m) \quad (11)$$

и т.д.

Цепь любой конфигурации, содержащей i связей и n концов, можно представить как блок той же конфигурации (число звеньев на единицу больше числа связей), в котором n концевых связей оборваны. Таким образом,

$$x_{i+1} = y_i \prod_{j=1}^n (1 - y_1^j), \quad (12)$$

где j — тип оборванных связей.

Действительно, в соответствии с формулой (12), для линейной цепи (два конца) получаем

$$\begin{aligned} x_i &= y_{i-1}(1 - y_1^1)(1 - y_1^2) = \\ &= y_{i-1} - y_i^1 - y_i^2 + y_{i+1}^{1,2} = y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}, \end{aligned}$$

т.е. равенство (9), поскольку тип концов значения не имеет.

Таким образом, используя информацию о структуре блока связей, полученную с помощью соотношения (12), можно охарактеризовать топологическую структуру полимера.

Разработан^{20, 33, 34} метод построения кинетических уравнений для образования блоков связей. Оказалось, что в отсутствие эффекта замещения и реакций разрыва связей для описания кинетики достаточно перечислить все возможные способы построения блока любой конфигурации из его фрагментов, т.е. структур, не превосходящих искомый блок по размеру и сложности. При указанных допущениях можно использовать вероятностные методы.

Аналогичный прием был независимо предложен Душеком¹⁰ и использован некоторыми другими авторами.⁴¹ Однако должного математического обоснования не проводилось, метод применяли, исходя из интуитивных соображений.

Возможность точного расчета концентраций блоков связей играет важнейшую роль при определении структуры сополимеров. При кинетическом подходе к ее расчету при достаточной длине сополимера и значительном числе сомономеров необходимо учитывать все возможные конфигурации цепей, а их число весьма велико, соизмеримо с числом Авогадро. Но это означает, что макромолекул каждого типа недостаточно, чтобы обеспечить реализацию закона действующих масс.[‡] Данное затруднение отпадает, если мы обратимся к идеологии концепции блоков связей. Действительно, современные методы спектроскопии ЯМР позволяют определять концентрации относительно небольших последовательностей звеньев в цепи сополимера — диад, триад, тетрад.^{9, 42–45} Но из них по изложенной выше методике можно построить сколь угодно крупные блоки и, соответственно, цепи сополимера любой конфигурации.

Достоинством метода, основанного на концепции блоков связей, является возможность точного решения задач кинетики поликонденсации, включая вопросы формирования структуры сетчатых полимеров, при наличии эффекта замещения благодаря сочетанию кинетического и вероятностного подходов.

Системы кинетических уравнений, описывающих процессы образования блоков связей, можно разбить^{20, 34} на замкнутые группы, каждая из которых относится к сравнительно небольшому блоку. Вследствие малости систем прямое решение дифференциальных уравнений не представляет трудности даже при наличии эффекта замещения. Более крупные блоки и соответствующие цепи собираются из полученных кинетическим путем с использованием вероятностных расчетов. Это возможно, если эффект замещения в реакциях, обеспечивающих эту сборку, отсутствует. Поясним этот прием на примере моделирования реакции бифункционального эпоксидного олигомера с диамином.

Следуя алгоритму, разработанному в исследованиях^{39, 40}, положим, что звенья диамина формируют узлы сетчатого полимера, а эпоксидный олигомер — межузловые цепи. В результате взаимодействия первичных аминогрупп с эпоксидной группой возникают вторичные группы. Но реакционная способность этих аминов различна (см. табл. 1). Таким образом, мы сталкиваемся с типичным проявлением эффекта замещения.

Структуру сетки определяет концентрация узлов различной функциональности. Именно эти структурные элементы представляют собой блоки связей, концентрацию которых в данном случае следует вычислять кинетическим методом, т.е. решая соответствующие кинетические уравнения. Число присоединенных к узлу олигомерных фрагментов характеризует его функциональность. Если в скобках указать число первичных (первая цифра) и вторичных (вторая цифра) атомов водорода, то группы, принимающие участие в построении сетки, можно обозначить следующим образом:

$A(40)$ — исходный амин, узел нулевой функциональности (A_0);

$A(21)$ — продукт реакции одной из первичных аминогрупп, функциональность 1 (A_1);

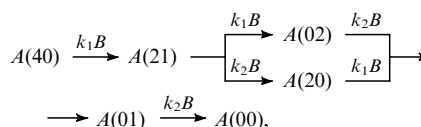
$A(20)$ — функциональность 2 (A_2);

$A(02)$ — функциональность 2 (A_2);

$A(01)$ — трехфункциональный узел (A_3);

$A(00)$ — четырехфункциональный узел (A_4).

Превращения узлов изображаются следующей схемой:



где B — концентрация эпоксидных групп.

Система уравнений для всех аминогрупп записывается следующим образом:

$$\frac{dB}{dt} = -k_1 B[4A(40) + 2A(21) + 2A(20)] -$$

$$-k_2 B[A(21) + 2A(02) + A(01)],$$

$$\frac{dA(40)}{dt} = -4k_1 BA(40),$$

$$\frac{dA(21)}{dt} = 4k_1 BA(40) - (2k_1 + k_2)BA(21),$$

$$\frac{dA(02)}{dt} = 2k_1 BA(21) - 2k_2 BA(02),$$

$$\frac{dA(20)}{dt} = -2k_1 BA(20) + k_2 BA(21),$$

$$\frac{dA(01)}{dt} = 2k_1 BA(20) + 2k_2 BA(02) - k_2 BA(01),$$

$$\frac{dA(00)}{dt} = k_2 BA(01).$$

Начальные условия: $A(40) = A_0$, $A(21) = A(20) = A(02) = A(01) = A(00) = 0$.

В ходе реакции меняется относительная концентрация узлов ($a_i = A_i/A_0$) различной функциональности (рис. 2). Характерно, что в координатах концентрация — конверсия кривые для разных значений относительной константы скорости второго присоединения ($\beta = k_2/k_1$) имеют подобный вид: максимальная концентрация a_i относится к одной и той

[‡] На это обстоятельство впервые обратил внимание академик И.М.Лифшиц на одном из заседаний семинара по физике полимеров, проводившегося на физическом факультете МГУ.

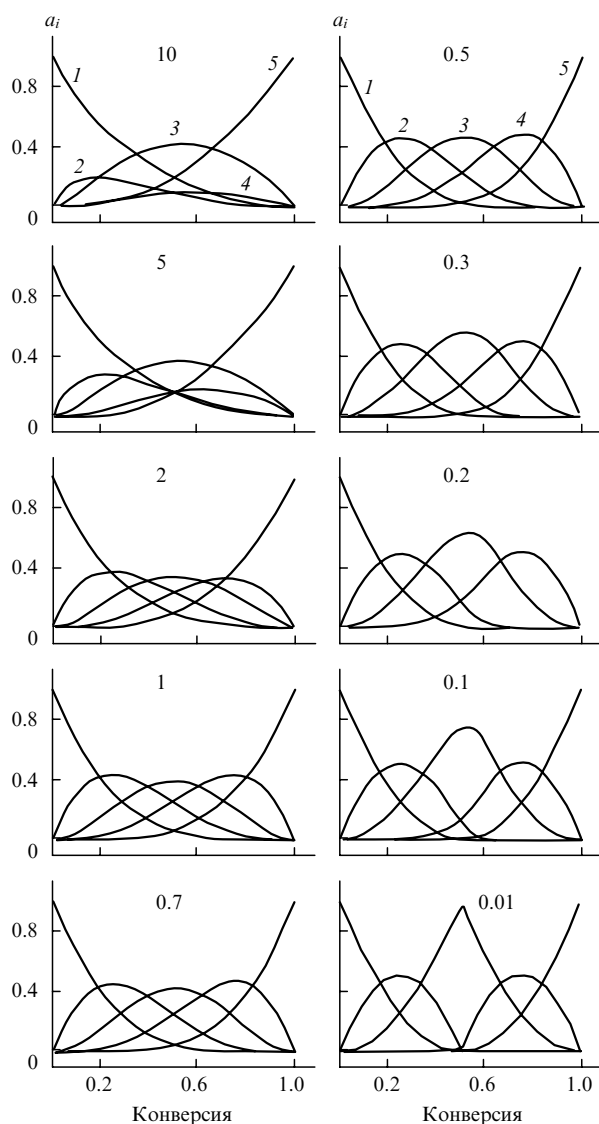


Рис. 2. Изменение в ходе реакции относительной концентрации узлов различной функциональности: a_0 (1), a_1 (2), a_2 (3), a_3 (4) и a_4 (5). Здесь и на рис. 3 числа на графиках — величина эффекта замещения $\beta = k_2/k_1$.

же глубине превращения независимо от величины относительной константы скорости реакции с участием вторичной аминогруппы. В то же время само максимальное значение меняется в зависимости от кинетических параметров реакции поликонденсации.

Предполагается, что реакционная способность эпоксидных групп неизменна в ходе реакции, поэтому для расчета структуры сетки можно применять вероятностный подход, используя вычисленные значения концентраций узлов. В соответствии с теорией ветвящихся процессов, необходимо ввести производящую функцию $u(q)$, характеризующую вероятность производства цепи олигомера в последующем поколении такой же цепью в предыдущем,

$$u(q) = q \left[1 - \alpha + \sum_i n_{a_i} u^{i-1}(q) \right], \quad (14)$$

где q — фиктивная переменная, α — глубина превращения по эпоксидным группам, n_{a_i} — доля i -функциональных узлов:

$$n_{a_i} = \frac{iA_i}{\sum_i iA_i}.$$

Изменение величин n_{a_i} при поликонденсации при различных соотношениях констант скорости реакций первого и второго присоединения иллюстрирует рис. 3.

Видно, что n_{a_1} во всем интервале глубины превращения снижается, начиная с единицы. И это несмотря на то что молярная концентрация монофункционального узла (a_1) сначала возрастает от нулевого значения, а только затем, достигнув некоторого максимума, снижается. Это несоответствие понятно: в начале реакции образуются исключительно монофункциональные узлы, относительная доля которых равна единице и уменьшается по мере возникновения узлов более высокой функциональности. Доля бифункциональных узлов растет, свидетельствуя, казалось бы, о формировании линейных цепей.

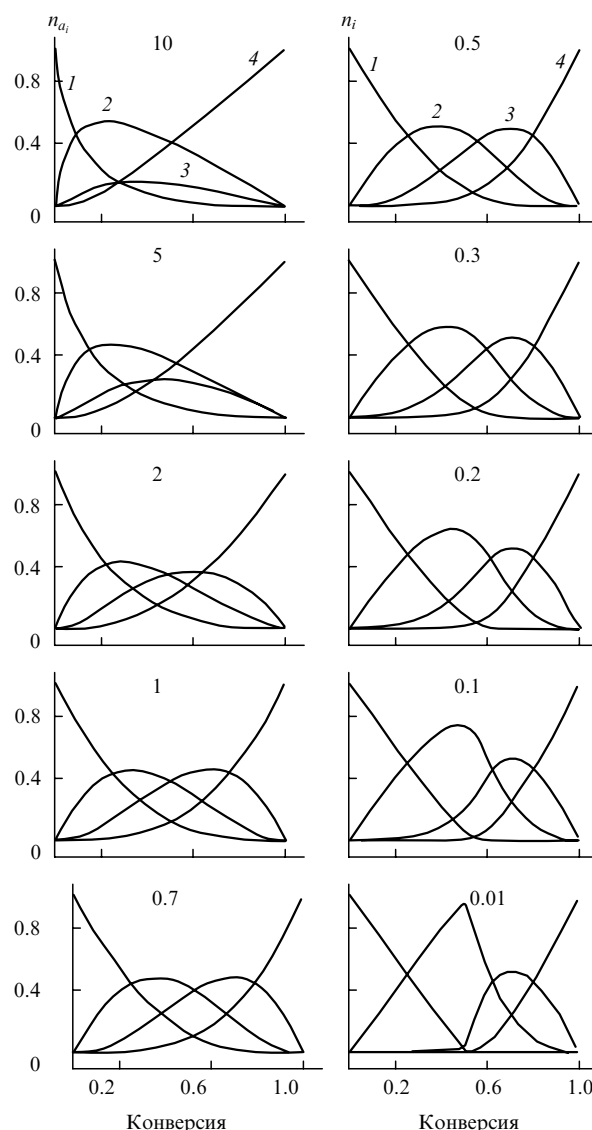


Рис. 3. Изменение величин n_{a_i} в ходе поликонденсации: n_{a_1} (1), n_{a_2} (2), n_{a_3} (3) и n_{a_4} (4).

Именно такое представление о процессе синтеза сетчатых полимеров предложил в свое время Берлин:⁴⁶ на первой стадии образуется линейный полимер (β -полимер), на второй — разветвленные цепи, на третьей, после гелевой точки, — собственно полимерная сетка. Разветвление в терминах функциональности узлов трактуется как возникновение узлов более высокой функциональности (трех- и четырехфункциональных). Как видно из данных, представленных на рис. 2 и 3, разделить первую и вторую стадии удается, если относительная константа β существенно меньше единицы. При больших значениях этой константы бифункциональные узлы на ранних стадиях процесса по сравнению с трехфункциональными накапливаются быстрее, однако ветвления возникают практически сразу после начала реакции. Таким образом, реально можно говорить только о двух стадиях: до гелевой точки происходит формирование разветвленного полимера, после — сетчатого. Представление о β -полимере, возможно, естественное для процессов трехмерной полимеризации, в случае поликонденсации будет экзотическим.

Дифференцирование уравнения (14) приводит к выражению условия гелеобразования

$$\frac{\partial u(q)}{\partial q} = \quad (15)$$

$$= \left[1 - \alpha + \alpha \sum_i n_{a_i} u^{i-1}(q) \right] + \left[q \alpha \sum_i (i-1) n_{a_i} u^{i-2}(q) \right] \frac{\partial u(q)}{\partial q}.$$

При $q = 1$ имеем $u(1) = 1$ и

$$\frac{\partial u(1)}{\partial q} = \frac{1}{1 - \alpha \sum_i (i-1) n_{a_i}}. \quad (16)$$

Таким образом, критическая конверсия по эпоксидным группам определяется как решение уравнения

$$\alpha_c \sum_i (i-1) n_{a_i} = 1, \quad (17)$$

которое формально совпадает с критическим условием при f -функциональной поликонденсации (6), однако с той разницей, что средневесовая функциональность в уравнении (17) меняется в ходе процесса, т.е. является функцией глубины превращения, а не характеристикой исходной системы.

Кривые уравнения

$$y(\alpha) = 1 - \alpha \sum_i (i-1) n_{a_i} \quad (17a)$$

для различных значений β приведены на рис. 4. Величина α_c определяется условием $y(\alpha) = 0$.

Значения критической конверсии в зависимости от кинетической константы β для систем $B_2 + A(41)$ (кривая 1), $B_2 + A(40)$ (кривая 2), $B_2 + A(21)$ (кривая 3) и $B_2 + B_3 + A(20)$ (кривая 4) представлены на рис. 5. В последнем случае введен трифункциональный реагент B_3 , чтобы обеспечить возможность формирования сетчатого полимера, так как сшивающий компонент $A(20)$ — бифункциональный.

