СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ С ЗАДАННЫМ ПОРЯДКОМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЗВЕНЬЕВ В ЦЕПИ МЕТОДОМ ИНТЕРБИПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

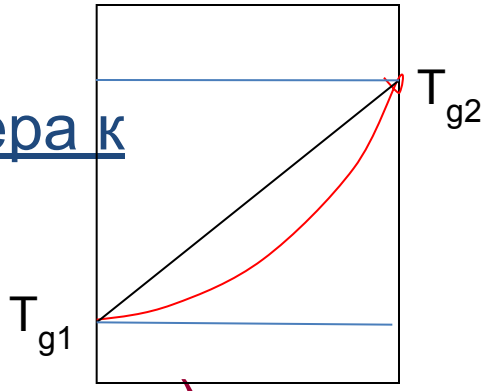
Кузнецов Александр Алексеевич

ИСПМ им. Н.С.Ениколопова РАН

План доклада

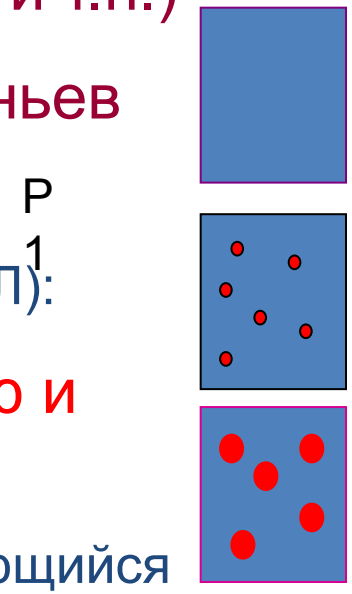
- *Характеристики микроструктуры цепи сополимеров*
- *Упорядоченность звеньев в цепи. Блок-сополимеры и структуры «голова-хвост»*
- *Расчет упорядоченности звеньев в цепях поликонденсационных сополимеров для разных реакционных схем исходя из кинетических данных*

Что изменяется при переходе от гомополимера к бинарному СПЛ:



при статистическом распределении звеньев :

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



при упорядоченном распределении звеньев (блок-СПЛ):

- Группа новых свойств через самоорганизацию и изменение фазовой морфологии;

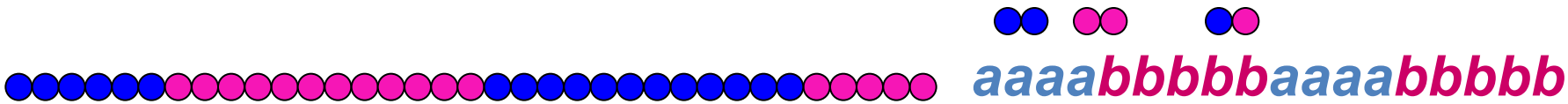
при упорядоченном распределении звеньев (чередующийся СПЛ):

- Изменение релаксационных характеристик

Микроструктура цепи бинарных линейных СПЛ

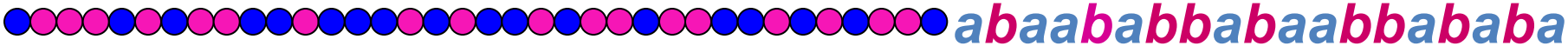
$$K_M = \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{aa}} + \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{bb}}$$

где *Paa*, *Pbb*, *Pab* – мольные фракции диад “*aa*”“*bb*”, ”*ab*”



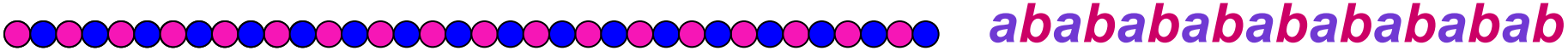
Блок-сополимер 0<K_m<1 Tg_1, Tg_2, T_{m1}, T_{m2}

(Диблок-, триблок-, мультиблок-)

