

# **СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ С ЗАДАНЫМ ПОРЯДКОМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЗВЕНЬЕВ В ЦЕПИ МЕТОДОМ ИНТЕРБИПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**



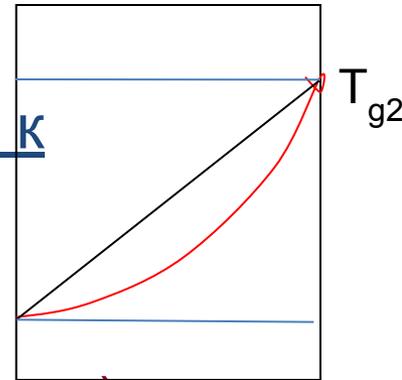
**Кузнецов Александр  
Алексеевич**

## План доклада

- *Характеристики микроструктуры цепи сополимеров*
- *Упорядоченность звеньев в цепи. Блок-сополимеры и структуры «голова-хвост»*
- *Расчет упорядоченности звеньев в цепях поликонденсационных сополимеров для разных реакционных схем исходя из кинетических данных*

# Что изменяется при переходе от гомополимера к бинарному СПЛ:

при статистическом распределении звеньев :  $T_{g1}$

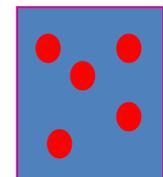
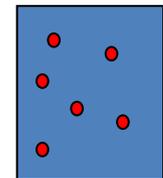
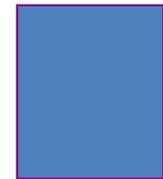


- Настройка основных характеристик (  $T_g$ ,  $T_m$ , и т.п.)
- Новое свойство за счет введения новых звеньев (нелинейные оптические свойства);

при упорядоченном распределении звеньев (блок-СПЛ):

P

1



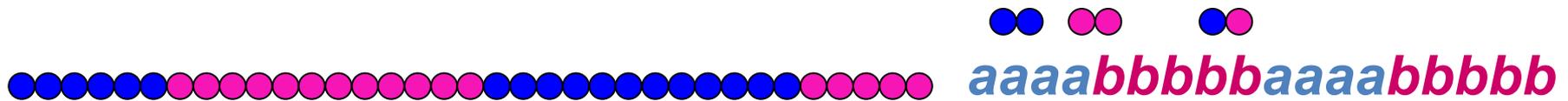
- Группа новых свойств через **самоорганизацию и изменение фазовой морфологии;**  
при упорядоченном распределении звеньев (чередующийся СПЛ):

- Изменение релаксационных характеристик

# Микроструктура цепи бинарных линейных СПЛ

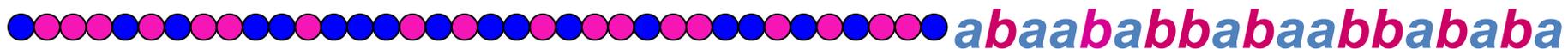
$$K_M = \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{aa}} + \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{bb}}$$

где  $P_{aa}$ ,  $P_{bb}$ ,  $P_{ab}$  – мольные фракции диад “aa” “bb”, “ab”



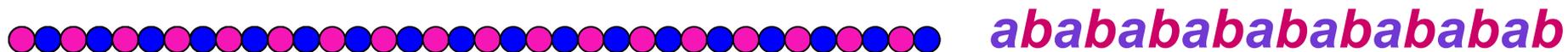
Блок-сополимер  $0 < K_m < 1$      $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ,  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$

(Диблок-, триблок-, мультиблок-)



Статистический сополимер  $K_m = 1$

$$T_{g1} < T_g < T_{g2}$$

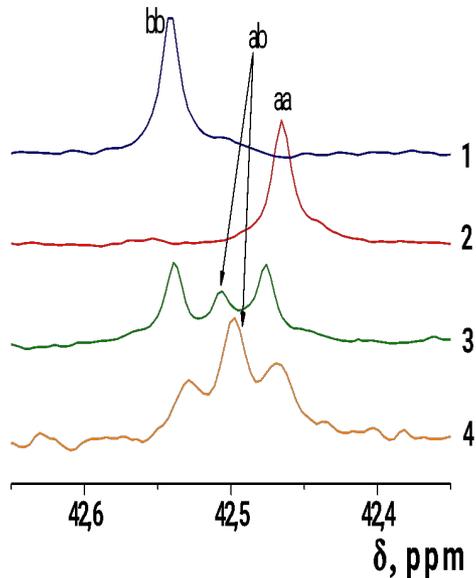


Чередующийся сополимер  $K_m = 2$      $T_{g1} < T_g < T_{g2}$      $T_g$



Градиентный полимер

Количественный параметр микроструктуры цепи бинарного линейного СПЛ: коэффициент композиционной неоднородности  $K_m$ ; средняя длина блоков  $L_{aa}$ ;  $L_{bb}$



$$K_m = \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{aa}} + \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{bb}},$$

$$L_{aa} = (P_{ab} + 2P_{aa})/P_{ab}$$

$$L_{bb} = (P_{ab} + 2P_{bb})/P_{ab}$$

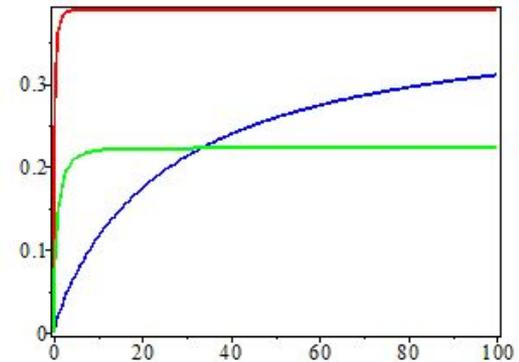
Упорядоченность цепи. Автополиконденсация несимметричного бифункционального мономера a-Q-b . Упорядоченность типа “голова-голова-хвост-хвост”) в цепи  $(ab)_n$

$n(a-Q-b) \square b-Q-aa-Q-b \square b-Q-aa-Q-bb-Q-aa-Q-bb-$

$a+a \square aa \quad k_{aa}=10$   
 $a+b \square ab \quad k_{ab}=1$   
 $b+b \square bb \quad k_{bb}=0.1$

$P_{aa} = 0.39;$   
 $P_{bb} = 0.32;$   
 $P_{ab} = 0.22$

$K_m = 0.48$



$$ea := \frac{d}{dt} a(t) = -ka \cdot a(t) \cdot a(t) - kl \cdot a(t) \cdot b(t) :$$

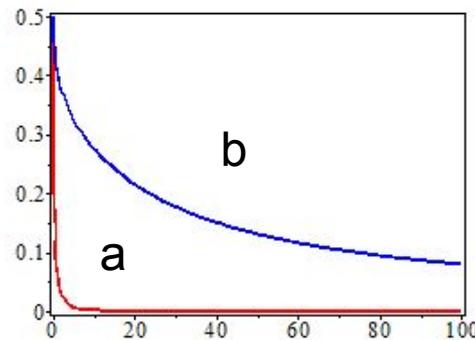
$$eb := \frac{d}{dt} b(t) = -kb \cdot b(t) \cdot b(t) - kl \cdot b(t) \cdot a(t) :$$

$$eaa := \frac{d}{dt} aa(t) = ka \cdot a(t) \cdot a(t) :$$

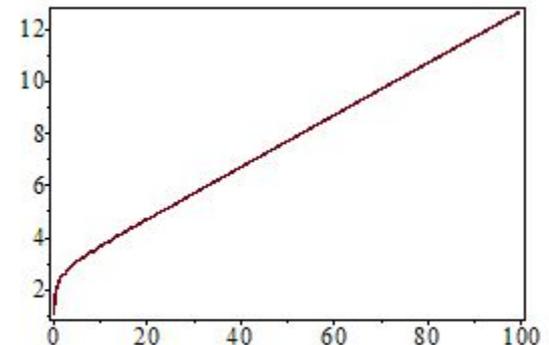
$$ebb := \frac{d}{dt} bb(t) = kb \cdot b(t) \cdot b(t) :$$