Как видно, в тех случаях, когда концентрация узлов определяется эффектом замещения, результат решения зависит от величины β (кривые 1–3), что никак не следует из статистической теории. Кривая 4 демонстрирует отсутствие такой зависимости, поскольку эффект замещения сказывается только на конверсии $\alpha_A(t)$, но не на концентрации узлов, связанной с величиной α_B вероятностным соотношением.

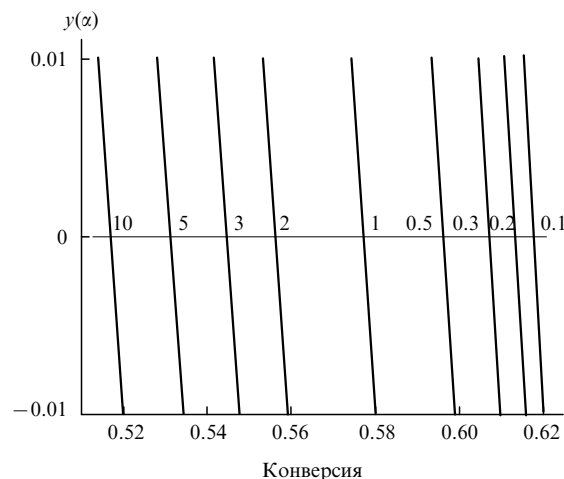


Рис. 4. Кривые уравнения (17a) для различных значений β (числа на графике). Система $B_2 + A(40)$.

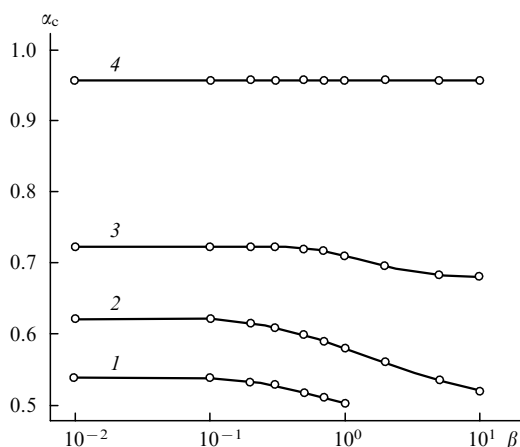


Рис. 5. Изменение α_c в зависимости от величины β . 1–4 — см. текст.

На эту особенность проявления эффекта замещения впервые обратил внимание Кучанов,^{8,31,47} показавший, что в последнем случае процесс поликонденсации развивается как «идеальный», т.е. описывается в терминах теории вероятности.

Нетрудно показать, что при выполнении требований статистики для зависимости n_{a_i} от конверсии получим известную формулу.

Действительно, в соответствии с теорией вероятностей,

$$A_i = A \frac{f!}{i!(f-i)!} \alpha_A^i (1 - \alpha_A)^{f-i}, \quad (18)$$

где A_i — концентрация i -функционального узла, f — его максимально возможная функциональность, α_A — конверсия по амину.

Поскольку

$$n_{a_i} = \frac{i A_i}{\sum_i i A_i},$$

подстановка формулы (18) в уравнение (17) дает следующий результат:

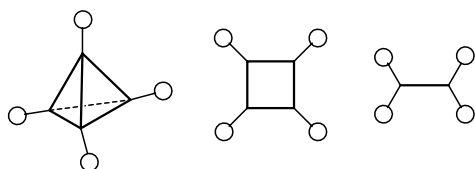
$$\alpha\alpha_A(f-1) = 1,$$

что соответствует формуле (7) для сополиконденсации би- и f -функциональных реагентов.

Следует обратить внимание на тот факт, что при низких значениях (но не нулевом!) константы β величина критической конверсии стремится к постоянному значению, в частности, в случае системы $B_2 + A_4$ имеем $\alpha_c = 0.618$. Это объясняется тем, что процесс поликонденсации приобретает стадийный характер. На первой стадии реагируют первичные аминогруппы тем полнее, чем меньше β . Глубина реакции достигает определенной величины. Например, в случае эквивалентной системы $B_2 + A_4$ это 50%-ное превращение по группам B . Вторая стадия сводится к накоплению полифункциональных узлов в таком количестве, чтобы реализовать гель-точку. Очевидно, что дополнительная конверсия при этом должна быть совершенно определенной.

Кучановым был разработан метод решения задач гомополиконденсации f -функциональных мономеров, сочетающий кинетический и статистический подходы.⁸ Его суть заключается в том, что рассматривается эволюция монад — мономерных звеньев полимерной системы.⁸ Поскольку значение f невелико, соответствующая система, состоящая из $(f+1)$ кинетических уравнений, также мала. К тому же она замкнута. Поэтому при любом значении констант скоростей всех реакций, в том числе с учетом эффекта замещения, можно получить набор концентраций всех монад как функцию времени (аналогично системе (13)). Одновременно получается набор всех возможных связей (точнее, их вероятностей). Используя эти данные, можно построить ветвящийся процесс, а затем определить α_c и параметры сетчатой структуры.

Метод позволяет учитывать конфигурацию монады и это его основное достоинство. Так, четырехфункциональный мономер может иметь следующие структуры:



Принципиальное различие между ними заключается в том, что при наличии эффекта замещения превращение одной функциональной группы меняет реакционную способность трех групп в пирамиде, двух в квадрате и одной в гантели.

IV. Кинетический подход

Кинетический подход к описанию процесса образования полимера заключается в решении системы дифференциальных уравнений, соответствующей кинетической схеме реакции. Поскольку в данном случае невозможно ограничиться расходом исходных реагентов, а необходимо рассматривать формирование, по крайней мере, топологической структуры

полимера, кинетическая схема и соответствующая система дифференциальных уравнений имеют достаточно сложный вид. Даже в самом простом варианте линейной полимеризации, с учетом того что система уравнений в принципе является бесконечной, требуется обращение к некоторым специальным методам решения.^{48–59} Используя современные персональные компьютеры, их можно решать путем численного интегрирования.^{49–52} Вследствие бесконечности системы возникает проблема ее обрезания, при том что физически обоснованные критерии для этого по существу отсутствуют.

В ряде случаев можно использовать метод моментов ММР,^{8, 9, 21, 60} т.е. сворачивание системы. Физическое обоснование применимости такого подхода обусловлено тем, что на практике для характеристики ММР используют средние молекулярные массы — $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$, реже — $\bar{M}_z$ (отношение первых трех — четырех моментов ММР). Существенно, что в правой части дифференциальных уравнений для каждого из моментов отсутствуют более высокие моменты: нулевой момент зависит только от нулевого, первый момент зависит только от нулевого и первого, второй — от нулевого, первого и второго и т.д. Иными словами, система уравнений для моментов ММР является замкнутой, что позволяет решать ее последовательно — уравнение за уравнением, остановившись на требуемой величине. Однако если образующиеся макромолекулы активно участвуют в процессе, скажем, в качестве агентов передачи цепи,^{61–63} метод моментов применять нельзя, так как система дифференциальных уравнений становится незамкнутой: чтобы решить уравнение для второго момента, нужно иметь информацию о третьем, третий зависит от четвертого и т.д. Следовательно, в этом случае возникает задача решения бесконечной системы уравнений и для моментов ММР.

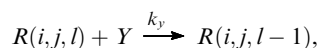
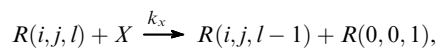
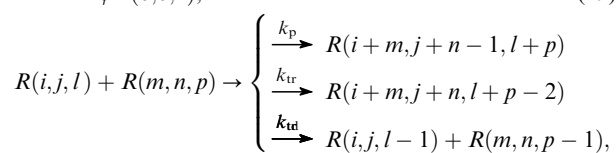
Рассмотрим отдельно два кинетических типа реакций — полимеризацию и поликонденсацию.

1. Полимеризация

Реагенты, принимающие участие в реакциях формирования полимеров, если отвлечься от химии, удобно описывать векторами.^{8, 21, 60} В случае полимеризации макромолекулу, в составе которой m звеньев, n функциональных групп (для виниловых полимеров — число двойных связей) и p активных центров ($m, n, p = 0, 1, 2, 3 \dots$ и т.д. вплоть до бесконечности), обозначим $R(m, n, p)$. Исходный f -функциональный олигомер в этих обозначениях будет $R(1, f, 0)$. Конечно, это простейший способ описания несложной кинетической схемы, не учитывающий некоторых деталей топологической структуры, однако для демонстрации принципов рассматриваемого подхода этих характеристик достаточно.

В наиболее простом случае радикальной полимеризации схема включает стадии иницирования (I — инициатор, ϕ — эффективность иницирования, k_i — константа скорости реакции иницирования), роста цепи с константой k_p , квадратичного обрыва вследствие рекомбинации (k_{tr}) и диспропорционирования (k_{td}), передачи цепи на агенте передачи X (k_x) и линейного обрыва типа ингибирования на агенте Y (k_y). Для простоты сделано допущение, что иницирование осуществляется путем мономолекулярного распада инициатора I . Реакционные способности исходных и «подвешенных» функциональных групп одинаковы, т.е. отсутствует эффект замещения. Этот вариант полимеризации описывается схемой

§ S.I.Kuchanov, A.G.Kholostyakov. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 2145 (1999); S.I.Kuchanov, T.V.Zharnikov. *J. Stat. Phys.*, **111**, 1273 (2003); S.I.Kuchanov, K.V.Tarasevich, T.V.Zharnikov. *J. Stat. Phys.*, **122**, 875 (2006); K.V.Tarasevich, S.I.Kuchanov. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **45**, 3093 (2007).



$R(0,0,1)$ — первичный активный центр.

Как видно, в акте роста цепи числа звеньев и активных центров суммируются, общее число функциональных групп уменьшается на одну. Реакции квадратичного обрыва приводят к уменьшению на два общего числа активных центров.

Схема (19) приводит к бесконечной системе уравнений

$$\frac{dI}{dt} = -k_i I, \quad (20)$$

$$\frac{dR(0,0,1)}{dt} = 2\varphi k_i I - R(0,0,1)(k_p F + k_x X + k_t R + k_y Y) + k_x X R,$$

$$\begin{aligned} \frac{dR(i,j,l)}{dt} = & -R(i,j,l)[k_p(lF + jR) + l(k_x X + k_t R)] + \\ & + R(i,j,l+1)(k_y Y + k_x X + k_{td} R) + \\ & + k_p \sum_{m,n,p}^{i,j,l} [n(l-p)R(i-m, j-n+1, l-p) + \\ & + p(j-n+1)R(i-m, j-n+1, l-p)]R(m,n,p) + \\ & + \frac{1}{2} k_{tr} \sum_{m,n,p}^{i,j,l} [(l-p+1)R(i-m, j-n+1, l-p+1) \times \\ & \times (p+1)R(m,n,p+1)]. \end{aligned}$$

Здесь

$$R = \sum_{i,j,l} l R(i,j,l)$$

— общая концентрация активных центров, $k_t = k_{tr} + k_{td}$ — суммарная константа квадратичного обрыва цепи.

Бесконечные системы дифференциальных уравнений удобно решать в свернутом виде, наиболее просто — с использованием производящих функций

$$\Phi(q_1, q_2, q_3) = \sum_{m,n,p} q_1^m q_2^n q_3^p R(m,n,p), \quad (21)$$

где q_i — фиктивные переменные, каждая из которых связана с определенной структурной характеристикой: q_1 — с числом звеньев, q_2 — с числом функциональных групп, q_3 — с числом активных центров в макромолекуле.

Производящие функции несут полную информацию о сворачиваемой системе. Действительно,

$$R(m,n,p) = \left. \frac{\partial^{m+n+p}}{\partial q_1^m \partial q_2^n \partial q_3^p} \Phi(q_1, q_2, q_3) \right|_{q_1=q_2=q_3=0}.$$

Вместе с тем ПФ дают возможность находить моменты распределения $R(m,n,p)$ по всем характеристикам — m , n и p .

Данным методом получают относительно простые уравнения в частных производных, в принципе, поддающиеся решению, в простейших случаях даже аналитическому.⁸ Система (20) в терминах ПФ приводит к уравнению в частных производных (детали вывода см., например, в монографии⁸) следующего вида:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial t} = & \varphi k_i q_3 I + k_p \left(q_3 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} - \right. \\ & \left. - q_3 F \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} - q_2 R \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} \right) + (k_y Y + k_x X)(1 - q_3) \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} + \\ & + \frac{1}{2} k_{tr} \left(\frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} \right)^2 + (k_{td} - q_3 k_t) \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_3} R, \end{aligned} \quad (22)$$

где $\vec{q} \equiv (q_1, q_2, q_3)$.

Решать уравнение (22) удобно не в общем виде, а после его преобразования в систему для моментов ПФ. Продифференцировав по всем q_i и приравняв последние единице, получим систему дифференциальных уравнений для моментов ПФ, а значит, для моментов распределения макромолекул по длине, функциональности и числу активных центров:

$$N = \Phi(\vec{1}) = \sum_{m,n,p} R(m,n,p)$$

— общая концентрация цепей (нулевой момент);
первые моменты:

$$M = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_1} = \sum_{m,n,p} m R(m,n,p)$$

— общая концентрация мономерных звеньев в системе;

$$F = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_2} = \sum_{m,n,p} n R(m,n,p)$$

— общая концентрация функциональных групп;

$$R = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_3} = \sum_{m,n,p} p R(m,n,p)$$

— общая концентрация активных центров;
вторые моменты:

$$\Phi_{ij} \equiv \frac{\partial^2 \Phi(\vec{1})}{\partial q_i \partial q_j}, \quad i, j = 1, 2, 3:$$

$$\Phi_{11} = \sum_{m,n,p} m(m-1) R(m,n,p),$$

$$\Phi_{12} = \sum_{m,n,p} mn R(m,n,p),$$

$$\Phi_{13} = \sum_{m,n,p} mp R(m,n,p),$$

$$\Phi_{22} = \sum_{m,n,p} n(n-1) R(m,n,p),$$

$$\Phi_{23} = \sum_{m,n,p} np R(m,n,p),$$

$$\Phi_{33} = \sum_{m,n,p} p(p-1) R(m,n,p).$$

Система дифференциальных уравнений для моментов имеет вид

$$\frac{dI}{dt} = -k_i I, \quad (23)$$

$$\frac{dN}{dt} = 2\varphi k_i I - k_p FR - \frac{1}{2} k_t R^2 - k_y Y,$$

$$\frac{dM}{dt} = 0,$$

$$\frac{dF}{dt} = -k_p FR,$$

$$\frac{dR}{dt} = 2\varphi k_i I - k_t R^2 - k_y Y R,$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_x X R,$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_y Y R,$$

$$\frac{d\Phi_{11}}{dt} = 2k_p \Phi_{12} \Phi_{13} + k_t (\Phi_{13})^2,$$

$$\frac{d\Phi_{12}}{dt} = k_p (\Phi_{13} \Phi_{22} + \Phi_{12} \Phi_{23} - R \Phi_{12}) + k_t \Phi_{13} \Phi_{23},$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{13}}{dt} = & k_p (\Phi_{13} \Phi_{23} + \Phi_{12} \Phi_{33} + R \Phi_{12}) - (k_x X + k_y Y) \Phi_{13} + \\ & + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{13}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\Phi_{22}}{dt} = 2k_p (\Phi_{22} \Phi_{23} - R \Phi_{22}) + k_t (\Phi_{23})^2,$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{23}}{dt} = & k_p [(\Phi_{23})^2 + \Phi_{22} \Phi_{33} - R \Phi_{23} + R \Phi_{22}] - \\ & - (k_y Y + k_x X) \Phi_{23} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{23}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{33}}{dt} = & 2k_p \Phi_{23} (\Phi_{33} + R) - 2(k_y Y + k_x X) \Phi_{33} + \\ & + k_t (\Phi_{33} - 2R) \Phi_{33}. \end{aligned}$$

Очевидно, что все эти величины зависят от времени.