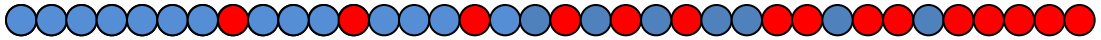


Статистический сополимер K_m=1

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

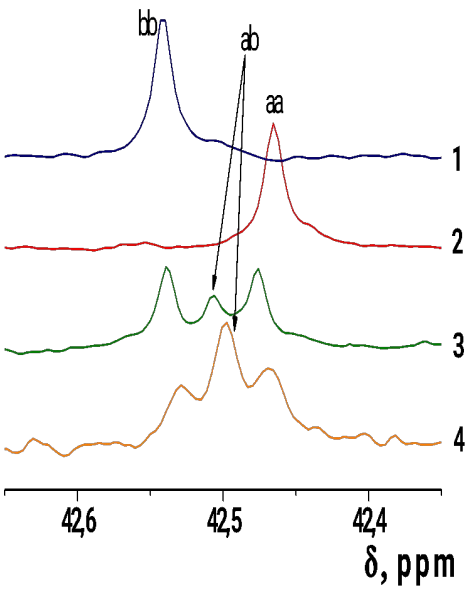


Чередующийся сополимер K*m* = 2 *Tg1<Tg<Tg2* Tg



Градиентный полимер

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



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

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

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

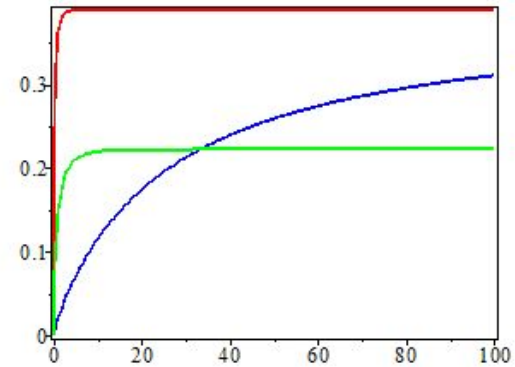
Упорядоченность цепи. Автополиконденсация несимметричного бифункционального мономера a-Q-b . Упорядоченность типа “голова-голова-хвост-хвост”) в цепи $(ab)_n$

n(a-Q-b) □ b-Q-aa-Q-b □ b-Q-aa-Q-bb-Q-aa-Q-bb-

a+a□aa	kaa=10
a +b□ ab	kab=1
b+b□bb	kbb=0.1

Paa = 0.39;
Pbb=0.32;
Pab=0.22

Km = 0.48



$$ea := \frac{d}{dt} a(t) = -ka \cdot a(t) \cdot a(t) - k1 \cdot a(t) \cdot b(t) :$$

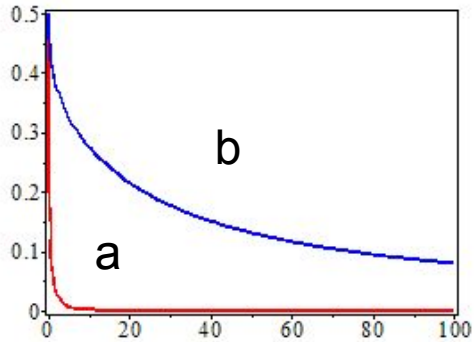
$$eb := \frac{d}{dt} b(t) = -kb \cdot b(t) \cdot b(t) - k1 \cdot b(t) \cdot a(t) :$$

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

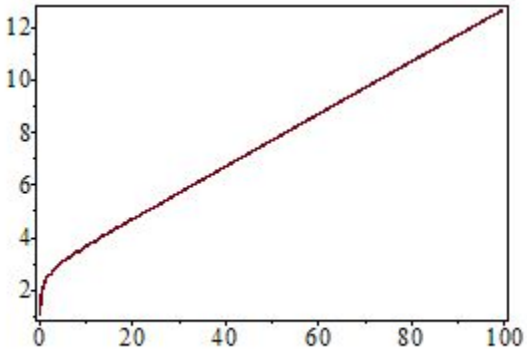
$$ebb := \frac{d}{dt} bb(t) = kb \cdot b(t) \cdot b(t) :$$

$$eab := \frac{d}{dt} ab(t) = 2\, k1 \cdot a(t) \cdot b(t) :$$

Расход групп



Степень полимеризации



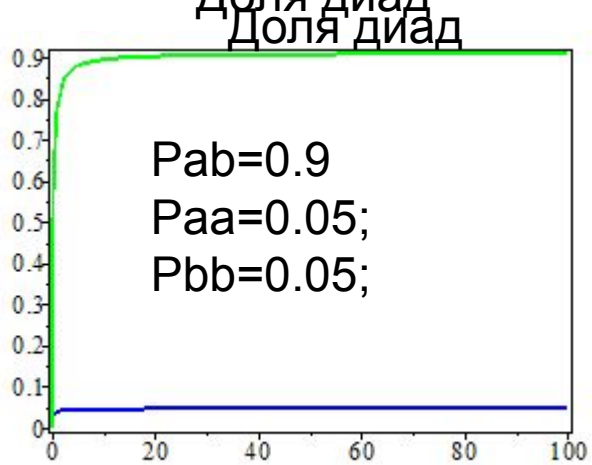
Автополиконденсация несимметричного бифункционального мономера a-Q-b . Упорядоченность “голова-хвост”) в цепи $(ab)_n$

если kab>>kaa,kbb?

a +b□ ab kab=10
a+a□aa kaa=1
b+b□bb kbb=1

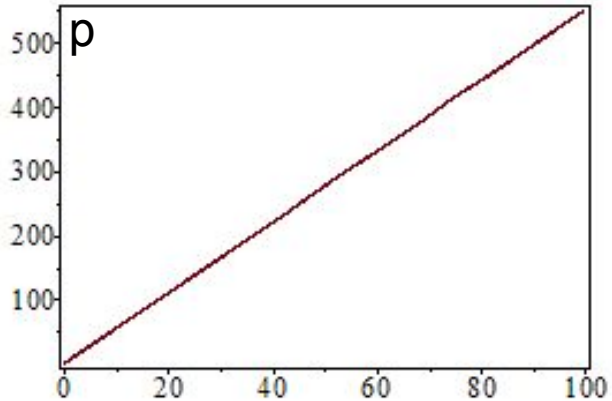
n(a-Q-b) □ a-Q-ba-Q-ba-Q-ba-Q-ba-Q-ba-Q-b- Голова- хвост!