$$eab := \frac{d}{dt} ab(t) = 2kl \cdot a(t) \cdot b(t) :$$

Расход групп



Степень полимеризации

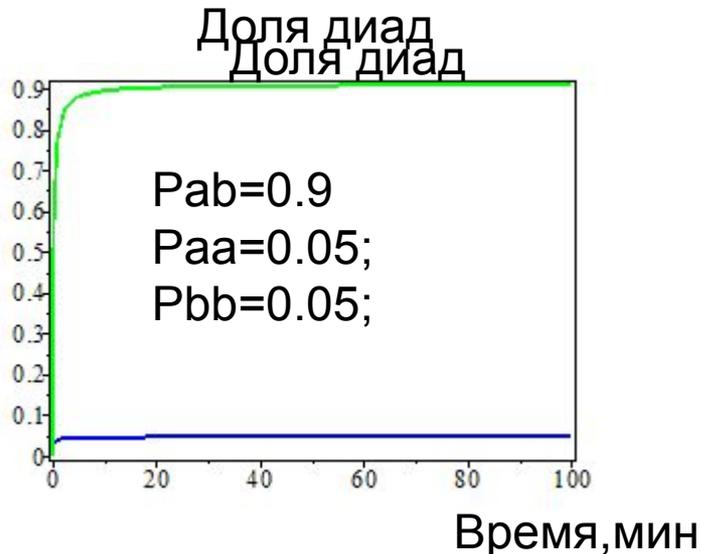


Автополиконденсация несимметричного бифункционального мономера  $a-Q-b$ . Упорядоченность “голова-хвост”) в цепи  $(ab)_n$

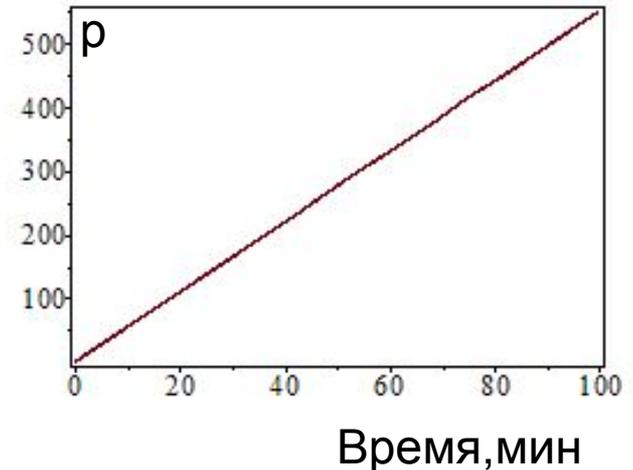
если  $k_{ab} \gg k_{aa}, k_{bb}$ ?

$a + b \square ab \quad k_{ab}=10$   
 $a+a \square aa \quad k_{aa}=1$   
 $b+b \square bb \quad k_{bb}=1$

$n(a-Q-b) \square a-Q-ba-Q-ba-Q-ba-Q-ba-Q-ba-Q-b-$  Голова- хвост!



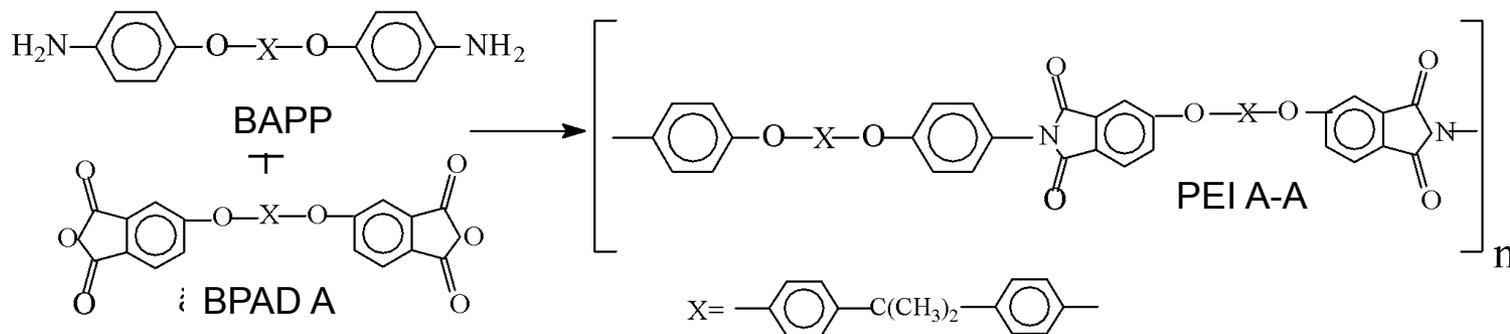
Степень полимеризации



# Термин: поликонденсационный сополимер в интербиополиконденсации

Линейный “гомополимер”: Если строение цепи описывается одним строением повторяющегося звена

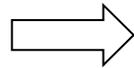
Бинарный сополимер: два повторяющихся звена + 1 параметр распределения звеньев



# Влияние характера загрузки компонентов на микроструктуру цепи



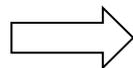
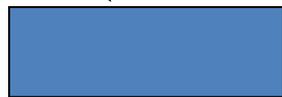
$C_2$  (intermonomer 1.0 mole)  
 $A_2$  (0.5)  $B_2$  (0.5)



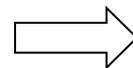
Статистический СПЛ

Схема  
1

$A_2$  (0.5)  $C_2$  (1.0)



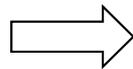
$B_2$  (0.5)



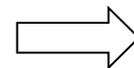
Статистический СПЛ

Схема  
2

$A_2$ (0.5  $B_2$   
) (0.5)



$C_2$   
(1.0)

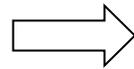


Мультимодальный СПЛ

Схема  
3

Пре- блок- $A_2$

Пре- блок- $B_2$



Мультимодальный СПЛ

Схема  
4

Теоретический анализ формирования  
микроструктуры цепи при идеальной  
интербиополиконденсации

(A<sub>2</sub>+B<sub>2</sub> сомомеры)+C<sub>2</sub>(интермономер)

Васнев В.А., Кучанов С.И, Успехи химии, 1973

**Обратимая  
сополиконденсация**



**Статистический**

**Необратимая**



**Статистический**

**сополиконденсация**



**Блок-СПЛ**



**Чередующийся СПЛ**

В зависимости от отношения реакционной способности групп и порядка загрузки

Условия образования СПЛ с упорядоченной  
микроструктурой цепи при необратимой  
интербисополиконденсации симметричных мономеров

1. Блок-  
сополимеры

- 1) Заметное различие активности сомономеров  $r = k_{A1}/k_{B1}$ ;
- 2) **“Медленное” введение интермономера  $C_2$  к смеси сомономеров;**
- 3) Отсутствие побочных реакций рандомизации цепи.

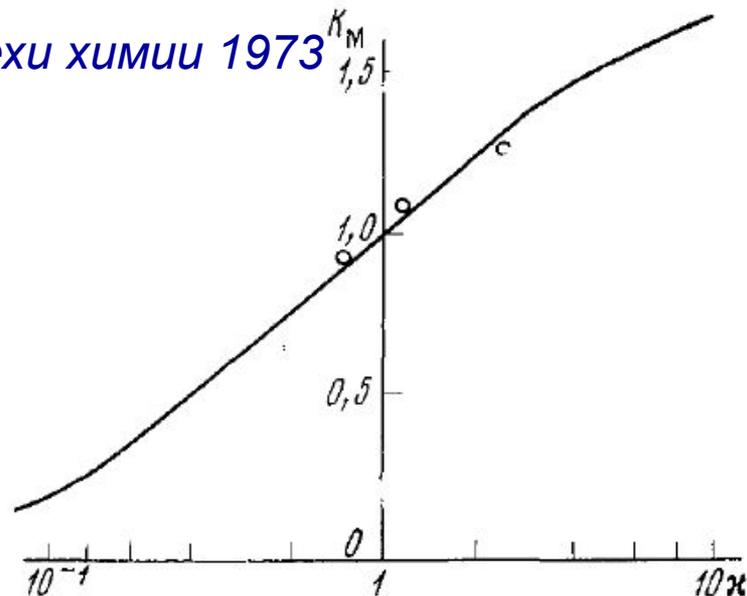
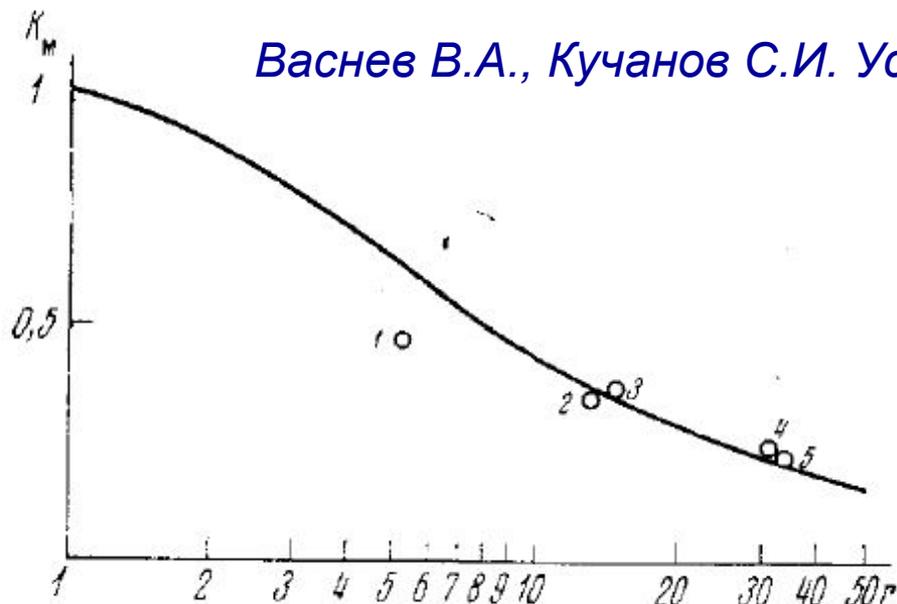
2. Чередующиеся сополимеры

