

УДК 544.77.051

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ. III. ИЗМЕНЯЮЩИЕСЯ
ВО ВРЕМЕНИ СПЕКТРЫ ЯМР ^{29}Si ПОЛИМЕТИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА
(ПОЛИ-МТМОС)© 2021 г. И. П. Ким^а, А. В. Черняк^а, В. А. Бендерский^{а, *}^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 25.10.2020 г.

После доработки 27.10.2020 г.

Принята к публикации 27.10.2020 г.

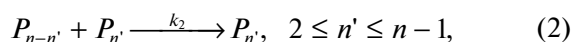
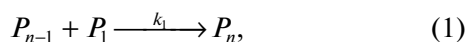
Как пример поликонденсации трифункциональных мономеров (ПК-3), исследована ПК-3 метилтриметоксисилана методом ЯМР ^{29}Si до высоких степеней превращения при pH 2.9 и 22°C. Относительные концентрации атомов Si, не связанных (T_0), связанных одной (T_1), двумя (T_2) и тремя (T_3) связями Si–O–Si, определены из интенсивностей мультиплетов, отнесенных к линейным и разветвленным олигомерам и циклам из 3-х и 4-х атомов, являющихся фрагментами граней кристаллической решетки. Предложена модель роста цепей, учитывающая взаимопревращения этих элементов, в которой циклизация увеличивает критическую степень конверсии в гель-точке от ожидаемого для ациклических цепей значения 0.5 до ~0.80–0.85.

Ключевые слова: поликонденсация, трифункциональные мономеры, метилтриметоксисилан, ЯМР ^{29}Si , разветвление, циклизация, переход золь-гель

DOI: 10.31857/S0023119321020078

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих статьях этой серии [1, 2] рассмотрена поликонденсация бифункциональных мономеров (ПК-2), в которой возможно образование только линейных (неразветвленных) цепей, а обрыв обусловлен их циклизацией (внутримолекулярной рекомбинацией концевых групп) и запутыванием, когда активные концевые группы, ведущие ПК, попадают в окружение образовавшихся ранее полимерных фрагментов, блокирующих их контакт (аналог клеточного эффекта, подавляющего реакции в первичных процессах фото- и радиационной химии). Сравнение измеренных спектров ЯМР ^{29}Si диметилдиметоксисилана (ДМДМОС) в процессе ПК-2 с кинетической моделью, учитывающей перечисленные процессы, позволило найти бимолекулярные константы скорости образования n -меров при последовательном присоединении мономера к $(n-1)$ -меру (k_0) и конкурирующей с ним рекомбинации образовавшихся ранее $(n-n')$ - и n' -меров (k_1), а также мономолекулярную константу скорости обрыва цепи g (переход растущего n -мера P_n в устойчивую форму P_{ng})



где константы k_0 и k_1 предполагаются не зависящими от длины цепи реагентов. В отличие от проведенных ранее исследований (их обзор дан в [1, 2]), в [2] измерения спектров ЯМР в процессе ПК-2 ДМДМОС выполнены вплоть до глубоких степеней превращения, когда циклизация и запутывание существенно влияют на среднюю длину цепи и ее дисперсию. Согласно [1], в процессе ПК-2 интервалы времени, в которых доминируют (1) и/или (2), разделены широкой промежуточной областью с минимальной скоростью роста цепи, если $k_1/k_0 \ll 1$. Такая форма кинетических кривых для зависящих от времени концентраций атомов кремния с одной и двумя силикатными связями Si–O–Si (т.е. концевых и внутренних мономеров в составе цепи) действительно наблюдалась в [2] и соответствует $k_1/k_0 \approx 0.15$. Кинетика превращения коротких цепей ($n \leq 5$) показывает, что скорость циклизации быстро уменьшается с ростом их длины и существенна только когда рост обусловлен присоединением мономеров. Клеточный эффект запутывания становится основным механизмом обрыва более длинных цепей со сред-

ней длиной $\bar{n} \geq 10$, образующихся в реакции (2). Максимальная средняя длина цепей, содержащих циклические фрагменты, меньше, чем линейных (~ 15 против ~ 25). Данные [1, 2], существенно дополнившие сложившиеся ранее представления о кинетике ПК-2, служат основанием применить тот же метод к исследованию трифункциональных кремний-органических мономеров, что и явилось предметом настоящей статьи.

Статья содержит следующие разделы. Во втором разделе суммированы современные представления о равновесном росте идеальных (не содержащих циклов) случайно разветвленных цепей, основанные на гипотезах Флори–Стокмайера [3–7]. Особое внимание уделено отклонениям от идеальной модели, характерным для ПК-4 алкоксисиланов [8–10] и обусловленных образованием малых наблюдаемых в спектрах ЯМР ^{29}Si циклических фрагментов из 3–8 атомов кремния, способных встраиваться в разветвленные цепи мономеров. Широко применяемые соотношения, описывающие ПК-3 и оперирующие с концентрациями n -меров и моментами их распределения, преобразованы в измеряемые концентрации атомов кремния с различным числом силикатных связей. В третьем разделе экспериментальные данные, полученные в этой работе, сравниваются с полученными ранее [8–10]. Их обработка с помощью соотношений, приведенных во втором разделе, показывает, что кинетика ПК-3, как и ПК-2, разделяется на несколько интервалов с различным доминирующим механизмом. В четвертом разделе предложена кинетическая модель, в которой рассмотрены превращения первоначально образующихся линейных и разветвленных фрагментов в циклы и построены структуры этих фрагментов. Основным результатом статьи состоит в том, что суммарная степень превращения в ПК-3 достигает значений $\alpha = 0.8–0.85$, значительно превышающих критическое значение 0.5, предсказываемое для гелевой точки идеальной моделью. Показано, что причиной высоких значений α является образование малых циклических фрагментов из циклов, состоящих из 3–4 звеньев, и составленных из них полиэдров с общими ребрами, которые встраиваются в разветвленные олигомеры, создавая цепи с несколькими наноразмерными масштабами от размера циклов и расстояния между ними до среднего размера олигомеров. Выводы собраны в пятом разделе.

I. РАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Бимолекулярные реакции между функциональными группами А мономеров с общей формулой R_3 способны создать от одной до трех химических связей между мономерами и образовать как линейную, так и разветвленную полимерную цепь. Основы идеальной модели образования разветв-