Доля диад



Время,мин

Степень полимеризации

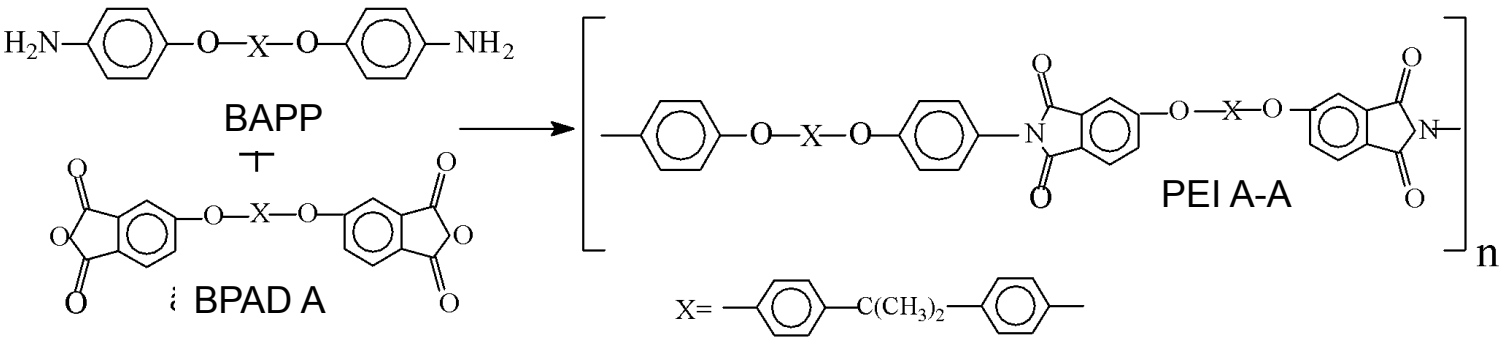


Время,мин

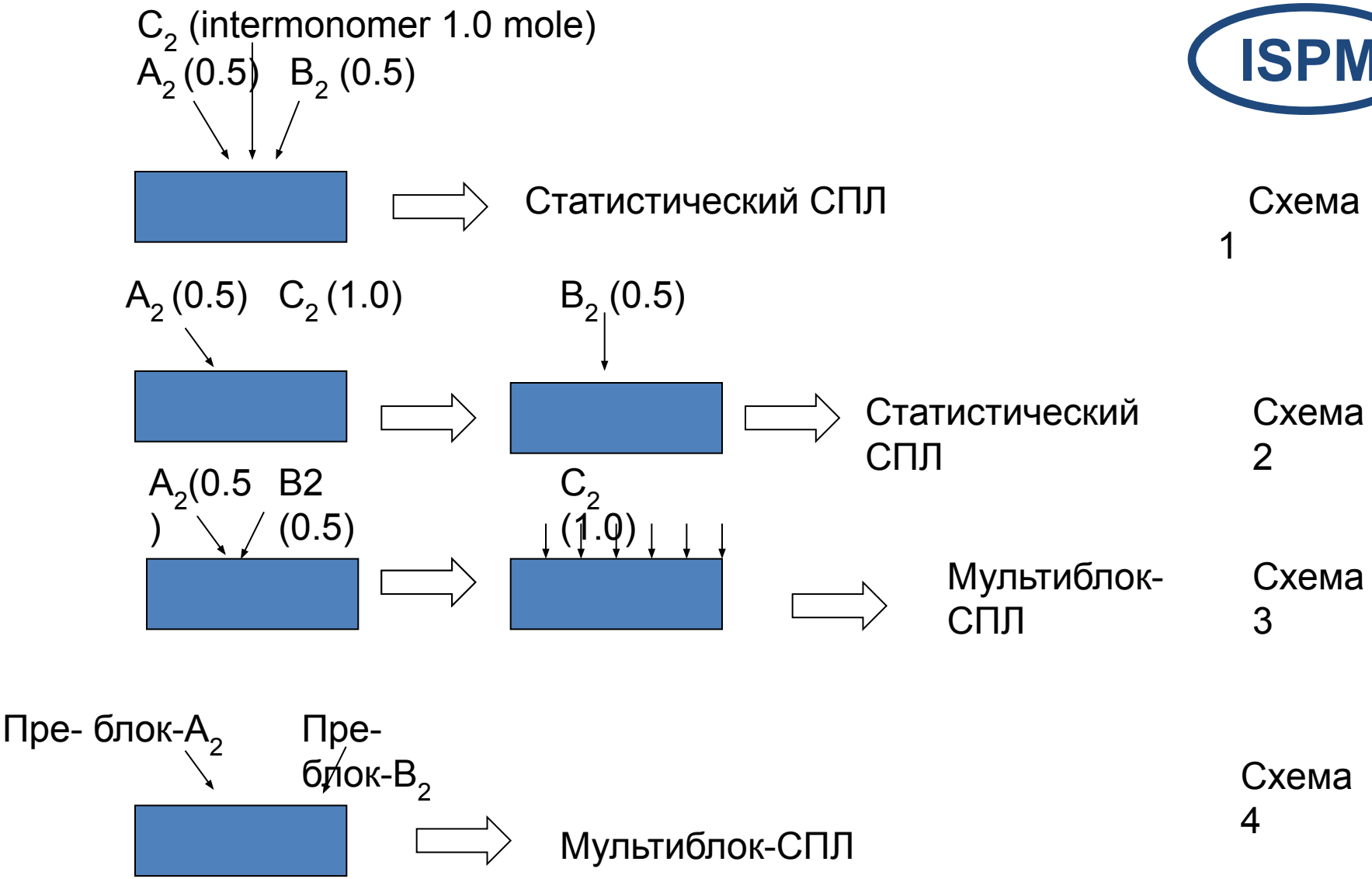
Термин: поликонденсационный сополимер в интербиполиконденсации