Решение системы (23) позволяет получить полную информацию о ходе полимеризации.

а. «Живая» полимеризация

Рассмотрение кинетики «живой» полимеризации важно не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Для синтеза полимерных сеток достаточно давно применяют ионные процессы (см., например, ^{64–68}). В последнее десятилетие широко используют методы получения архитектурно сложных полимеров путем контролируемой радикальной полимеризации, ^{69–72} проявляющей характерные кинетические черты «живого» процесса ⁷³ независимо от конкретного механизма. Вопросам кинетики, в частности, формирования структуры сетчатых полимеров посвящены работы ^{60, 74–95}.

Наиболее простым случаем является «живая» полимеризация с мгновенным иницированием. При этом выполняются условия: $k_i = k_t = k_x = k_y = 0$; при $t = 0$ имеем $R(1, f, 0) = M = M_0$, $F = F_0$, $R(0, 0, 1) = R$, $N = M + R$, причем $M \gg R$.

Для нулевого и первых моментов получаем

$$N = R + M + F - F_0,$$

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

Глубина превращения по функциональным группам

$$\alpha = \frac{F_0 - F}{F_0} = 1 - e^{-k_p R t},$$

$$\frac{dR(1, f, 0)}{dt} = -f k_p R(1, f, 0) R,$$

$$R(1, f, 0) = M e^{-f k_p R t}.$$

Учитывая возможность распределения по типам функциональности, получим для концентрации m непрореагировавших олигомеров

$$m = \sum_n M_n (1 - \alpha)^n,$$

где M_n — исходная концентрация n -функционального олигомера; M и R во времени не меняются.

Концентрация полимерных цепей будет

$$P = N - m.$$

Отсюда для среднечисленной степени полимеризации получаем

$$\bar{P}_n = \frac{M - m}{N - m} = \frac{M - \sum_n M_n (1 - \alpha)^n}{R + M - \sum_n M_n (1 - \alpha)^n - F_0 \alpha}. \quad (24)$$

Равенство (24) определяет величину критической конверсии по Карозерсу ⁹⁶

$$\bar{P}_n \rightarrow \infty, \quad (25)$$

$$R + M - \sum_n M_n (1 - \alpha_c)^n - F_0 \alpha_c = 0.$$

Разложив выражение под знаком суммы по степеням α_c , получим

$$R - \frac{1}{2} \alpha_c^2 \sum_n n(n-1) M_n \simeq 0, \quad (26)$$

т.е.

$$\alpha_c^2 \simeq \frac{2R}{\Phi_{22}(0)}.$$

Однако условие (26) завышает величину α_c . Истинное значение критической конверсии, как было показано еще Флори ^{2–5} и Штокмайером, ^{6, 7} определяют вторые моменты, т.е. не $\bar{P}_n$, а $\bar{P}_w$.

Принято считать, что математическим критерием гел-точки является обращение в бесконечность второго момента распределения по молекулярным массам. Однако с учетом физического смысла процесса гелеобразования становится понятно, что именно число функциональных групп (как и активных центров) обеспечивает скорость роста цепи. Следовательно, определяющим фактором является распределе-

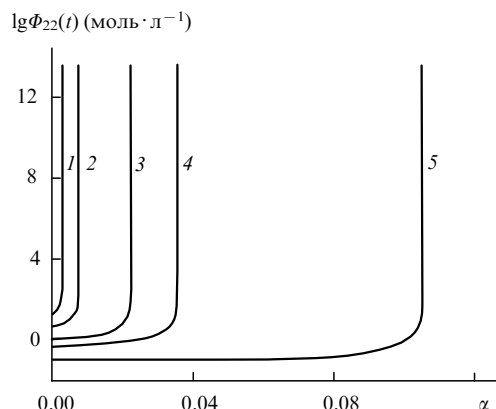


Рис. 6. Кинетические кривые изменения второго момента распределения по функциональности $\Phi_{22}(t)$ при мгновенном иницировании.⁹⁷ $I_0 = 10^{-3}$ моль · л⁻¹, $\Phi_{22}(0) = 20$ (1), 5 (2), 1 (3), 0.5 (4), 0.1 моль · л⁻¹ (5).

ние макромолекул по функциональности. В терминах моментов ПФ это будет второй момент[¶] ПФ по функциональности,

$$\Phi_{22}(t) = \sum_{m,n,p} n(n-1)R(m,n,p,t).$$

Вычисление вторых моментов аналитически, как видно, практически невозможно даже для наиболее простой кинетической схемы. Численный расчет приводит к результатам, один из которых приведен на рис. 6.

Кривые изменения величины $\Phi_{22}(t)$ в ходе «живой» полимеризации в отсутствие реакций передачи цепи и при условии мгновенного иницирования имеют характерный вид: в крайне узком интервале глубин превращения $\Phi_{22}(t)$ увеличивается на порядки, демонстрируя стремление к бесконечности. Таким образом, без существенной ошибки за величину критической конверсии может быть принято значение, которое отсекается на оси абсцисс асимптотой к кривой $\lg \Phi_{22}(t) - \alpha$. Это значение существенно меньше, чем определяет среднечисленная функциональность.

В цикле работ^{97–101} таким методом изучены различные механизмы трехмерной полимеризации: «живая» полимеризация с мгновенным и медленным иницированием в отсутствие и при наличии реакций передачи цепи; полимеризация с квадратичным и линейным обрывом. Аналогичный подход позднее был использован⁶⁰ для анализа кинетики процесса RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer — радикальной полимеризации, контролируемой обратимым обменом фрагментами цепи).

Как показали расчеты,⁹⁷ при мгновенном иницировании и в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи полученная таким образом величина α_c является однозначной функцией отношения второго момента ПФ по функциональности $\Phi_{22}(0)$ к числу цепей и не зависит от начальной концентрации функциональных групп (F_0).

[¶] Вернее, разность между вторым и первым моментами распределения по функциональным группам

$$\Phi_{22} = \sum_{m,n,p} n^2 R(m,n,p) - \sum_{m,n,p} n R(m,n,p).$$

Зависимость α_c от $\Phi_{22}(0)$ в двойных логарифмических координатах при различных начальных концентрациях инициатора I_0 представлена на рис. 7,а. Как видно, для всех значений I_0 выполняется корневой закон — степенная функция с показателем 1/2. Прямые в соответствующих координатах (рис. 7,б) отсекают на оси ординат значения, в точности равные величине I_0 .

Таким образом, для «живой» полимеризации при мгновенном иницировании ($R = I_0$) величина критической конверсии определяется соотношением

$$\alpha_c^2 = \frac{R}{\Phi_{22}(0)}. \quad (27)$$

Согласно формуле (27), значение α_c будет почти в полтора раза меньше, чем следует из условия (26). Кроме того, квадратичная зависимость α_c в этом случае не результат приближения, а имеет ясный физический смысл. Он заключается в том, что для образования сшивки необходимо как минимум последовательное осуществление двух реакций функциональных групп: во-первых, реакции, приводящей к включению полифункционального олигомера в полимерную цепь и, следовательно, к появлению «подвешенной» функциональной группы (X); во-вторых, реакции этой группы,

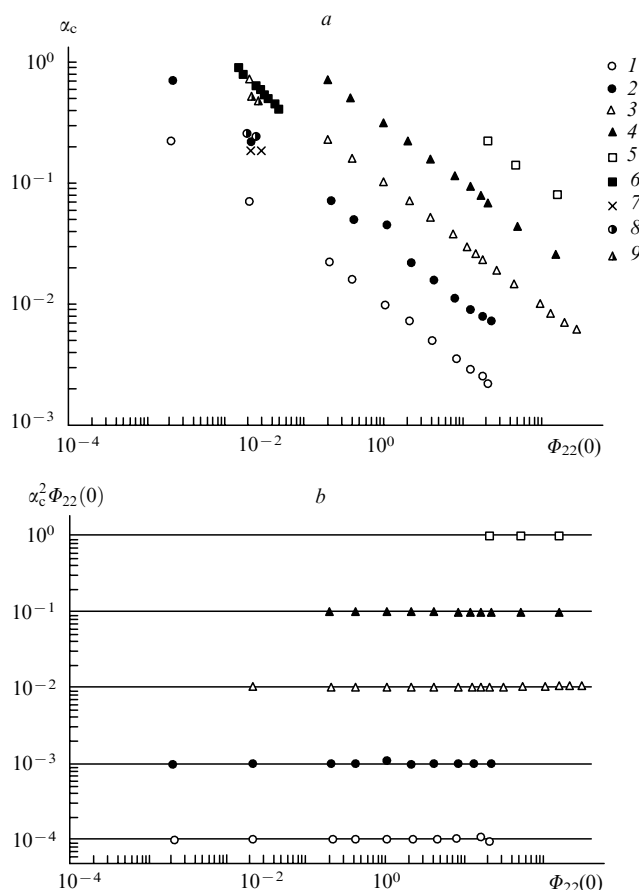


Рис. 7. Зависимости α_c (а) и $\alpha_c^2 \Phi_{22}(0)$ (б) от $\Phi_{22}(0)$ в процессе «живой» полимеризации с мгновенным иницированием. $I_0 = 10^{-4}$ (1), 10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 10^{-1} (4), 1.0 (5), 0.023 (6), 0.0061 (7), 0.0099 (8) и 0.034 моль · л⁻¹ (9); 1–5 — расчет;⁹⁷ 6–9 — данные работы⁷⁵.

вследствие которой собственно и образуется сшивка (Z). В случае бифункционального олигомера M_2

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_p(1 - \alpha)R,$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -2k_pM_2R,$$

$$\frac{dX}{dt} = 2k_pM_2R - k_pXR,$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_pXR,$$

$$\frac{dM_2}{d\alpha} = -2 \frac{M_2}{1 - \alpha},$$

$$\frac{dX}{d\alpha} = 2 \frac{M_2}{1 - \alpha} - \frac{X}{1 - \alpha},$$

$$\frac{dZ}{d\alpha} = \frac{X}{1 - \alpha},$$

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

(здесь $M_{2,0}$ — начальное значение M_2).

Учитывая критерий Флори для гелеобразования, по которому гель-точке соответствует одно звено сшивки на цепь, легко получить

$$2Z = R,$$

следовательно

$$\alpha_c^2 = \frac{R}{2M_{2,0}},$$

что соответствует уравнению (27), так как в рассмотренном случае $\Phi_{22}(0) = 2M_{2,0}$.

Заметим, что такой же вывод содержится в работах^{60,92}. Курочкин¹⁰² получил эту формулу, воспользовавшись признаком Д'Аламбера сходимости функциональных рядов.

Экспериментальным подтверждением зависимости (27) служат результаты работ^{75,88,91–94}. На рис. 7,а нанесены данные, полученные в работе Иде и Фукуды⁷⁵ по трехмерной сополимеризации стирола и 4,4'-дивинилбифенила в режиме NMRP (Nitroxyle-Mediated Radical Polymerization — контролируемой нитроксидом радикальной полимеризации¹⁰³) и представленные в их статье на рис. 2. Видно, что корневой закон (степенная зависимость) выполняется с хорошей точностью. Однако определенное различие измеренных и вычисленных по формуле (27) значений α_c все же наблюдается (табл. 3). Очевидно, что это обусловлено реакцией циклизации.

Об этом же свидетельствуют данные, полученные Матяшевским с соавт.⁸⁸ при изучении сополимеризации метилакрилата и диакрилата этиленгликоля по механизму ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization — радикальной полимеризации, контролируемой переносом атома^{104,105}). Зависимость α_c от отношения концентраций диакрилата и инициатора (x) представлена на рис. 8.

Как и в предыдущем случае, экспериментальные точки лежат выше расчетной кривой, причем отклонение тем больше, чем сильнее разбавлена система. Такая закономерность указывает на то, что причиной сдвига гель-точки является реакция внутримолекулярного сшивания. Следует отметить практическое совпадение расчетных и эксперимен-

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения α_c для «живой» сополимеризации стирола и 4,4'-дивинилбифенила.⁷⁵

Концентрация инициатора, ммоль · л ⁻¹	Мольная доля 4,4'-дивинилбифенила	α_c	
		эксперимент	расчет ^a
34	0.005	0.90	0.58
	0.0075	0.80	0.47
	0.009	0.65	0.43
	0.01	0.55	0.41
	0.015	0.48	0.33
	0.02	0.42	0.29
	0.025	0.375	0.26
	0.03	0.325	0.22
	0.04	0.26	0.20
	0.01	0.41	0.34
23	0.015	0.35	0.27
	0.01	0.26	0.22
9.9	0.015	0.23	0.18
	0.01	0.175	0.17
6.1	0.015	0.16	0.14

^a Расчет проведен по формуле $\alpha_c = \left(\frac{I}{\Phi_{22}(0)}\right)^{1/2}$.

Инициатор I — комплекс низкомолекулярного полистирола с 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксидом.

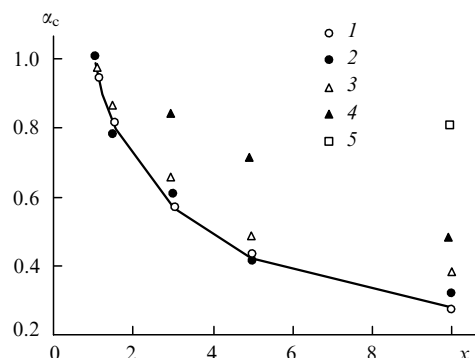


Рис. 8. Зависимость гель-точки от отношения концентраций диакрилата и инициатора при ATRP-сополимеризации метилакрилата с диакрилатом этиленгликоля.⁹¹ 1 — расчет, 2–5 — эксперимент. Концентрация метилакрилата, моль · л⁻¹: 8.5 (2), 6 (3), 2.5 (4) и 1 (5).

тально полученных при блочной полимеризации значений α_c (точки 2).

В работах Ванга и Жу^{87,106} также показано, что в ATRP-процессе степень ветвления полимеров, полученных полимеризацией дивинилбензола и диметакрилата этиленгликоля, а также сополимеризацией последнего с метилметакрилатом, не превышала 0.5, далее происходило гелеобразование. Очевидно, согласие с условием Флори свидетельствует о незначительном вкладе реакции циклизации.