ленных олигомеров, не содержащих циклических фрагментов, были разработаны в 40-х годах прошлого века [3–7] (современное состояние см. [11–20]) и основаны на двух гипотезах Флори: (1) реакционная способность функциональной группы не зависит от ее окружения, т.е. структуры олигомера, которому она принадлежит; (2) образование связи происходит в условиях теплового равновесия реагентов и продуктов и, следовательно, определяется их конфигурационной энтропией, т.е. числом способов его образования из мономеров, не зависит от пути его получения, и равен вероятности образования кластера из n молекул идеального газа [4, 21]

$$W(n) = 3^n \frac{(2n)!}{n!(n+2)!} \quad (4)$$

В применении к схеме (1) и (2) гипотезы Флори означают, что стехиометрические коэффициенты в этих реакциях пропорциональны числу пар функциональных групп, принадлежащих партнерам. Разветвленные n -меры в процессе ПК-3 алкоксисиланов можно классифицировать по числу атомов кремния T_n^j с $j = 1, 2, 3$ силикатными связями Si–O–Si и представить тройкой целых чисел

$$(T_n^1, T_n^2, T_n^3) = (2 + b, n - 2 - 2b, b), \quad (5)$$

где b – число разветвлений. Поскольку число функциональных групп, израсходованных на образование n -мера, равно $2(n - 1)$ и не зависит от b , степень превращения α_n , определяемая как отношение числа этих групп к их полному числу, равному $3n$, также не зависит от числа разветвлений

$$\alpha_n = 2(n - 1)/3n. \quad (6)$$

Согласно (6), максимальная степень превращения при $n = \infty$ остается меньше 1, так как одновременно с появлением разветвления ($\Delta T_3 = 1$) увеличивается число концевых групп $\Delta T_1 = 1$, а число звеньев основной цепи уменьшается ($\Delta T_2 = -2$). Эти правила нарушает образование циклов, в которых участвуют концевые группы [7]. Распределение n -меров характеризует зависящая от времени усредненная степень превращения n -мера, равная доле функциональных групп, затраченных в процессе ПК-3

$$\alpha(t) = \sum_{n=1}^N \alpha_n P_n(t), \quad (7)$$

которая в идеальной модели не может превышать критического значения $\alpha_g = 1/2$. Следует обратить внимание, что $\alpha_\infty = 2/3$ в (6) превышает α_g за счет “хвоста” длинных n -меров в распределении (7). Уравнения (5) и (6) позволяют представить кинетику поликонденсации совокупностью уравнений Смолуховского [22, 23] для суммарных concentra-

ций n -меров P_n со всеми возможными разветвлениями

$$P_n = \sum_{b=0}^{[n/2]} p_{nb}, \quad \dot{P}_n = \frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{n-1} (n'+2)(n-n'+2)P_{n'}P_{n-n'} - \sum_{n'=1}^N (n+2)(n'+2)P_nP_{n'}, \quad (8)$$

где максимальное число разветвлений равно целой части $n/2$, и константы скорости (1) и (2) определяются числом функциональных групп в n - и n' -мерах. Решение (8) имеет вид [4, 12, 24]

$$P_n = \frac{3(2n)!}{(n-1)!(n+2)!} \alpha^{n-1} (1-\alpha)^{n+2}, \quad (9)$$

$$\alpha = 3t(1+3t)^{-1}, \quad t = Nk_0t',$$

где вместо лабораторного времени t' использовано безразмерное время $t = k_0Nt'$ в масштабе обратной скорости бимолекулярной реакции между функциональными группами, N – начальная концентрация мономеров. В соответствие с гипотезой Флори, значение k_0 не зависит от n . (8) и (9) содержат стехиометрические коэффициенты, которые, как и фактор (4), следуют из комбинаторного рассмотрения конфигураций n -меров.

Моменты распределения (9) найдены в [4, 6, 12, 23] в виде функций α

$$M_q = \sum_{n=1}^N n^q P_n, \quad M_0 = 1 - 3\alpha/2, \quad M_1 = 1, \quad (10)$$

$$M_2 = (1 + \alpha)(1 - 2\alpha)^{-1}.$$

Еще одной интегральной характеристикой (8) является одинаковая для всех n -меров, зависящая от времени суммарная скорость их рекомбинации во всех реакциях с партнерами, описываемая вторым слагаемым в (8) и равная числу оставшихся функциональных групп в распределении (9)

$$x(t) = \sum_{n=1}^N (n+2)P_n = 3/(1+3t) = 3(1-\alpha) = M_1 + 2M_0. \quad (11)$$

Гипотеза Флори предсказывает кинетические уравнения второго порядка с константой скорости k_0 для $\alpha(t)$ и $x(t)$

$$\dot{\alpha} = 3(1-\alpha)^2, \quad \dot{x} = -x^2. \quad (12)$$

Моменты (10) можно представить в виде полиномиальных разложений, введя в (9) новую переменную z

$$P(n, \alpha) = Az^n, \quad z = \alpha(1-\alpha), \quad (13)$$

$$A = \frac{3(2n)!}{(n+2)!n!} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}.$$

Из (10) и (13) видно, что при $\alpha = 1/2$ расположена особая точка $dz/d\alpha = 0$.

Чтобы применить модель равновесного (т.е. наиболее вероятного [21]) распределения разветвленных полимеров к анализу данных ЯМР ^{29}Si , необходимо перейти от моментов (10) к суммарным концентрациям атомов кремния с различным числом силикатных связей T_j во всех n -мерах.

Если T_3 образуются с одинаковой вероятностью при рекомбинации свободных функциональных групп во всех парах $T_1 + T_2 \rightarrow T_2 + T_3$ и $T_2 + T_2 \rightarrow 2T_3$, равновесное распределение n -меров по числу случайно расположенных разветвлений b определяется вероятностью разместить b атомов T_3 среди $(n-b-2)$ атомов с двумя связями T_2

$$W_{bn} = B_n \frac{(n-b-2)!}{b!(n-2b-2)!}, \quad B_n^{-1} = \sum_{b=0}^{[n/2]} W_{nb}, \quad (14)$$

где нормировочный множитель B_n равен среднему числу разветвлений в n -мере, которое, как показывает численный расчет, линейно растет с ростом n

$$B_n = \sum_{b=0}^{[n/2]} bW_{bn} \approx a_1n - a_0, \quad a_1 \approx 0.2765, \quad (15)$$

$$a_0 \approx 0.678, \quad n \geq 4.$$

При $n \leq 3$ $B_n = 0$. Согласно (15), среднее число разветвлений в распределении n -меров $\{P_n\}$ определяет T_3

$$T_3 = \sum_{n=4}^{[N/2]} B_n P_n \approx a_1 M_1 - a_2 M_0. \quad (16)$$

Из (5), (10), (11) и (16) следует связь T_j с моментами, α и x

$$T_1 = (2 - a_0)M_0 + a_1M_1, \quad T_2 = (1 - 2a_1)M_1 - 2(1 - a_0)M_0, \quad M_0 = (T_1 - T_3)/2, \quad (17)$$

$$M_1 = T_1 + T_2 + T_3, \quad \alpha = (T_1 + 2T_2 + 3T_3)/3, \quad x = 2T_1 + T_2.$$

Выражения (17) показывают, что разветвления изменяют структуру ансамбля n -меров: вместо рыхлого гауссова клубка линейной цепи образуется плотная трехмерная сетка, окруженная рыхлой “опушкой” из концевых групп, поскольку при каждом разветвлении появляется также дополнительная концевая группа. Теория [3–7] предсказывает, что с увеличением средней длины цепи, пропорциональной M_1/M_0 , скорость ПК-3 уменьшается из-за расхода активных реактивных групп: концентрации n -меров максимальны в момент времени t_n^* , растущий с ростом n и не зависящий от b

$$t_n^* = (1 - 3/(n+2))/3. \quad (18)$$

Согласно (10) и (18), второй момент расходится в гель-точке, где расположены максимумы концентраций бесконечно длинных n -меров $t_g = t_{\infty}^*$. Молекулярно-массовое распределение (ММР)

$$MR(n, t) = nP_n(t) \quad (19)$$

длинных n -меров в гель-точке имеет вид [4, 12, 23]

$$MR(n, t_g) \approx \frac{3}{2\sqrt{\pi}} (n+2)^{-3/2}. \quad (20)$$

Расходимость второго момента в гель-точке, где

$$t_g = 1/3, \quad M_0^g = 1/4, \quad M_1^g = 1, \quad M_0^g = \infty, \quad (21)$$

