

ОБЩИЕ
ВОПРОСЫ

УДК 544.77.051

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ. I. БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ

© 2020 г. И. П. Ким^а, Е. И. Кац^б, В. А. Бендерский^{а, *}

^аИнститут проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бИнститут Теоретической Физики им. Л.Д. Ландау РАН, просп. Академика Семенова, 1,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: bender@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2019 г.

После доработки 21.10.2019 г.

Принята к публикации 21.10.2019 г.

Поликонденсация бифункциональных кремнийорганических мономеров, как цепной неразветвленный процесс, включает инициирование (гидролиз неактивных концевых групп), рост (последовательное присоединение мономеров и бимолекулярная агрегация n -меров) и обрыв цепи (циклизация и запутывание концевых групп в неактивном окружении). Предложены кинетические модели этих стадий с минимальным числом констант скорости. Показано, что каналы роста цепи с участием различных концевых групп перемешиваются, а конкуренция каналов роста и обрыва цепи определяет молекулярно-массовое распределение олигомеров и их фрактальную упаковку в наноразмерных агрегатах.

Ключевые слова: поликонденсация, бифункциональные мономеры, гидролиз, присоединение мономеров, агрегация, циклизация, запутывание цепей

DOI: 10.31857/S0023119320020102

I. ВВЕДЕНИЕ

Поликонденсация (ПК) — один из основных методов получения кремнийорганических полимеров и пористых материалов на основе силикагеля [1–4], — является цепным процессом, в котором добавление инициатора переводит исходные мономеры в реактивное состояние. Постоянный интерес к этим объектам обусловлен не только широкой областью их применений, но и их уникальными свойствами — разнообразием структурных переходов наноразмерных агрегатов типа клубок-глобула в процессе ПК [5–8]. В отличие от радикально-цепной полимеризации (РЦП), в которой низкие концентрации первичных радикалов (10^{-5} – 10^{-3} моль/л), на несколько порядков меньшие концентрации мономеров, инициируют быстрый рост цепи (с константами скорости, порядка констант, ограниченных диффузией 10^9 – 10^7 л/моль·с), в процессе ПК концентрации исходных и активных мономеров соизмеримы (~ 1 моль/л), но рост цепи происходит на много порядков медленнее из-за низких констант скорости (10^{-5} – 10^{-4} л/моль·с), обусловленных высокими энергиями активации $\Delta E^\ddagger > 20$ Ккал/моль и сложной структурой переходного состояния. В результате этих различий,

рост цепи в РЦП происходит в масштабе времен, на несколько порядков короче, чем фазовые переходы, связанные с образованием коллоидных частиц и гелей, а в ПК эти процессы протекают одновременно, так что рост цепей и образование их агрегатов оказываются взаимосвязанными. В кинетике РЦП возникает неоднородное пространственное распределение длинных олигомеров, которые, обладая низкой подвижностью, образуют наноразмерные агрегаты (“блобы”) в окрестности первичных радикалов, как точечных источников пространственного роста, а последующие фазовые переходы обусловлены агрегацией блобов с образованием субмикронных критических зародышей [9–11]. Из-за низкой концентрации первичных радикалов блобы растут изолированно друг от друга, так что их структура зависит от констант скорости роста и передачи цепи, но слабо влияет на последующие процессы агрегации. Напротив, в ПК концентрация цепей одного порядка с концентрацией мономеров, и структурные переходы происходят не только в одном временном, но и в одном пространственном масштабе.

Кинетические особенности ПК качественно подтверждают данные светорассеяния, рассеяния

нейтронов, малоуглового рентгеновского рассеяния [2, 3, 12–14] и разрешенной по времени ИК-спектроскопии [15], согласно которым образующиеся наноразмерные агрегаты силикагеля являются случайными поверхностными и объемными структурами, характерные размеры и фрактальная размерность которых зависят от условий линейного роста цепей, их разветвления и обрыва. Основу для кинетического анализа обеспечили экспериментальные исследования спектров ЯМР ^{29}Si с высоким спектральным разрешением [2, 3, 16–23], изменяющиеся в процессе ПК. Эти данные позволили идентифицировать многообразие олигомеров с длиной цепи $n \leq 5$ различного строения, от линейных до циклических, образующихся при малых степенях превращения.

В моделях [3, 17, 19] рассматривались измеряемые зависящие от времени концентрации атомов кремния с различным числом силикатных связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ и концевых $\text{OH}-$ и $\text{OR}-$ групп. Однако эти характеристики не являются независимыми переменными в нелинейных кинетических уравнениях, описывающих ПК, а лишь линейными комбинациями концентраций ограниченного числа n -меров. Кинетические уравнения, рассмотренные в этих работах, не согласуются с уравнениями Смолуховского (УС) и Беккера–Деринга (УБД) [24–30], решение которых является основой анализа кинетики процессов полимеризации и агрегации. Насколько нам удалось установить, анализ данных ЯМР ^{29}Si с помощью этих уравнений еще не проведен. Последовательное решение кинетической задачи должно включать определение зависящих от времени концентраций n -меров (в частности, их моментов) из решения УС или УБД, а затем, определив эти концентрации, можно найти измеряемые характеристики. Модели [3, 19–23] в лучшем случае применимы при низких степенях превращения, когда ПК ограничивается образованием коротких олигомеров. В общем случае они не воспроизводят ни зависящие от времени распределения олигомеров по длинам цепи, ни образование наноразмерных агрегатов от рыхлых клубков до плотных глобул с различной фрактальной размерностью [5–9] и их превращения в коллоидные частицы и гели. Все перечисленные эффекты наблюдаются в силикагелях, но еще остаются вне рассмотрения данных ЯМР [22, 23]. Хотя одних кинетических уравнений для описания структурных изменений агрегатов в процессе ПК недостаточно и требуется дополнительное пространственное рассмотрение, основанное на решеточных моделях роста цепей и соотношениях подобия [6, 31, 32], решение кинетических уравнений необходимо, как один из элементов такого описания. Сравнение результатов кинетических исследований процессов полимеризации, основанных на общем подходе, с результатами, которые удалось получить из анализа спектров ЯМР ^{29}Si в [17–23], позволяет прийти к

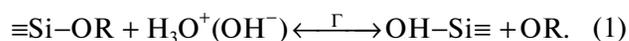
выводу, что необходимо повторное рассмотрение этих данных. К этому призывает и недавно возникший интерес к исследованию УС и УБД, связанный с возможностью подобрать константы скорости и условия полимеризации для получения полимеров с управляемым молекулярно-массовым распределением (ММР) и фрактальной архитектурой [33–35].