- 1) Различие активности сомономеров;
- 2) **Различие активности 1-ой и 2-ой групп в интермономере ;**
- 3) Отсутствие побочных реакций рандомизации цепи.  
Любые условия, отличные от этих  
ведут

## Необратимая интербиополиконденсация с постепенным введением интермономера к смеси сомономеров

Зависимость  $K_m$  от отношения реакционной способности сомономеров (1); то же от отношения реакционной способности первой и второй групп в интермономере при фиксированной разности реакционной способности сомономеров.

*Васнев В.А., Кучанов С.И. Успехи химии 1973*



## Как провести кинетический анализ формирования микроструктуры цепи при сополиконденсации?

Шаг 1. Кинетическая схема и система кин. уравнений.

Шаг 2. Подстановка констант скоростей реакций и начальных условий

$$ka_{11}=ka_{12}=k_{21}=k_{22}=5$$

$$kb_{11}=kb_{12}=kb_{21}=kb_{22}=1$$

$$kraa=krrb=kraab=0$$

$$s=0.5$$

$$a_1(0)=1, a_2(0)=0, b_1(0)=1, b_2(0)=0, c_1(0)=0, c_{2a}(0)=0, c_{2b}(0)=0, taa(0)=0, tbb(0)=0, tab(0)=0$$

Задание режима добавления мономера, например

$$qb := \text{piecewise}(t < 10, 0, t > 10 \text{ and } t < 11, 0.5, t > 11, 0)$$

$$qc := \text{piecewise}(t > 0 \text{ and } t < 10, 0.1, t > 10, 0);$$

$$qb := \begin{cases} 0 & t < 10 \\ 0.5 & 10 < t \text{ and } t < 11 \\ 0 & 11 < t \end{cases}$$

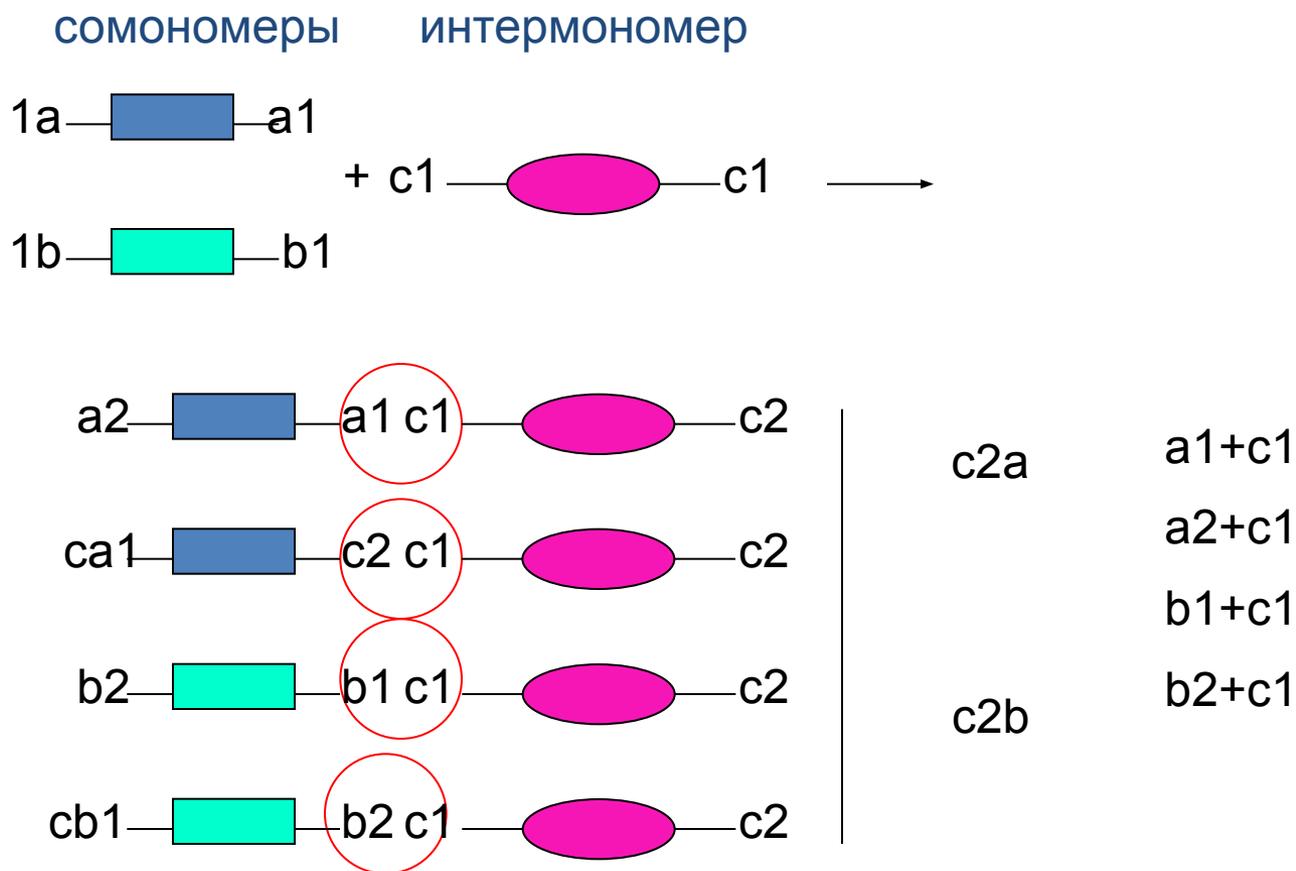
$$qc := \begin{cases} 0.1 & 0 < t \text{ and } t < 10 \\ 0 & 10 < t \end{cases}$$