$$\alpha_g = 1/2, \quad x_g = 3/2$$

означает, что неограниченно растет ширина ММР и образуется конечное число n -меров, длина которых одного порядка с размером системы ($n \sim N$) и возникает эффект протекания [15, 25–27]. При $t \geq t_g$ нарушается постоянство первого момента, который начинает уменьшаться ($dM_1/dt|_{t=t_g} = -9/2$), показывая, что часть мономеров переходит из золя в гель. (9) и (10) в дальнейшем были получены различными методами. Условия образования и роста геля обсуждаются до настоящего времени (см. напр. [19, 20, 26]). Многочисленные экспериментальные исследования показали, что в органических полимерах критические значения степени превращения в гель-точке, хорошо воспроизводит простая модель [3–7]. Однако определение структуры и энергии образующихся фаз потребовали дополнить модель случайного роста учетом циклизации – внутримолекулярных реакций, в которых часть цепи превращается в цикл. Распределение циклов по длине цепи впервые найдено в [7] для модели свободно-сочлененной цепи, состоящей из мономеров в виде точечных масс, соединенных случайно направленными связями [14], считая, что цикл образуется, когда звенья цепи, между которыми должна образоваться связь, попадают в реакционную сферу радиусом a ($V_0 = 4\pi a^3/3$), и вероятность циклизации описывается радиальным гауссовым распределением

$$W(r) = \left(2\pi a^2/3\right)^{-3/2} \exp(-3r^2/2a^2), \quad (22)$$

$$a^2 = \int r^2 W(r) dr.$$

Как и гипотезы Флори, (22) справедливо для свободно сочлененной цепи, которой быстрое внутреннее вращение звеньев обеспечивает требуемую угловую ориентацию партнеров в условиях теплового равновесия начальной ациклической конфигурации и образующегося цикла. Поскольку свободно сочлененная цепь имеет форму гауссова клубка со среднеквадратичным радиусом ($\langle R_g^2 \rangle = na_0^2$, a_0 – размер звена), отношение равно-

весных концентраций свободно-сочлененной цепи и случайного цикла из n звеньев определяется отношением реакционного объема к объему клубка и, как следует из (13), зависят от степени превращения

$$C_n \approx P_n (a/a_0)^3 n^{-5/2} = B(\alpha) n^{-5/2} z^n, \quad (23)$$

$$B(\alpha) = A(\alpha) (a/a_0)^3.$$

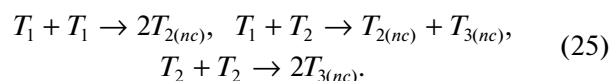
Отличие степеней n в (13) и (23) учитывает, что в образовании ациклического n -мера участвуют свободные реакционные группы всех звеньев n -мера, а в образовании цикла – только его концевых звеньев. (19) и (23) показывают, что моменты распределения разветвленных ациклических и циклических n -меров описываются одними и теми же рядами [7]

$$M_{c0} = B(\alpha) \sum_{n=1}^N n^{-5/2} z^n, \quad M_{c1} = B(\alpha) \sum_{n=1}^N n^{-3/2} z^n, \quad (24)$$

$$M_{c2} = B(\alpha) \sum_{n=1}^N n^{-1/2} z^n$$

и второй момент распределения циклов также расходится в гель-точке из-за образования цикла бесконечно большого радиуса. Как результат конкурирующих разветвления и циклизации, возникают два сценария образования геля – как сети разветвленных и циклических цепей [19].

При циклизации разветвленных цепей образуются также распределение циклов конечного радиуса с $n \geq 3$, поскольку дополнительная силикатная связь ($=\text{SiOR} + \text{R'OSi} = \rightarrow =\text{SiOSi} + \text{ROR}'$, $\text{R} + \text{H}$, $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \dots$) возникает, когда T_1 и T_2 находятся на расстоянии реакционного контакта и включают три возможных канала



При дополнительном предположении, что энthalпии реакций не зависят от числа звеньев в цикле, стехиометрические коэффициенты в (25), как и в (8), определяет число функциональных групп партнеров. Указанное условие выполняется для больших циклов, образующихся из разветвленных цепей в органических полимерах. (25) показывает, что циклизация изменяет структуру цепей и в догелевой области. Первая реакция уменьшает концентрацию T_1 , которые входят в состав циклов, превращаясь в $T_{2(nc)}$, а две другие реакции уменьшают концентрации T_2 . Реакции (25) не только увеличивают суммарную степень превращения α , но и изменяют относительные концентрации атомов кремния в составе цепей и циклов, определяющие степени превращения в ациклические (α_c) и циклические (α_r) фрагменты соответственно. Для разветвленных цепей, содержащих разветвления и циклические фрагменты,

метод ЯМР ^{29}Si позволяет найти 5 концентраций атомов кремния ($T_1, T_2, T_3, T_{2c}, T_{3c}$), которые связаны с $\alpha, \alpha_c, \alpha_r$ соотношениями, аналогичными (17)

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_c + \alpha_r, \quad \alpha_c = (T_1 + 2T_2 + 3T_3)/3, \\ \alpha_r &= (2T_{2c} + 3T_{3c})/3. \end{aligned} \quad (26)$$

Как отмечено во Введении, предсказания теории случайно-разветвленных цепей не согласуются с экспериментальными данными для ПК-4 алкоксисиланов [8–10]. Предполагается [28–32], что причиной увеличения критической степени превращения является образование циклов, состоящих из 3 и 4 атомов (сокращенно 3- и 4-циклов) и составленных из них пространственных структур (димеров и тримеров), идентифицированных в спектрах ЯМР ^{29}Si [9, 28–32], вслед за начальным ростом коротких цепей.

Преимущественное образование 3- и более устойчивых 4-циклов подтверждено квантово-химическими расчетами [33, 34]. Хотя образованию циклов большого размера в пост-гелевой области ($t > t_g$) и его связи с эффектом протекания посвящено большое число работ (см. напр. [17, 20, 30]), вопрос о росте критической степени превращения, обусловленный образованием малых циклов при $t < t_g$, остался мало изученным. Согласно (25), разветвление увеличивает число концевых групп T_1 и уменьшает T_2 , а образование циклов, напротив, уменьшает и T_1 , и T_2 , заменяя трифункциональные мономеры 4-циклами, способными создать не 3, а 4 внешних связи. Когда были идентифицированы как стабильные, так и метастабильные циклические и полициклические структуры $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ [4–6, 9, 30–35], вклад циклизации в ПК-3 и ПК-4 оказался существенней, чем предсказывала теория [3–7]. Различие поликонденсации органических мономеров от алкоксисиланов обусловлено двумя причинами. Во-первых, свободная энергия образования 3- и 4-циклов по реакциям (25) значительно ниже, чем n -циклов, $n \geq 5$, так что в противоречие с гипотезой Флори, образование больших циклов энергетически невыгодно. Во-вторых, барьер заторможенного внутреннего вращения для силикатной связи выше, чем для С–С связи, и эти связи образуются в узких интервалах углов SiOSi. 4-цикл имеет структуру грани кристаллической решетки кварца, и после его образования дальнейшая конденсация соответствует росту кристаллической решетки, а не гибкой цепи. Кинетика конкурирующего роста разветвленных цепей и циклизации еще не изучена, хотя двухстадийная статистическая модель, учитывающая случайные разветвления и угловую направленность циклизации [30], предсказывает, что для тетра-функциональных мономеров переход золь-гель происходит при степенях превращения 0.6–0.8 вместо 0.33 в модели [3–7].