Цель нашего исследования состоит в том, чтобы найти решение модельных кинетических задач для ПК. Метод решения представлен в наших предыдущих работах [28–30], посвященных кинетике РЦП. В первой статье мы рассмотрим наиболее простой процесс ПК с участием билинейных мономеров, когда образуются только линейные цепи и отсутствует разветвление.

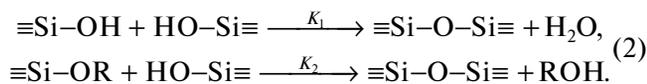
В следующих разделах последовательно рассмотрены следующие задачи. Во втором разделе описана модель инициирования ПК при обратимом двухступенчатом гидролизе концевых групп, создающем совокупность каналов роста цепи, инициируемых реакциями между различными концевыми группами, и показано, что достаточно быстрое перемешивание этих каналов и гидролиз n -меров, позволяют ввести суммарные концентрации n -меров со всеми концевыми группами и, тем самым, уменьшить число констант в кинетических уравнениях. В третьем разделе предложена модель, в которой присоединение мономеров к растущей цепи конкурирует с агрегацией олигомеров, что приводит к ММР, резко зависящему от соотношения констант скорости этих процессов. В четвертом разделе рассмотрены два конкурирующих механизма обрыва цепи, обусловленных циклизацией коротких и запутыванием длинных n -меров, когда рост цепи заканчивается из-за захвата концевой группы в неактивное окружение. Выводы сформулированы в пятом разделе.

II. ОБРАТИМЫЙ ГИДРОЛИЗ И РОСТ КОРОТКИХ ЦЕПЕЙ

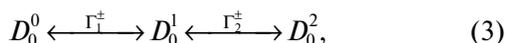
Иницирование цепей различных алкилсилоксанов обусловлено обратимым $\text{S}_\text{N}2$ -гидролизом алкоксигрупп OR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$), катализируемым ионами H^+ и OH^-



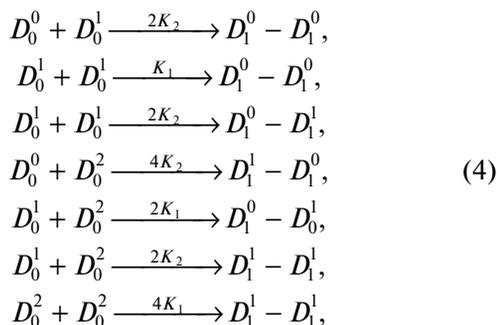
Согласно квантово-химическим расчетам [36], переходное состояние в реакции (1) содержит несколько молекул воды, так что низкая скорость гидролиза связана не только с высокой энтальпией активации, но и энтропийным барьером. Последующий рост линейных и разветвленных цепей силикатных связей [2, 3] происходит в бимолекулярных реакциях между концевыми $\text{OH}-$ и $\text{OR}-$ группами



Обратимый последовательный гидролиз бифункциональных мономеров ($f=2$) определяют 4 константы скорости прямых ($\Gamma_{1(2)}^+$) и обратных ($\Gamma_{1(2)}^-$) реакций



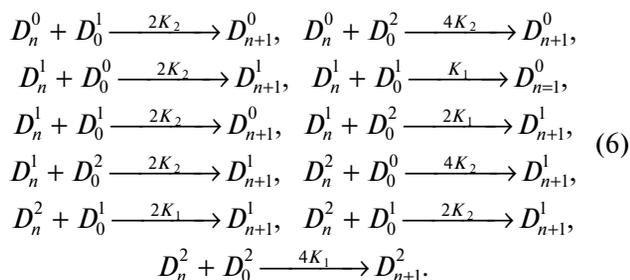
где, в согласие с принятыми обозначениями [2, 3, 16, 17], D_i^j – концентрация атомов кремния, имеющих j силикатных связей и i OH-групп, т.е. D_0^j , $j = 0, 1, 2$ обозначает концентрацию исходных и активных мономеров. Необратимое образование димеров происходит по 7 каналам и его определяют две константы скорости реакций (2) и совокупность стехиометрических коэффициентов, равных числу различных комбинаций в реакциях между концевых групп мономеров



где $D_1^j - D_1^{j'}$ означает димер. В (4) учтено, что бимолекулярная реакция с участием двух OR-групп не происходит. В дальнейшем мы используем более простое обозначение n -меров D_n^k , которое учитывает, что атомы кремния внутри цепи не связаны с OH- и OR-группами

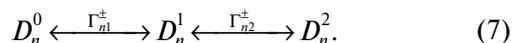
$$D_1^j (D_2)_{n-2} D_1^{j'} = D_n^s, \quad s = j + j' = 0, 1, 2. \quad (5)$$

Образование $(n+1)$ -меров из n -меров ($n \geq 2$) происходит по 11 каналам с теми же константами скорости, но другими стехиометрическими коэффициентами



Следует отметить, что в значительной части реакций (6) образуются неактивные n -меры с концевыми группами OR, и для их дальнейшего участия в ПК необходим, как и для мономеров, двухступенчатый гидролиз

выми группами OR, и для их дальнейшего участия в ПК необходим, как и для мономеров, двухступенчатый гидролиз