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



Теоретический анализ формирования микроструктуры цепи при идеальной интербиполиконденсации

(A2+B2 сомономеры)+C2(интермономер)

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

Обратимая сополиконденсация → **Статистический**

Необратимая сополиконденсация

- → **Статистический**
- → **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.

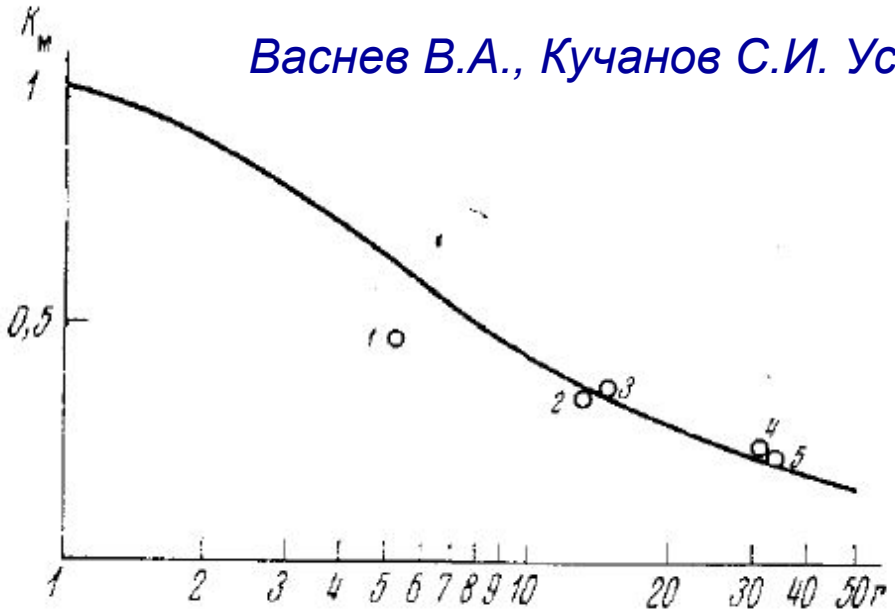
Любые условия, отличные от этих ведут к статистическому распределению!!

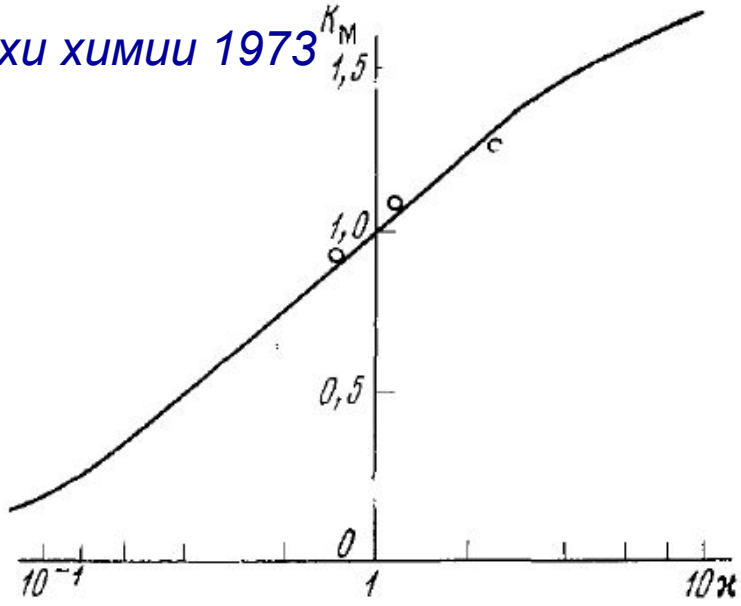
Васнев В.А., Кучанов С.И., Успехи химии, 1973

Необратимая интербиполиконденсация с поспепенным введением интермономера к смеси сомономеров

Зависимость Km 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

ka11=ka12=k21=k22=5

kb11=kb12=kb21=kb22=1

kraa=krbb=krab=0

s=0.5

a1(0)=1,a2(0)=0,b1(0)=1,b2(0)=0,c1(0)=0,c2a(0)=0,c2b(0)=0,taa(0)=0,tbb(0)=0,tab(0)=0