II. СПЕКТРЫ ЯМР ^{29}Si В ПРОЦЕССЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МТМОС

Методика измерений не отличалась от описанной в [2]. В исходную смесь реагентов: МТМОС (250 мл), этанол (350 мл), вода (75 мл), для начала реакции добавлялось 10 мл 0.1М водного раствора HCl, что соответствовало pH 2.9. Два инертных компонента – ацетилацетонат хрома (0.012 моль/л) и тетраметоксисилан (20 мл) добавлялись в раствор для уменьшения времени спин-решеточной релаксации и в качестве внутреннего стандарта для измерений интенсивностей соответственно. Значения химических сдвигов и отнесение линий в спектре ЯМР проводилось в согласии с данными [36–39] и собраны в табл. 1. Линии, относящиеся к атомам кремния с числом силикатных связей от 0 до 3, расположены в интервалах: $[-41, -38]$ ($k = 0$), $[-49.3, -46.5]$ ($k = 1$), $[-57.9, 53.3]$ ($k = 2$), $[-67.5, -63.0]$ ($k = 3$). В интервале $k = 1$ мультиплеты относятся к различным конфигурациям концевых групп, в которых различны диполь-дипольные взаимодействия ^{29}Si с ^1H . В интервалах $k = 2$ и 3 расположены мультиплеты, относящиеся к атомам линейных и циклических фрагментов. Заметное перекрытие этих мультиплетов уменьшает точность измерений их интегральных интенсивностей T_k^j и $T_k^j(c)$, которую, в согласии с [38], мы оцениваем в $\pm 5\%$.

Изменение спектра ЯМР ^{29}Si в процессе ПК-3 представлено на рис. 1. Линия исходного МТМОС T_0^3 исчезает в течение 2 мин после начала реакции гидролиза. Отношение интенсивностей линий продуктов полного и частичного гидролиза ($T_0^0 : T_0^1 : T_0^2 = 0.47 : 0.23 : 0.05$) показывает, что гидролиз происходит быстрее, чем образование димера ($T_1^0 = 0.20, T_1^1 = 0.05$).

Последующая ПК-3 происходит при незначительных концентрациях частично гидролизованных димеров и тримеров (по сравнению с T_k^0), и, тем более, олигомеров с длиной цепи $n \geq 4$. Быстрый гидролиз позволяет рассматривать последующие поликонденсацию и циклизацию, как не зависящие от скорости иницирующего их гидролиза, и вместо T_k^j рассматривать суммарные по j концентрации атомов с заданным числом силикатных связей T_k , что сделано в предыдущем разделе. Изменение интенсивностей линий во времени показано на рис. 2. В интервале от 6 до 90 мин происходит рост линейных цепей в отсутствие образования циклов и разветвлений, когда регистрируются только линии T_0, T_1, T_2 (две верхние панели), когда $T_3 < 0.01$. Сравнивая интенсивности T_0, T_1, T_2 с (9) и (16), можно оценить константу скорости $k_0 N = t'/t$, определяющую масштаб времени в кинетических уравнениях (8).

Таблица 1. Отнесение линий ЯМР ^{29}Si , наблюдаемых в процессе поликонденсации МТМОС

Номер линии (рис. 1)	Обозначение, отнесение	Химический сдвиг (м.д.)	Номер линии (рис. 1)	Отнесение, обозначение	Химический сдвиг (м.д.)
1	T_0^0 , мономер, $j' = 0$, SiOSi-связей нет	-38.2	7	$T_2^0(3c)$, атом в 3-цикле, две связи SiOSi, $j' = 0$	[-55.2, 56.3]
2	T_0^1 , мономер, $j = 1$, SiOSi-связей нет	-39.3	8	$T_2^0(4c)$, атом в 4-цикле, две связи SiOSi, $j' = 0$	[-56.3, 57.4]
3	T_0^2 , мономер, $j=2$, SiOSi-связей нет	-40.6	9	T_2^0 , атом в цепи, две связи SiOSi, $j' = 0$	[-58.0, 58,5] (-[58.7, 59.2])
4	T_1^0 , концевые группы, $j' = 0$, одна связь SiOSi	[-47.0, 47.6]	10	$T_3^0(3c)$, атом в 3-цикле, три связи SiOSi, $j' = 0$	[-59.5, 60.0]
5	T_1^0 , концевые группы, $j' = 1$, одна связь SiOSi	[-48.2, 49.2]	11	$T_3^0(4c)$, атом в 4-цикле, три связи SiOSi, $j' = 0$	[-63, 65]
6	$T_2^0(3c)$, атом в 3-цикле, две связи SiOSi	[-53.1, 53.4]	12	T_3^0 , разветвления в цепи, три связи SiOSi, $j' = 0$	[-65, 68]

Измеренные зависимости $T_0(t')$ совпадают с решением (8) в указанном интервале времени $P_1 = (1 + 3t)^{-3}$ при коэффициенте подобия $\lambda = t/t' = 2.05 \pm 0.1$, откуда $k_0N = 0.68 \pm 0.04 \text{ ч}^{-1}$. Однако аналогичное сравнение $T_1(t')$ и $T_1(t) =$

$= 2(M_0 - P_1) = 9t(1 - 3t^2)(1 + 3t)^{-3}$ показывает, что максимальное значение $T_1(t')$ в несколько раз больше, а его последующий спад медленнее рассчитанного при указанном выше значении λ . Несоответствие означает, что константы скорости рекомбинации n -меров ($n \geq 2$) значительно мень-