Ниже мы предположим, что для коротких n -меров константы скорости их гидролиза и гидролиза мономеров (3), определяемые локальной структурой переходного состояния концевых групп, не зависят от длины цепи $\Gamma_{n1(n2)}^\pm = \Gamma_{1(2)}^\pm$. Поскольку для коротких цепей реакциями агрегации можно пренебречь (см. раздел III), совокупность реакций (3), (4), (6) и (7) полностью описывает гидролиз и рост коротких цепей $n \leq 6$ в процессе ПК. Следует отметить, что образование n -мера $D_1^0 (D_2)_{n-2} D_1^0$ на каждой стадии роста означает обрыв цепи: новая цепь может появиться только после его гидролиза. Таким образом, кинетическая схема ПК, инициируемой гидролизом, описывается совокупностью $3N$ нелинейных кинетических уравнений для концентраций D_n^s , $s = 0, 1, 2$, в которых 4 константы скорости характеризуют двухступенчатый обратимый гидролиз (1), а две константы – рост цепи. Только две константы достаточны для описания многоканального роста цепи, следуя гипотезе Флори [37], согласно которой эти константы определяются локальным окружением концевых групп, участвующих в реакциях (2) и не зависят от длины цепи. Кинетические уравнения для n -меров ($n \geq 3$) имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{D}_n^0 &= -\Gamma_1^+ D_n^0 + \Gamma_1^- D_n^1 + 2K_2 D_{n-1}^0 D_0^1 + \\ &+ 2K_2 D_{n-1}^1 D_0^1 + K_1 D_{n-1}^1 D_0^1 - 2K_2 D_n^0 D_0^1 - 4K_2 D_n^0 D_0^2, \\ \dot{D}_n^1 &= \Gamma_1^+ D_n^0 - (\Gamma_1^- + \Gamma_2^+) D_n^1 + \Gamma_2^- D_n^2 + \\ &+ 4K_2 D_{n-1}^0 D_0^2 + 2K_2 D_{n-1}^1 D_0^1 + 2K_1 D_{n-1}^1 D_0^2 + \\ &+ 4K_2 D_{n-1}^2 D_0^0 - 2K_2 D_n^1 D_0^1 - \\ &- (K_1 + 2K_2) D_n^1 D_0^1 - 2K_2 D_n^1 D_0^2, \\ \dot{D}_n^2 &= \Gamma_2^+ D_n^1 - \Gamma_2^- D_n^2 + 2K_2 D_{n-1}^2 D_0^1 + 4K_1 D_{n-1}^2 D_0^2 + \\ &+ K_1 D_{n-1}^1 D_0^1 - 4K_2 D_n^2 D_0^1 - \\ &- 2(K_1 + K_2) D_n^2 D_0^1 - 4K_1 D_n^2 D_0^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Компьютерное решение системы нелинейных уравнений (8) осуществлено в кодах MATLAB-R2018 по программе ODE113 и обладает следующими свойствами. Концентрации n -меров максимальны в окрестности квазистационарных точек $\dot{D}_n^s(t_{ns}^*) = 0$, где t_{ns}^* слабо зависят от s , так что кривые $D_n^s(t)$ синхронно смещаются с ростом t по оси n как пространственной координате (рис. 1). Зависящие от длины цепи и времени концентрации $D^j(n, t)$ имеют вид волновых пакетов, фазовая скорость и ширина которых зависят от времени,

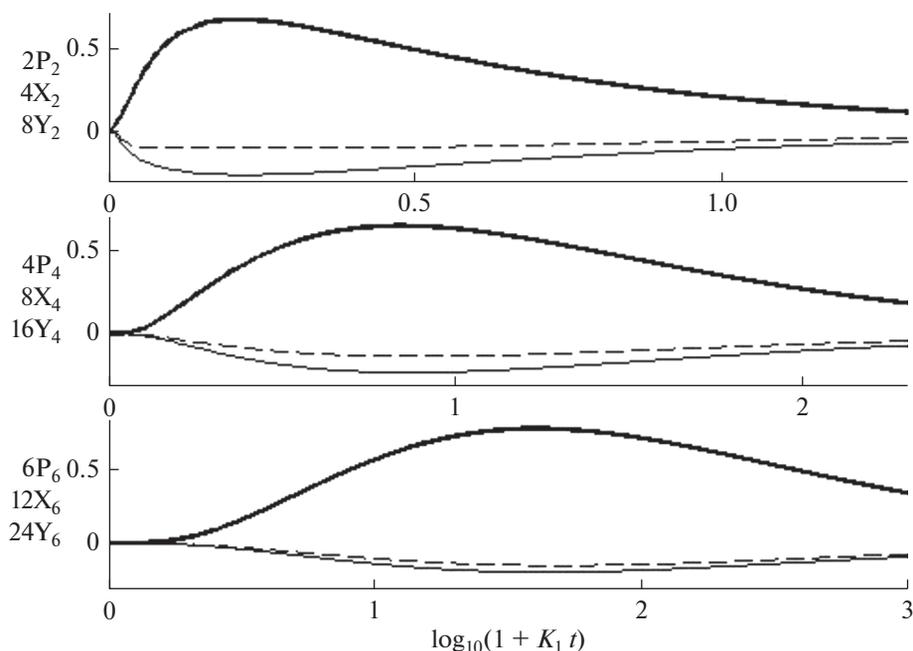


Рис. 1. Зависание от времени суммарные концентрации n -меров с концевыми группами OH и OR (жирные линии) и вспомогательные переменные $X_n(t)$ и $Y_n(t)$, введенные в (13) и показанные тонкими и пунктирными линиями. Значения $X_n(t)$ и $Y_n(t)$ увеличены в 2 и в 4 раза соответственно. Сравнение $P_n(t)$ с $X_n(t)$ и $Y_n(t)$ иллюстрирует точность исключения из рассмотрения констант гидролиза (7), удовлетворяющих условию (11). $\Gamma_1^+ = 50$, $\Gamma_1^- = 25$, $\Gamma_2^+ = 30$, $\Gamma_2^- = 10$.

т.е. уравнения (6) преобразуются в нелинейное волновое уравнение, описывающее процесс ПК как волну превращения мономеров в олигомеры [29]. Концентрации мономеров в процессе обратимого гидролиза (3) имеют вид

$$D_0^j = A_j + B_j \exp(-\lambda_1 t) + C_j \exp(-\lambda_2 t), \quad (9)$$

где λ_1, λ_2 – ненулевые корни векового определителя

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} \lambda + \Gamma_1^+ & -\Gamma_1^- & 0 \\ -\Gamma_1^+ & \lambda + \Gamma_1^- + \Gamma_2^+ & -\Gamma_2^- \\ 0 & -\Gamma_2^+ & \lambda + \Gamma_2^- \end{vmatrix} = \lambda(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) = 0, \quad (10)$$

а коэффициенты A_j, B_j, C_j определяются начальными условиями (см., напр., [40]).

Скорость гидролиза, много больше скорости роста цепи, если

$$\lambda_m = \min(\lambda_1, \lambda_2) \gg \max(K_1, K_2). \quad (11)$$

При условии (11) три волновых пакета с различными значениями s синхронно смещаются по оси n , изменяя относительные амплитуды и переходя друг в друга за счет быстрого обратимого гидролиза и мономеров и олигомеров. Перемешивание приводит к тому, что три пакета можно заменить одним и для достаточно длинных цепей ($n > 4$) вве-

сти вместо четырех констант скорости гидролиза в (3) одну эффективную константу. Когда константы скорости обеих прямых реакций намного больше (меньше) чем обратных, преобладает стационарная концентрация $D_n^2(D_n^0)$, тогда как D_n^1 доминирует в случае С

$$\begin{aligned} A : \Gamma_1^+ \gg \Gamma_1^-, \Gamma_2^+ \gg \Gamma_2^-, D_n^0 \ll D_n^1 \ll D_n^2, \\ B : \Gamma_1^+ \ll \Gamma_1^-, \Gamma_2^+ \ll \Gamma_2^-, D_n^0 \gg D_n^1 \gg D_n^2, \\ C : \Gamma_1^+ \gg \Gamma_1^-, \Gamma_2^+ \ll \Gamma_2^-, D_n^1 \gg D_n^0, D_n^2. \end{aligned} \quad (12)$$