Задание режима добавления мономера, например

qb:=piecewise(t<10,0,t>10 and t<11,0.5,t>11,0)

qc:=piecewise(t>0 and t<10,0.1,t>10,0);

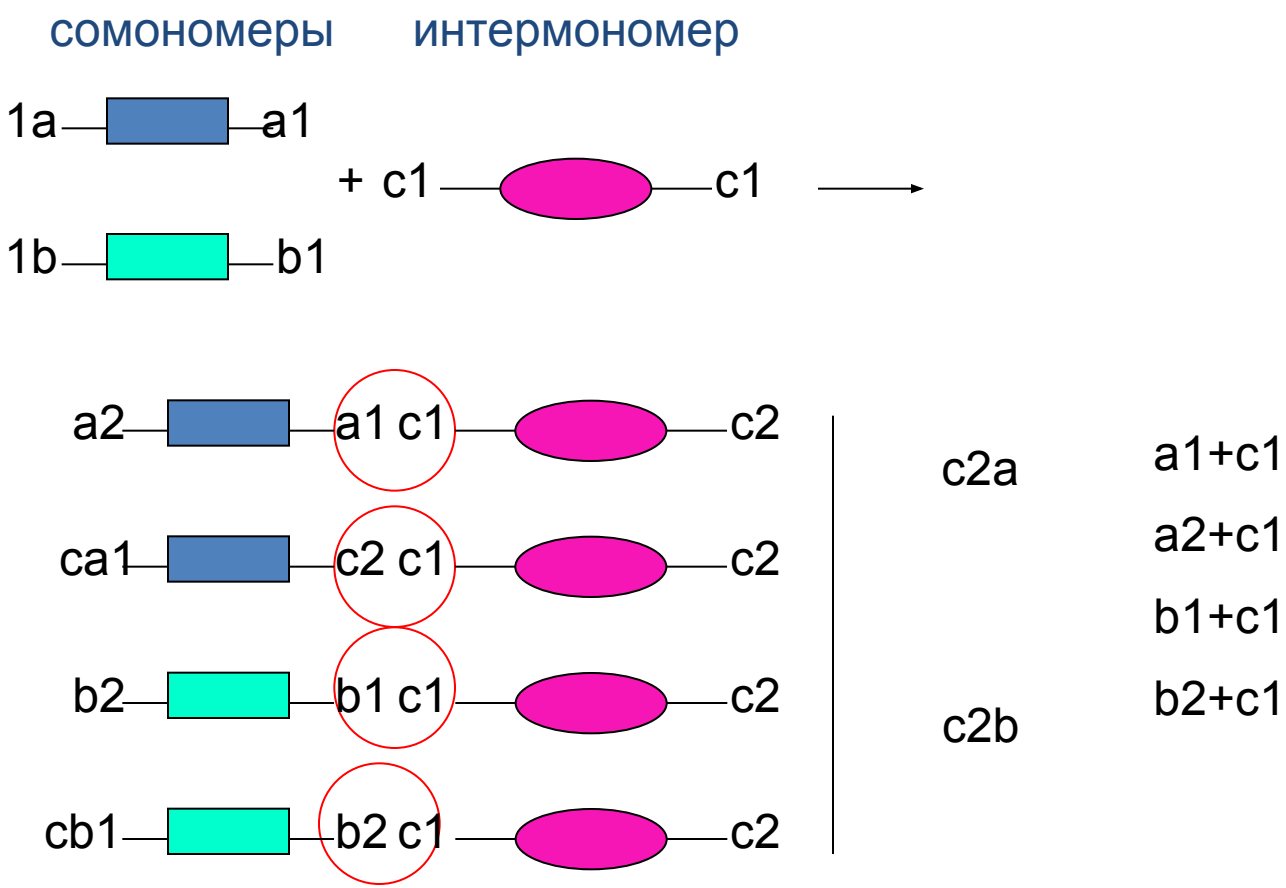
$$qb := \begin{cases} 0 & t < 10 \\ 0.5 & 10 < t \textbf{ and } t < 11 \\ 0 & 11 < t \end{cases}$$

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

Шаг 3. Численное интегрирование системы уравнений с использованием программыMAPLE 17