Усложним задачу, исключив допущение мгновенного иницирования. Зависимость α_c от $\Phi_{22}(0)$ при различной скорости иницирования (I_i) представлена на рис. 9. Как видно, степенной характер зависимости сохраняется, но с

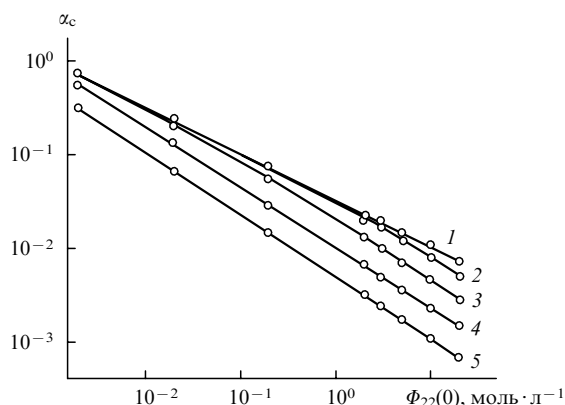


Рис. 9. Зависимости α_c от $\Phi_{22}(0)$ в процессе «живой» полимеризации с произвольной скоростью инициирования. $W_i = k_i I_0 / k_p$; $I_0 = 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $k_i/k_p = 1$ (1), 10^{-1} (2), 10^{-2} (3), 10^{-3} (4), 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (5).

уменьшением W_i показатель степени изменяется от $-1/2$ (прямая 1) до $-2/3$ (прямая 5).

По существу, аналогичная зависимость критической конверсии от скорости инициирования установлена в работе Душека и Шомварского (см. табл. 2 в статье¹⁰⁷).

Полученную закономерность можно понять с учетом следующих соотношений:

$$\frac{dR}{dt} = k_i I,$$

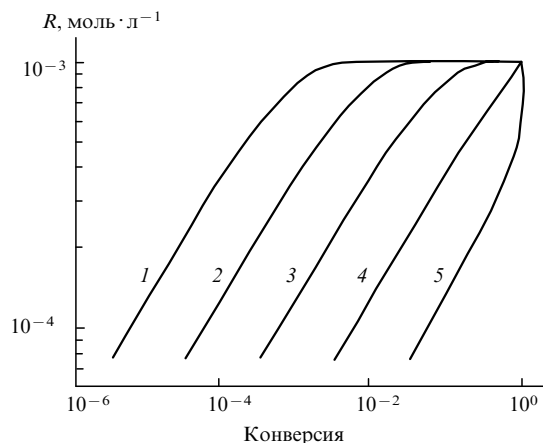


Рис. 10. Кинетика накопления макрорадикалов в процессе «живой» полимеризации с произвольной скоростью инициирования. $I_0 = 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $k_i/k_p = 1$ (1), 10^{-1} (2), 10^{-2} (3), 10^{-3} (4), 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (5).

$$R = I_0(1 - e^{-k_i t}) \approx I_0 k_i t,$$

$$\frac{d \ln(1 - \alpha)}{dt} = k_p R,$$

$$-\ln(1 - \alpha) \approx \alpha = \frac{1}{2} k_p k_i I_0 t^2 = \frac{k_p R^2}{2 k_i I_0}.$$

Приняв во внимание критерий Флори, получим

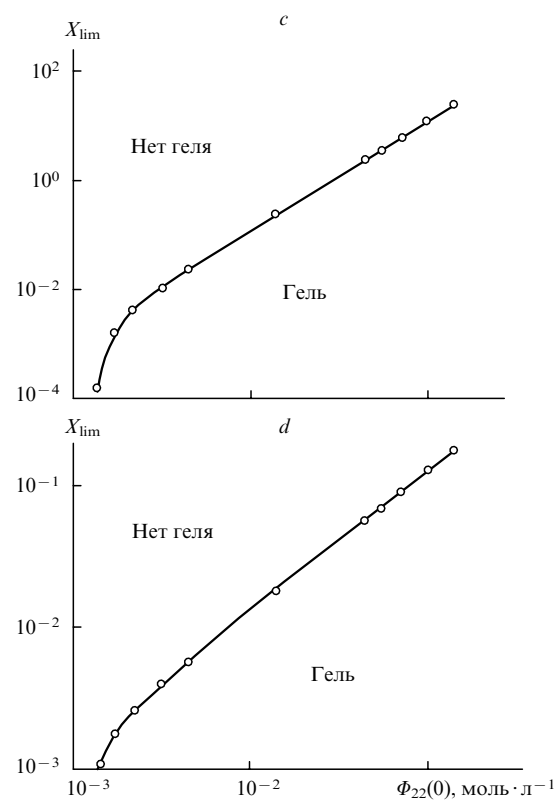
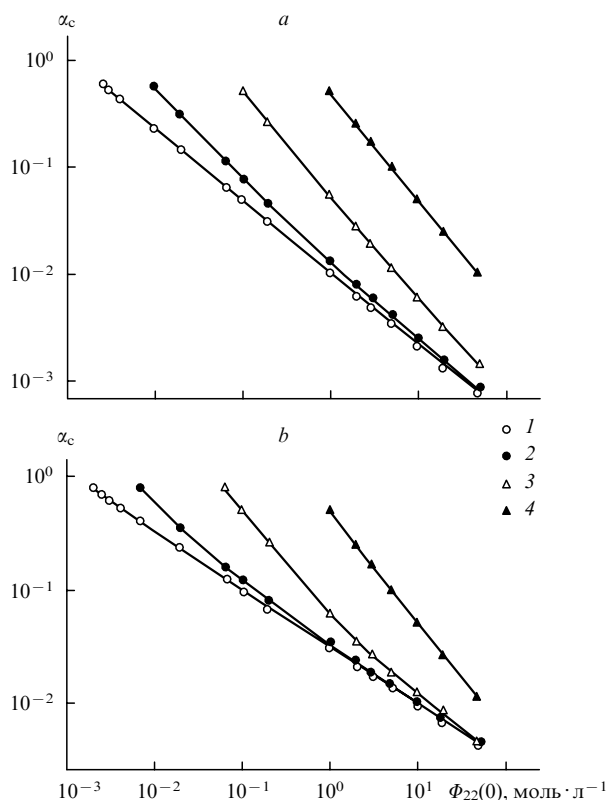


Рис. 11. Зависимости α_c (a, b) и X_{lim} (c, d) от $\Phi_{22}(0)$ в процессе «живой» полимеризации с произвольным иницированием. $I_0 = 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $k_i/k_p = 1$ (a, c), 10^{-3} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (b, d); $X_0 = 10^{-3}$ (1), 10^{-2} (2), 10^{-1} (3), 1 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (4).

$$\alpha_c^3 = \frac{W_i}{k_p \Phi_{22}(0)}. \quad (28)$$

Для обоснования данного соотношения следует проанализировать изменение концентрации активных центров. Кинетику накопления активных центров (увеличение концентрации цепей) при различной скорости инициирования иллюстрирует рис. 10. На всех кривых можно выделить две области: в первой $R \propto \alpha^{1/2}$, во второй $R = I_0$. Если при высокой скорости инициирования (кривая 1) первая область относится к очень низким значениям конверсии, а при экспериментально определяемых значениях (от 10^{-2} до 1) $R = \text{const}$, то при медленном инициировании (кривые 4, 5) накопление активных центров по корневому закону протекает именно в значимой конверсионной области. Соответственно, в первом случае справедливо соотношение (27), во втором — (28).

Реакция передачи цепи — один из способов сдвига гел-точки вплоть до ликвидации гелеобразования, если стоит задача получения сверхразветвленных полимеров.^{16,108} Ниже рассмотрен процесс «живой» полимеризации с произвольной скоростью инициирования и передачей цепи через агент X.

На рис. 11 показано, как реакция передачи цепи сказывается на величине критической конверсии. При низкой концентрации агента передачи X_0 характер зависимости α_c от $\Phi_{22}(0)$ целиком определяет скорость инициирования (прямые 1 на рис. 11,а,б, относящиеся соответственно к высокой и низкой скорости инициирования). При высоком значении X_0 величина α_c становится обратно пропорциональной $\Phi_{22}(0)$ и не зависит от скорости инициирования (прямые 4). Вследствие реакции передачи цепи α_c сдвигается в область высоких конверсий, и при определенной концентрации (X_{lim}) гел-точка может быть недостижима. По данным, представленным на рис. 11,с,д, видна корреляция между X_{lim} и $\Phi_{22}(0)$: в широком интервале значений переменных реализуется пропорциональное соотношение, причем коэффициент пропорциональности несколько больше единицы как для высокой, так и для низкой скорости инициирования.

6. Полимеризация с обрывом цепи

Для тривиальной радикальной полимеризации, сопровождающейся реакцией квадратичного обрыва цепи, уже при крайне низкой глубине превращения устанавливается стационарная концентрация активных центров R , величина которой определяется соотношением скорости инициирования и кинетической константы обрыва¹⁰⁹

$$R = \left(\frac{W_i}{k_t} \right)^{1/2}.$$

Зависимость α_c от $\Phi_{22}(0)$ при различных значениях R представлена на рис. 12. Как видно, по мере роста концентрации сшивающего компонента зависимость меняется от обратно пропорциональной (область, обозначенная показателем -1) до корневой (область, обозначенная показателем $-1/2$), причем последней присущи крайне низкие значения α_c . И, как следует из анализа данных, приведенных на рис. 13, в первой области выполняется закон

$$\alpha_c = \frac{1}{3} \frac{k_t R}{k_p \Phi_{22}(0)}, \quad (29)$$

во второй

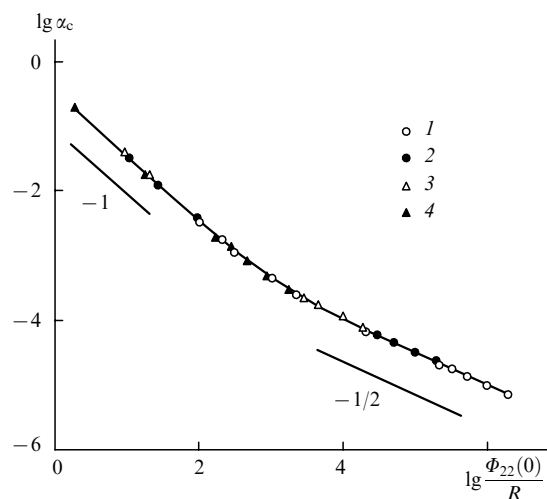


Рис. 12. Зависимости α_c от $\Phi_{22}(0)$ при различных значениях R . $-\lg R$ (моль $\cdot$ л $^{-1}$) = 9 (1), 8 (2), 7 (3), 6 (4).

$$\alpha_c = \left(\frac{R}{\Phi_{22}(0)} \right)^{1/2}. \quad (29a)$$

При обрыве цепи путем диспропорционирования аналогом формулы (29) служит

$$\alpha_c = \frac{1}{2} \frac{k_t R}{k_p \Phi_{22}(0)}. \quad (29b)$$

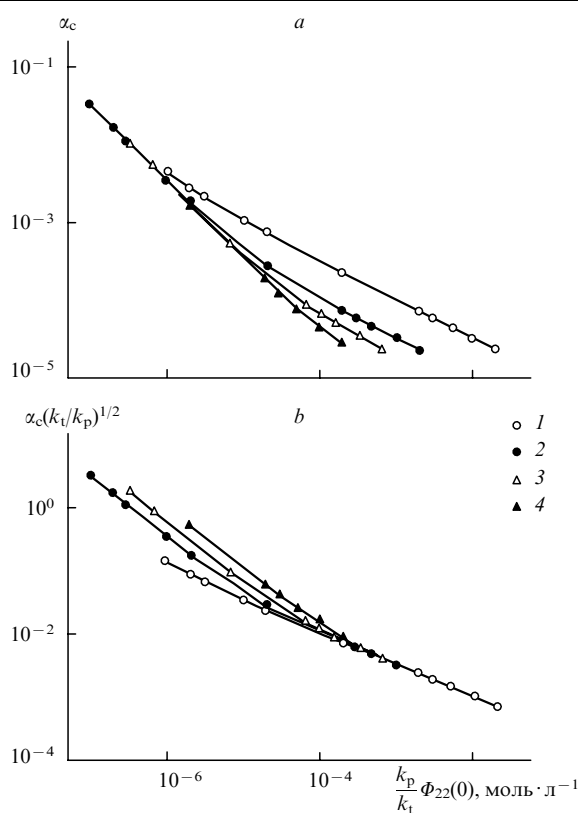


Рис. 13. Зависимости α_c (а) $\alpha_c(k_t/k_p)^{1/2}$ (б) от $\Phi_{22}(0)$ при различных значениях k_t/k_p . $\lg(k_t/k_p)$ = 3 (1), 4 (2), 4.5 (3), 5 (4).

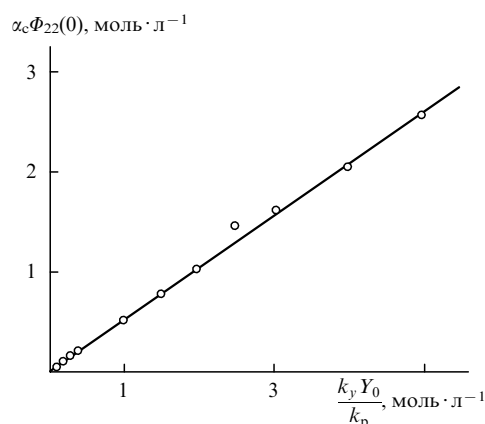


Рис. 14. Зависимость критической конверсии от условий ингибированной полимеризации.²
 $W_i/k_p = 10^{-9} - 10^{-1}$ моль² · л⁻².

Влияние линейного обрыва в широком интервале скоростей инициирования на величину критической конверсии иллюстрирует рис. 14 и выражает формула

$$\alpha_c = \frac{1}{2} \frac{k_y Y_0}{k_p \Phi_{22}(0)}. \quad (30)$$

Здесь Y_0 — начальная концентрация ингибитора.

Экспериментальную проверку приведенных выше формул весьма трудно реализовать, ибо известно, что на начальной стадии трехмерной радикальной полимеризации высока вероятность реакции неэффективной циклизации (или внутрицепного сшивания).^{9, 13, 16, 17, 110–116} Поскольку время формирования цепи порядка секунды, что соответствует долям процента по глубине превращения, на этой стадии полимеризации образуется разбавленный раствор полимера в мономерной среде. Поэтому активный центр будет с большей вероятностью реагировать с подвешенными функциональными группами, принадлежащими собственной цепи, чем с группами чужих цепей. Иными словами, внутримолекулярная реакция циклизации будет превалировать над межмолекулярной реакцией сшивания. Действительно, объем клубка растущей цепи со степенью полимеризации P в первом приближении пропорционален $P^{3/2}$. Соответственно, средняя концентрация подвешенных функциональных групп пропорциональна $P^{-1/2}$. Тогда вероятность того, что хотя бы одна группа прореагирует с концевым радикалом, т.е. образуется внутрицепная сшивка, пропорциональна $P^{1/2}$. Дальнейшее развитие событий носит ярко выраженный автоускоренный характер:^{7, 117} чем больше сшивок внутри цепи, тем меньше объем клубка, следовательно, выше концентрация подвешенных групп и выше вероятность реакции внутримолекулярного сшивания. Удлинение цепей означает также уменьшение их концентрации и, соответственно, снижение вероятности образования межцепных сшивок. Вместе с тем вследствие межцепной сшивки, приводящей на этой стадии к образованию разветвленных макромолекул, также повышается вероятность циклизации, ибо объем макромолекул тем более компактен, чем выше разветвленность.¹¹⁸

Реакция циклизации служит предпосылкой образования микрогеля. Яркий пример микрогелевого механизма трехмерной радикальной полимеризации — реакция полимеризации олигоэфиракрилатов, подробно изученная в работах Королеву (см., например,^{15, 16, 119–123}).