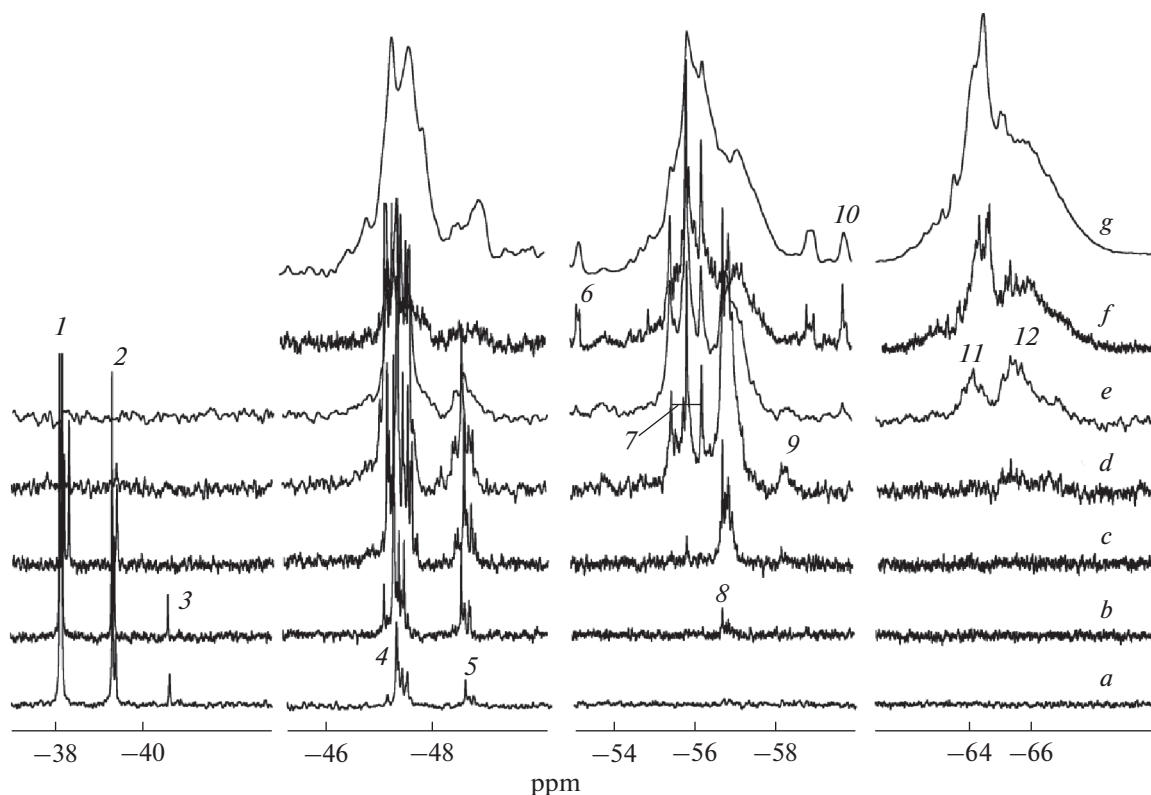


Рис. 1. Зависящие от времени спектры ЯМР ^{29}Si в процессе поликонденсации МТМОС. Спектры относятся к моментам времени (a) 2', (b) 6', (c) 6, (d) 8.5, (e) 21, (f) 78, (g) 930 ч. Отнесение линий представлено в табл. 1.

ше, чем мономеров. Аналогичный эффект характерен и для поликонденсации бифункциональных алкоксисиланов [2], где совпадение измеренных и расчетных кинетических кривых достигается, если константы скорости рекомбинации n -меров ($n \geq 2$) одинаковы и равны $k_1 \ll k_0$. При том же условии зависимости $T_1(t')$ и $T_2(t')$ удовлетворительно совпадают с численным решением (8) при $k_1 = 0.20 \pm \pm 0.04 \text{ ч}^{-1}$ (рис. 3). Поскольку $k_1/k_0 \ll 1$, поликонденсация начинается быстрыми гидролизом и расходом мономеров, после которых устанавливается каскадный процесс, обусловленный линейным ростом констант скорости с увеличением длины цепи, но в более медленном масштабе k_1 , а не k_0 , что уширяет ММР по сравнению с предсказываемым (9) для постоянного значения k_0 [2]. В конце интервала раньше разветвлений появляются изолированные 4-циклы ($T_2(4c) = 0.054$, $T_3(4c) = 0$). В интервале [1.5–5] (все интервалы ниже указаны в часах) T_1 уменьшается от 0.63 до 0.36 при постоянстве $T_2 = 0.28–0.27$, рост концентрации разветвлений (T_3 возрастает до 0.10) и 4-циклов с разветвлениями ($T_2(4c)$ возрастает до 0.21, а $T_3(4c)$ до 0.05). Из этих данных следует, что в этом интервале доминирует рост коротких разветвленных цепей со среднечисловой длиной ≤ 4 , которые содержат концевые 4-циклы, частично заменяющие T_1 . В следующем интервале [5–15] T_1 уменьшается от 0.36 до 0.17 при незначительном уменьшении T_2 (до 0.251), росте концентрации разветвлений $T_3 = 0.144$, появлении изолированных и связанных 3-циклов ($T_2(3c) = 0.048$, $T_3(3c) = 0.007$) и значительном росте концентрации концевых 4-циклов ($T_2(4c) = 0.298$, $T_3(4c) = 0.085$). Квазистационарная концентрация T_2 в этом интервале означает, что скорость их образования компенсирует суммарная скорость разветвления и циклизации. Отношение T_2/T_3 , уменьшающееся от 2.7 до 1.7, характеризует уменьшение относительной доли атомов с двумя связями в составе ациклических фрагментов в реакции (25). В интервале [15–50] уменьшаются концентрации T_1 и T_2 (от 0.17 и 0.251 до 0.067 и 0.198 соответственно), тогда как концентрация $T_3 = 0.187$ сравнивается с T_2 , т.е. разветвлением является каждый второй-третий узел во фрагментах, соединяющих циклы. Концентрация 3-циклов остается малой ($T_2(3c) = 0.029$, $T_3(3c) = 0.017$), а концентрация 4-циклов достигает максимума ($T_2(4c) = 0.318$, $T_3(4c) = 0.184$). В интервале 50–150 ч концентрации T_1 и T_2 продолжают уменьшаться (от 0.067 и 0.198 до 0.031 и 0.145 соответственно), а основными элементами структуры n -меров становятся 4-циклы ($T_2(4c) = 0.304$, $T_3(4c) = 0.259$) и разветвления $T_3 = 0.22$, концен-

трация которых становится больше, чем T_2 . Отношение $T_2(4c)/T_3(4c) \approx 1$ показывает, что 4-циклы заменяют не только T_1 , но и T_2 , становясь фрагментами линейных фрагментов. В последнем изученном интервале [150–930] концентрации T_1 и T_2 уменьшаются до 0.021 и 0.141, а концентрации T_3 и 4-циклов МТМОС возрастают — до 0.244, $T_2(4c) = 0.266$, $T_3(4c) = 0.293$ соответственно. $T_2(4c)/T_3(4c) > 1$ показывают, что 4-циклы частично заменяют T_3 , образуя объемные элементы кристаллической решетки, состоящие из 4-циклов с общими гранями. Перечисленные данные суммированы в табл. 2, в которой указаны также степени превращения, найденные из экспериментальных данных по формулам (26). Их зависимость от времени показана на рис. 4. Для разветвленных фрагментов степень превращения растет до конца второго интервала, где ее максимальное значение составляет 0.406. Ее последующее уменьшение до 0.34 обусловлено превращением T_1 и T_2 в циклические фрагменты. При $t > 15$ доминирует образование циклов, степень превращения в которые достигает $\alpha_p = 0.52$.

Основной вывод этого раздела — спектры ЯМР позволяют проследить за изменением усредненного состава n -меров МТМОС в процессе ПК-3, состоящем из нескольких стадий с различными доминирующими процессами, от бимолекулярных реакций присоединения мономеров к линейным цепям, случайного роста разветвленных цепей и образования 3- и 4-циклов, до образования фрагментов элементарной ячейки кристалла, с последующими взаимопревращениями этих фрагментов, в которых возрастает доля периодической составляющей.