В общем случае вместо трех концентраций (5) удобно ввести новые независимые переменные: суммарную концентрацию n -меров $P_n(t)$ и две вспомогательных переменных

$$\begin{aligned} P_n(t) &= D_n^0(t) + D_n^1(t) + D_n^2(t), \\ X_n(t) &= D_n^0(t) - (\Gamma_1^- + \Gamma_2^+) D_n^1(t) / \Gamma_1^+ + \\ &+ \Gamma_2^- D_n^2(t) / \Gamma_1^+, \quad Y_n(t) = D_n^0(t) - (\Gamma_1^- + \Gamma_2^+ + \Gamma_2^-) \times \\ &\times D_n^1(t) / \Gamma_1^+ + \Gamma_2^- (\Gamma_2^+ + \Gamma_2^-) D_n^2(t) / \Gamma_1^+ \Gamma_2^+. \end{aligned} \quad (13)$$

При условии (11) максимумы $D_n^1(t)$ и $\dot{D}_n^2(t)$ близки, так что вторая производная $\ddot{D}_n^2(t_2) = 0$ при $t_2 \approx t_{ns}^*$. Вспомогательные переменные $X_n(t)$ и $Y_n(t)$, пропорциональные $\dot{D}_n^1(t)$ и $\dot{D}_n^2(t)$, уменьша-

ются настолько быстрее, чем суммарная концентрация мономеров $P_n(t)$, что при $t > 1/\Gamma_m$ ими можно пренебречь в правых частях кинетических уравнений и заменить (8) системой N кинетических уравнений для $P_n(t)$ с эффективными константами скорости роста цепи, явно не зависящими от констант скорости гидролиза. Пользуясь обратным преобразованием $D_n^k(P_n, X_n, Y_n)$, можно найти систему уравнений в новых переменных (13) и построить приближенное решение, учитывая, что при выполнении (11) $|X_n(t)|, |Y_n(t)| \ll P_n(t)$. Зависимость от $\{\Gamma_n^{\pm}\}$ входит в уравнения для $X_n(t)$, $Y_n(t)$ и исчезает в нулевом приближении, где $X_n(t) = 0$ и $Y_n(t) = 0$, так что уравнения для $\dot{P}_n(t)$ сводятся к уравнениям с эффективными константами, зависящими только от констант роста цепи

$$\begin{aligned} \dot{P}_1 &= \tilde{K}_1 P_1^1 - \tilde{K}_2 P_1 \sum_{n=1}^{N-1} P_n, \quad \dot{P}_2 = \tilde{K}_1 P_1^2 / 2 - \\ &- \tilde{K}_2 P_1 P_2, \quad \dot{P}_n = \tilde{K}_2 P_1 (P_{n-1} - P_n), \quad n \geq 3, \end{aligned} \quad (14)$$

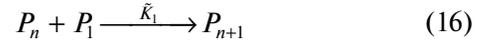
где

$$\tilde{K}_1 = 7K_1/9 + 10K_2/9, \quad \tilde{K}_2 = K_1 + 16K_2/9. \quad (15)$$

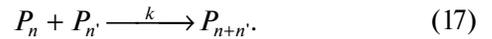
В (14) учитывается только последовательное присоединение мономеров к коротким олигомерам. Рекомбинация n -меров $n, n' \geq 3$ будет учтена в следующем разделе. Коэффициент $1/2$ во втором уравнении (14) обеспечивает сохранение полного числа мономеров в процессе ПК [30]. Следует указать, что эффективные константы $\tilde{K}_1 < \tilde{K}_2$ учитывают обрыв цепи, связанный с накоплением олигомеров с концевыми группами RO. Решение кинетических уравнений (8) и (14) показывает, что во всех трех случаях (12), когда константы скорости гидролиза расположены в интервале $5 \leq \Gamma_1^{\pm}, \Gamma_2^{\pm} \leq 100$, отклонения приближенных решений (14) от (8) не превышает 10%. Учитывая низкую точность определения констант в таких сложных процессах, эту точность можно признать достаточной и сделать вывод, что при быстром обратимом гидролизе, его константы скорости можно исключить из кинетических уравнений для суммарных концентраций n -меров. Поскольку одну из эффективных констант (15) можно выбрать в качестве масштаба безразмерного времени (напр. $\tilde{t} = \tilde{K}_1 t$), кинетику начального роста цепей можно описать, используя только еще одну константу \tilde{K}_1 . Зависимости переменных (13) от времени, подтверждающие справедливость нулевого приближения, показана на рис. 1.

III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ МОНОМЕРОВ И АГРЕГАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ

Простая кинетическая модель, воспроизводящая два конкурирующих канала роста линейной цепи – последовательное присоединение мономеров



и агрегацию, – учитывает бимолекулярную рекомбинацию образовавшихся ранее n - и n' -меров



Если считать константу скорости агрегации k не зависящей от n и n' , эта модель содержит только одну дополнительную константу. Важное отличие этой модели от обычно рассматриваемого неограниченного роста цепи состоит в том, что рост цепи предполагается ограниченным ее максимальной длиной $n \leq N$, такой что $K_1(n) = K_2(n) = 0, n \geq N, k(n, n') = 0, n + n' \geq N$. Ограничение означает, что рост рыхлых агрегатов происходит в ограниченном объеме (полости) размером порядка среднеквадратичного радиуса инерции и учитывает исключенный объем, занятый цепями [31, 38].

Макроскопические характеристики ПК (расход мономеров и моменты распределения концентраций n -меров) приведены на рис. 2, на котором и всюду ниже использована безразмерная единица времени $1/\tilde{K}_1$ и безразмерные концентрации, отнесенные к начальной концентрации мономеров. Концентрация мономеров и первый момент связаны законом сохранения числа мономерных единиц

$$P_1(t) + S_1(t) = 1, \quad S_{\alpha} = \sum_{n=2}^N n^{\alpha} P_n(t), \quad \alpha = 0, 1, 2. \quad (18)$$

Из (14) следует, что концентрацию мономеров и нулевой момент ($\alpha = 0$) связывают два уравнения

$$\begin{aligned} \dot{P}_1 &= -P_1^2 - b P_1 S_0, \quad \dot{S}_0 = -P_1^2 / 2, \\ P_1(0) &= 1, \quad S_0(0) = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$b = \tilde{K}_2 / \tilde{K}_1 - 1 = (2K_1 + 3K_2) / (7K_1 + 10K_2). \quad (20)$$

