

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ С ЗАДАНЫМ ПОРЯДКОМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЗВЕНЬЕВ В ЦЕПИ МЕТОДОМ ИНТЕРБИПОЛИКОНДЕНСАЦИИ



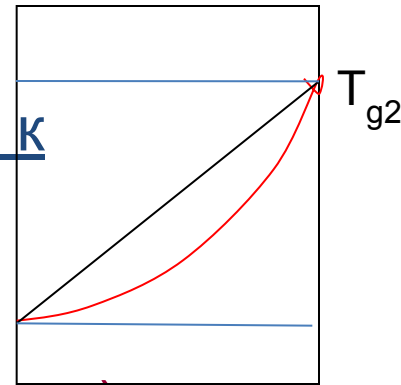
**Кузнецов Александр
Алексеевич**

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}

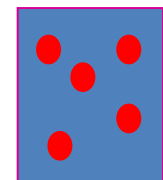
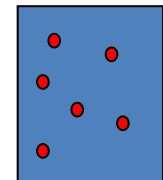
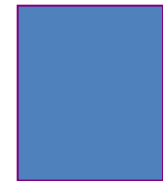


- Настройка основных характеристик (T_g , T_m , и т.п.)
- Новое свойство за счет введения новых звеньев (нелинейные оптические свойства);

при упорядоченном распределении звеньев (блок-СПЛ):

P

1



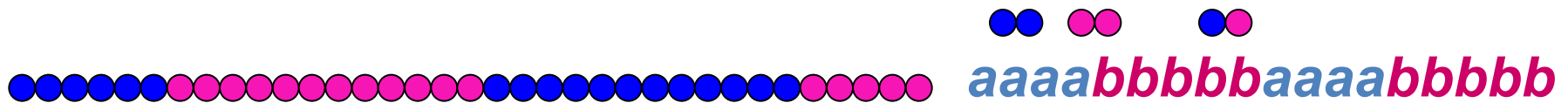
- Группа новых свойств через **самоорганизацию и изменение фазовой морфологии;**
при упорядоченном распределении звеньев (чередующийся СПЛ):

- Изменение релаксационных характеристик

Микроструктура цепи бинарных линейных СПЛ

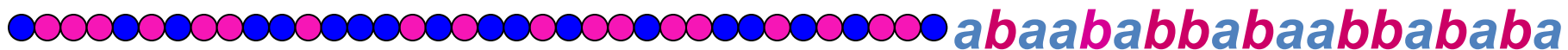
$$K_M = \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{aa}} + \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{bb}}$$

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 $K_m = 1$

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

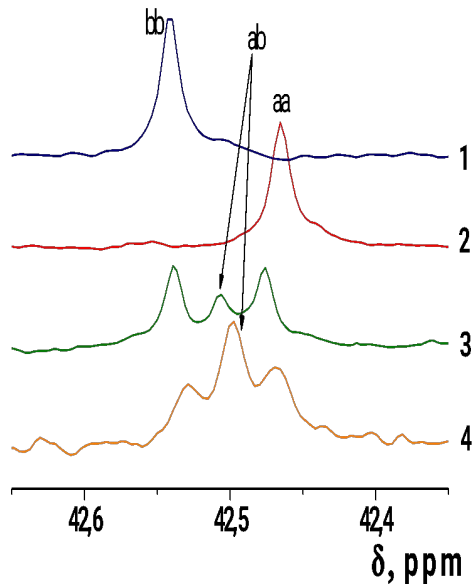


Чередующийся сополимер $K_m = 2$ $T_{g1} < T_g < T_{g2}$ T_g



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 $(ab)_n$

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

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

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

$K_m = 0.48$

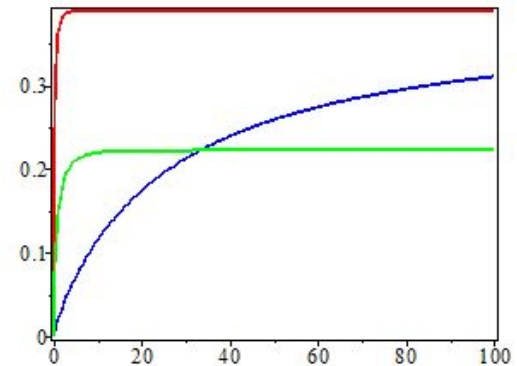
$$e_a := \frac{d}{dt} a(t) = -k_a \cdot a(t) \cdot a(t) - k_l \cdot a(t) \cdot b(t) :$$

$$e_b := \frac{d}{dt} b(t) = -k_b \cdot b(t) \cdot b(t) - k_l \cdot b(t) \cdot a(t) :$$

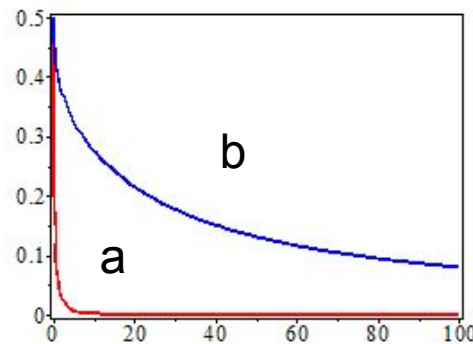
$$e_{aa} := \frac{d}{dt} aa(t) = k_a \cdot a(t) \cdot a(t) :$$

$$e_{bb} := \frac{d}{dt} bb(t) = k_b \cdot b(t) \cdot b(t) :$$

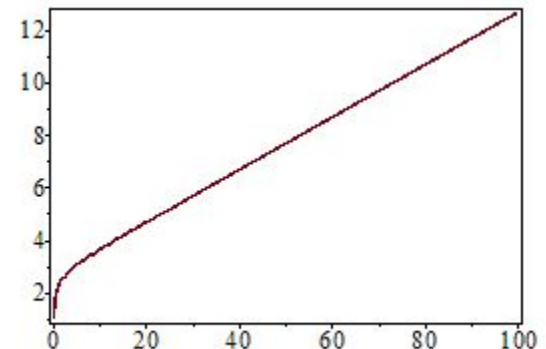
$$e_{ab} := \frac{d}{dt} ab(t) = 2 k_l \cdot a(t) \cdot b(t) :$$



Расход групп



Степень полимеризации

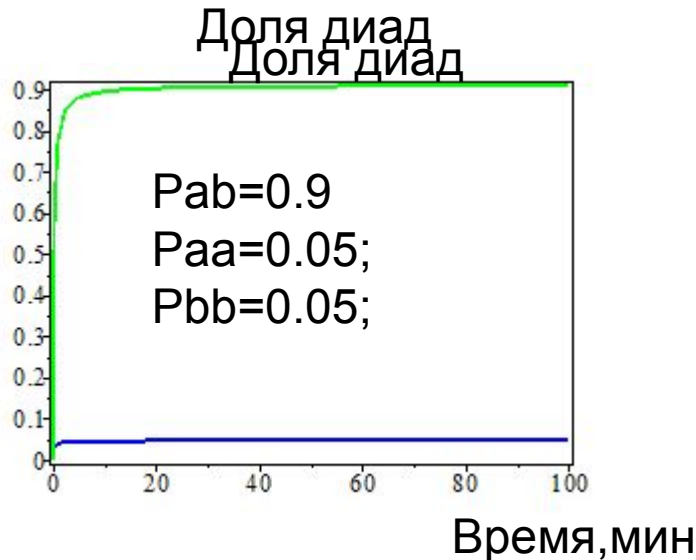


Автополиконденсация несимметричного бифункционального мономера $a-Q-b$. Упорядоченность “голова-хвост”) в цепи $(ab)_n$