Шаг 3. Численное интегрирование системы уравнений с использованием

программы MAPLE 17

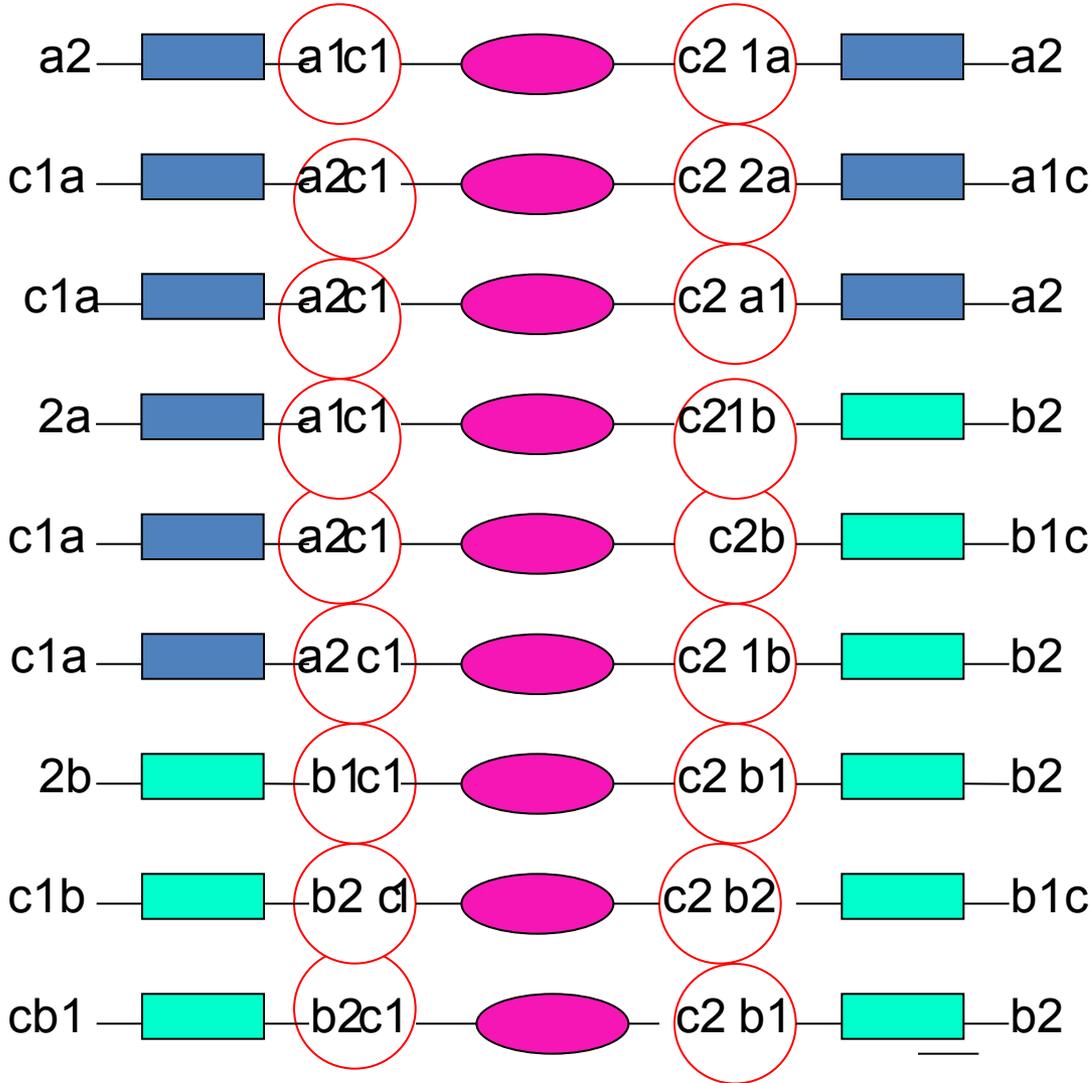
$$S1 := \text{dsolve}(\{ea_1, ea_2, eb_1, eb_2, ec_1, ec_{2a}, ec_{2b}, etaa, etbb, etab, a_1(0)=1, a_2(0)=0, b_1(0)=1, b_2(0)=0, c_1(0)=0, c_{2a}(0)=0, c_{2b}(0)=0, taa(0)=0, tbb(0)=0, tab(0)=0\}, fcns, \text{numeric}, \text{output}=\text{listprocedure});$$

# Математическое моделирование формирования микроструктуры цепи при интербиополиконденсации



Цель работы 1): создать удобную методику расчета изменения микроструктуры цепи сополимера во времени по кинетическим данным;

# Образование триад «аса», «bcb», «acb»



a1+c2a

a2+c2a

a2+c2b

b1+c2a

b1+c2a

b2+c2a

b1+c2b

b2+c2b

«aca»  
(aa)

«acb»  
(ab)

«bcb»  
(bb)

*Кинетические уравнения для расходования функциональных групп и образования триад*

$$etaa := \frac{d}{dt} taa(t) = ka12 a1(t) c2a(t) + ka22 a2(t) c2a(t) - kraa taa(t)$$

$$etbb := \frac{d}{dt} tbb(t) = kb12 b1(t) c2b(t) + kb22 b2(t) c2b(t) - krbb tbb(t)$$

$$etab := \frac{d}{dt} tab(t) = ka12 a1(t) c2b(t) + ka22 a2(t) c2b(t) + kb12 b1(t) c2a(t) + kb22 b2(t) c2a(t) - krab tab(t)$$

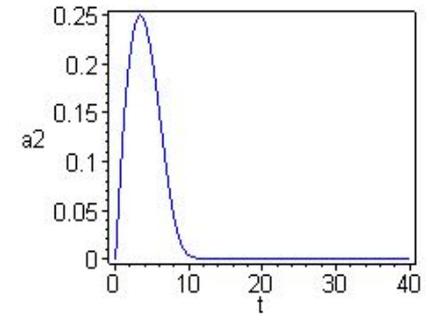
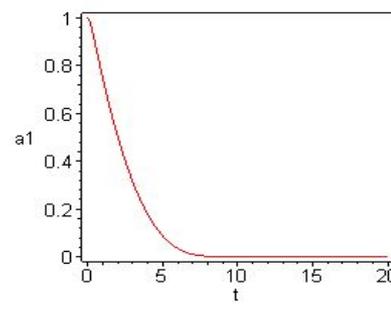
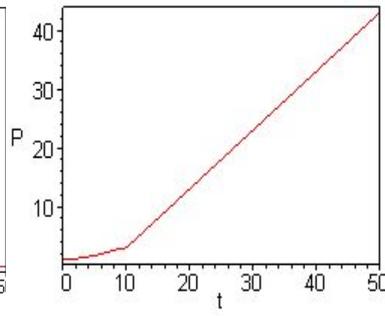
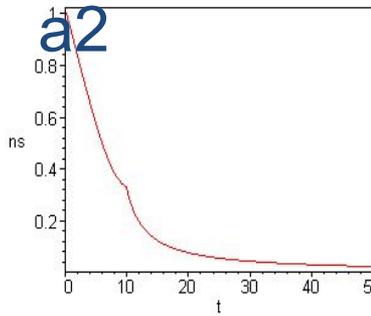
Шаг 1. Составление системы уравнений, описывающей изменение концентраций функциональных групп :  $a_1(t)$ ,  $a_2(t)$ ,  $b_1(t)$ ,  $c_1(t)$ ,  $c_2a(t)$ ,  $c_2b(t)$ , and dyads;  $taa(t)$ ,  $tbb(t)$ ,  $tab(t)$

$$\begin{aligned}
 > \quad ea_1 := \frac{1}{2} \left( \frac{d}{dt} a_1(t) \right) = -ka_{11} a_1(t) c_1(t) - ka_{12} a_1(t) c_{2a}(t) - ka_{12} a_1(t) c_{2b}(t) \\
 ea_2 := \frac{d}{dt} a_2(t) &= ka_{11} a_1(t) c_1(t) + ka_{12} a_1(t) c_{2a}(t) + ka_{12} a_1(t) c_{2b}(t) \\
 &\quad - ka_{22} a_2(t) c_{2a}(t) - ka_{22} a_2(t) c_{2b}(t) - ka_{21} a_2(t) c_1(t) + kraa \, taa(t) \\
 &\quad + s \, krab \, tab(t) \\
 eb_1 := \frac{1}{2} \left( \frac{d}{dt} b_1(t) \right) &= -kb_{11} b_1(t) c_1(t) - kb_{12} b_1(t) c_{2a}(t) - kb_{12} b_1(t) c_{2b}(t) + B \, gb \\
 &\quad \dots \dots \dots \\
 ec_1 := \frac{1}{2} \left( \frac{d}{dt} c_1(t) \right) &= \\
 &\quad -ka_{11} a_1(t) c_1(t) - kb_{11} b_1(t) c_1(t) - ka_{21} a_2(t) c_1(t) - kb_{21} b_2(t) c_1(t) + C \, qc \\
 ec_{2a} := \frac{d}{dt} c_{2a}(t) &= ka_{11} a_1(t) c_1(t) + ka_{21} a_2(t) c_1(t) - ka_{12} a_1(t) c_{2a}(t) \\
 &\quad - ka_{22} a_2(t) c_{2a}(t) - kb_{12} b_1(t) c_{2a}(t) - kb_{22} b_2(t) c_{2a}(t) + kraa \, taa(t) \\
 &\quad + s \, krab \, tab(t) \\
 &\quad \dots \dots \dots
 \end{aligned}$$