Уравнения (19) решаются следующей подстановкой в (14)

$$P_n(t) = \phi(t) \chi^{n-1}(t), \quad (21)$$

где $P_1(t)$ и $S_0(t)$ связаны с $\phi(t)$ и $\chi(t)$ соотношением

$$\begin{aligned} P_1(t) &= \phi(t), \quad S_0(t) = \phi(t) \sum_{n=1}^N \chi^n(t) \approx \\ &\approx \phi(t) \frac{\chi(t)}{1 - \chi(t)}, \quad N \gg 1 \end{aligned} \quad (22)$$

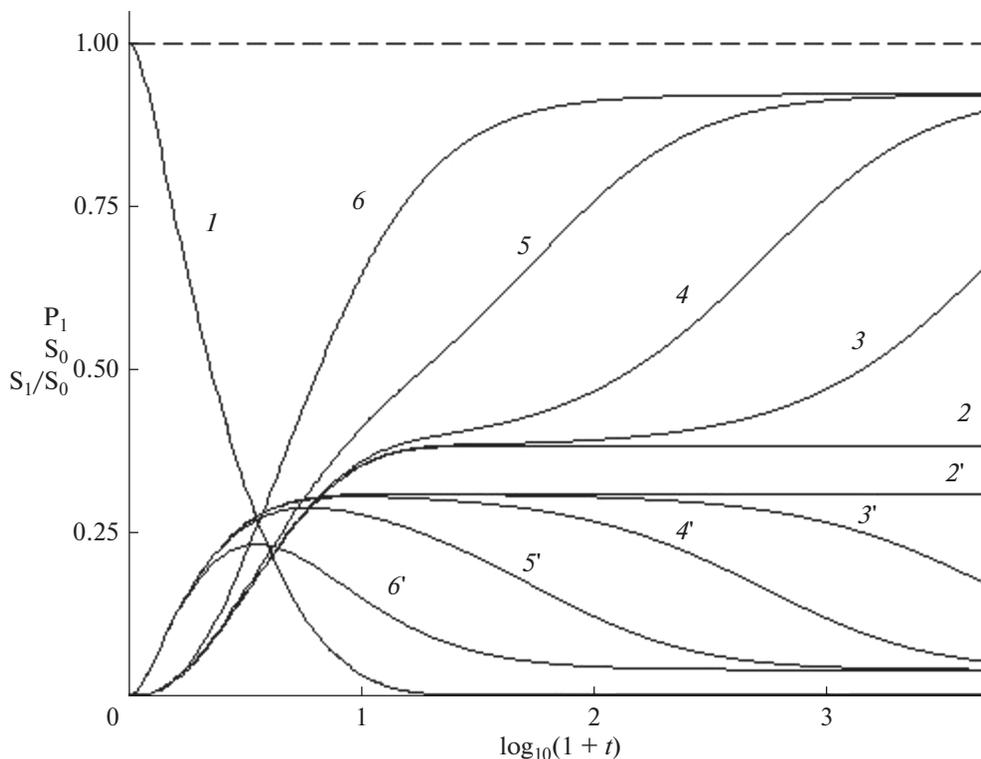


Рис. 2. Зависящие от времени макроскопические характеристики ПК бифункциональных мономеров. 1 – концентрация мономеров, 2–6 – нулевой момент распределения n -меров, 2'–6' – средняя массо-взвешенная длина цепи, отнесенная к максимальной (21). $k = 0, 0.001, 0.01, 0.1, 1$ – кривые 2(2')–6(6') соответственно. $N = 30$. Пунктиром показано сохранение полного числа мономеров (18).

и подчиняются уравнениям

$$\dot{\phi} = -\phi^2 \frac{1 + (b-1)\chi}{1-\chi}, \quad \dot{\chi} = \frac{1}{2}\phi(1 + (2b-1)\chi^2). \quad (23)$$

Уравнение (23) отличается от УС, описывающих ПК при одинаковых константах скорости роста цепи и агрегации (15), когда $K_1 = K_2 = k$ [24, 27] и

$$\dot{\phi}_0 = -\phi_0^2(1-\chi_0)^{-1}, \quad \dot{\chi} = \phi_0/2, \quad (24)$$

$$P_{10} = (1+t/2)^{-2}, \quad S_{00} = (t/2)(1+t/2)^{-2}.$$

Формулы (23) и (24) описывают два различных кинетических режима, когда $k = 0$ и $k = 1$ соответственно. Из сравнения решений следует, что агрегация слабо влияет на начальный рост коротких цепей, когда $t < 2$ и рост S_0 в обоих режимах описывает (24). Различие появляется при $t \gg 1$. В отсутствие агрегации нулевой момент достигает постоянного значения

$$S_0(\infty) = b^{-1/2} \exp(-(2b-1)^{-1/2} \times \tan^{-1}((2b-1)b^{1/2})), \quad (25)$$

так как рост прекращается из-за полного расхода мономера и длинные цепи не образуются. При быстрой агрегации ($k \geq 1$) образуются длинные

цепи и нулевой момент уменьшается до нуля, $S_{00} \sim t^{-1}$. На рис. 2 показано, что между этими двумя режимами расположена промежуточная область, в которой скорость последовательного роста уменьшается, а скорость агрегации растет.

В начальной области $t < 2$ ($y < y_1 \approx 0.5$), $y = \log_{10}(1+t)$, $\chi \approx \chi_0 = t/2(1+t/2) \ll 1$, концентрации мономеров в n -мерах

$$nP_n(t) \approx n(t/2)^{n-1} (1+t/2)^{-(n+1)} \quad (26)$$

уменьшаются с ростом n при всех k . В промежуточной области $y_2 \geq y > y_1$ следом за мономерами медленно исчезают короткие n -меры. При $y > y_2$ nP_n растет, заканчиваясь образованием длинных цепей, с максимумом при $n = N$ и уменьшающейся с ростом k шириной. Изменяющиеся во времени средняя длина цепи и дисперсия распределения приведены на рис. 5.