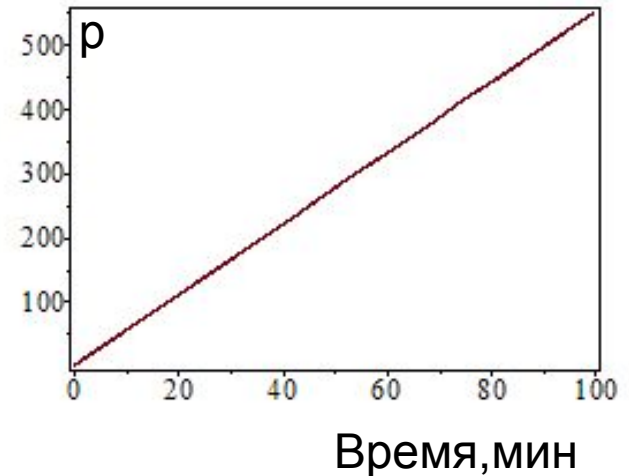
если $k_{ab} \gg k_{aa}, k_{bb}$?

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

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



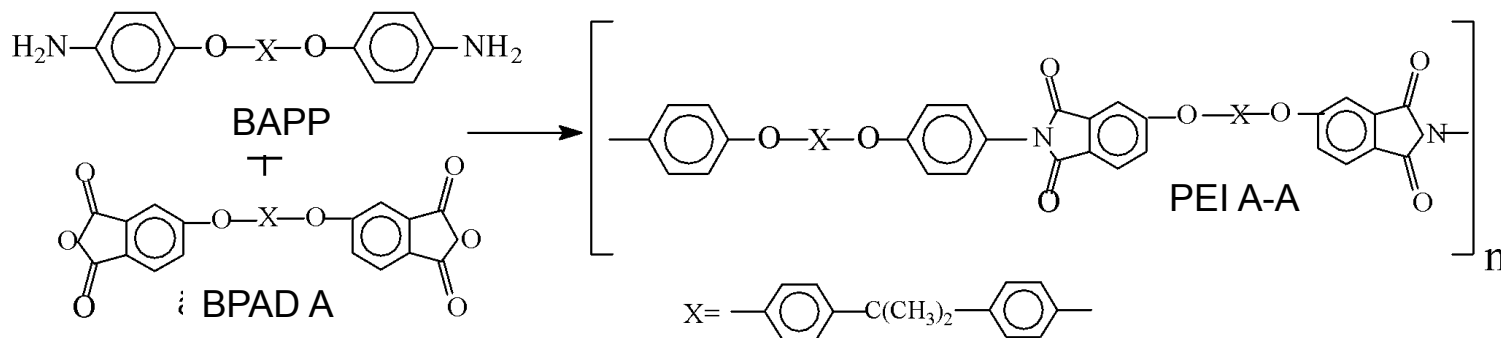
Степень полимеризации



Термин: поликонденсационный сополимер в интербиополиконденсации

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

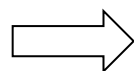
Бинарный сополимер: два повторяющихся звена + 1 параметр распределения звеньев



Влияние характера загрузки компонентов на микроструктуру цепи



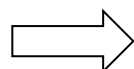
C_2 (intermonomer 1.0 mole)
 A_2 (0.5) B_2 (0.5)



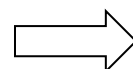
Статистический СПЛ

Схема
1

A_2 (0.5) C_2 (1.0)



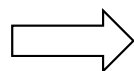
B_2 (0.5)



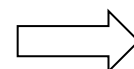
Статистический
СПЛ

Схема
2

A_2 (0.5 B_2
) (0.5)



C_2
(1.0)

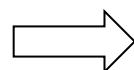


Мультимод-
СПЛ

Схема
3

Пре- блок- A_2

Пре-
блок- B_2



Мультимод-СПЛ

Схема
4

Теоретический анализ формирования
микроструктуры цепи при идеальной
интербиополиконденсации

(A₂+B₂ сомомеры)+C₂(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.

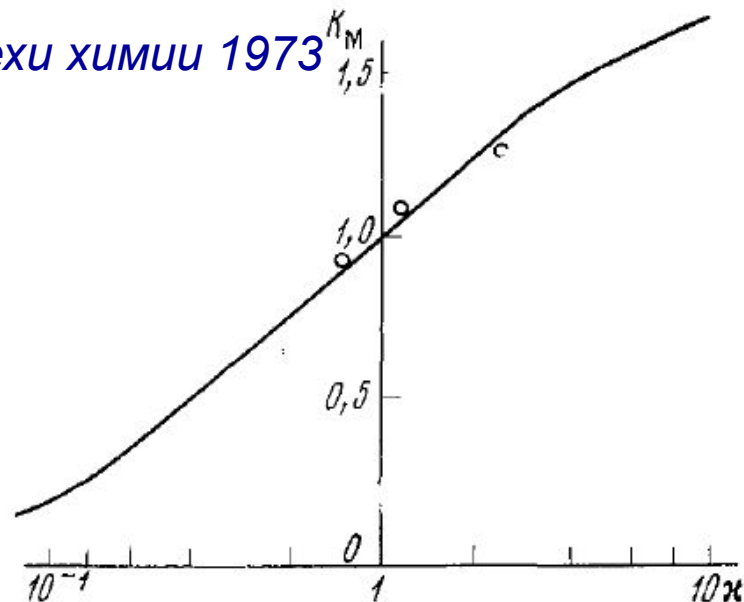
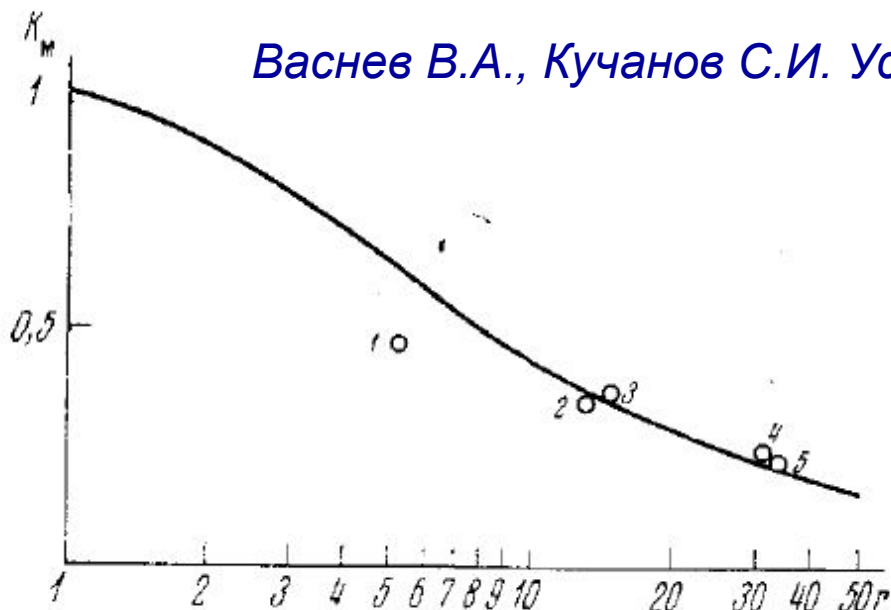
2. Чередующиеся сополимеры