Формирование микрогеля в результате внутримолекулярного сшивания неминуемо приводит к v -синерезису — вытеснению из объема микрогелевой частицы низкомолекулярных компонентов реакционной системы — сомономеров, инициатора.^{15, 120, 123–125} Этот процесс носит автоускоренный характер: при снижении локальной концентрации олигомера в объеме микрогелевой частицы увеличивается вероятность реакции внутрицепного сшивания, с ростом плотности сшивки усиливается микросинерезис. К этому добавляется гель-эффект: подвижность макрорадикалов в сетке резко снижается, время их жизни увеличивается, длина кинетической цепи из подвешенных функциональных групп возрастает. Таким путем уже на малых глубинах превращения формируется крайне неоднородная структура реакционной системы — частицы микрогеля с практически предельной величиной конверсии в среде непрореагировавшего олигомера.

Согласно Королеву,¹⁶ начиная с некоторого момента, а именно при достижении конверсии

$$\alpha_{c1} = \frac{1}{(f-1)\bar{P}_n},$$

все возникающие активные цепи неизбежно реагируют с двойными связями частиц микрогеля, так что новые частицы не образуются, а процесс полимеризации реализуется как увеличение их размеров. Глубина превращения внутри частиц достигает предельного значения. В дальнейшем реакция в основном протекает не в объеме, а в пограничной зоне микрогеля.^{16, 112} Радиусы частиц микрогеля достигают $10^2 - 10^3$ нм, т.е. макроскопических размеров по сравнению с макромолекулярными. Иными словами, выполняется условие $\bar{M}_w \rightarrow \infty$. К тому же эта ситуация типична для постгелевой области при любых процессах гелеобразования: как только возник бесконечный кластер, дальнейший ход процесса сводится к увеличению его массы. Таким образом, α_{c1} можно рассматривать как гель-точку.

С увеличением размеров частиц микрогеля при некоторой конверсии их объемная доля достигнет значения, соответствующего порогу протекания. Это значение конверсии представляет собой вторую точку геля (α_{c2}), которую обычно фиксируют как начало гелеобразования. При этом

$$\alpha_{c2} > \alpha_{c1} > \alpha_c,$$

где α_c — расчетное значение.

Как показано выше, при контролируемой ионной радикальной полимеризации также возможна реакция циклизации, но выражена она весьма слабо. Это объясняется тем, что по сравнению с радикальными процессами концентрация изначально растущих цепей высока, а их рост замедлен. Таким образом, возможность сравнения данных расчета и эксперимента, исключающих циклизацию, связана с увеличением начальной концентрации цепей и кардинальным уменьшением их длины. Другими словами, необходимо увеличивать скорость инициирования и/или использовать ингибитор.

Последний прием использован в работе⁹⁸, результаты которой представлены в табл. 4. Полимеризацию диметакрилата триэтиленгликоля инициировали дициклогексилпероксикарбонатом при соотношении (исключая опыты, отмеченные сноской^a) инициатор:ингибитор = 2:1. Заметим, что константа обрыва (k_t) составляет $\sim 10^2$ л · моль⁻¹ · с⁻¹ в случае тринитротолуола и $\sim 2 \cdot 10^3$ в случае бензохинона.

Таблица 4. Зависимость величины критической конверсии от концентрации ингибитора.⁹⁸

Концентрация ингибитора, моль · л ⁻¹	α_c	
	эксперимент	расчет
<i>Ингибитор — тринитротолуол</i>		
0.05	~ 0.01	0.0009
0.1	0.06	0.0018
0.2	0.08	0.0036
0.5	0.11	0.009
<i>Ингибитор — бензохинон</i>		
0.005 (4) ^a	0.065	0.0018
0.005 (2) ^a	0.055	0.0018
0.005 (1) ^a	0.045	0.0018
0.01	0.085	0.0036
0.05	0.125	0.018
0.1	0.135	0.036
0.3	0.16	0.072
0.5	0.19	0.18

^a Числа в скобках — скорость инициирования ($W \cdot 10^7$ моль · л⁻¹ · с⁻¹).

С увеличением концентрации ингибитора (особенно более активного бензохинона) явно просматривается тенденция к сближению расчетных и измеренных значений α_c . Таким образом, можно считать, что в идеальном случае полученные формулы могут описывать процесс радикальной трехмерной полимеризации.

Дополнительное осложнение при трехмерной полимеризации связано с тем, что у полифункциональных сомономеров реакционные способности исходной и подвешенной функциональных групп могут быть разными. Формально такие случаи можно рассматривать как эффект замещения.

К сожалению, на этот счет экспериментальных данных весьма немного. Ландэн и Макоско¹²⁶ нашли, что при радикальной сополимеризации метилметакрилата с диметакрилатом этиленгликоля ~3% подвешенных двойных связей в самом начале процесса расходятся на циклизацию, а в дальнейшем у них реакционная способность примерно вдвое меньше, чем у метилметакрилата, причем тем ниже, чем выше концентрация сшивающего агента:

Диметакрилат, мол. %	0.57	1.14	1.70
k_{11}/k_{13}	1.86	2.22	2.86

Здесь k_{11} и k_{13} — кинетические константы реакций радикала с мономером и подвешенной группой соответственно.

Повышенный расход подвешенных групп на ранней стадии гомополимеризации дивинилбензола и его сополимеризации со стиролом в разбавленном растворе наблюдали авторы работы¹²⁷. Они заключили, что если исключить циклизацию и множественные сшивки, ведущие к формированию микрогеля, то подвески более активны из-за их повышенной концентрации около радикального центра. Макрогель образуется при взаимодействии микрогелевых частиц, и в этом процессе подвешенные двойные связи на один–два порядка менее активны, чем винильные группы исходных сомономеров.

По данным Мацумото,¹³ аллильные связи сомономеров и подвешенных групп по реакционной способности со-

поставимы, однако вступление в реакцию последних затруднено по структурным причинам.[†] Измерение концентрации подвешенных двойных связей при радикальной сополимеризации стирола и диметакрилата этиленгликоля¹²⁸ показало, что на ранней стадии они расходуются по реакции циклизации с образованием микрогеля. Затем наблюдается их относительное накопление из-за того, что реакция протекает в объеме неоднородно, локализуясь на периферии микрогелевых зерен.^{13, 16, 17, 129}

Иде и Фукуда⁷⁴ методом ЯМР ¹H в режиме NMRP оценили константу сополимеризации (r_p) стирола со второй двойной связью прореагировавшего по первой 4,4'-дивинил-бифенила и нашли, что $r_p = 1.0 \pm 0.1$.

Таким образом, можно заключить, что в отличие от реагентов поликонденсационного типа при полимеризации эффект замещения, по-видимому, имеет не химическую природу, а скорее обусловлен стерическими ограничениями. Тем не менее следует оценить влияние этого эффекта на величину критической конверсии. Такая оценка проведена в работе⁹⁹.

Для учета исходных и подвешенных функциональных групп введем ПФ, характеризующую систему в начальном состоянии,

$$Z(q) = \sum_i q^i m_i,$$

где $i = 1, 2, \dots, f$; m_i — концентрация i -функциональных мономеров.

Систему кинетических уравнений можно представить в виде

$$\frac{dm_i}{dt} = -ik_{p1}m_iR$$

(k_{p1} — константа роста по первичным группам), откуда следует простое уравнение для производящей функции

$$\frac{\partial Z(q)}{\partial t} = -qk_{p1} \frac{\partial Z(q)}{\partial q} R. \quad (31)$$

Решение уравнения (31) методом характеристик дает

$$Z(q) = \sum_{i=1}^f q^i m_{i,0} e^{-ik_{p1}\tau},$$

где $m_{i,0}$ — начальная концентрация i -функционального мономера,

$$\tau = \int_0^t R(\xi) d\xi,$$

ξ — переменная интегрирования.

Уравнение (31) может быть решено методом моментов (как и ранее, нижний индекс 2, характеризующий функциональность реагента, означает дифференцирование по q столько раз, сколько он повторяется). Последовательное дифференцирование выражения (31) приводит к незамкнутой системе уравнений

$$\frac{dZ}{dt} = -k_{p1}RZ_2, \quad (32)$$

[†] Затрудненность встречи функциональной группы с радикалом обусловлена, во-первых, связанностью (зависимостью вероятности столкновения от длины разделяющей их цепи), а во-вторых — диффузионными затруднениями.

$$\frac{dZ_2}{dt} = -k_{p1}R(Z_2 + Z_{22}),$$

$$\frac{dZ_{22}}{dt} = -k_{p1}R(2Z_{22} + Z_{222}),$$

$$\frac{dZ_{222}}{dt} = -k_{p1}R(3Z_{222} + Z_{2222})$$

и т.д.

Однако следует заметить, что благодаря ограничению исходной системы мономеров по функциональности систему (32) удастся обрезать. Действительно,

$$Z_2(q) = \sum_{i=1}^f iq^{i-1}m_i,$$

$$Z_{22}(q) = \sum_{i=1}^f i(i-1)q^{i-2}m_i,$$

$$Z_{222}(q) = \sum_{i=1}^f i(i-1)(i-2)q^{i-3}m_i$$

и т.д.

Так что $Z_{22} = 0$ для линейной полимеризации ($f = 1$); $Z_{222} = 0$, если функциональность не больше двух; $Z_{2222} = 0$, если $f = 3$.

Схема, описывающая процесс трехмерной полимеризации и учитывающая изменение константы роста цепи по подвешенным группам (k_{p2}), естественно, становится более сложной. Соответственно, системы дифференциальных уравнений для концентраций макромолекул и моментов производящих функций изменятся. В работе⁹⁹ показано, что, во-первых, как и выше, α_c зависит только от второго момента распределения начальных мономеров по функциональности (Z_{22}); во-вторых, в случае «живой» полимеризации применимы следующие формулы:

$$\alpha_c = \left(\frac{k_{p1}I_0}{k_{p2}Z_{22}(0)} \right)^{1/2},$$

$$\alpha_c = \left(\frac{k_{p1}^2 k_i I_0}{k_{p2}^2 k_p Z_{22}^2(0)} \right)^{1/3}.$$

Для радикальной полимеризации с квадратичным обрывом

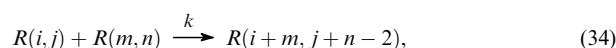
$$\alpha_c = \phi \frac{k_{p1}R}{k_{p2}Z_{22}(0)}. \quad (33)$$

Здесь R — стационарная концентрация радикалов, а коэффициент ϕ равен 1/3 при обрыве рекомбинацией и 1/2 при диспропорционировании.

2. Поликонденсация

В случае поликонденсации ввиду отсутствия активных центров макромолекула изображается как $R(m, n)$, где m — число звеньев в цепи, n — число функциональных групп. Естественно, что это упрощенный вариант, в котором принято, что между собой реагируют функциональные группы одного и того же типа.

Этот вид реакций описывается схемой



приводящей к бесконечной системе дифференциальных уравнений общего вида

$$\begin{aligned} \frac{dR(i, j)}{dt} = & -kjR(i, j) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} nR(m, n) + \\ & + \frac{1}{2}k \sum_{n=1}^{j-1} \sum_{m=1}^{i-1} (j-n)R(i-m, j-n)nR(m, n), \end{aligned} \quad (35)$$

которые относятся к типу уравнения Смолуховского.¹³⁰ В общем случае в этих процессах принимается, что кинетические константы зависят от размера реагирующих частиц. Уравнение (35) описывает широкий круг процессов коагуляции, поэтому его анализу и решениям посвящено много работ (см., например,^{8, 9, 21, 41, 130–140}). Здесь для простоты положено, что $k_{ij} \equiv k$.

В терминах ПФ система (35) имеет вид

$$\frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial t} = -kq_2 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} F + \frac{1}{2}k \left(\frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} \right)^2, \quad (36)$$

где

$$F = \sum_{i,j,l} jR(i, j)$$

— общая концентрация реакционноспособных функциональных групп.

Поскольку между размером макромолекулы i и числом присоединенных к ней функциональных групп j имеется однозначная связь, а именно,

$$j = (\bar{f}_n - 2)i + 2, \quad (37)$$

соотношения (34)–(36) можно упростить, ограничившись одной переменной, скажем числом звеньев. Тогда уравнение (36) примет вид

$$\frac{\partial \Phi(q)}{\partial t} = -kq \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q} F + \frac{1}{2}k \left(\frac{\partial \Phi(q)}{\partial q} \right)^2. \quad (37a)$$

В представленном варианте это уравнение имеет следующее аналитическое решение:

$$\begin{aligned} \Phi(q) = & \sum_i R_i(0) \chi^i - \left[kt \left(\sum_i iR_i(0) \chi^{i-1} \right) \right] / 2(1 + kF(0)t), \\ q = & \chi + \left\{ \chi - \left[\sum_i iR_i(0) \chi^{i-1} \right] / F(0) \right\} kF(0)t. \end{aligned} \quad (38)$$

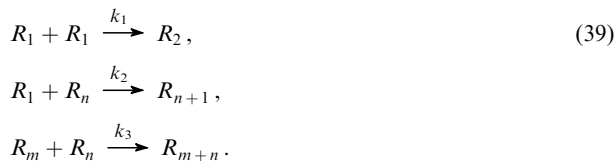
Здесь $R_i(0)$ — исходная концентрация i -функциональных олигомеров, χ — некоторый параметр, $F(0)$ — общая начальная концентрация функциональных групп.

Душеком¹⁴¹ показано, что решение уравнения (38) ветвится в момент времени t_c , который соответствует гел-точке,

$$\alpha_c = \frac{1 - F(t_c)}{F(0)}.$$

Если процесс протекает с эффектом замещения в первой сфере (т.е. после реагирования первой функциональной группы все остальные группы имеют одну и ту же, но отличную от исходной реакционную способность) схема (34) и система уравнений (35) усложняются. По реакционной способности функциональных групп исходные

молекулы (R_1) и продукты превращения ($R_i, i > 1$) различаются из-за эффекта замещения в первой сфере. Поэтому их надо рассматривать отдельно. Таким образом,



В схеме (39), учитывающей функциональность согласно соотношению (37), подстрочный индекс означает число звеньев в макромолекуле. Различные кинетические константы отражают эффект замещения.