Следует отметить различие механизмов РЦП и ПК в режиме $k = 0$. В процессе РЦП реакционный объем разбивается на ячейки Вигнера–Зейтца (см., напр., [39]) диаметром $R_{WZ} \sim N^{-1/3} \sim 100$ нм, каждая из которых содержит один радикал ($N \sim 10^{-5}$ моль/л). В каждой ячейке изолированно

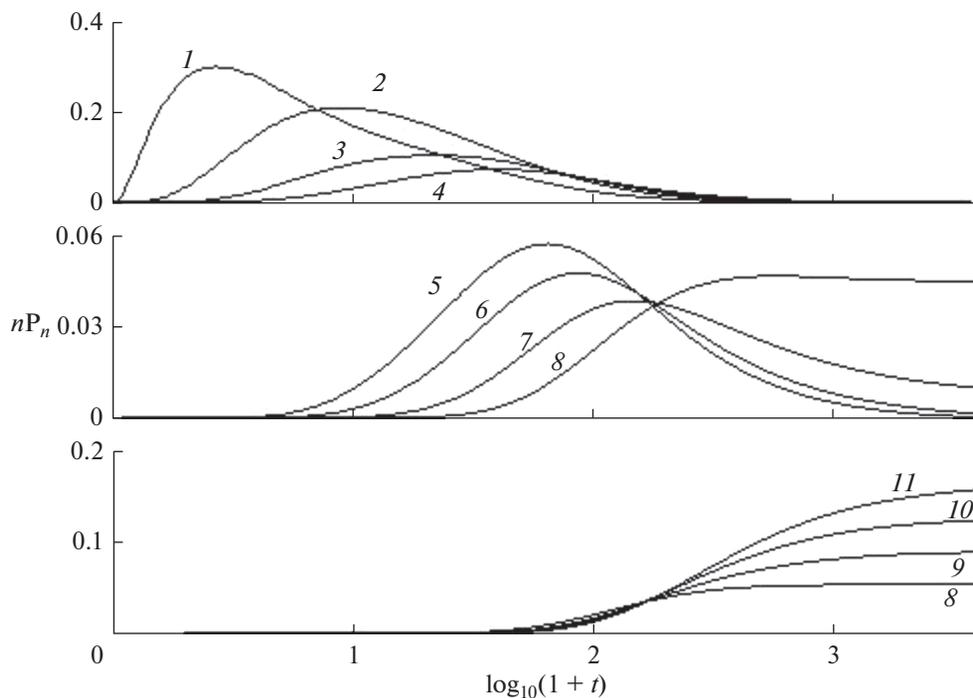


Рис. 3. Зависящие от времени концентрации мономеров в n -мерах, $nP_n(t)$. $N = 30$, $k = 0.1$. Кривые 1–11, $n = 2, 4, 6, 8, 10, 14, 18, 24, 26, 28, 30$ соответственно.

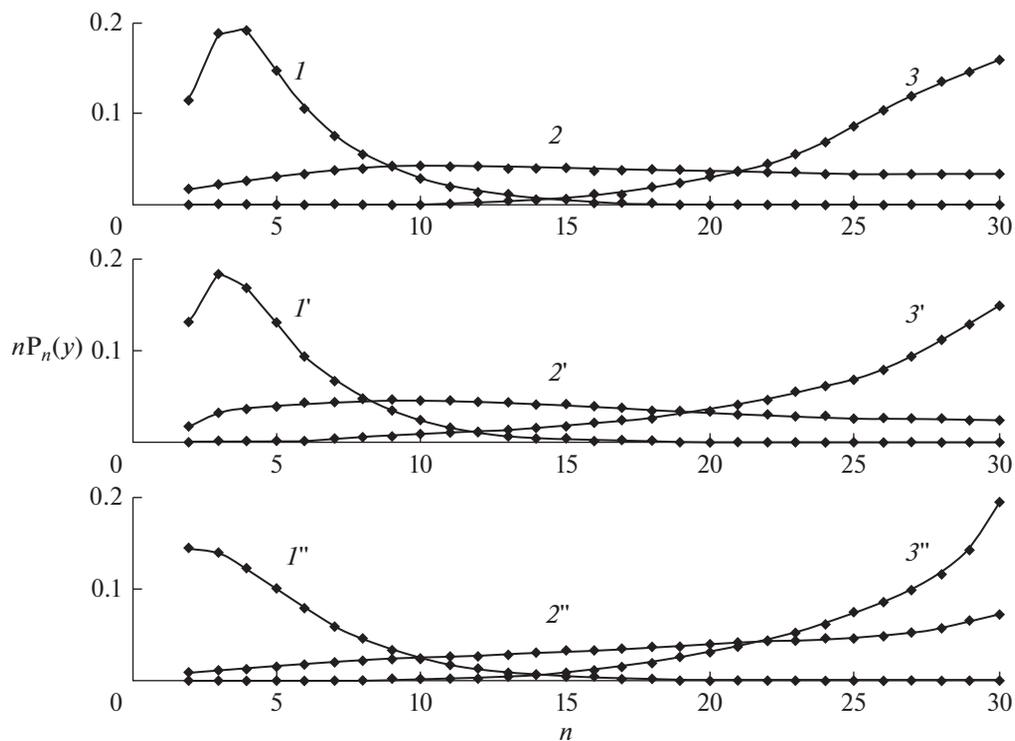


Рис. 4. Молекулярно-массовые распределения мономеров в n -мерах, $nP_n(t)$. $N = 31$ в различные моменты времени $y_s = \log_{10}(1 + t_s)$. Верхняя панель: $k = 0.05$, $y_1 = 1.5$, $y_2 = 2.5$, $y_3 = 4$. Средняя панель: $k = 0.25$, $y_1 = 1$, $y_2 = 1.75$, $y_3 = 3$. Нижняя панель: $k = 1$, $y_1 = 0.75$, $y_2 = 1.5$, $y_3 = 3$.