- 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

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

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

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

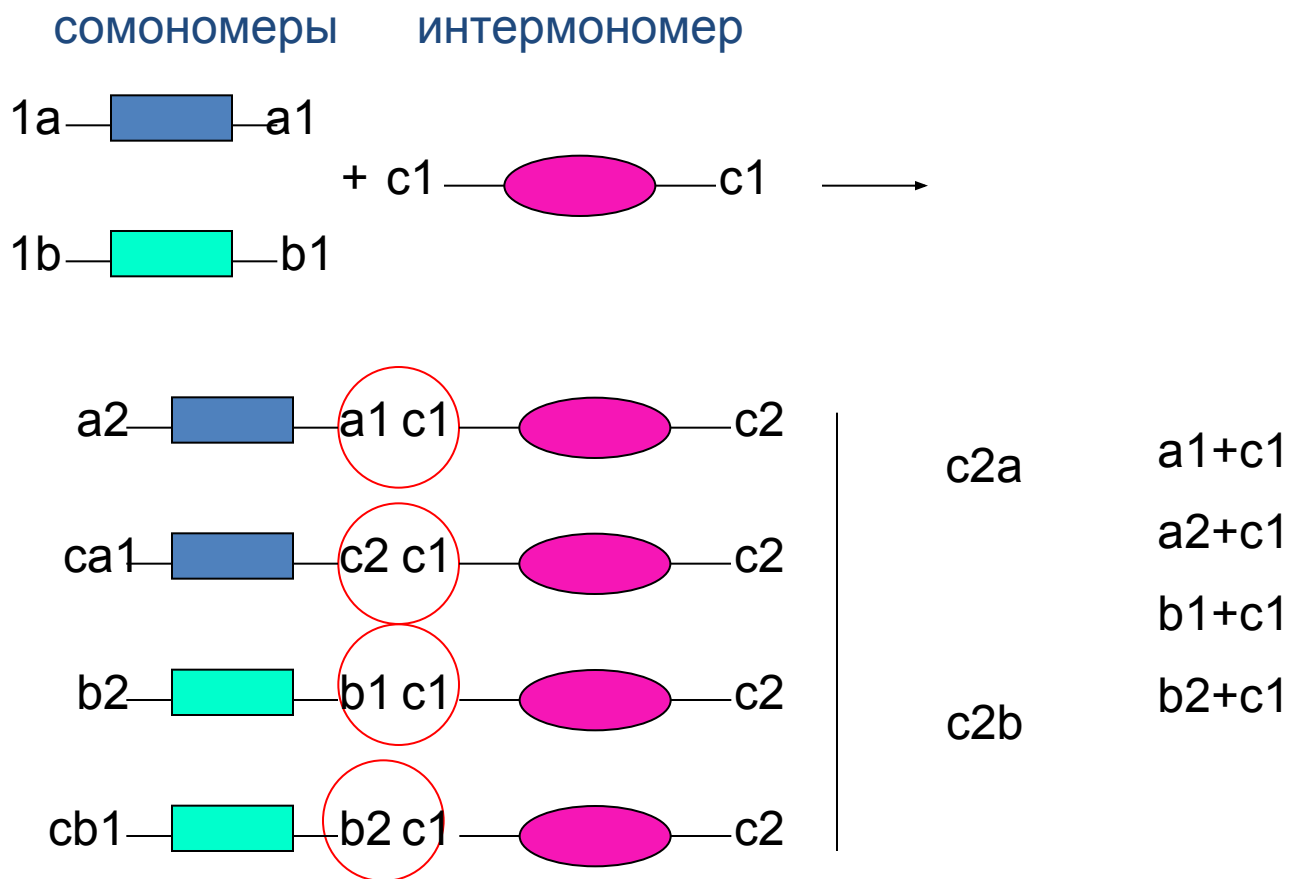
$$qc := \begin{cases} 0.1 & 0 < t \text{ and } t < 10 \\ 0 & 10 < t \end{cases}$$

Шаг 3. Численное интегрирование системы уравнений с использованием

программы MAPLE 17

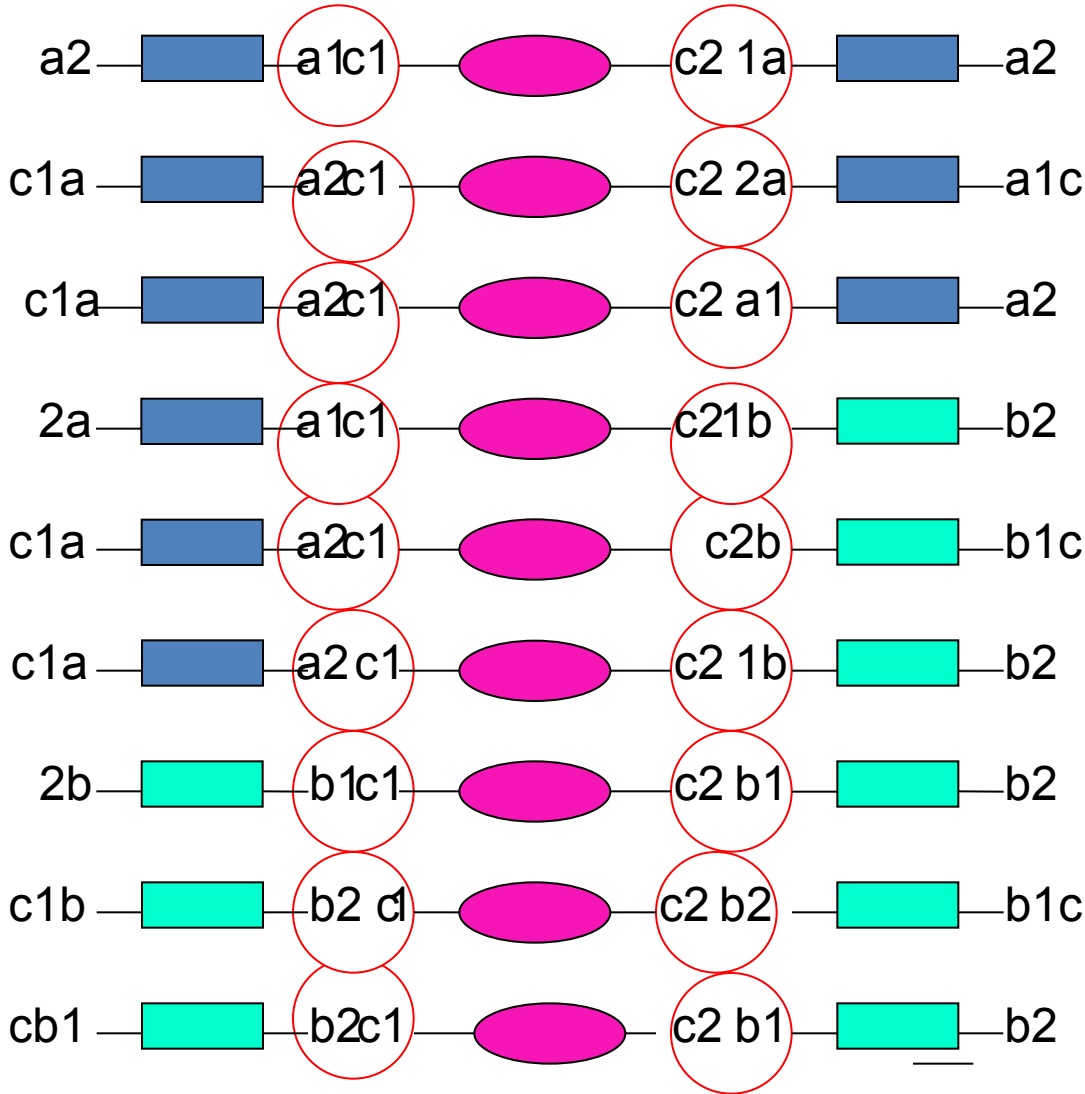
$$S1 := \text{dsolve}(\{ea_1, ea_2, eb_1, eb_2, ec_1, ec_{2a}, ec_{2b}, etaa, etbb, etab, a_1(0)=1, a_2(0)=0, b_1(0)=1, b_2(0)=0, c_1(0)=0, c_{2a}(0)=0, c_{2b}(0)=0, taa(0)=0, tbb(0)=0, tab(0)=0\}, fcns, \text{numeric}, \text{output}=\text{listprocedure});$$