III. ТОПОЛОГИЯ n -МЕРОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МТМОС

Пять зависящих от времени концентраций атомов кремния ($T_1, T_2, T_3, T_{2c}, T_{3c}$) позволяют воспроизвести изменение топологии n -меров в процессе ПК-3, пользуясь представлениями теории графов [13, 40, 41]. В схематическом изображении n -мера графом каждый атом кремния считается вершиной, связь Si–O–Si-ребром, а функциональная группа — исходящим из вершины отрезком. Обозначение ациклического графа (T_1, T_2, T_3) соответствует принятому в предыдущих разделах. Поскольку доля 3-циклов мала, ею можно пренебречь и рассматривать только агрегаты 4-циклов и их агрегаты, обозначив их двумя целыми числами (T_{2c}, T_{3c})_c равными числу атомов с двумя и тремя связями. Полный граф, включающий ациклическую и циклическую части, с длиной $n = T_1 + T_2 + T_3 + T_{2c} + T_{3c}$, характеризуют пять целых чисел (T_1, T_2, T_3)(T_{2c}, T_{3c})_c. Изменение графов с длиной це-

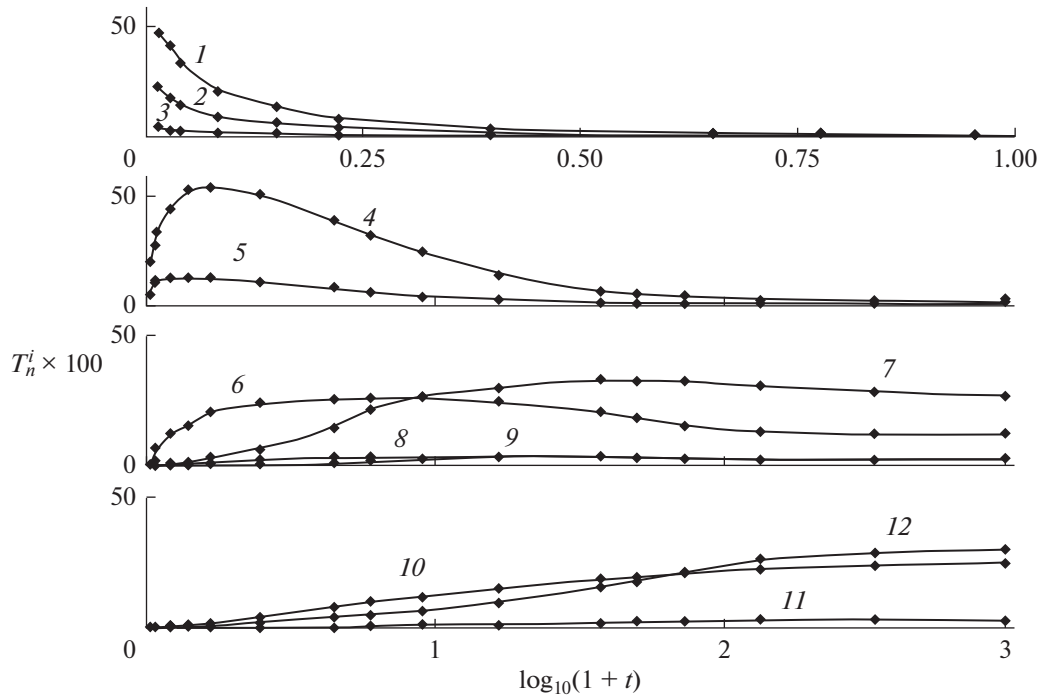


Рис. 2. Зависящие от времени интегральные интенсивности мультиплетов в спектре ЯМР ^{29}Si (в %), отнесенные к атомам кремния с различным числом связей Si–O–Si (k) и числом метоксильных групп (j) в ациклических T_k^j и трех- (T_{2c}, T_{3c}) и четырехчленных (Q_{2c}, Q_{3c}) циклических фрагментах. 1, 2, 3 – T_0^0, T_0^1, T_0^2 , 5, 4 – T_1^0, T_1^1 , 6 – T_2^0 , 7 – Q_{2c} , 8 – T_2^1 , 9 – T_{2c} , 10 – T_3^0 , 11 – T_{3c} , 12 – T_{4c} .

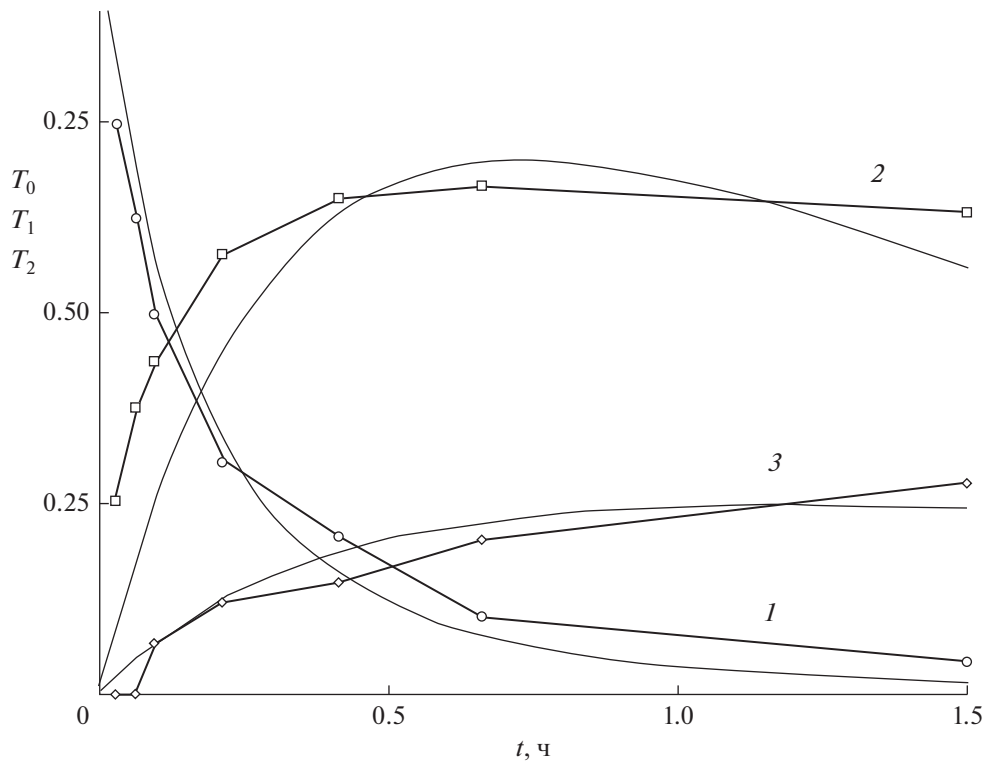
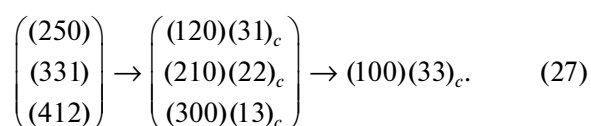


Рис. 3. Начальная стадия поликонденсации МТМОС, интервал [0–1.5]. 1 – Концентрация T_0 , 2 – T_1 , 3 – T_2 . Ломанные жирные линии – экспериментальные данные. Тонкие линии – решения уравнений (8) с константами скорости, подбираемыми из условия наилучшего приближения. $N = 17$.