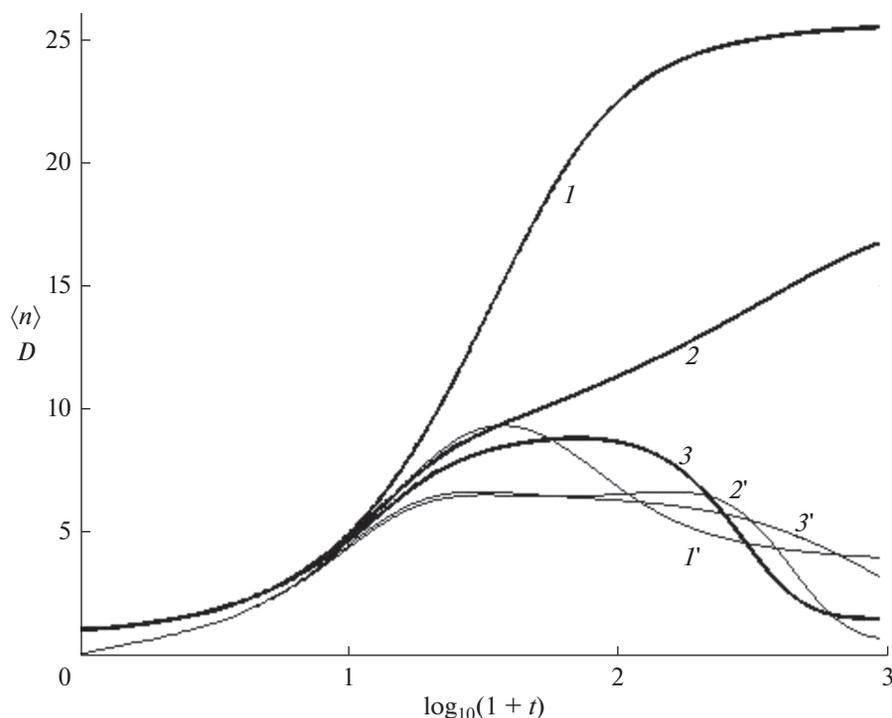


Рис. 5. Влияние обрыва на среднюю длину цепи, кривые 1–3, и дисперсию (27), кривые 1'–3'. 1, 1' – $g_1 = g_2 = 0$, 2, 2' – $g_1 = 0, g_2 = 0.2$, 3, 3' – $g_1 = 0.01, g_2 = 0.2$. $k = 1, N = 31$.

растет один блок в виде рыхлого клубка, состоящего из n -олигомеров и молекул растворителя [31, 37, 38], присоединяя диффундирующие к макрорадикалу мономеры. Диффузионные потоки приходящих мономеров и уходящих олигомеров, создают пространственно неоднородное распределение: плотный блок из длинных олигомеров окружен “опушкой” гомогенного раствора с низкой концентрацией мономеров и коротких олигомеров. В отличие от РЦП, в процессе ПК реакции (16) происходят статистически равномерно во всем объеме, где ближайшие партнеры расположены на расстоянии ~ 1 нм ($N \sim 1$ моль/л), так что расход мономера сохраняет однородность распределения. Агрегация начинается после почти полного превращения мономеров в короткие n -меры, что показывает уменьшение нулевого и рост второго моментов на рис. 2. Максимально длинная цепь, в которую объединены все мономеры, за конечное время не образуется, а средняя массовзвешенная длина цепи, отнесенная к максимальной, и дисперсия распределения олигомеров

$$\langle n(t) \rangle / N = S_1(t) / S_0(t), \quad \Delta(t) = \left(S_2 / S_0 - \langle n \rangle^2 \right)^{1/2} \quad (27)$$

остаются малой, $\langle n \rangle / N < 0.15$ и конечной соответственно. Как показывают рис. 2 и 5, скорость агрегации (значения k) практически не влияет на расход мономеров (кривая 1), но резко уменьшает нулевой момент (т.е. число олигомеров) и увели-

чивает среднюю длину цепей (кривые 2–6 и 2'–6' соответственно) в области $y > y_2$. При $k \leq 0.3$ средняя длина цепи остается малой в широком интервале времени. При $k \geq 1$, этот интервал исчезает и $\langle n \rangle / N$ стремится к 1. Зависящие от времени концентрации мономеров в n -мерах $nP_n(t)$ различны в трех интервалах времени. Вначале $0 < y \leq y_1$ образуются короткие n -меры ($n < 6$), в которых $nP_n(t)$ уменьшаются с ростом длины цепи n . Изменение макроскопических характеристик соответствует распространению волны превращения мономеров в n -меры. При росте цепи концентрация коротких n -меров уменьшается (верхняя панель рис. 3). В интервале $y_1 \leq y \leq y_2$ образуется широкое распределение, близкое к равномерному $nP_n(t) \approx P^* \sim N^{-1}$. В этом интервале расположена точка y^* , в которой наибольшее число n -меров имеют одинаковые значения $nP_n(t) \approx P^* \sim N^{-1}$ (средняя панель). При $y > y_2$ (нижняя панель) распределение сужается, сохраняются только n -меры с длиной цепи, близкой к N . Значения y_1 слабо зависят от k при $k \leq 0.1$, а y_2 уменьшаются пропорционально $-\log_{10} k$, показывая, что в начальном росте цепи доминирует реакция (16), а в заключительной стадии роста – агрегация (17). В промежуточной области ($y_1 \leq y \leq y_2$) скорость роста минимальна, поскольку мала как концентрация мономеров, так

и длинных n -меров. Три различных механизма роста цепей приводят к зависящим от времени ММР (рис. 4) для различных значений k .

IV. ОБРЫВ ЦЕПИ: ЦИКЛИЗАЦИЯ И ЗАПУТЫВАНИЕ

По данным [3, 16–20], при малых степенях превращения продуктами ПК являются не только линейные, но и циклические n -меры, $n = 3$ и 4 , причем тримеры D_{3c}^2 неустойчивы и исчезают в процессе ПК за несколько часов, а тетрамеры D_{4c}^2 стабильны. Циклические структуры с более длинными цепями не идентифицированы. Поскольку циклизация наблюдалась и в ПК би- и трифункциональных алкоксисиланов с более длинными заместителями, чем метильные и этильные группы [21–23], можно предположить, что циклизация является одним из механизмов обрыва цепи и для более длинных цепей.

В решеточной модели, где рост цепи рассматривается как равновероятное образование силикатных связей между соседними узлами, циклизация происходит, если концы цепи оказываются в этих узлах. Вероятность циклизации определяется из расчета числа соответствующих конформеров. В простой кубической решетке из атомов кремния, моделирующих структуру коллоидных частиц силикагеля [41], линейный рост цепи возможен по 5 ребрам, выходящим из одной вершины (вдоль одного из ребер образовалась цепь). Константа скорости циклизация в такой решетке определяется долей таких конформеров, равной $4/25$ (для $n = 4$ число конформеров с концами на соседних узлах – 4, а их полное число – 25), и относительной вероятностью образования связи между его концами и по сравнению с ростом цепи по четырем другим ребрам, т.е. $1/5$. Следующая возможность циклизации возникает при $n = 6$, когда доля конформеров, способных образовать цикл, равна $32/625$. Этот простой расчет показывает, что вероятность циклизации быстро уменьшается с ростом n и не может привести к обрыву длинных цепей. Мы предлагаем другой механизм обрыва, эффективный при высоких степенях превращения, когда часть узлов, через которые проходит конец растущей цепи, оказываются занятыми в составе образовавшихся ранее олигомеров. Когда занятыми оказываются все соседние узлы, происходит обрыв: цепь запутывается в неактивном окружении. Таким образом, обрыв коротких цепей может вызвать циклизация, а длинных – запутывание. В кинетических уравнениях (14) оба механизма приводят к мономолекулярной гибели мономеров, которые с учетом агрегации и обрыва имеют вид

$$\dot{P}_n = P_{n-1}P_1 + \frac{k}{2} \sum_{n'=2}^{n-2} P_{n'}P_{n-n'} - P_nP_1 - kP_n \sum_{n'=2}^{N-n'} P_{n'} - g_n P_n, \quad (28)$$