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

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

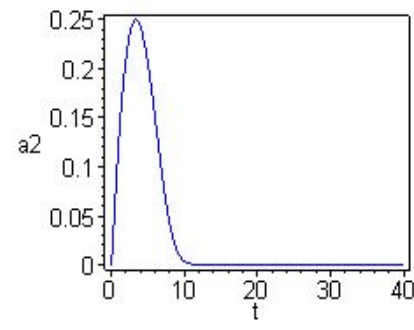
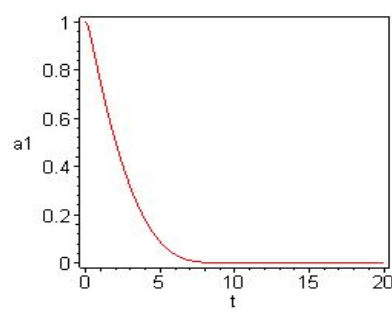
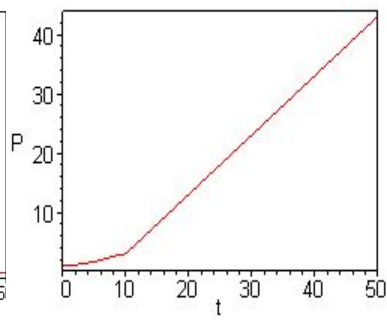
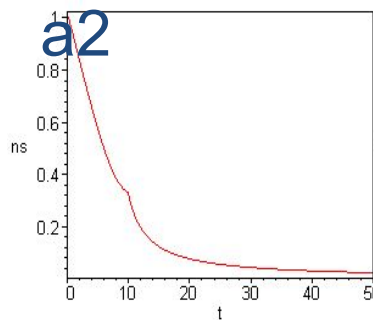
$$etbb := \frac{d}{dt} tbb(t) = kb12 b1(t) c2b(t) + kb22 b2(t) c2b(t) - krbb tbb(t)$$

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

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 $a_1, a_2, b_1, b_2, c_2a, c_2b$ и $n)N$



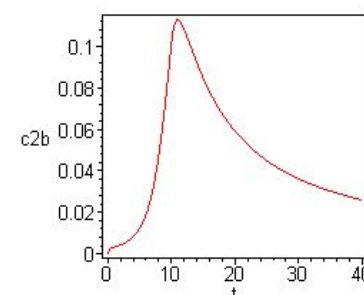
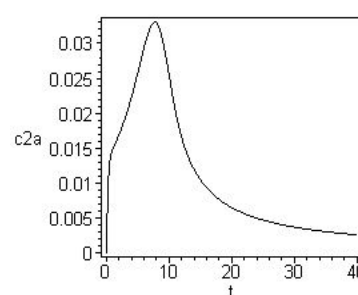
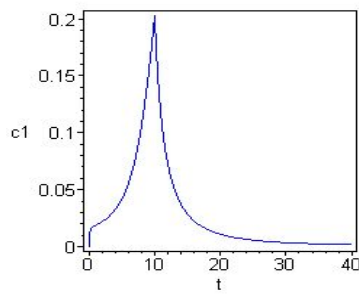
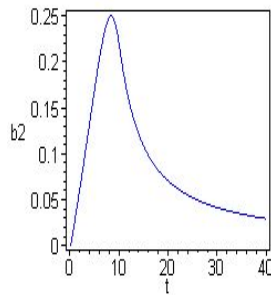
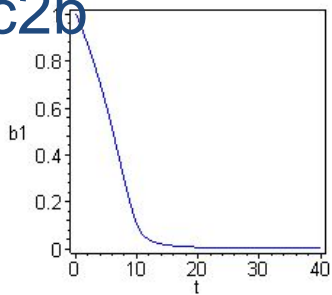
b_1