Рассмотрим упрощенный вариант, основанный на предположении об аддитивности энергии активации, вследствие чего $k_2/k_1 = \varepsilon$, $k_3/k_1 = \varepsilon^2$. С учетом этих допущений получаем

$$\frac{dR_1}{k_1 dt} = -fR_1(fR_1 + \varepsilon F) - f^2 R_1^2, \quad (40)$$

$$\frac{dR_2}{k_1 dt} = -\varepsilon(2f-2)R_2(fR_1 + \varepsilon F) + f^2 R_1^2,$$

$$\frac{dR_3}{k_1 dt} = -\varepsilon(3f-4)R_3(fR_1 + \varepsilon F) + \varepsilon fR_1(2f-2)R_2,$$

$$\frac{dR_n}{k_1 dt} = -\varepsilon(nf-2n+2)R_n(fR_1 + \varepsilon F) +$$

$$\begin{aligned} &+ \varepsilon fR_1 \left[(n-1)(f-2) + 2 \right] R_{n-1} + \\ &+ \frac{\varepsilon^2}{2} \sum_{i=2}^{n-2} (if-2i+2)R_i \left[(f-2)(n-i) + 2 \right] R_{n-i}, \end{aligned}$$

где

$$F = \sum_{i=2}^{\infty} (if-2i+2)R_i, \text{ а } n = 4, 5, \dots$$

В отличие от предыдущего случая ПФ не включает в себя исходные реагенты

$$\Phi(q) = \sum_{i=2}^{\infty} q^i R_i.$$

Уравнение для ПФ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(q)}{k_1 \partial t} &= q^2 f^2 R_1^2 - \varepsilon^2 \left[q(f-2)\Phi'(q) + 2\Phi(q) \right] F + \\ &+ \varepsilon(q-1)fR_1 \left[q(f-2)\Phi'(q) + \right. \\ &\left. + 2\Phi(q) \right] + \frac{\varepsilon^2}{2} \left[q(f-2)\Phi'(q) + 2\Phi(q) \right]^2, \end{aligned} \quad (41)$$

где $\Phi'(q)$ — первая производная по q . При $t = 0$ имеем $R_i = 0$, $\Phi(q) = 0$, $R_1 = R_0$.

Гель-точку находим, решая уравнение (41) методом моментов ПФ,

$$\frac{d\Phi}{k_1 dt} = \frac{1}{2} f^2 R_1^2 - \frac{\varepsilon^2}{2} F^2, \quad (42)$$

$$\frac{d\Phi_1}{k_1 dt} = f^2 R_1^2 + \varepsilon fR_1 F,$$

$$\frac{d\Phi_2}{k_1 dt} = f^2 R_1^2 + 2\varepsilon fR_1[(f-2)\Phi_2 + f\Phi_1] + \varepsilon^2[(f-2)\Phi_2 + f\Phi_1]^2,$$

$$\frac{dR_1}{k_1 dt} = -f^2 R_1^2 - \varepsilon fR_1 F,$$

$$F = (f-2)\Phi_1 + 2\Phi.$$

Результат решения приведен на рис. 15.

Как видно, отрицательный эффект замещения ($k_2/k_1 < 1$) ведет к росту α_c , положительный ($k_2/k_1 > 1$) — к существенному уменьшению этой величины.

Чаще всего взаимодействуют разнотипные функциональные группы, что требует введения второго параметра

$$R(i, j) + R(m, n) \xrightarrow{k} R(i+m-1, j+n-1).$$

В данном случае мы опускаем характеристику величины макромолекулы и определяем ее числом функциональных групп каждого типа.

Соответственно,

$$\frac{dR(i, j)}{dt} = \quad (43)$$

$$\begin{aligned} &- k i R(i, j) \sum_{m, n=1}^{\infty} n R(m, n) - k j R(i, j) \sum_{m, n=1}^{\infty} m R(m, n) + \\ &+ k \sum_{m, n=1}^{i-1, j-1} (j-n+1) R(i-m, j-n+1) (m+1) R(m+1, n), \end{aligned}$$

и далее

$$\frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial t} = -k q_1 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_1} F_2 - k q_2 \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2} F_1 + k \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_1} \frac{\partial \Phi(\vec{q})}{\partial q_2}. \quad (44)$$

Здесь фиктивные переменные q_1 и q_2 относятся к различным функциональным группам.

Решение этого уравнения в параметрическом виде таково:

$$\Phi(\vec{q}, t) = \sum_i a_i \chi_1^i + \sum_j b_j \chi_2^j - \alpha \alpha_a, \quad (45)$$

$$\alpha \alpha_a = b \alpha_b,$$

$$q_1 = \frac{b \chi_1 - \alpha_a \sum_j j b_j \chi_2^{j-1}}{b(1 - \alpha_a)},$$

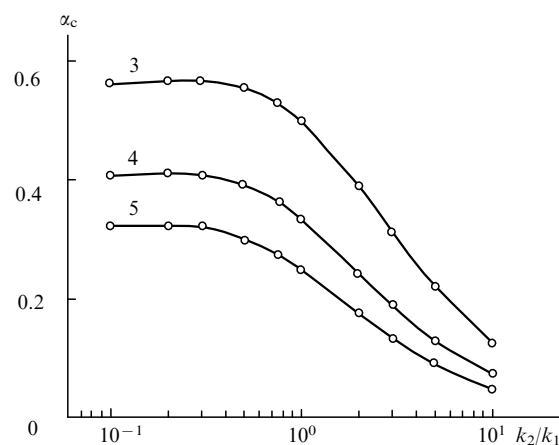


Рис. 15. Зависимости α_c от k_2/k_1 при f -функциональной поликонденсации, иллюстрирующие эффект замещения. Числа на кривых — значения f .

$$q_2 = \frac{\alpha \chi_2 - \alpha_b \sum_i i a_i \chi_1^{i-1}}{a(1 - \alpha_b)}.$$

Здесь индекс a относится к функциональным группам одного типа, индекс b — второго; a_i и b_i — начальные концентрации i -функциональных олигомеров (подразумевается возможность наличия распределения по типам функциональности), $\sum_i i a_i = a$, $\sum_j j b_j = b$; α — конверсия по соответствующим группам; χ_1 и χ_2 — параметры, значения которых находят в ходе решения.

Дифференцирование α по q_1 и q_2 дает возможность получить значение для гель-точки:

$$(\alpha_a \alpha_b)_c = \frac{1}{(\bar{f}_{aw} - 1)(\bar{f}_{bw} - 1)},$$

где

$$\bar{f}_{aw} = \sum_i i^2 a_i,$$

$$\bar{f}_{bw} = \sum_i i^2 b_i$$

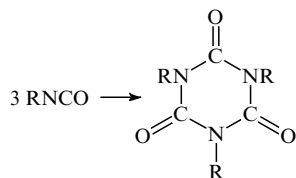
— средневесовые функциональности для групп типа a и b соответственно.

В более сложных случаях, например, когда в реакции принимают участие несколько типов функциональных групп с различной реакционной способностью, такого простого решения получить не удастся.

При наличии эффекта замещения в компоненте одного типа и отсутствии такового в другом для решения задачи применим метод, основанный на концепции блоков связей (см. раздел III). Если эффект замещения присущ обоим компонентам, необходимо прибегнуть к общему кинетическому подходу, продемонстрированному выше для случая f -функциональной поликонденсации с эффектом замещения.

3. Реакция циклотримеризации

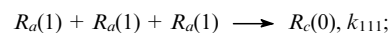
Реакция циклотримеризации характерна для изоцианатов,^{142–144} производных циановой кислоты^{145,146} и алкинов.^{147–149} С кинетической точки зрения — это особый случай поликонденсационных процессов, ибо рост полимерной цепи осуществляется за счет взаимодействия не двух, как обычно, а трех функциональных групп. Например, для изоцианатов независимо от химических особенностей довольно сложного механизма реакции¹⁵⁰ ее можно представить как тримолекулярную в некотором фиктивном масштабе времени.¹⁵¹



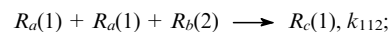
Принимая во внимание сказанное, общую схему циклотримеризации моно- и бифункциональных олигомеров с учетом разной реакционной способности функциональных групп и эффекта замещения можно выразить следующим образом (тип группы обозначен подстрочным индексом, их число указано в скобках, справа приведена кинетическая константа).^{152,153}

реагенты и кинетические константы

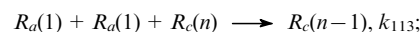
— три монофункциональных мономера (тип a)



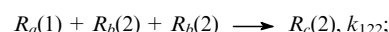
— два монофункциональных и один бифункциональный мономеры (тип b)



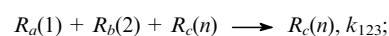
— два монофункциональных мономера и один полифункциональный олигомер (тип c)



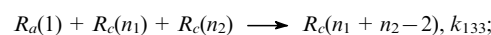
— один монофункциональный и два бифункциональных мономеры



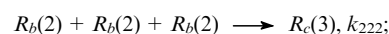
— один моно-, один би- и один полифункциональный олигомеры



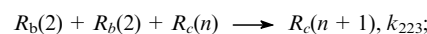
— один моно- и два полифункциональных олигомеры



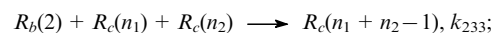
— три бифункциональных олигомера



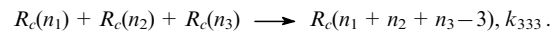
— два би- и один полифункциональный олигомеры



— один би- и два полифункциональных олигомеры



— три полифункциональных олигомера



Допущение аддитивности энергии активации позволяет свести десять кинетических констант к трем, согласно принципу

$$k_{abc} = k_a k_b k_c.$$

При этом условии соответствующая система дифференциальных уравнений принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{dR(n)}{dt} = & -n k_3 R(n) F^2 + k_1^2 R_a^2(1) k_3 R_c(n+1) + \\ & + k_1 R_a(1) k_3^2 \sum_{j=1}^{n+1} j(n-j+2) R_c(j) R_c(n-j+2) + \\ & + 4 k_2^2 R_b^2(2) k_3 R_c(n-1) + k_1 R_a(1) k_2 R_b(2) k_3 R_c(n) + \\ & + 2 k_2 R_b(2) k_3^2 \sum_{j=1}^n j(n-j+2) R_c(j) R_c(n-j+2) + \\ & + \frac{1}{3} k_3^3 \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=1}^i i j (n-i-j+1) R_c(i) R_c(j) R_c(n-i-j+1), \end{aligned} \quad (46)$$

где

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

$A = R_a(1)$ — общая концентрация функциональных групп a -типа, $B = 2R_b(2)$ — то же b -типа и $C = \sum_n n R_c(n)$ — то же c -типа.

При $t = 0$ имеем $A = A_0$, $B = B_0$ и $C = 0$.

Использование производящей функции

$$\Phi(q) = \sum_n q^n R_c(n)$$

позволяет описать кинетику циклотримеризации системой следующих уравнений:

$$\frac{dR_a(1)}{dt} = -k_1 R_a(1) F^2, \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_b(2)}{dt} &= -2k_2 R_b(2) F^2 \frac{\partial \Phi(q)}{\partial t} = \\ &= -k_3 q \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q} F^2 + \frac{1}{3} \left(k_1 R_a(1) + 2q k_2 R_b(2) + k_3 \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q} \right)^3, \end{aligned}$$

где $\Phi(1) = N$ — число цепей,

$$\frac{\partial \Phi(1)}{\partial q} \equiv \Phi_q = C,$$

$$\bar{f}_n = \frac{\Phi_q}{\Phi(1)}.$$

Второй момент

$$\frac{\partial^2 \Phi(1)}{\partial q^2} \equiv \Phi_{qq},$$

$$\bar{f}_w = \frac{\Phi_{qq}}{\Phi_q} + 1.$$

Система уравнений для моментов ПФ имеет следующий вид:

$$\frac{d\Phi}{dt} = -k_3 \Phi_q F^2 + \frac{1}{3} F^3,$$

$$\frac{d\Phi_q}{dt} = 2k_2 R_b(2) F^2 - k_3 \Phi_q F^2,$$

$$\frac{d\Phi_{qq}}{dt} = 2F \left[(k_3 \Phi_{qq} + 2k_2 R_b(2))^2 - k_3 \Phi_{qq} F \right].$$

Начальные условия: A_0 , B_0 , $C = 0$, $\Phi(q) = 0$, соответственно, равны нулю и все моменты ПФ.

Результаты расчетов,¹⁵² показывающих зависимость α_c от состава реакционной смеси и относительной реакционной способности функциональных групп, но без учета эффекта замещения (т.е. $k_1 \neq k_2 = k_3$), представлены на рис. 16.

При высоком содержании монофункционального компонента (кривая 5) приходим к естественному результату — отсутствию гелевых точек. Однако это явление наблюдается только в случае сравнительно близкой реакционной способности реагентов (см. интервал разрыва кривой 5). Если различие велико, то гелевая точка достижима.

Следует отметить экзотический характер зависимости, а именно, уменьшение α_c от концентрации обрывателя цепи развития сетки, монофункционального агента (в случае его низкой реакционной способности). Это обусловлено тем, что сетка формируется главным образом за счет бифункционального агента, и α_c уменьшается из-за снижения доли последнего.

Заметим, что рассмотренный пример мог быть проанализирован статистическими методами, чего нельзя сделать в следующем случае.

Результаты расчетов,¹⁵³ показывающих зависимость α_c от состава реакционной смеси и величины эффекта замещения, т.е. от относительной реакционной способности функциональных групп C (величины k_3) при условии $k_1 = k_2$,

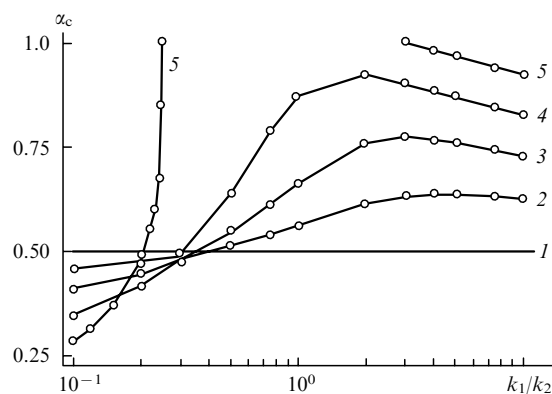


Рис. 16. Зависимости критической конверсии от концентрации монофункционального изоцианата и его реакционной способности.

$k_3 = k_2$; $n_1 = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5).

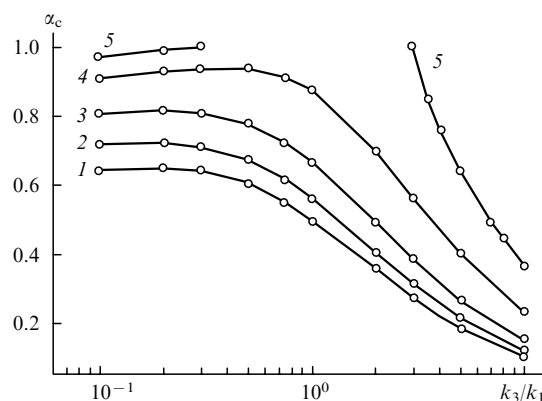


Рис. 17. Зависимости критической конверсии от состава реакционной смеси и величины эффекта замещения.