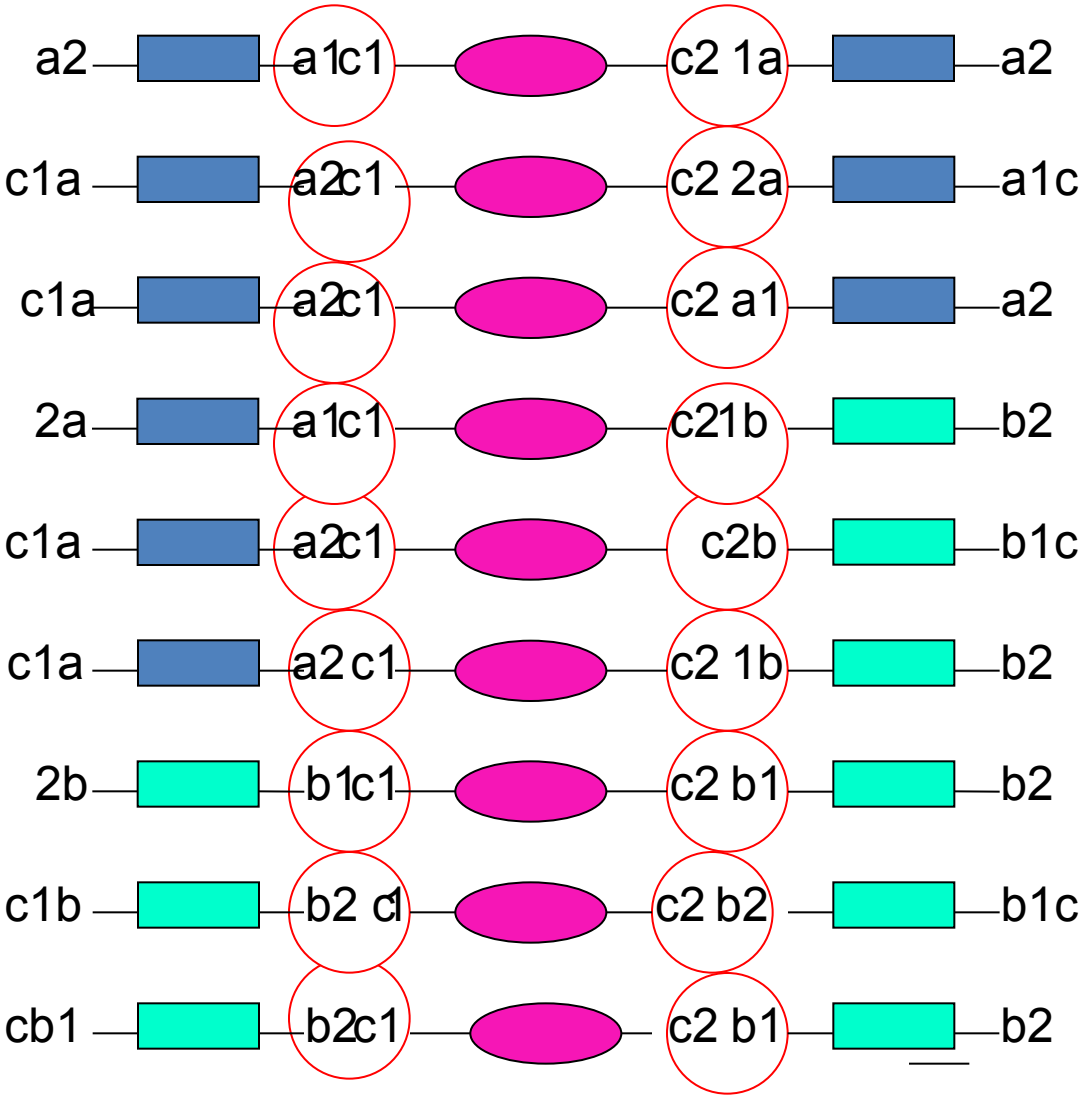
S1:=dsolve({ea1,ea2,eb1,eb2,ec1,ec2a,ec2b,etaa,etbb,etab,a1(0)=1,a2(0)=0,b1(0)=1,b2(0)=0,c1(0)=0,c2a(0)=0,c2b(0)=0,taa(0)=0,tbb(0)=0,tab(0)=0},fcns,numeric,output=listprocedure):

Математическое моделирование формирования микроструктуры цепи при интербиполиконденсации



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

Образование триад «aca», «bcb», «acb»



a1+c2a

a2+c2a

«aca»
(aa)

a2+c2b

b1+c2a

«acb»
(ab)

b1+c2a

b2+c2a

b1+c2b

b2+c2b

«bcb»

(bb)

Кинетические уравнения для расходования функциональных групп и образования триад

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

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

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

Шаг 1. Составление системы уравнений, описывающей изменение концентраций функциональных групп : *a1(t), a2(t), b1(t), c1(t),c2a(t), c2b(t), and dyads; taa(t), tbb(t), tab(t)*

>

$$ea1 := \frac{1}{2}\left(\frac{d}{dt}\,\mathrm{a1}(t)\right) = -ka11\,\mathrm{a1}(t)\,\mathrm{c1}(t) - ka12\,\mathrm{a1}(t)\,\mathrm{c2a}(t) - ka12\,\mathrm{a1}(t)\,\mathrm{c2b}(t)$$

$$ea2 := \frac{d}{dt}\,\mathrm{a2}(t) = ka11\,\mathrm{a1}(t)\,\mathrm{c1}(t) + ka12\,\mathrm{a1}(t)\,\mathrm{c2a}(t) + ka12\,\mathrm{a1}(t)\,\mathrm{c2b}(t) - ka22\,\mathrm{a2}(t)\,\mathrm{c2a}(t) - ka22\,\mathrm{a2}(t)\,\mathrm{c2b}(t) - ka21\,\mathrm{a2}(t)\,\mathrm{c1}(t) + kraa\,\mathrm{taa}(t) + s\,krab\,\mathrm{tab}(t)$$

$$eb1 := \frac{1}{2}\left(\frac{d}{dt}\,\mathrm{b1}(t)\right) = -kb11\,\mathrm{b1}(t)\,\mathrm{c1}(t) - kb12\,\mathrm{b1}(t)\,\mathrm{c2a}(t) - kb12\,\mathrm{b1}(t)\,\mathrm{c2b}(t) + B\,gb$$

. . . . . .