Таблица 2. Временные интервала с различным кинетическим режимом поликонденсации МТМОС

Интервал $[t_1, t_2]$	Доминирующий процесс	$\alpha_c(t_2)$	$\alpha_r(t_2)$	Характеристики превращения
[0, 1.5]	Расход мономеров, образование димеров и тримеров	0.376	<0.04	Уменьшение концентрации T_0 от 1 до 0.1, $\max P_2 = 0.65$
[1.5, 5]	Рост линейных цепей, образование изолированных 4-циклов $(40)_c$	0.411	0.185	Уменьшение T_1 от 0.63 до 0.36 при $T_2 \approx \approx 0.28$, рост концентраций T_3 и 4-циклов $(31)_c$
[5, 15]	Рост концентрации разветвлений и 4-циклов	0.380	0.322	
[15, 50]	Замена концевых групп 4-циклами	0.345	0.431	Концентрация 4-циклов $(22)_c > T_3$
[50, 150]	Замена внутренних связей 4-циклами	0.343	0.486	Основная структура 4-циклов $(22)_c$
[150, 930]	Образование фрактальных объемных структур	0.343	0.503	Доминируют агрегаты 4-циклов с общими гранями $m(22)_c, m \geq 2$, с мостиками (012)

пи n в процессе циклизации показано на рис. 5. Верхняя панель $n = 4$ включает одну линейную (2, 2, 0) и одну разветвленную структуру (301), из которых первая превращается в 4-цикл $(40)_c$, а вторая устойчива. При $n = 7$ все три ациклические структуры с $m = 0$, (250), (331), (413) превращаются в 4-циклы различного строения $m = 1$, которые затем переходят в одну структуру $m = 2$, состоящую из отростка (100) и двух 4-циклов с общим ребром (панель (b)).



В последовательных реакциях (27) суммарная степень превращения всех (n, m) -меров одинакова для всех (nm) -меров

$$\alpha_{nm} = (T_1 + 2(T_2 + T_{2c}) + 3(T_3 + T_{3c})) \quad (28)$$

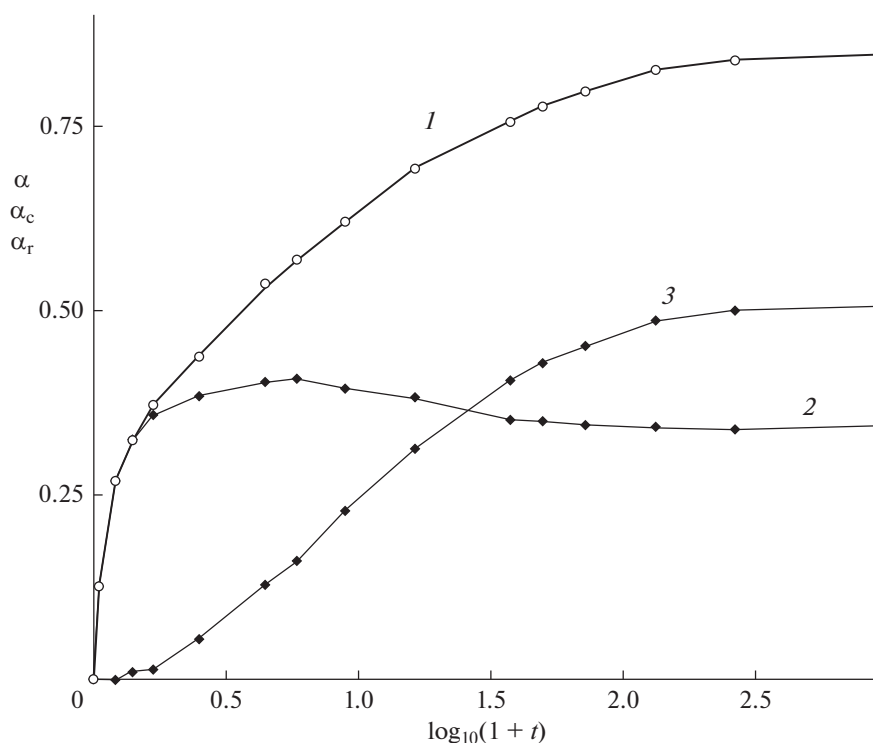


Рис. 4. Зависящие от времени степени превращения МТМОС в процессе ПК-3. Суммарная степень превращения, степени превращения ациклических фрагментов и 4-циклов (кривые 1–3 соответственно).

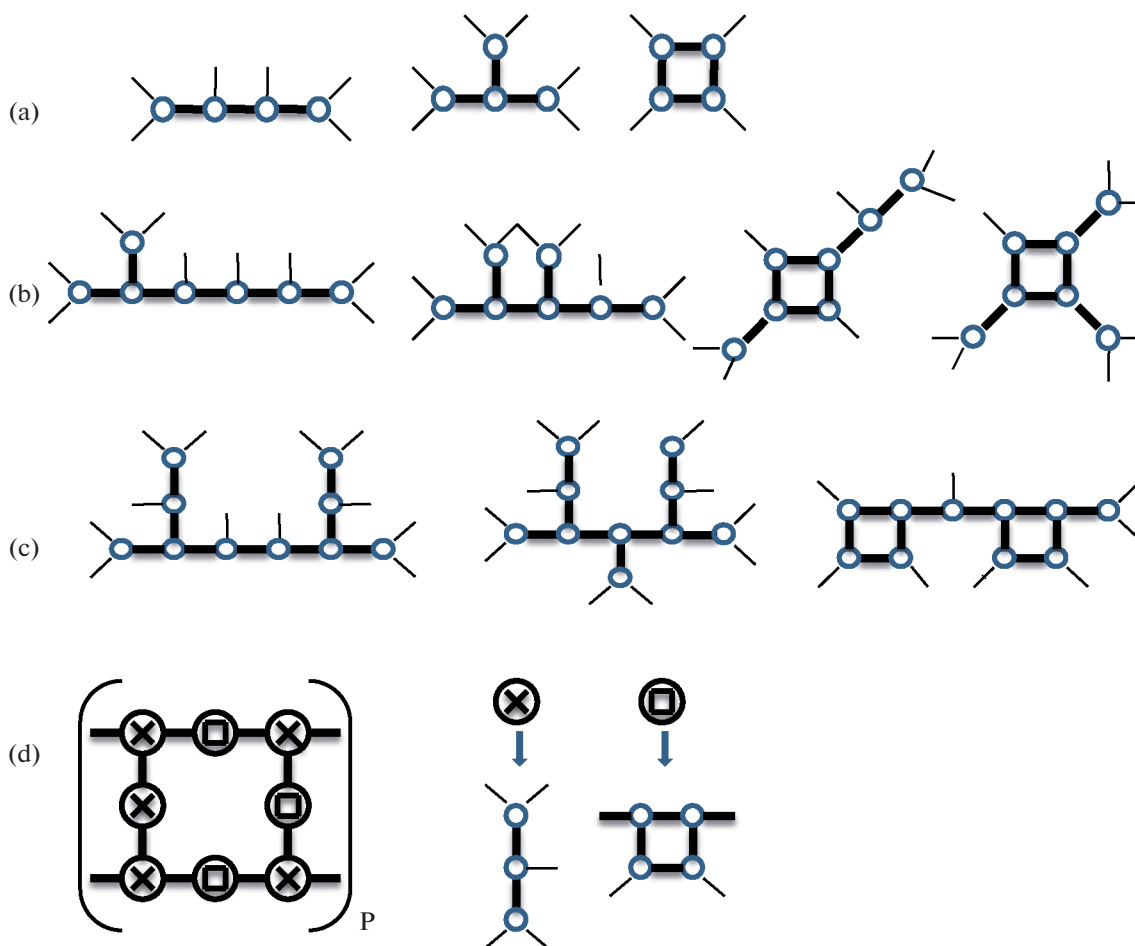


Рис. 5. Графическое представление циклизации n -меров. Слева направо: (а) графы трех структур $n = 4$. (б) графы структур (331) , (412) , $(210)(22)_c$, $(300)(13)_c$, $n = 7$. (с) графы структур (442) , (523) , $(110)(44)_c$, $n = 10$. (d) фрактальная структура, состоящая из фрагментов (210) и $(2,2)_c$, $n = 14$.