Результаты расчета изменения концентраций групп a1, a2, b1, b2, c2a, c2b n)N

$P$

a1



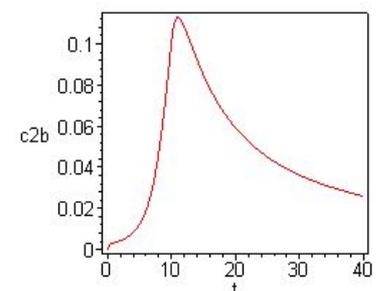
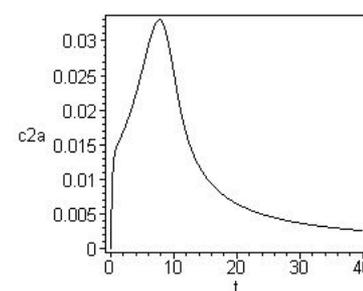
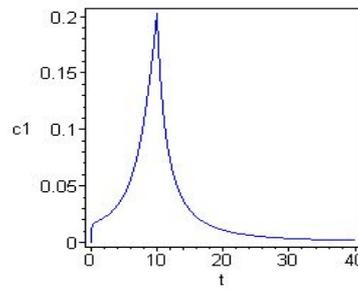
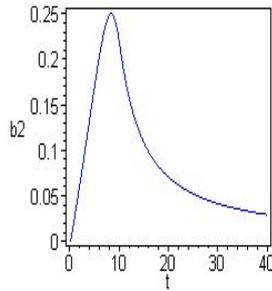
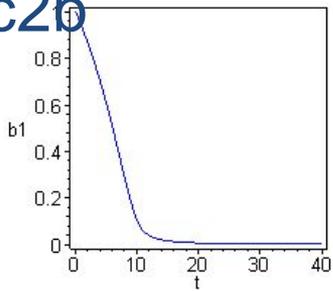
b1

b2

c1

c2a

c2b

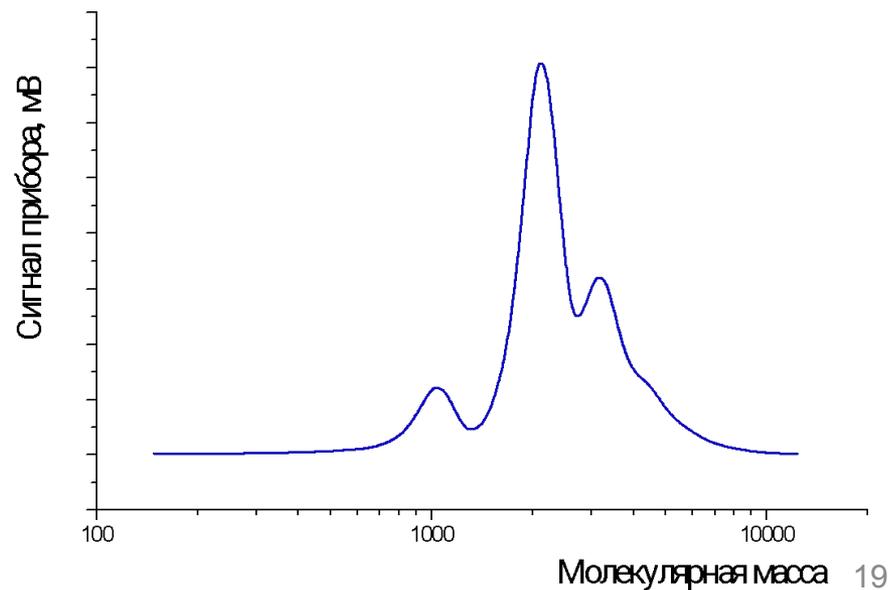
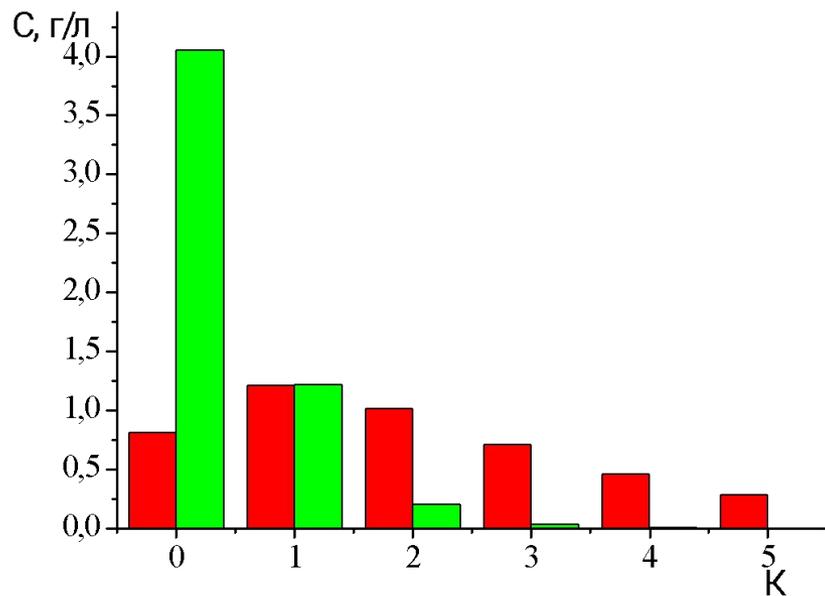
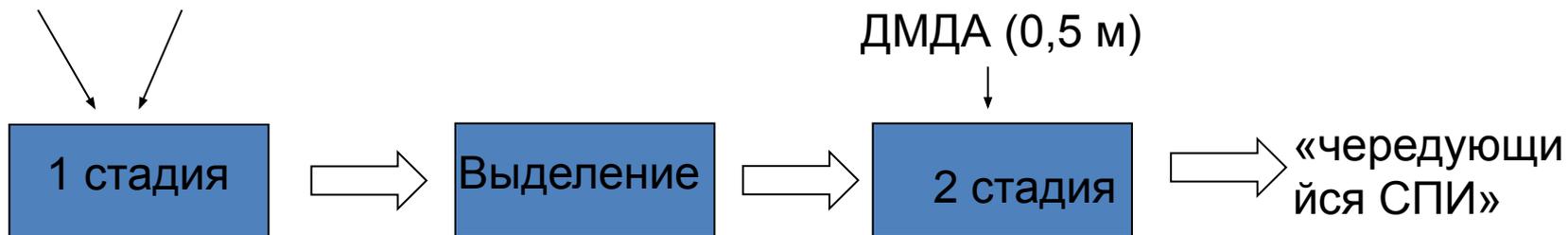


$N$ - отн.число молекул  
полимеризации

$P$  – степень

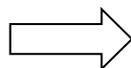
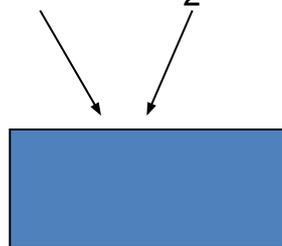
# Как получить чередующийся сополимер ?

АФЛ (0,5 м)    ДА (5 м)

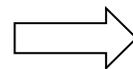


## Последовательное введение второго сомономера

A<sub>2</sub> (0,5 mol) C<sub>2</sub> (1,0 mol)

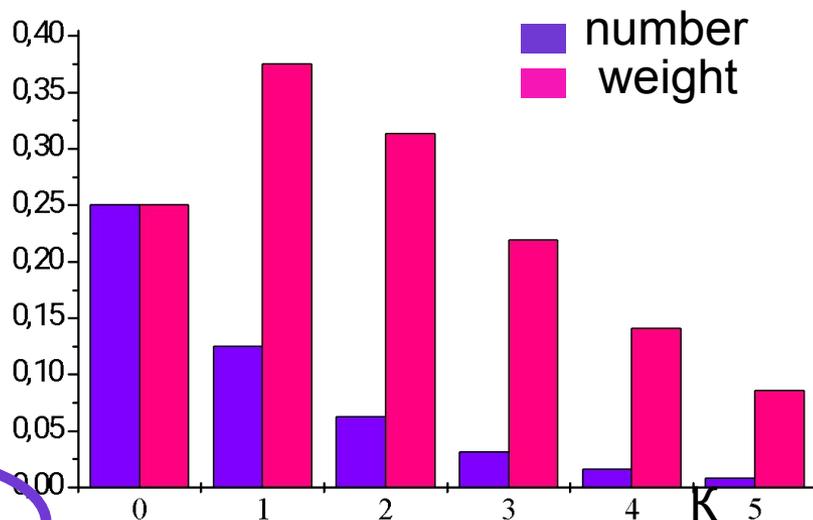


B<sub>2</sub> (0,5 mole)



Статистический!!!!