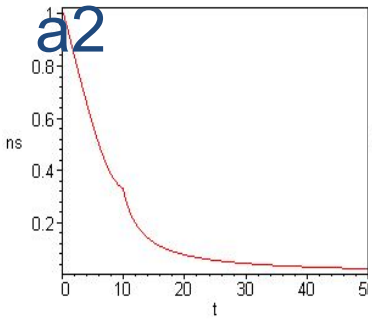
$$ec1 := \frac{1}{2}\left(\frac{d}{dt}\,\mathrm{c1}(t)\right) = -ka11\,\mathrm{a1}(t)\,\mathrm{c1}(t) - kb11\,\mathrm{b1}(t)\,\mathrm{c1}(t) - ka21\,\mathrm{a2}(t)\,\mathrm{c1}(t) - kb21\,\mathrm{b2}(t)\,\mathrm{c1}(t) + C\,qc$$

$$ec2a := \frac{d}{dt}\,\mathrm{c2a}(t) = ka11\,\mathrm{a1}(t)\,\mathrm{c1}(t) + ka21\,\mathrm{a2}(t)\,\mathrm{c1}(t) - ka12\,\mathrm{a1}(t)\,\mathrm{c2a}(t) - ka22\,\mathrm{a2}(t)\,\mathrm{c2a}(t) - kb12\,\mathrm{b1}(t)\,\mathrm{c2a}(t) - kb22\,\mathrm{b2}(t)\,\mathrm{c2a}(t) + kraa\,\mathrm{taa}(t) + s\,krab\,\mathrm{tab}(t)$$

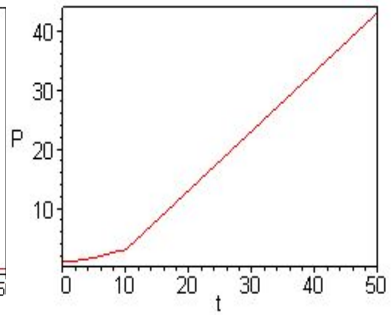
. . . . . .