$k_1 = k_2$; $n_1 = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.7 (5).

представлены на рис. 17. Характерно, что при положительном эффекте замещения α_c понижается, а при отрицательном — несколько повышается α_c . Надо заметить, что эта закономерность типична для обычных процессов поликонденсации (см., например, рис. 15). Положение разрыва на кривой 5 свидетельствует о том, что высокая концентрация монофункционального агента исключает сеткообразование только в случае относительно слабого эффекта замещения.

Результат, представленный на рис. 17 кривой 1, ранее получен рекурсивным методом в работе¹⁵⁴. Этот подход, разработанный Миллером и Макоско,^{155, 156} по существу, аналогичен обсужденному выше, основанному на концепции блоков связей: в качестве такого блока рассматривается трехмерный цикл.

V. Критически разветвленные макромолекулы (критические кластеры)

При формировании сетчатых полимеров любым способом — путем поликонденсации, полимеризации или сшивания — наблюдается значительный рост молекулярной массы и уширение ММР по мере достижения критической конверсии.⁹ Вместе с тем за гелевой точкой ММР компонентов, составляющих золь-фракцию, т.е. имеющих конечные размеры макромолекул, сужается. Таким образом, в гелевой точке полимер

обладает весьма своеобразной топологической структурой, для характеристики которой используют фракталы.^{1,157} Фрактальная размерность кластера (D_f) определяется соотношением его объема и массы

$$R \propto M^{1/D_f},$$

где R — радиус, M — масса кластера, для плотного объекта $D_f = 3$. Как известно,^{158,159} для линейных «бестелесных» цепей $D_f = 2$, с учетом эффекта исключенного объема $D_f = 5/3$. Согласно перколяционной теории,^{1,157} в области критической конверсии $D_f = 2.53$.

Для описания характера изменения молекулярной массы критических кластеров при приближении к точке геля обычно используют^{1,157–159} скейлинговые соотношения типа

$$\bar{M}_w \propto |\alpha_c - \alpha|^{-\gamma}. \quad (48)$$

При $\alpha < \alpha_c$ формула (48) относится ко всей массе полимера, при $\alpha > \alpha_c$ — к золь-фракции.

Согласно статистическим расчетам,^{2,3} в простом случае f -функциональной поликонденсации

$$\bar{P}_w = \frac{1 + \alpha}{1 - (f-1)\alpha} \equiv \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha/\alpha_c} \propto (\alpha_c - \alpha)^{-1}$$

при $\alpha \rightarrow \alpha_c$.

Таким образом, при статистическом подходе $\gamma = 1$.

Этот же результат получен и в кинетическом расчете¹⁵² (рис. 18).

В обоих случаях не принята во внимание возможность циклизации. При компьютерном моделировании процессов гелеобразования учтены последняя реакция и эффект исключенного объема. В итоге получено,^{1,157} что $\gamma \approx 1.7$.

Немногочисленные экспериментальные данные довольно противоречивы. Так, в работе¹⁶⁰ (рис. 19,а) $\gamma \approx 1$, в работе¹⁶¹ (рис. 19,б) $\gamma \approx 2.7$. Следует заметить, что в обеих работах изучали реакции поликонденсации: в первой — декаметилглицоль + бензол-1,3,5-триуксусная кислота, во второй — $\text{Si}(\text{OMe})_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Возможно, проблема заключается в том, насколько мала величина $(\alpha_c - \alpha)/\alpha_c$: в первом случае она на порядок меньше. А, как видно из данных, приведенных на рис. 18, скейлинговая зависимость проявляется только по достижении доста-

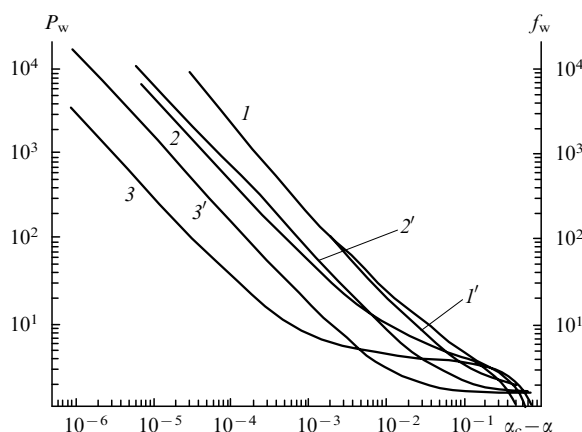


Рис. 18. Структурные характеристики разветвленных продуктов реакции циклотримеризации.¹⁵² P_w (1, 2, 3) и f_w (1', 2', 3') вблизи геле-точки; $n_1 = 0.18$ (1, 1'), 0.57 (2, 2'), 0.65 (3, 3'); $k_1 = k_2 = k_3$.

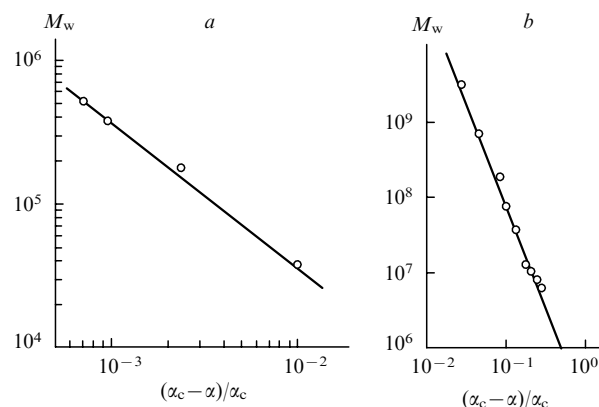


Рис. 19. Зависимость молекулярной массы полимера от глубины превращения вблизи геле-точки по данным работ¹⁶⁰ (а) и¹⁶¹ (б).

точно низких ($< 10^{-2}$) значений этого отношения. Правда, Шмидт и Бурхард,¹⁶² исследуя анионную сополимеризацию стирола и дивинилбензола, нашли, что $\gamma \approx 1$ в интервале $(\alpha_c - \alpha)/\alpha_c \approx 10^{-1} - 10^{-2}$. Другой причиной может служить различие в степени циклизации. В работах^{160,162} установлено, что внутрицепное сшивание минимально, а авторы публикации¹⁶¹ этот процесс не контролировали, но реакцию проводили в растворе, что, по всей видимости, способствовало циклизации. В пользу такого вывода свидетельствуют данные статьи¹⁶³, в которой методом статического и динамического светорассеяния изучались критически разветвленные полиуретаны. Показано, что полимер, синтезированный в блоке, отвечает классическому соотношению Флори–Штокмайера, тогда как полученный в растворе в диметилформамиде описывается в рамках перколяционного подхода.

Релаксационные свойства полимерной системы в геле-точке описываются не экспоненциальным, а степенным законом^{164–166}

$$G(t) \propto t^{-n}, \quad (49)$$

где G — релаксационный модуль сдвига. Показатель n связан с фрактальной размерностью соотношением¹⁶⁷

$$n = \frac{D}{D_f + 2},$$

где D — размерность пространства, т.е. $n = 0.66$ для трехмерного пространства.

Следствием формулы (49) является степенной вид частотной зависимости релаксационного модуля:

$$G' = \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right),$$

$$G'' = \omega^n \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right).$$

Следовательно, $\tan \delta$ не зависит от частоты;

$$\delta = \frac{\pi n}{2}.$$

Теоретические оценки¹⁶⁸ дают значение $n = 0.706$.

VI. Заключение

Изложенный материал демонстрирует возможность точного вычисления величины критической конверсии на основе пред-

ставлений о механизме и кинетике процессов гелеобразования. Естественно, что при этом не учитывается целый ряд осложняющих обстоятельств, таких как побочные реакции, влияние структурной организации исходной системы или ее изменение в ходе реакции.^{17, 111} Однако очевидно, что для решения проблем, возникающих при использовании технологических процессов, включающих трехмерную полимеризацию (или поликонденсацию), оценка α_c даже в таком идеальном варианте не только полезна, но и необходима.

Особая проблема заключается в адекватности экспериментальных методов определения геле-точки в условиях сложной и изменяющейся в ходе реакции молекулярной, надмолекулярной и фазовой структуры среды. Например, в работе¹⁶⁹ показано, что глубина отверждения диглицидилового эфира бисфенола А под действием 4,4'-диаминодициклогексилметана, при которой происходит резкий излом реокинетических кривых, оказывается меньше геле-точки, причем тем меньше, чем ниже температура отверждения. Для определения α_c в случае поликонденсации олигомеров (полиэпоксидов, полиуретанов и т.п.), которая сопровождается образованием функциональных групп, способных к сильному межмолекулярному взаимодействию (формируется сетка лабильных межмолекулярных связей), обычно используют вискозиметрию или иные реокинетические методы.¹⁷⁰

Характерным примером ограниченности релаксационных методов могут служить работы по диэлектрической спектроскопии. Так, авторы публикации¹⁷¹ гелеобразованию приписали точку перегиба на логарифмической зависимости проводимости от времени, так как установлено хорошее согласие между временами, соответствующими точкам перегиба, и временами гелеобразования, полученными реологическими методами. Однако большинство исследователей (см., например,^{172–177}) такого соответствия не обнаруживают. Авторы публикации¹⁷⁸ экстраполировали величину сквозной проводимости к нулевому значению и показали, что времена, соответствующие этой точке, хотя и коррелируют с данными, полученными методом крутильного маятника,¹⁶⁹ но не согласуются с данными гель-золь-анализа.

Причиной такого несоответствия могут быть по крайней мере два физических обстоятельства.

Во-первых, в точке геля происходит расщепление релаксационных свойств системы. Образование бесконечного кластера, который в дальнейшем в ходе процесса трансформируется в геле-фракцию, приводит к тому, что макровязкость системы становится бесконечно большой. Вместе с тем микровязкость золь-фракции никакого скачка в области критической конверсии не претерпевает. Более того, поскольку ее средняя молекулярная масса уменьшается, можно ожидать даже снижения микровязкости. Следовательно, нет никаких оснований считать, что в геле-точке подвижность низкомолекулярных носителей зарядов станет нулевой. Соответственно, сквозная проводимость в этом случае будет нечувствительна к гелеобразованию.

Второе обстоятельство, которое, как отмечено выше, следует учитывать, это образование лабильной сетки физических связей. В этом случае можно ожидать снижения подвижности носителей заряда до того, как начнет формироваться сетка химических связей. Именно эту закономерность наблюдали в работах^{174, 178}. И наконец, в целом ряде исследований (см., например,^{179–184}) установлено, что изменение времени релаксации в процессе отверждения определяется в первую очередь застекловыванием системы, но не гелеобразованием.

Литература

1. D.Stauffer. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis, London, 1985
2. P.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca Cornell. Univ. Press, New York, 1953
3. P.J.Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941)
4. P.J.Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3091 (1941)
5. P.J.Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3096 (1941)
6. W.H.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
7. W.H.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **12**, 125 (1944)
8. С.И.Кучанов. *Методы кинетических расчетов в химии полимеров*. Химия, Москва, 1978
9. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
10. М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Докл. АН СССР*, **259**, 856 (1981)
11. K.Dušek. *Polym. Bull.*, **13**, 321 (1985)
12. H.Galina. *Europhys. Lett.*, **3**, 1155 (1987)
13. A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **123**, 41 (1995)
14. Т.Ф.Иржак, Г.В.Королев, В.И.Иржак. *Хим. физика*, **21**, 58 (2002)
15. Г.В.Королев, М.М.Могилевич, И.В.Голиков. *Сетчатые полиакрилаты. Структурная микрогетерогенность, физические сетки, деформационные и прочностные свойства*. Химия, Москва, 1995
16. Г.В.Королев, М.М.Могилевич. *Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры*. Химия, Санкт-Петербург, 2006
17. С.М.Межиковский, В.И.Иржак. *Химическая физика отверждения олигомеров*. Наука, Москва, 2008
18. К.В.Вацуро, Г.Л.Мищенко. *Именные реакции в органической химии*. Химия, Москва, 1976
19. С.Г.Энтелис, В.В.Евреин, А.И.Кузаев. *Реакционноспособные олигомеры*. Химия, Москва, 1985
20. V.I.Irzhak, M.L.Tai, N.I.Peregudov, T.F.Irzhak. *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 523 (1994)
21. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **66**, 598 (1997) [*Russ. Chem. Rev.*, **66**, 547 (1997)]
22. А.Т.Баруча-Рид. *Элементы теории марковских процессов и их приложения*. Наука, Москва, 1969
23. I.J.Good. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **56**, 367 (1960)
24. M.Gordon. *Proc. R. Soc. (London)*, **268**, 240 (1962)
25. S.Kuchanov, H.Slot, A.Stroeks. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 563 (2004)
26. E.Girard-Reydet, C.C.Riccardi, H.Sautereau, J.-P.Pascual. *Macromolecules*, **28**, 7599 (1995)
27. С.И.Кучанов, Е.С.Паволоцкая. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **24**, 2190 (1982)
28. H.Galina, K.Kaczmarek, B.Para, B.Sanecka. *Macromol. Theory Simul.*, **1**, 37 (1992)
29. M.Gordon, G.R.Scantlebury. *Proc. R. Soc. (London)*, **292**, 380 (1966)
30. H.Galina, J.Lechowicz, B.Paka, B.Sanecka. *Polimery-Twor. Wielkocast.*, **39**, 429 (1994)
31. С.И.Кучанов. *Докл. АН СССР*, **249**, 899 (1979)
32. М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **25**, 2305 (1983)
33. Т.Ф.Иржак, Н.И.Перегудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 914 (1994)
34. Т.Ф.Иржак, Н.И.Перегудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 653 (1995)
35. Т.Ф.Иржак, Н.И.Перегудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **37**, 2071 (1995)
36. Т.Ф.Иржак, Н.И.Перегудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **38**, 1921 (1996)
37. T.F.Irzhak, N.I.Peregudov, M.L.Tai, V.I.Irzhak. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **102**, 42 (1996)
38. Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **39**, 2011 (1997)
39. Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак, Р.Я.Дебердеев. *Докл. АН*, **393**, 309 (2003)
40. Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Т.Ф.Иржак, Р.Я.Дебердеев, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 412 (2004)