b_2

c_1

c_2a

c_2b

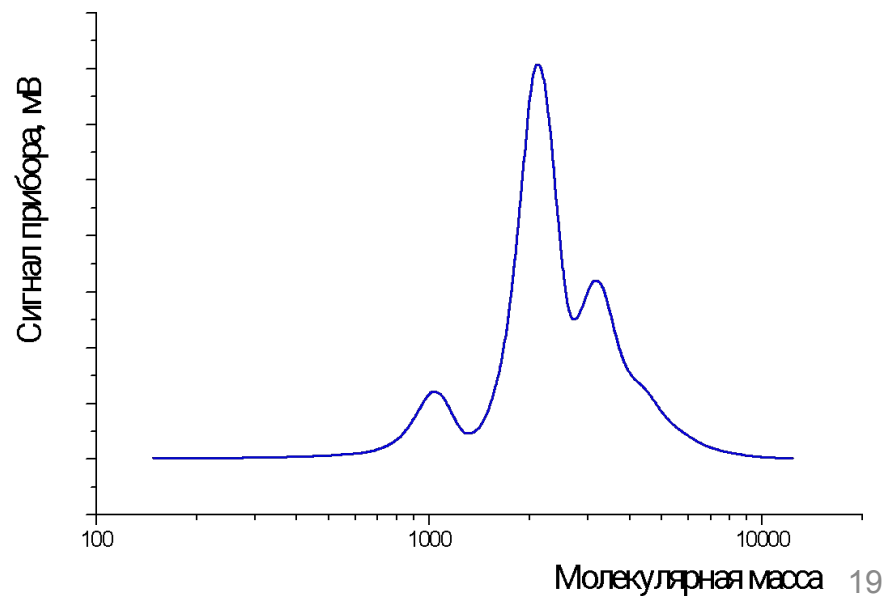
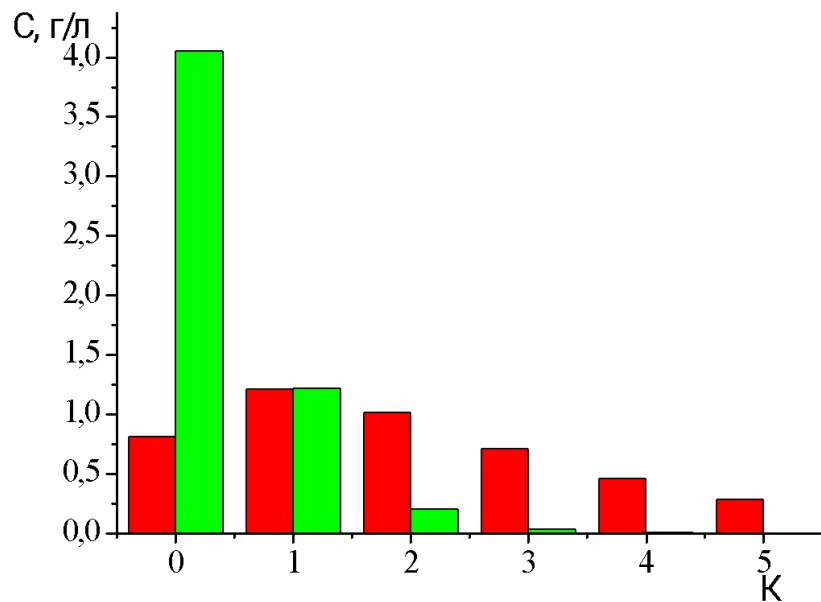
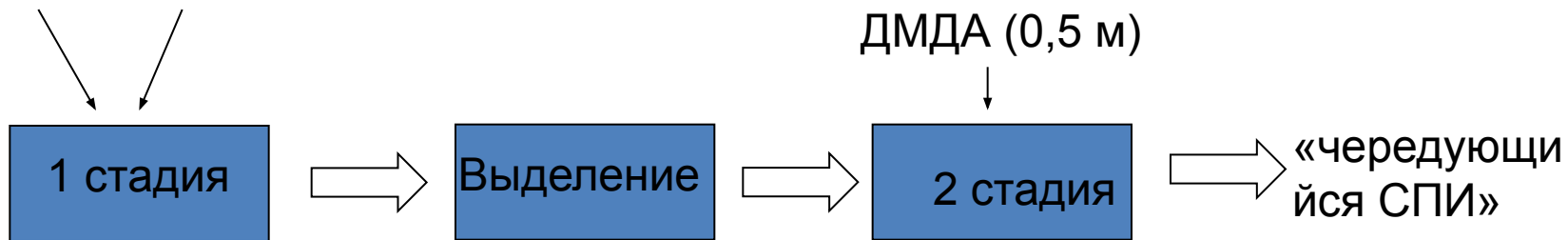


N - отн.число молекул
полимеризации

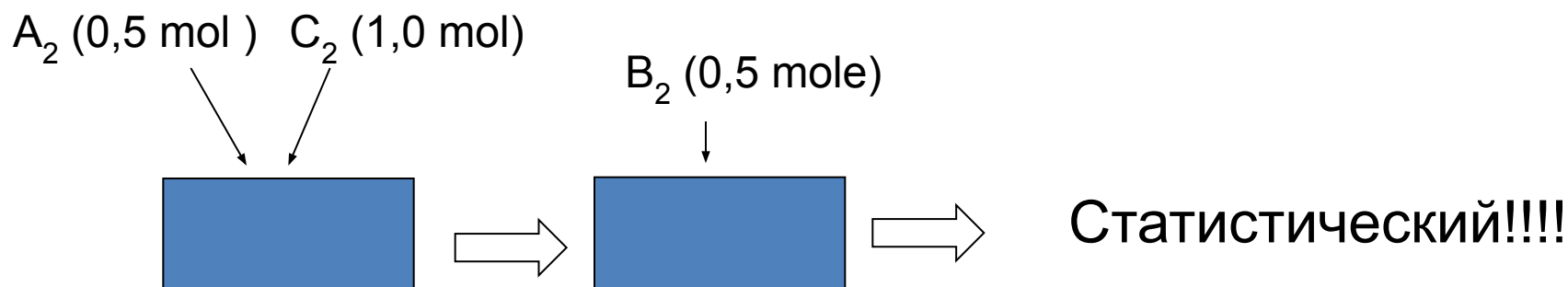
P – степень

Как получить чередующийся сополимер ?

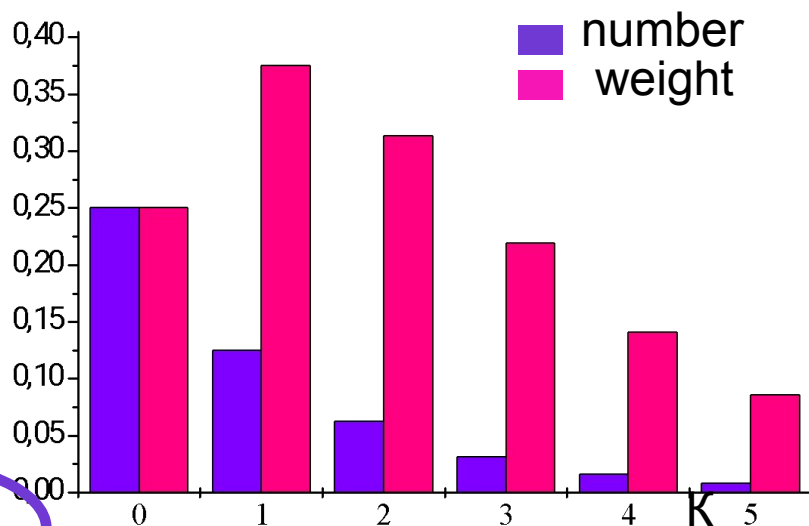
АФЛ (0,5 м) ДА (5 м)



Последовательное введение второго сомономера



Distribution of oligomeric products on the quantity of internal A fragments



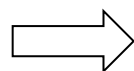
$$N = \frac{1}{2} a_{10} (1 - r)^2 r^{(k-1)}$$

N – число молекул, a_{10} – исходная концентрация АФЛ, r – ДА/АФЛ (избыток), k – кол-во внутренних фрагментов АФЛ в олигомере

Влияние характера загрузки компонентов на микроструктуру цепи



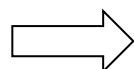
C_2 (intermonomer 1.0 mole)
 A_2 (0.5) B_2 (0.5)



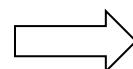
Статистический СПЛ

Схема
1

A_2 (0.5) C_2 (1.0)



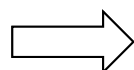
B_2 (0.5)



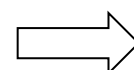
Статистический СПЛ

Схема
2

A_2 (0.5) B_2 (0.5)



C_2 (1.0)