Distribution of oligomeric products on the quantity of internal A fragments



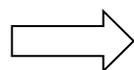
$$N = \frac{1}{2} a_{10} (1 - r)^2 r^{(k-1)}$$

*N* – число молекул, *a*<sub>10</sub> – исходная концентрация АФЛ, *r* – ДА/АФЛ (избыток), *k* – кол-во внутренних фрагментов АФЛ в олигомере

# Влияние характера загрузки компонентов на микроструктуру цепи



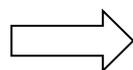
$C_2$  (intermonomer 1.0 mole)  
 $A_2$  (0.5)  $B_2$  (0.5)



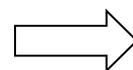
Статистический СПЛ

Схема  
1

$A_2$  (0.5)  $C_2$  (1.0)



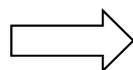
$B_2$  (0.5)



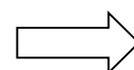
Статистический  
СПЛ

Схема  
2

$A_2$  (0.5)  $B_2$  (0.5)



$C_2$  (1.0)



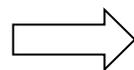
Мультимодальный  
СПЛ

Схема  
3

Пре-блок- $A_2$



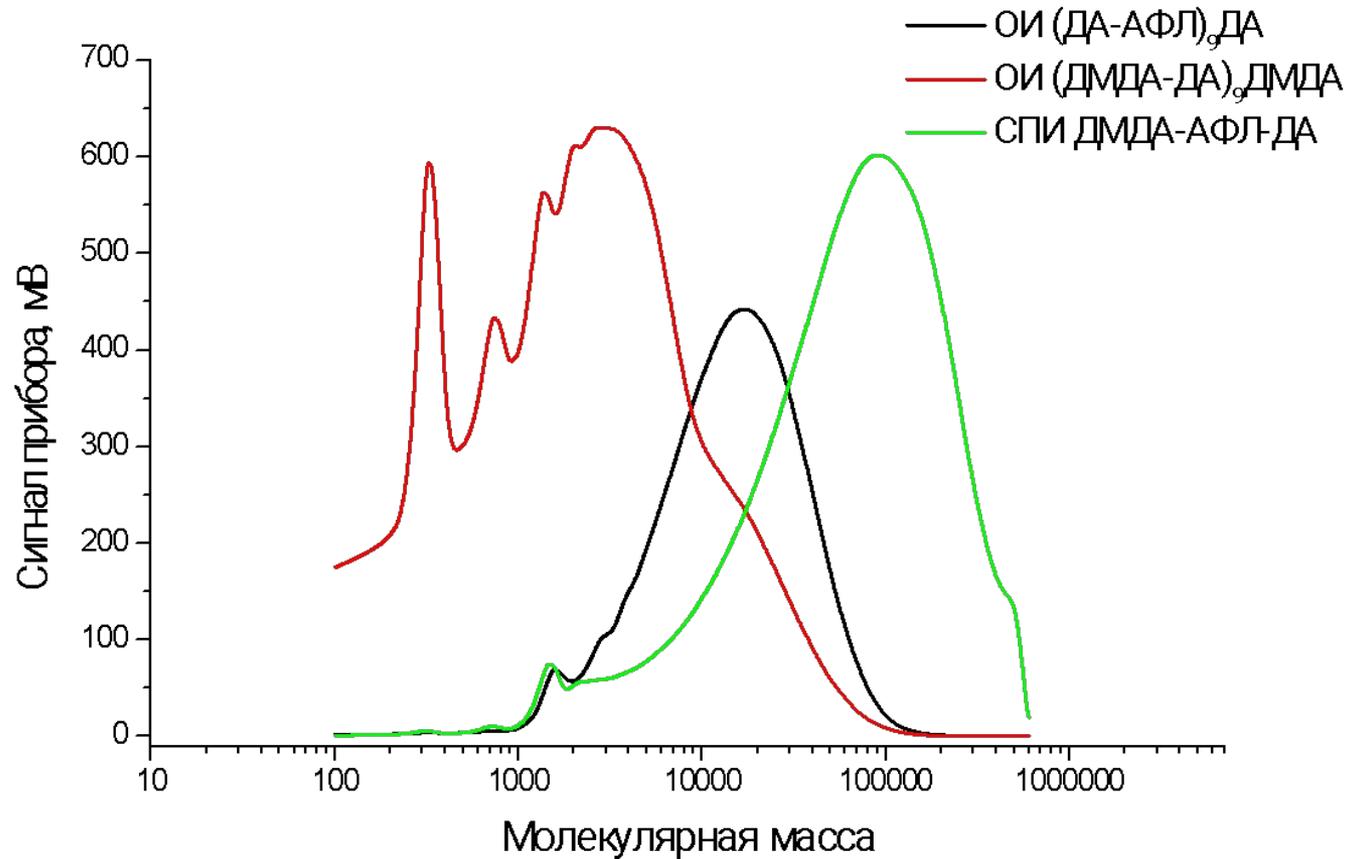
Пре-блок- $B_2$



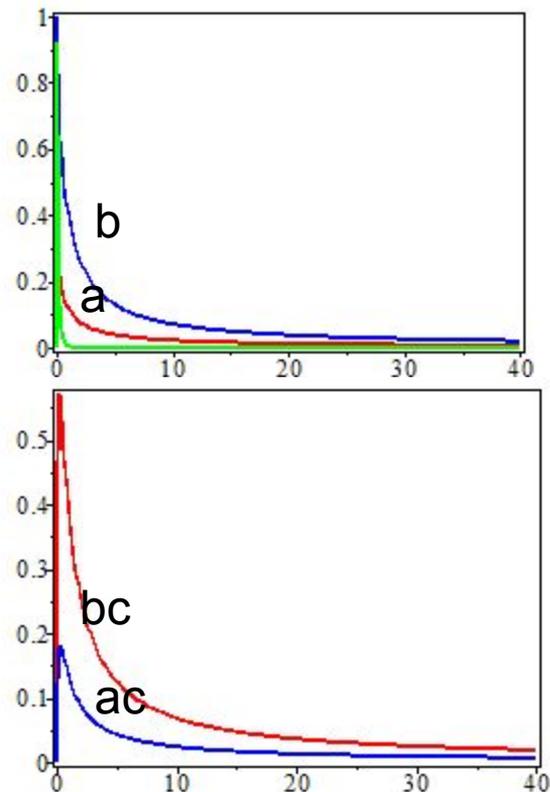
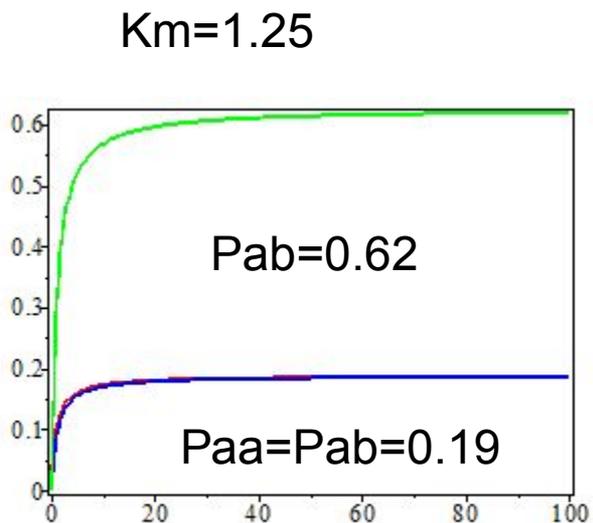
Мультимодальный-СПЛ

Схема  
4

# ГПХ реакционных олигоимидов и полученного на их основе сополиимида ДМДА-АФЛ-ДА



Интербиополиконденсация двух бифункциональных мономеров  $a-Q1-a + b-Q2-b$  с симметричным интермономером  $c-Q3-c$  с зависимыми группами (реакционность второй группы «с» ниже чем первой в 10 раз. Добавление постепенное  $c-Q3-c$