где $g_n = g_1$ и g_2 – константы скорости циклизации коротких ($n \leq n_1$) и запутывания длинных ($n > n_1$) цепей. Влияние обрыва на среднюю длину цепи и дисперсию (27) показано на рис 5. В согласии с приведенной выше оценкой констант скорости обрыва в решеточной модели, уменьшение средней длины цепи по сравнению с максимальной, происходит при $g_1, g_2 \ll 1$. Хотя вместе с длиной цепи уменьшается и дисперсия, обрыв, связанный с запутыванием цепей, сохраняет широкое распределение олигомеров. Эффективный обрыв обеспечивает $g_1 \ll g_2$, поскольку циклизация блокирует рост цепи в промежуточной области, где его скорость минимальна, а запутывание конкурирует с быстрой агрегацией.

V. ВЫВОДЫ

1. Начальный рост цепи обусловлен преимущественным присоединением мономеров к образовавшимся ранее олигомерам по схеме (16).
2. В промежуточной области времени происходит смена механизма поликонденсации от последовательного роста (16) к агрегации (17), приводящая к ММР, близкому к равномерному.
3. В области глубокого превращения доминирует агрегация, при которой образуются цепи с длиной, близкой к максимальной, и меньшей дисперсией, чем в промежуточной области.
4. Поскольку механизм (16) реализуется при росте изолированных цепей в форме рыхлых клубков, смена механизма ПК означает переход клубок-глобула, заканчивающийся при глубоком превращении образованием плотных глобул из максимальных длинных n -меров.
5. В промежуточной области скорость ПК минимальна (последовательный рост блокирует полный расход мономера, а агрегация коротких мономеров слабо влияет на среднюю длину цепи), и образуются глобулы с неоднородным пространственно-временным распределением, радиальная плотность которых увеличивается с ростом степени превращения.
6. Два конкурирующих механизма обрыва цепи (циклизация и запутывание) эффективно влияют на рост цепи при малых и больших степенях превращения соответственно.
7. Конкуренция указанных процессов инициирования, роста и обрыва цепи в процессе ПК обеспечивает принципиальную возможность по-

лучения олигомеров с управляемым ММР и наноразмерной архитектурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН П22 и по теме Государственного задания № 0089-2019-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Voronkov M.G., Mileshekevich V.P., Yuzhelevsky Y.A. The Siloxane Bond. Consultant Bureau. N.Y. 1978.
- Issa A.A., Luyt A.S. // *Polymers*. 2019. V. 11. № 537.
- Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-Gel Science*. 1990. Academic Press. Boston.
- Супрык М., Аполюг Я. // *Organometallics*. 2002. V. 21. P. 2165.
- Rabin Y., Grosberg A.Yu., Tanaka T. // *Europhys. Lett.* 1995. V. 32. P. 505.
- Halperin A., Goldbart P.M. // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 61. P. 565.
- Guo J., Liang H., Wang Z-G.J. // *Chem. Phys.* 2011. V. 134. № 244904.
- Dai L., Renner C.B., Yan J., Doyle P.S. // *Sci. Reports*. 2015. V. 5. № 18438.
- McCoy B.J. // *Ind. Engin. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 5147.
- Frenkel D., Schilling T. // *Phys. Rev. E*. 2002. V. 66. P. 041606.
- Ким И.П., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2015. Т.49. С. 3.
- Schaefer D.W., Keefer K.D. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. P. 1383.
- Koga T., Hashimoto T., Takenaka M., Aizawa K., Nakamura M., Yamaguchi D., Kouzami S. // *Macromolecules*. 2006. V. 41. P. 453.
- Voile D.R., Donnatti D.A., Ruiz A.I., Gatto R. // *Phys. Rev. B*. 2006. V.74. № 024208.
- Zhai Q., Zhou C., Zhao S., Peng C., Han Y. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 13598.
- Sugahara Y., Okada S., Kuroda K., Kato C. // *J. Non-Cryst. Solids* 1992. V. 139. P. 25.
- Sanchez J., Rankin S.E., McCormick A.V. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 117.
- Alam T.M., Assink R.A., Loy D.A. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 2366.
- Rankin S.E., Macosko C.W. // *AIChE Journal*. 1998. V. 44. P. 1141.
- Alam T.M., Henry M. // *Phys. Chem.Chem.Phys.* 2000. V. 2. P. 23.
- Dong H., Brook M.A., Brennan J.D. // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 541.
- Bennevault-Celton V., Maciejak O., Desmazieres B., Cherdam H. // *Polymer Intern.* 2010. V. 59. P. 43.
- Shi X., Grainer D., Narayan R. // *Silicon* 2012. V. 4. P. 109.
- Ziff R.M., Stell G. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 3492.
- Leyvraz F. // *Phys. Repts.* 2003. V. 383. P. 95.
- Kuchanov S.I., Slot H., Stroeks A. // *Progr. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 513.
- Wattis J.A.D. // *Physica. D*. 2006. V. 222. P. 1.
- Ким И.П., Кац Е.И., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2019. Т.53. С. 255.
- Ким И.П., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 5. С. 339.
- Ким И.П., Кац Е.И., Бендерский В.А. // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. № 1. С. 3.
- де Жен П. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. М.: Мир, 1982.
- Wattis J.A.D. // *J.Phys. A*. 2006. V. 39. P. 7283.
- Wang W., Zheng Y., Roberts E., Duxbury C.J., Ding L., Irvine D.J., Howdle S.M. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 7184.
- Zhao T., Zheng Y., Poly J., Wang W. // *Nature Commun.* 2013. V. 4. P. 1873.
- Gentekos D.T., Dupuis L.N., Fors B.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 1848.
- Ignatyev I.S., Montejo M., Gonzalez J.J.L. // *Dalton Transaction* 2010. V. 39. P. 6967.
- Flory P.J. // *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell Univ. Press. Ithaka. 1953.
- Гросберг А.Ю., Хохлов А.П. *Статистическая физика макромолекул*. М.: Наука, 1989.
- Ovchinnikov A.A., Timashev S.F., Belyu A.A. *Kinetic of diffusion controlled chemical processes*. Nova Science Publ. N.Y. 1986.
- Арнольд В.И. *Обыкновенные дифференциальные уравнения*. М.: Наука, 1984.
- Jethmalane J.M., Ford W.T. // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 3338.