41. H.Galina, J.B.Lechowicz. *Macromol. Symp.*, **174**, 307 (2001)
42. C.Dybowski. *Anal. Chem.*, **70**, 1 (1998)
43. D.P.R.Kint, A.Martinez de Ilarduya. *Macromolecules*, **35**, 314 (2002)
44. A.Martinez de Ilarduya, D.P.R.Kint. *Macromolecules*, **33**, 4596 (2000)
45. X.-M.Zhou, Z.-H.Jiang. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1624 (2005)
46. А.А.Берлин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **20**, 483 (1978)
47. С.И.Кучанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **18**, 1878 (1976)
48. Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **406**, 62 (2006)
49. M.Wulkow. *Macromol. React. Eng.*, **2**, 461 (2008)
50. M.Wulkow. *Macromol. Theory Simul.*, **5**, 393 (1996)
51. E.-H.P.Wolf, A.N.R.Bos. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1163 (1997)
52. P.Canu, W.H.Ray. *Comput. Chem. Eng.*, **15**, 549 (1991)
53. G.D.Verros, T.Latsos, D.S.Achilias. *Polymer*, **46**, 539 (2005)
54. H.P.Breuer, J.Honercamp, F.Petrucione. *Comput. Polym. Sci.*, **1**, 233 (1991)
55. D.S.Achilias, C.Kiparissides. *Macromolecules*, **25**, 3739 (1992)
56. J.Lu, H.Zhang, Y.Yang. *Macromol. Theory Simul.*, **2**, 747 (1993)
57. K.F.O'Driscoll, M.E.Kuindersma. *Macromol. Theory Simul.*, **3**, 469 (1994)
58. C.V.Freyer, J.Manz, O.Nuyken. *Macromol. Theory Simul.*, **3**, 845 (1994)
59. W.Ray. *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem.*, **8**, 1 (1972)
60. R.Wang, Y.Luo, B.-G.Li, S.Zhu. *Macromolecules*, **42**, 85 (2009)
61. A.Butte, A.Ghielmi, G.Stori, M.Morbidelli. *Macromol. Theory Simul.*, **8**, 498 (1999)
62. Н.Г.Таганов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **23**, 2772 (1981)
63. Б.А.Розенберг, В.И.Иржак, Н.С.Ениколопан. *Межцепной обмен в полимерах*. Химия, Москва, 1975
64. R.F.Bates, G.J.Howard. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, **16**, 921 (1967)
65. D.J.Worsfold. *Macromolecules*, **3**, 514 (1970)
66. Э.А.Джавадян, Л.М.Богданова, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **39**, 591 (1997)
67. K.Se. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 583 (2003)
68. G.Erdodi, J.P.Kennedy. *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 1 (2006)
69. K.Matyjaszewski, S.Gaynor, J.S.Wang. *Macromolecules*, **28**, 2093 (1995)
70. K.A.Davis, K.Matyjaszewski. *Adv. Polym. Sci.*, **159**, 1 (2002)
71. K.Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 858 (2005)
72. W.A.Braunecker, K.Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007)
73. A.Goto, T.Fukuda. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004)
74. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **30**, 4268 (1997)
75. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **32**, 95 (1999)
76. S.Abrol, M.J.Caulfield, G.G.Qiao, D.H.Solomon. *Polymer*, **42**, 5987 (2001)
77. C.F.Jiang, Y.Q.Shen, S.P.Zhu, D.Hunkeler. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3780 (2001)
78. Q.Yu, F.Q.Zeng, S.P.Zhu. *Macromolecules*, **34**, 1612 (2001)
79. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 784 (2001)
80. V.Crescenzi, M.Dentini, G.Masci. *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1285 (2002)
81. J.H.Ward, A.Shahar, N.A.Peppas. *Polymer*, **43**, 1745 (2002)
82. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин, Л.И.Махонина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 1484 (2002)
83. A.R.Wang, S.P.Zhu. *Macromolecules*, **35**, 9926 (2002)
84. T.Norisuye, T.Morinaga, Q.Tran-Cong-Miyata, A.Goto, T.Fukuda, M.Shibayama. *Polymer*, **46**, 1982 (2005)
85. Q.Yu, J.Zhang, M.Cheng, S.Zhu. *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 287 (2006)
86. I.Bannister, N.C.Billingham, S.P.Armes, S.P.Rannard, P.Findlay. *Macromolecules*, **39**, 7483 (2006)
87. W.Wang, Y.Zheng, E.Roberts, C.J.Duxbury, L.Ding, D.J.Irvine, S.M.Howdle. *Macromolecules*, **40**, 7184 (2007)
88. H.Gao, K.Min, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **40**, 7763 (2007)
89. Q.Yu, Z.Qin, J.Li, S.Zhu. *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1254 (2008)
90. Q.Yu, Y.Zhu, Y.Ding, S.Zhu. *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 551 (2008)
91. H.Gao, W.Li, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **41**, 2335 (2008)
92. W.Li, H.Gao, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **42**, 927 (2009)
93. H.Zhou, Q.Li, J.Shin, C.E.Hoyle. *Macromolecules*, **42**, 2994 (2009)
94. H.Gao, P.Polanowski, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **42**, 5925 (2009)
95. Q.Yu, S.Xu, H.Zhang, Y.Ding, S.Zhu. *Polymer*, **50**, 3488 (2009)
96. W.Carothers. *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 44 (1936)
97. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 970 (2001)
98. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 2106 (2001)
99. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 5 (2002)
100. T.F.Irzhak, V.I.Irzhak. *e-Polymer*, (2010) (in the press)
101. V.I.Irzhak, G.V.Korolev, T.F.Irzhak. *Macromol. Symp.*, **171**, 11 (2001)
102. С.А.Курочкин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **52**, 360 (2010)
103. H.Fischer. *Chem. Rev.*, **101**, 3581 (2001)
104. K.Matyjaszewski, J.Xia. *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
105. M.Kamigaito, T.Ando, M.Sawamoto. *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
106. A.R.Wang, S.Zhu. *Polim. Eng. Sci.*, **45**, 720 (2005)
107. K.Dušek, J.Šomvársky. *Polym. Bull.*, **13**, 313 (1985)
108. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **77**, 1153 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 1079 (2008)]
109. А.А.Берлин, С.А.Вольфсон, Н.С.Ениколопан. *Кинетика полимеризационных процессов*. Химия, Москва, 1978
110. K.Dušek, M.Dušková-Smrčková. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1215 (2000)
111. С.М.Межиковский, В.И.Иржак. *Успехи химии*, **77**, 78 (2008)
112. K.Dušek, H.Galina, J.Mikeš. *Polym. Bull.*, **3**, 19 (1980)
113. H.M.J.Boots, R.B.Pandey. *Polym. Bull.*, **11**, 415 (1984)
114. В.П.Рошупкин, С.В.Курмаз. *Успехи химии*, **73**, 247 (2004) [*Russ. Chem. Rev.*, **73**, 225 (2004)]
115. J.Ikeda, Y.Hasei, Y.Yasuda, H.Aota, A.Matsumoto. *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1086 (2004)
116. Ю.М.Сивергин, Р.Р.Исмаилов, Ф.Р.Гайсин, С.М.Усманов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **50**, 111 (2008)
117. Н.К.Бонеекая, А.М.Ельяшевич, В.И.Иржак, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **222**, 140 (1975)
118. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **75**, 1018 (2006) [*Russ. Chem. Rev.*, **75**, 919 (2006)]
119. А.А.Берлин, Г.В.Королев, Т.Я.Кефели, Ю.М.Сивергин. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе*. Химия, Москва, 1983
120. G.V.Korolev, M.M.Mogilevich. *Three-Dimensional Free-Radical Polymerization*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2009
121. Г.В.Королев. *Успехи химии*, **72**, 222 (2003) [*Russ. Chem. Rev.*, **72**, 197 (2003)]
122. G.V.Korolev, M.L.Bubnova. *e-Polymer*, 80 (2004)
123. K.Dušek. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **3**, 209 (1965)
124. K.Dušek. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, (16), 104 (1967)
125. Б.В.Озерковский, В.Д.Плотников, В.П.Рошупкин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **25**, 1816 (1983)
126. D.T.Landin, C.W.Macosko. *Macromolecules*, **21**, 846 (1988)
127. O.Okay, M.Kurz, K.Lutz, W.Funke. *Macromolecules*, **28**, 2728 (1995)
128. E.Szuromi, M.Berka, J.Borbély. *Macromolecules*, **33**, 3993 (2000)
129. J.E.Elliott, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **34**, 4642 (2001)
130. H.Galina, J.Lechowicz. *Adv. Polym. Sci.*, **137**, 135 (1998)
131. M.Smoluchowski. *Phys. Z.*, **17**, 585 (1916)
132. M.Smoluchowski. *Z. Chem. Phys.*, **92**, 129 (1917)
133. Y.Koshiro, G.H.Ma, T.Fukutomi. *Polym. Gels Networks*, **2**, 29 (1994)
134. R.M.Ziff, G.Stell. *J. Chem. Phys.*, **73**, 3492 (1990)

135. R.M.Ziff, E.M.Hendriks, M.H.Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 593 (1982)
136. J.L.Spouge. *J. Phys. A, Math. Gen.*, **16**, 767 (1983)
137. H.Nayakawa. *J. Phys. A, Math. Gen.*, **20**, L801 (1987)
138. В.Г.Кнорре, А.И.Прихоженко, А.Я.Дубовицкий, Г.Б.Манелис. *Журн. физ. химии*, **55**, 120 (1981)
139. В.Г.Кнорре, А.И.Прихоженко, А.Я.Дубовицкий, Г.Б.Манелис. *Журн. физ. химии*, **59**, 1649 (1985)
140. K.Dušek. *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 1 (1986)
141. K.Dušek. *Polym. Bull.*, **1**, 523 (1979)
142. Р.П.Тигер, Л.И.Сарынина, С.Г.Энтелис. *Успехи химии*, **41**, 1672 (1972) [*Russ. Chem. Rev.*, **41**, 774 (1972)]
143. А.К.Житинкина, Н.А.Шибанова, О.Г.Тараканов. *Успехи химии*, **44**, 1866 (1985) [*Russ. Chem. Rev.*, **44**, 1104 (1985)]
144. M.Bauer, J.Bauer, G.Kühn. *Acta Polym.*, **37**, 715 (1986)
145. Я.С.Выгодский, В.А.Панкратов. *Успехи химии*, **61**, 1864 (1992) [*Russ. Chem. Rev.*, **61**, 1022 (1992)]
146. Q.Li, S.L.Simon. *Macromolecules*, **41**, 1310 (2008)
147. Z.Li, J.W.Y.Lam, Y.Dong, Y.Dong, H.H.Y.Sung, I.D.Williams, B.Z.Tang. *Macromolecules*, **39**, 6458 (2006)
148. H.Peng, R.Zheng, H.Dong, D.Jia, B.Tang. *Chin. J. Polym. Sci.*, **23**, 1 (2005)
149. H.Peng, L.Cheng, J.Luo, K.Xu, Q.Sun, Y.Dong, F.Salhi, P.P.S.Lee, J.Chen, B.Z.Tang. *Macromolecules*, **35**, 5349 (2002)
150. K.Kirchner, M.J.Calhorda, R.Schmid, L.F.Veiros. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11721 (2003)
151. В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **40**, 649 (1997)
152. Т.Ф.Иржак, Э.Р.Бадашшина, В.И.Иржак, Г.В.Малков, Я.И.Эстрин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **50**, 91 (2008)
153. Т.Ф.Иржак, Э.Р.Бадашшина, В.И.Иржак, Г.В.Малков, Я.И.Эстрин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **51**, 892 (2009)
154. R.J.J.Williams, A.Vazquez, J.P.Pascual. *Polym. Bull.*, **28**, 219 (1992)
155. D.R.Miller, C.W.Macosko. *Macromolecules*, **9**, 199 (1976)
156. C.W.Macosko, D.R.Miller. *Macromolecules*, **9**, 206 (1976)
157. D.Stauffer, A.Coniglio, M.Adam. *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 103 (1982)
158. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
159. П.Де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
160. W.Burchard, K.Kajiwar, M.Gordon, J.Kálal, J.W.Kennedy. *Macromolecules*, **6**, 642 (1973)
161. J.E.Martin, J.Wilcoxon, D.Adolf. *Phys. Rev.*, **36**, 1803 (1987)
162. M.Schmidt, W.Burchard. *Macromolecules*, **14**, 370 (1981)
163. K.Kajiwar, W.Burchard, M.Kowalski, D.Nerger, K.Dušek, L.Matějka, Z.Tuzar. *Macromol. Chem.*, **185**, 2543 (1984)
164. F.Chambon, H.H.Winter. *Polym. Bull.*, **13**, 499 (1985)
165. F.Chambon, H.Winter. *J. Rheol.*, **31**, 683 (1987)
166. M.Baumgaertel, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **28**, 511 (1989)
167. P.Tordjeman, C.Fargette, P.Mutin. *J. Rheol.*, **45**, 995 (2001)
168. T.S.Chow. *Macromol. Theory Simul.*, **7**, 257 (1998)
169. Э.А.Джавадян, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 624 (1999)
170. А.Я.Малкин, С.Г.Куличихин. *Реология в процессах образования и превращения полимеров*. Химия, Москва, 1985
171. G.Boiteux, P.Dublineau, M.Feve, C.Mathieu, G.Seytre, J.Ulanski. *Polym. Bull.*, **30**, 441 (1993)
172. J.Mijovic. *J. Non-Cryst. Solids*, **235–237**, 587 (1998)
173. S.D.Senturia, N.F.Sheppard Jr. *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 1 (1986)
174. C.Mathieu, G.Boiteux, G.Seytre, R.Villain, P.Dublineau. *J. Non-Cryst. Solids*, **172–174**, 1012 (1994)
175. J.Mijovic, F.Belluci, Nicolais. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1176 (1995)
176. J.P.Eloundou, M.Feve, D.Harran, J.-P.Pascual. *Angew. Macromol. Chem.*, **230**, 13 (1995)
177. D.Kranbuehl, D.Hood, Y.Wang, G.Boiteux, F.Stephane, C.Mathieu, G.Seytre, A.Loos, D.McRae. *Polym. Adv. Technol.*, **8**, 93 (1997)
178. Г.Ф.Новиков, А.В.Чукалин, Л.М.Богданова, Т.Л.Елизарова, Э.А.Джавадян, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **42**, 1228 (2000)
179. D.Lairez, J.R.Emery, D.Durand, R.A.Pethrick. *Macromolecules*, **25**, 7208 (1992)
180. S.Andrjelic, J.Mijovic. *Macromolecules*, **31**, 2872 (1998)
181. J.-P.Pascual, R.J.J.Williams. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **28**, 85 (1990)
182. M.Tabellout, H.Randrianantoandro, J.R.Emery, D.Durand, D.Hayward, R.A.Petrick. *Polymer*, **36**, 4547 (1995)
183. B.D.Fitz, J.Mijovic. *Macromolecules*, **32**, 4134 (1999)
184. S.Capaccioli, S.Corezzi, G.Gallone, P.A.Rolla, L.Gomez, D.Fioretto. *J. Non-Cryst. Solids*, **235–237**, 576 (1998)

CRITICAL CONVERSION IN POLYMERIZATION PROCESSES

T.F.Irzhak, V.I.Irzhak

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

The state-of-the-art in calculations of the critical conversion (gel point) in three-dimensional polymerization and polycondensation is considered. The advantages and limitations of the statistical and kinetic approaches and a method for gel point calculations based on the concept of bond blocks are analyzed. The topological structure of the critical clusters is discussed.

Bibliography — 184 references.

Received 19th April 2010

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 06.10.10. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 14.0. Уч.-изд. л. 14.5. Тираж 500 экз. Заказ 1566.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.