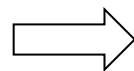


Мультимодальный СПЛ

Схема
3

Пре-блок- A_2

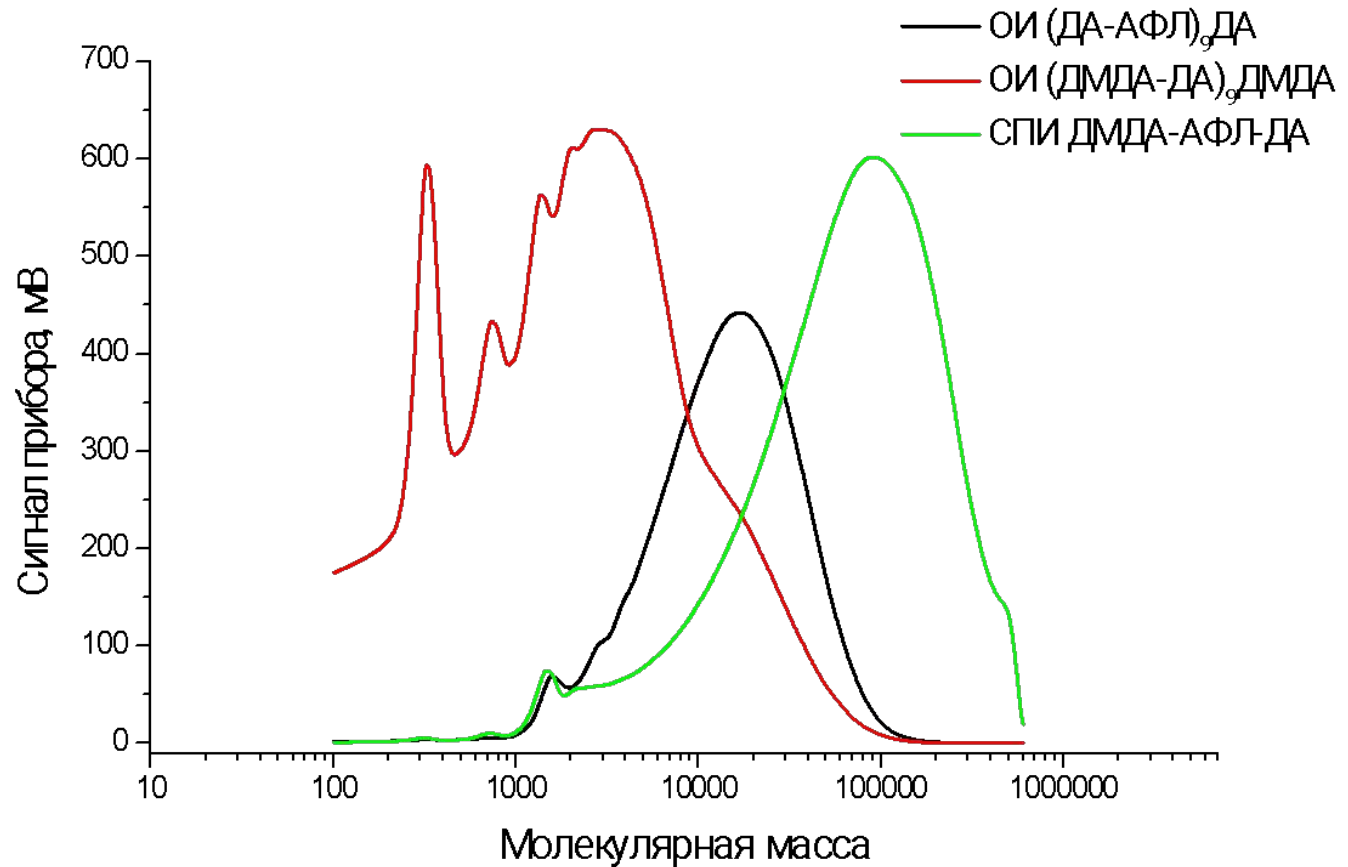
Пре-блок- B_2



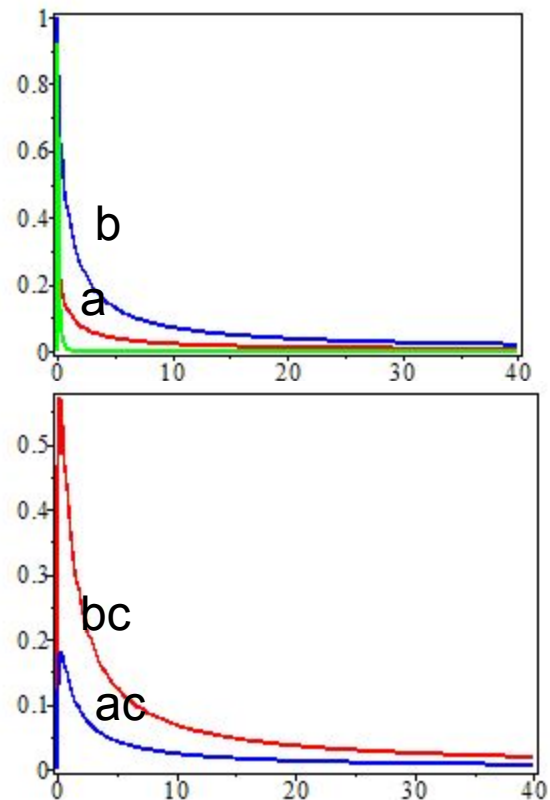
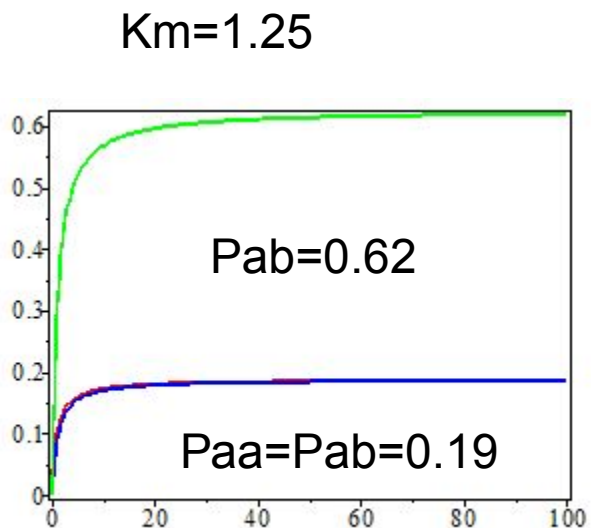
Мультимодальный СПЛ

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

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

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

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

$$\cdot c(t) + ac :$$

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

$$+ kb \cdot b(t)) \cdot bc(t) :$$

$$+ kb \cdot b(t)) \cdot bc(t) :$$

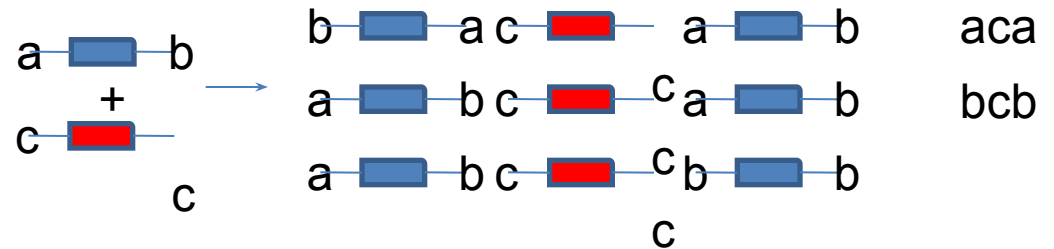
$$eaca := \frac{d}{dt} aca(t) = ka \cdot a(t) \cdot ac(t) : eacb$$