и растет от 0.571 до 0.810. Как и на панели 5б, при циклизации более длинных nm -меров m увеличивается от 0 до $\max(m) = [n/2]$. С ростом m число структур уменьшается от $[n/2]$ ациклических до одной полностью циклической $([n/2]T_2, [n/2]T_3)_c$. Уменьшение числа структур и каналов циклизации обусловлено повторением в них одинаковых элементов и показывает, что начальный случайный рост с увеличением n и m переходит в регулярный. Помимо графов с общими ребрами (27), в ПК-3 участвуют также максимально разветвленные n -меры $(b + 2, 0, b)$, не образующие 4-циклы. Их графы имеют вид деревьев, состоящих из фрагментов (301). Кроме деревьев и структур с максимальным числом циклов, возникают структуры с промежуточными значениями m . Пример такой структуры $n = 10$ с двумя 4-циклами, связанными одной вершиной T_2 , показан на панели (с). На панели (d) показан граф $n = 14$, состоящий из ациклических мостиков (012), соединяющих 4-циклы. Из рассмотрения графов, участвующих

в циклизации, следует, что суммарная степень превращения зависит от n и m , но не зависит от числа разветвлений и отношения T_{3c}/T_{2c} в составе 4-циклов, так что, сравнивая расчетные значения α_c и α_r с приведенными в табл. 2 экспериментальными данными, можно найти относительную долю атомов кремния в ациклических фрагментах и 4-циклах, образующихся в ПК-3. В частности, для структуры $5d\alpha_c$ и α_r совпадают с измеренными при 930 ч.

Поскольку нормали к плоскостям 4-циклов могут быть расположены вдоль трех взаимно перпендикулярных осей и направления силикатных связей не совпадают с этими осями, графы на рис. 5 изображают множество объемных фрактальных структур, возникающих вследствие самоподобия структурных элементов в их составе [42]. Основной вывод этого раздела состоит в том, что сопоставление возможных топологических структур (nm)-меров с данными ЯМР позволяет определить состав

разветвленных и циклических фрагментов, усредненные по зависящему от времени ММР.

IV. ВЫВОДЫ

1. Зависящие от времени спектры ЯМР ^{29}Si в процессе поликонденсации трифункциональных мономеров (ПК-3) можно количественно описать с помощью классической теории Флори–Стокмайера и кинетических уравнений Смолуховского, дополнив процесс случайного роста разветвленных цепей их циклизацией с образованием 4-членных циклов.

2. Гипотеза Флори о константе скорости бимолекулярной рекомбинации двух функциональных групп, не зависящей от длины цепи n -меров, справедлива при $n \geq 2$ и в 3–4 раза меньше константы рекомбинации с участием мономеров. Уменьшение константы скорости замедляет разветвленный цепной процесс.

3. ПК-3 разбивается на несколько временных интервалов с различными доминирующими процессами от роста коротких линейных цепей и образования разветвлений и циклов до их объединения в кластеры с фрактальной структурой (табл. 2).

4. Описание ПК-3 с помощью теории графов позволяет разделить процесс циклизации на стадии с образованием самоподобных фрагментов (4-циклов с различным числом общих ребер) и сопоставить расчетные степени превращения этих фрагментов с измеренными значениями. Поскольку циклические фрагменты являются гранями элементарной ячейки силикатов, их образование превращает случайный рост разветвленных цепей с большими циклами в направленное образование элементов кристаллической решетки.

5. Выполненный в настоящей работе анализ ПК-3 позволяет включить и процессы случайного роста и направленной внутримолекулярной циклизации в кинетические уравнения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ким И.П., Кац Е.И., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 2. С. 87.
2. Ким И.П., Черняк А.В., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 3. С. 171.
3. Flory P.J. // Principles of Polymer Chemistry. 1979. Cornell University Press. Ithaca. N.Y.
4. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 45.
5. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 125.
6. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1301.
7. Jacobson H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1600.
8. Sanchez J., McCormick A.V. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 167. P. 289.
9. Ng L.V., Thompson P., Sanchez J., Macosko C.W., McCormick A.V. // Macromolecules 1995. V. 28. P. 6471.
10. Brunet F.J. // Non-Crystal.Solids 1998. V. 231. P. 58.
11. De Gennes P.-G. // Scaling Concept in Polymer Physics. 1979. Cornell Univ. Press. N.Y.
12. Ziff R.M., Stell G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3492.
13. Кучанов С.И. // Методы кинетических расчетов в химии полимеров. 1978. Химия. М.
14. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Статистическая физика макромолекул. 1989. Наука. М.
15. Ерухимович И.Я. // ЖЭТФ 1995. Т. 108. С. 1004.
16. Semenov A.N., Rubinstein M. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 1373.
17. Erukhimovich I.Y., Tamm M.V., Ermoshkin A.V. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 5653.
18. Rubinstein M., Colby R.H. // Polymer Physics. 2003. Oxford Univ. Press. N.Y.
19. Everaers R., Grosberg A.Y., Rubinstein M., Rosa A. // Soft Matter. 2017. V. 13. P. 1223.
20. Panykov S.V. // Macromolecules 2019. V. 52. P. 4145.
21. Майер Дж., Геннеп-Майер М. // Статистическая механика. 1980. Мир. М.
22. Leyvraz F. // Phys. Rep. 2003. V. 383. P. 95.
23. Wattis J.A.D. // Physica d. 2006. V. 222. P. 1.
24. Tamm M.V., Nechaev S.K., Erukhimovich I.Y. // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. P. 209.
25. Ben-Avraham D., Halvin S. // Diffusion and reactions in fractals and disordered systems. 2000. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
26. Cohen R., Halvin S. // Complex Networks: Structure, Robustness and Functions. 2010. Oxford Univ.Press. Oxford.
27. Stauffer D., Aharony A. // Introduction to percolation theory. 2018. Taylor-Francis.
28. Brunet F.J. // Non-Cryst. Solids. 1998. V. 231. P. 58.
29. Rankin S.E., Kasehagen L.J., McCormick A.V., Macosko C.W. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7639.
30. Matejka L., Dukh O., Hlavata D., Meissner B., Brus J. // Macromolecules 2001. V. 34. P. 6904.
31. Echeverria J.C., Moriones P., Arzamendi G., Garrido J.J., Gil M.J., Cornejo A., Martinez-Merino V. // J. So-Gel. Sci. Technol. 2018. V. 86. P. 316.
32. Borovin E., Callone E., Ribot F., Dire S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 2166.
33. Garofalini S.H., Martin G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1311.
34. Earley C.W. // J.Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 8693.
35. Brinker C.J., Scherer G.W. // Sol-Gel Science. Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1990. Academic Press. Boston.
36. Sugahara Y., Okada S., Sato S., Kuroda K., Kato C. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 167. P. 21.
37. Dong H., Zhang M-H., Lee D-W, Mueller R.F., Reidy R.F. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. V. 28. P. 5.
38. Dong H., Lee D-W, Thomas Z., Zhang M-H., Reidy R.F. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 11.
39. Shi X., Graiver D., Narayan R. // Silicon. 2012. V. 4. P. 109.
40. Kuchanov S.I., Korolev S.V., Panykov S.V. // Adv. Chem. Phys. 1988. V. 72. P. 115.
41. Tezuko Y., Oike H. // Progr. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 1069.
42. Федер Е. // Фракталы. 1991. Мир. М.