# Поликонденсация: один симметричный (сс) и один несимметричный (сс) мономер. Расчет микроструктуры по кинетическим данным

$$ea := \frac{d}{dt} a(t) = -ka \cdot a(t) \cdot cs :$$

$$eb := \frac{d}{dt} b(t) = -kb \cdot b(t) \cdot cs :$$

$$ec := \frac{d}{dt} c(t) = -2 \cdot (ka \cdot a(t) + kb \cdot b(t)) \cdot c(t) + ac :$$

$$eac := \frac{d}{dt} ac(t) = ka \cdot a(t) \cdot c(t) - (ka \cdot a(t) + kb \cdot b(t)) \cdot bc(t) :$$

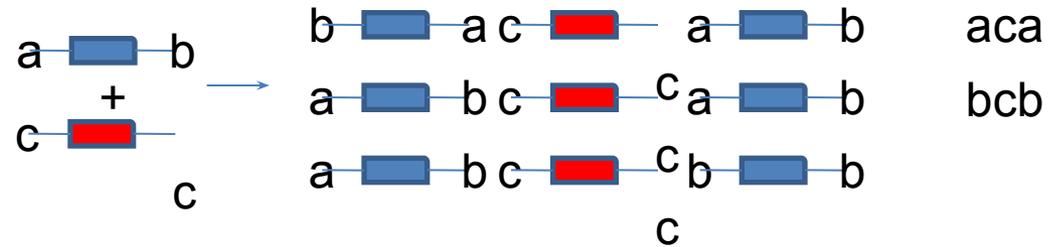
$$ebc := \frac{d}{dt} bc(t) = kb \cdot b(t) \cdot c(t) - (ka \cdot a(t) + kb \cdot b(t)) \cdot bc(t) :$$

$$eaca := \frac{d}{dt} aca(t) = ka \cdot a(t) \cdot ac(t) : ebc b$$

$$:= \frac{d}{dt} bcb(t) = kb \cdot b(t) \cdot bc(t) :$$

$$eacb := \frac{d}{dt} acb(t) = ka \cdot a(t) \cdot bc(t) + kb \cdot b(t) \cdot ac(t) :$$

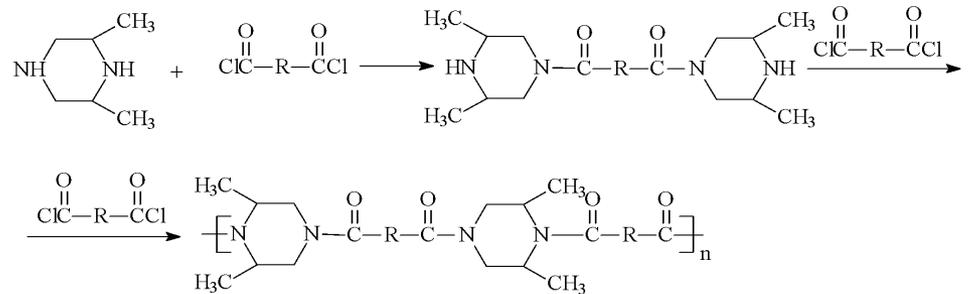
$$cs := c(t) + ac(t) + bc(t) :$$



## Кинетическая схема

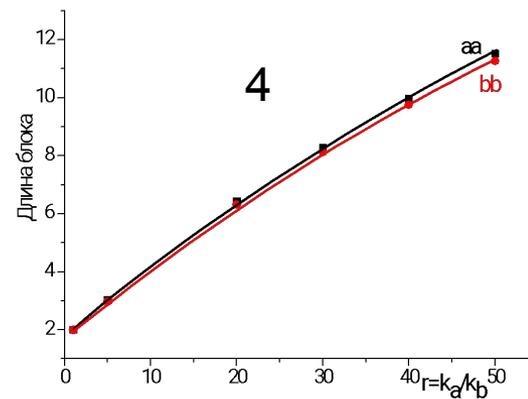
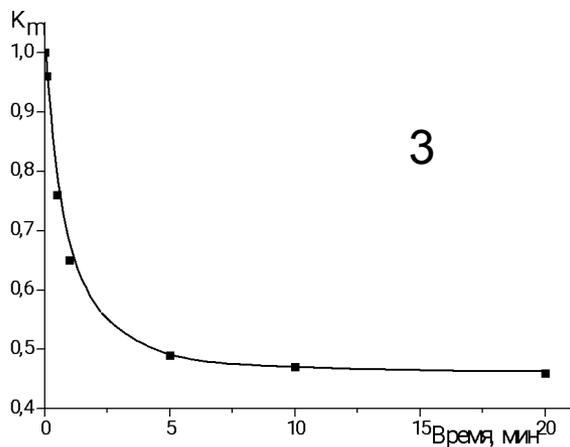
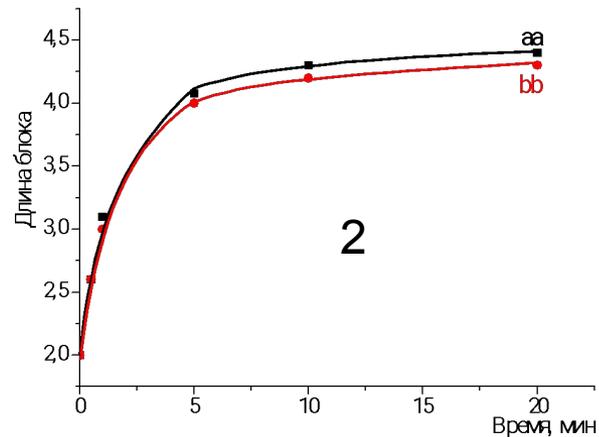
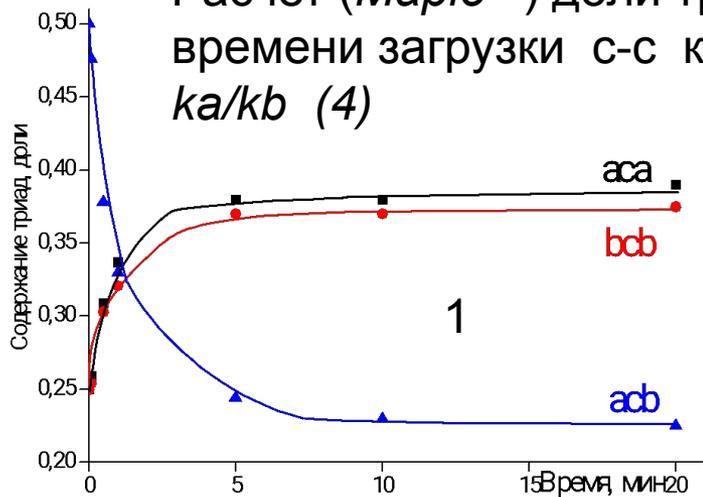


$$r = ka/kb = 10$$



M.Ueda, 1999

Расчет (*Maple<sup>R</sup>*) доли триад (1), средней длины блоков (2,4),  $K_m$  от времени загрузки с-с к мономеру аб (1-3) и соотношения  $r = ka/kb$  (4)