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

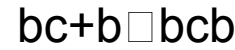
$$eacb := \frac{d}{dt} acb(t) = ka \cdot a(t) \cdot bc(t) + kb$$

$$\cdot b(t) \cdot ac(t) :$$

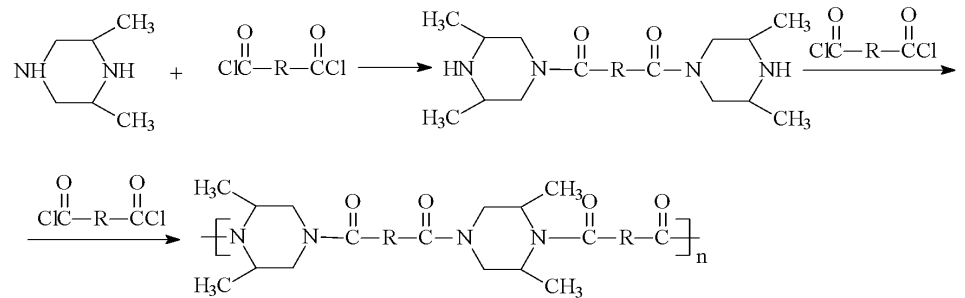
$$cs := c(t) + ac(t) + bc(t) :$$



Кинетическая схема

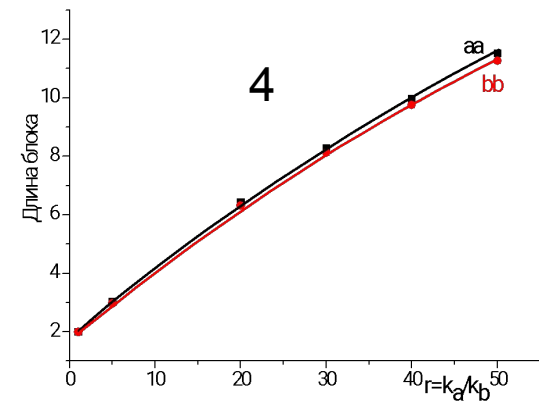
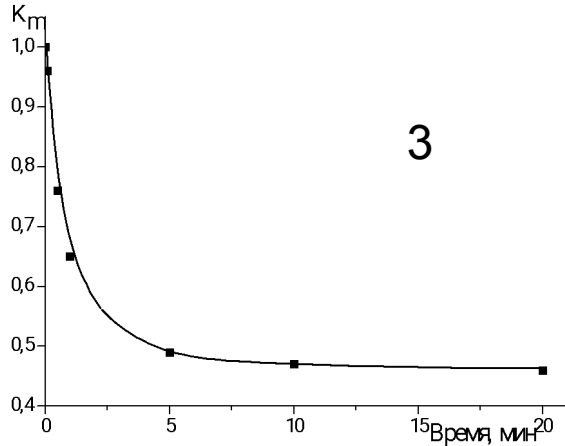
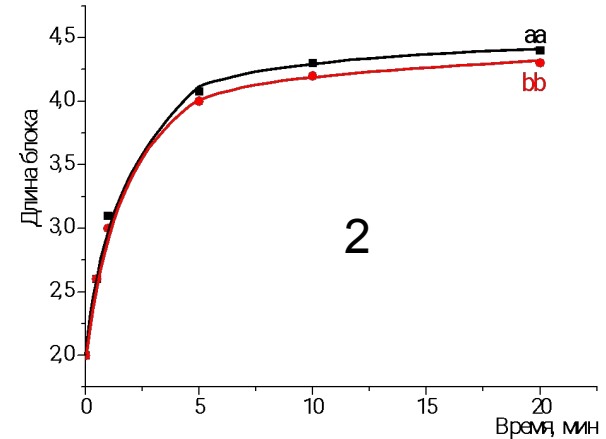
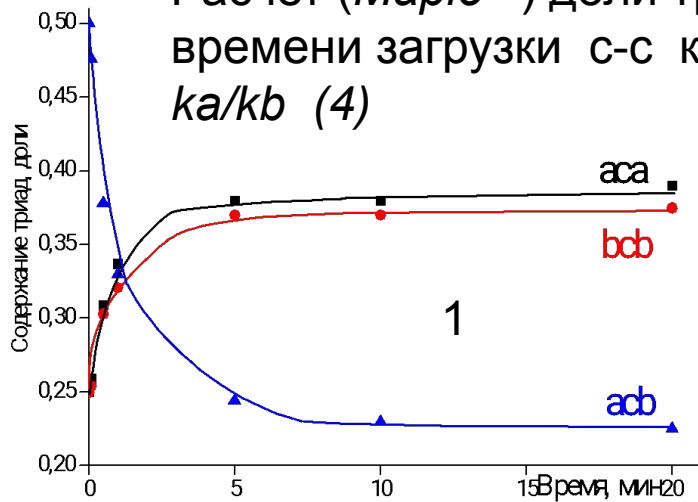


$$r = ka/kb = 10$$



M.Ueda, 1999

Расчет (*Maple^R*) 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)

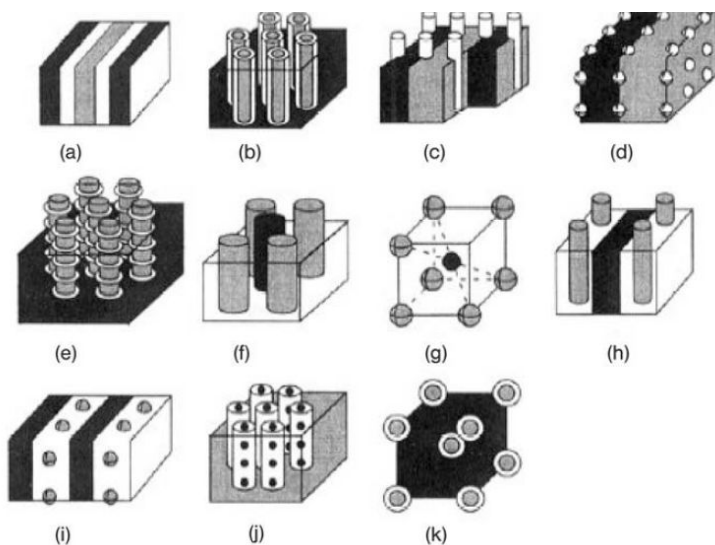


Типы морфологической структуры в твердых блок-СПЛ

Диблок-СПЛ



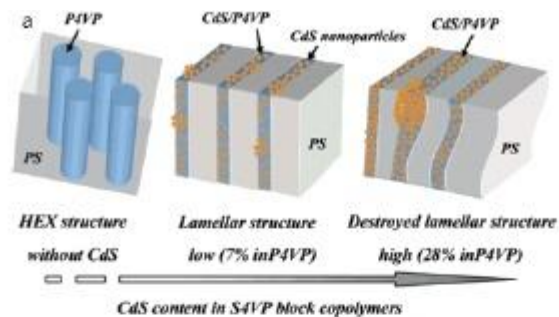
Триблок-СПЛ



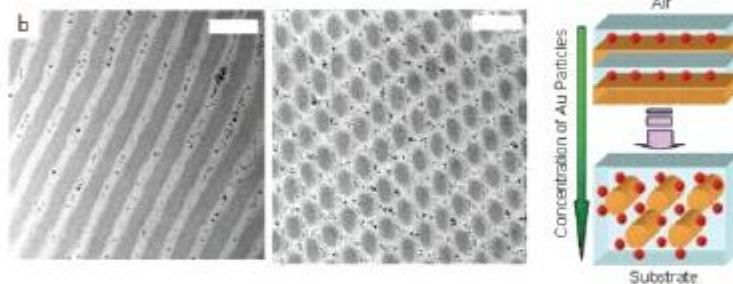
Дисперсия сферических частиц
Дисперсия цилиндров
Взаимопроникающие сетки
Слоистые системы



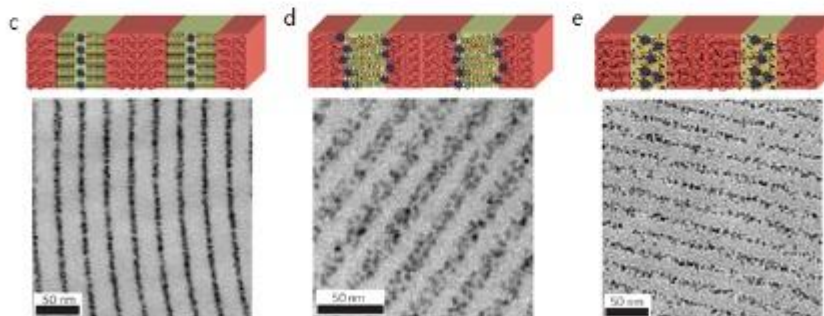
Наноконпозиты на основе блок-сополимеров



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

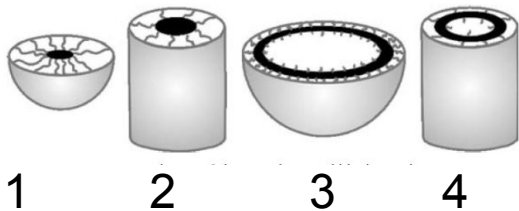


Au -ПС-блок-П2ВП
 Adv.
 Mater.2005,17,2618



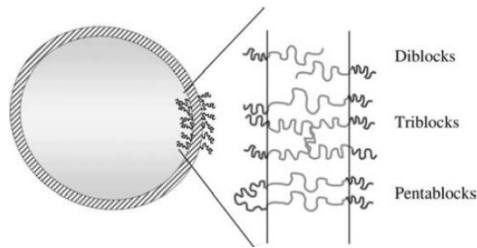
CdSe -ПС-блок-П4В
 Nat.Mater.,2009,8,979

Типы супрамолекулярных структур, образующихся из блок-СПЛ в растворе

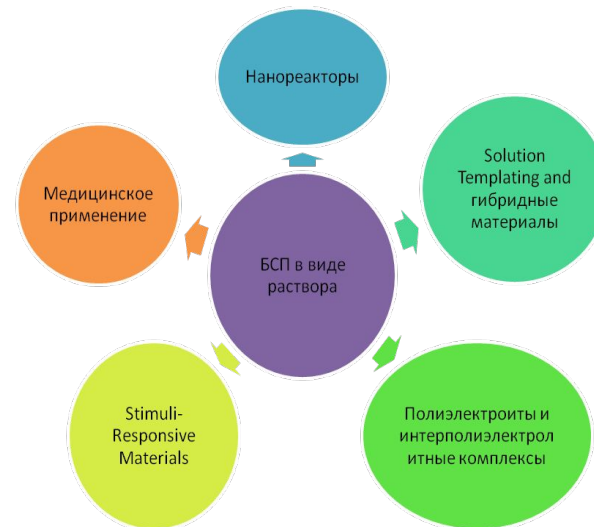


- 1- сферические мицеллы,
- 2-цилиндрические мицеллы,
- 3-везикулы,
- 4-трубчатые мицеллы

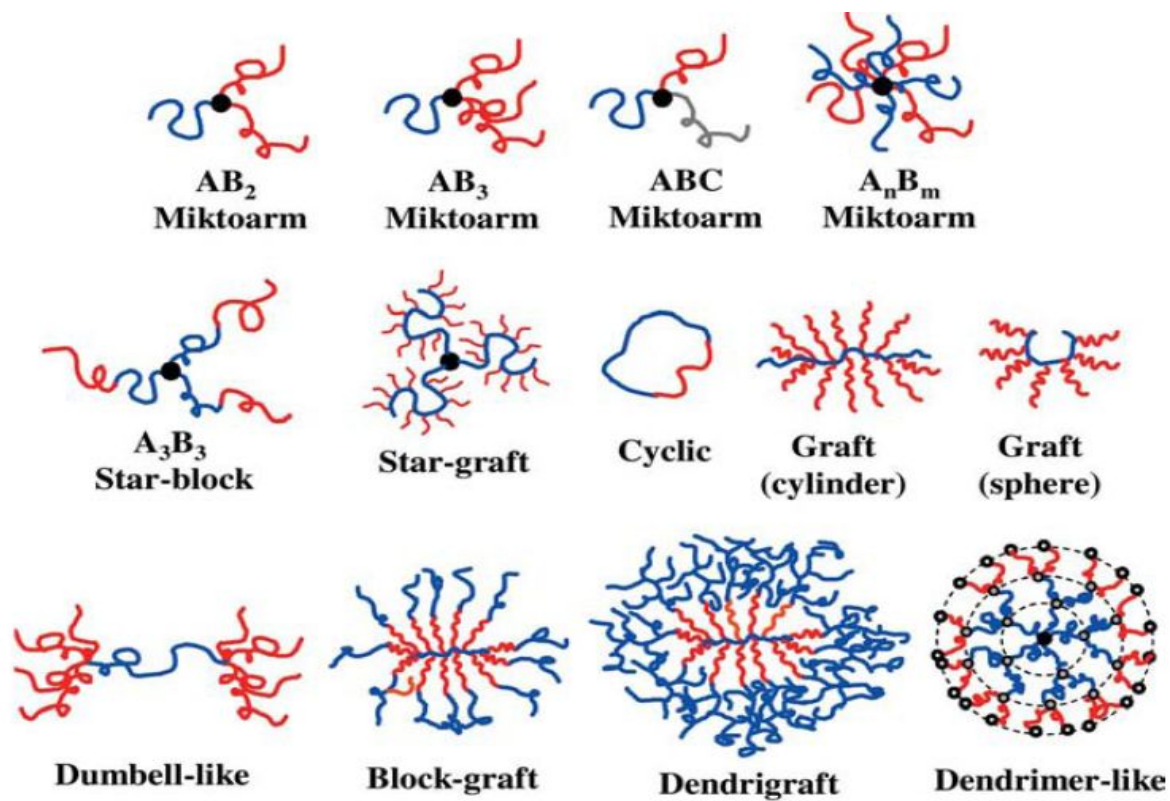
Схема образования везкул



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