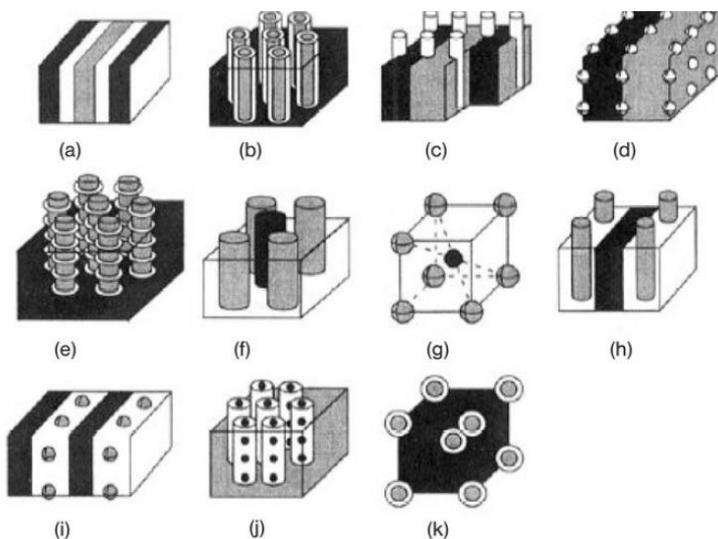


# Типы морфологической структуры в твердых блок-СПЛ

## Диблок-СПЛ



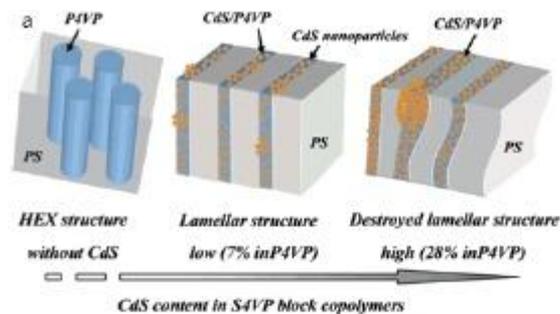
## Триблок-СПЛ



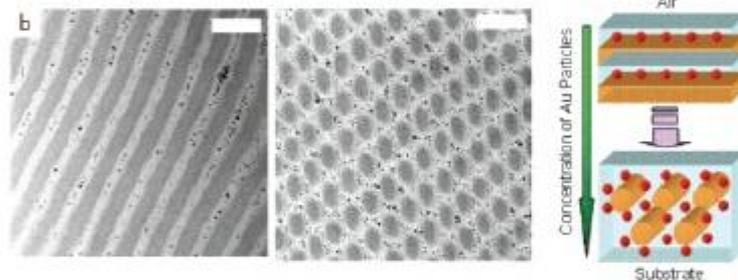
Дисперсия сферических частиц  
Дисперсия цилиндров  
Взаимопроникающие сетки  
Слоистые системы



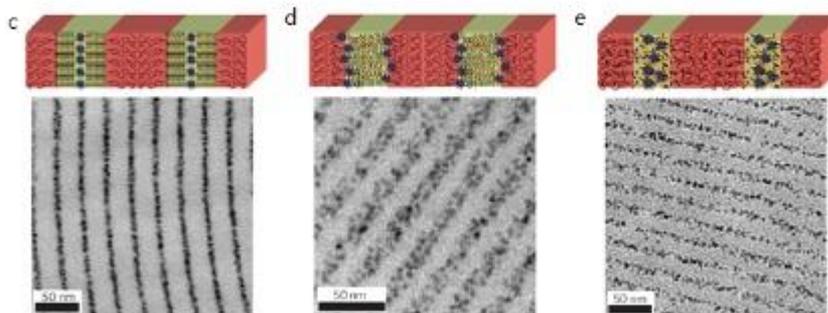
# Нанокompозиты на основе блок-сополимеров



CdS-ПС-блок-П4ВП  
 Macromolecules  
 2005,**38**,6559

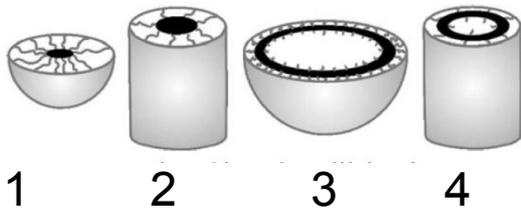


Au -ПС-блок-П2ВП  
 Adv.  
 Mater.2005,17,2618



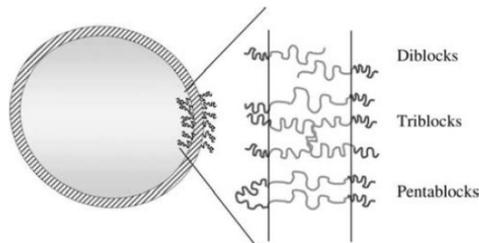
CdSe -ПС-блок-П4В  
 Nat.Mater.,2009,8,979

# Типы супрамолекулярных структур, образующихся из блок-СПЛ в растворе

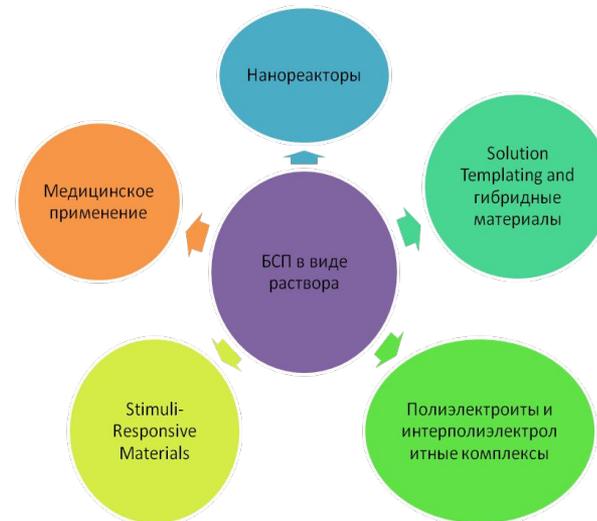


- 1- сферические мицеллы,
- 2-цилиндрические мицеллы,
- 3-везикулы,
- 4-трубчатые мицеллы

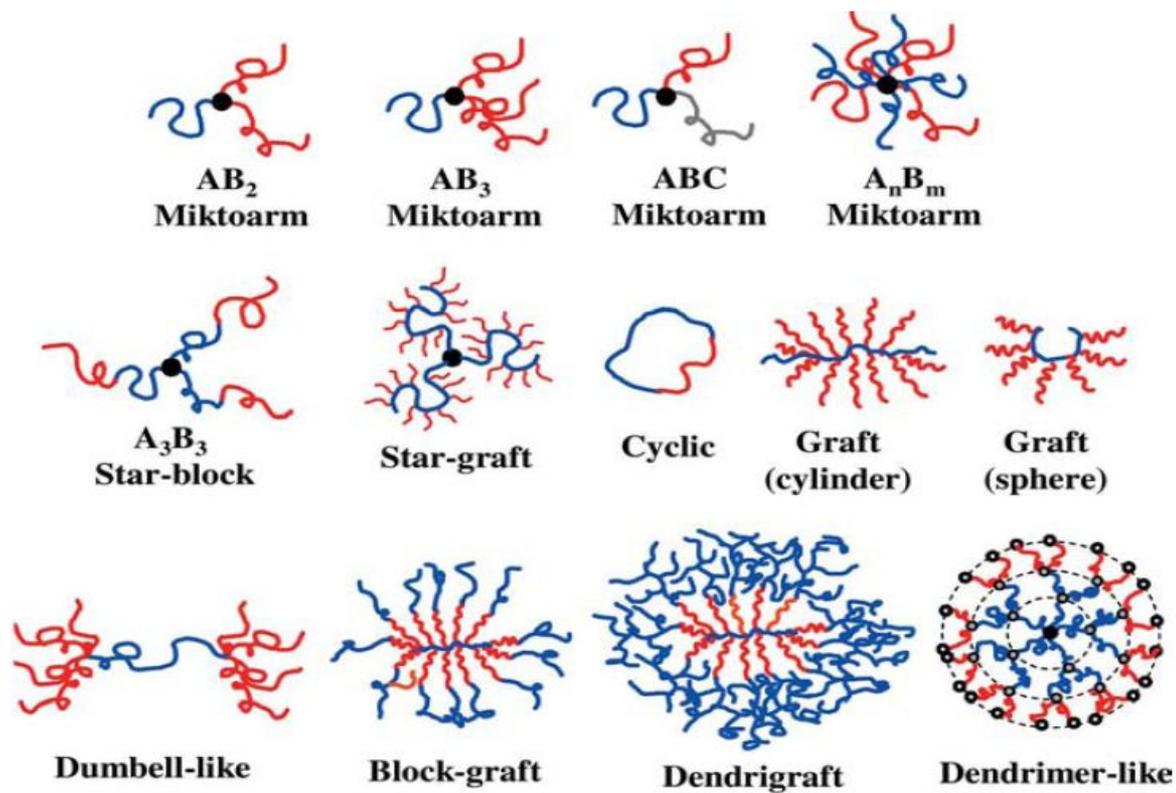
Схема образования везкул



Факторы, влияющие на форму и размеры мицелл:  
Длина и соотношение длин блоков  
Количество блоков  
Качество растворителя, pH и т.д.



# Блок-сополимеры разной архитектуры



## Заключение

- При конструировании макромолекул можно использовать программное обеспечение для экономии времени эксперимента.
- Блок-СПЛ открывают новые горизонты при создании новых материалов для электроники, мембранных технологий, медицины и т.д