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

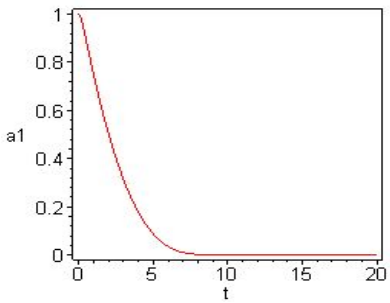
N



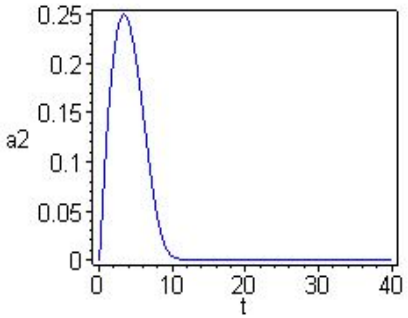
P



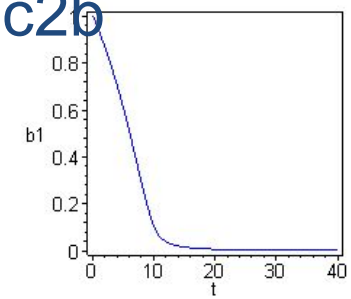
a1



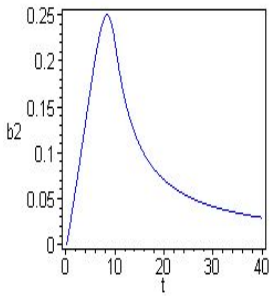
a2



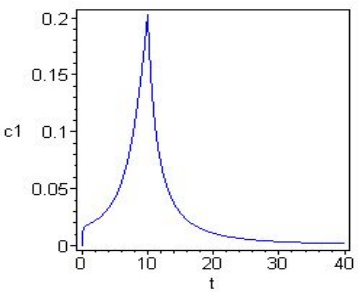
b1



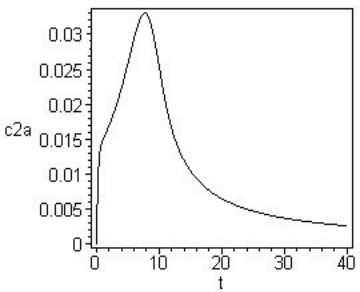
b2



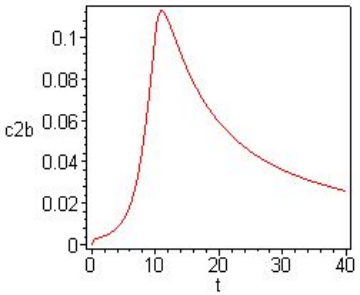
c1



c2a

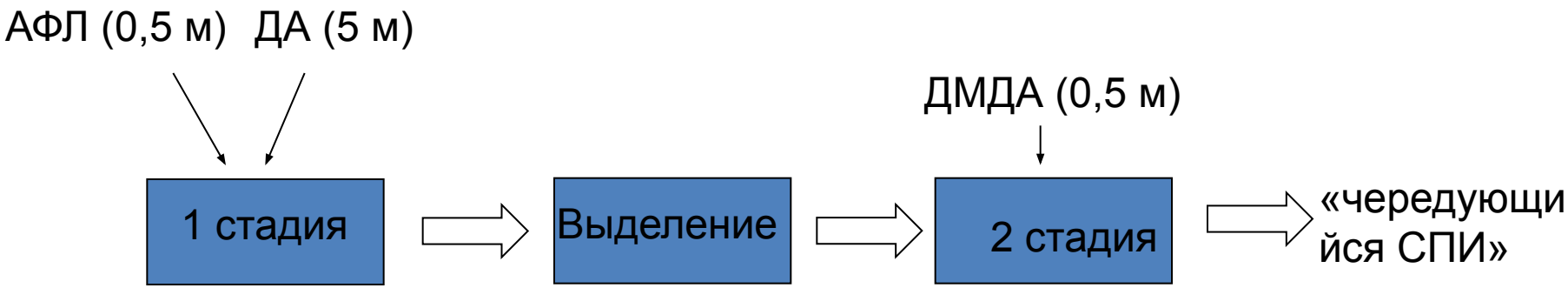


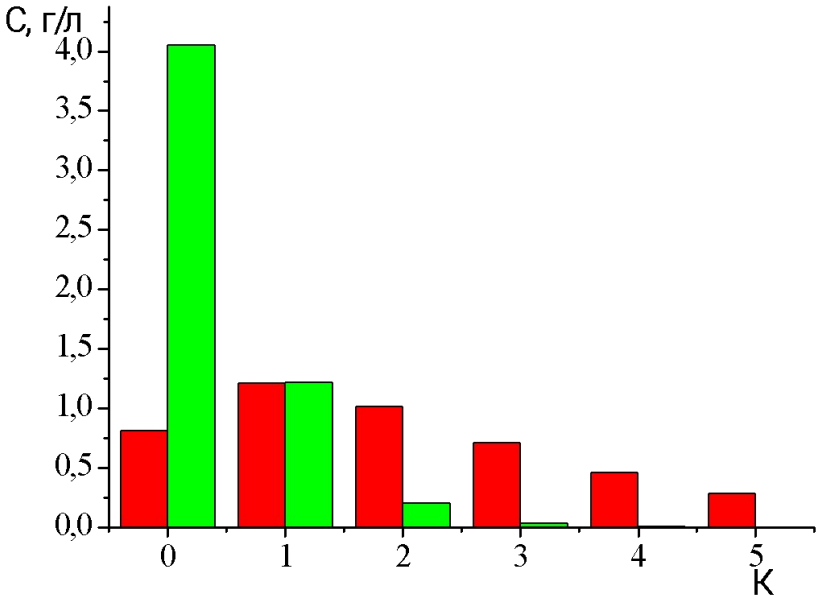
c2b

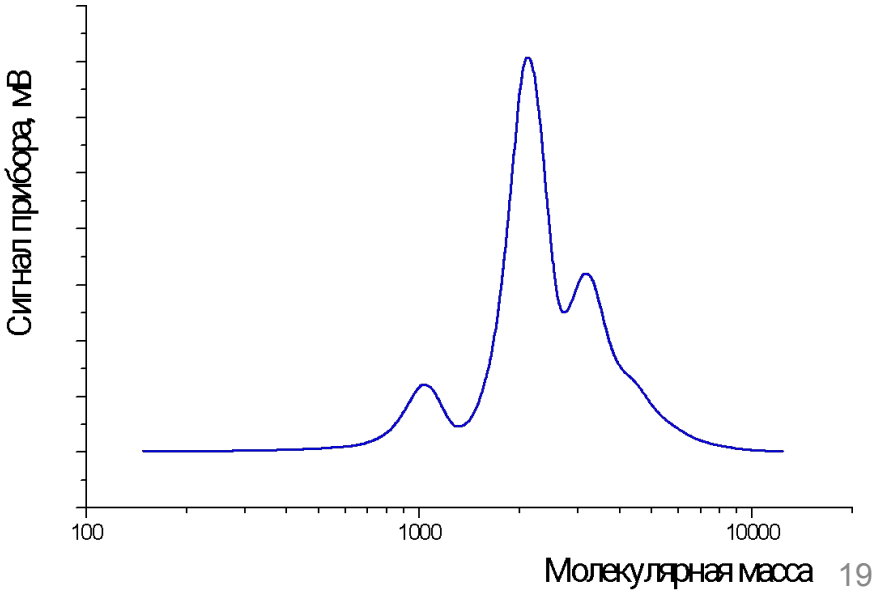


N- отн.число молекул *P* –степень полимеризации

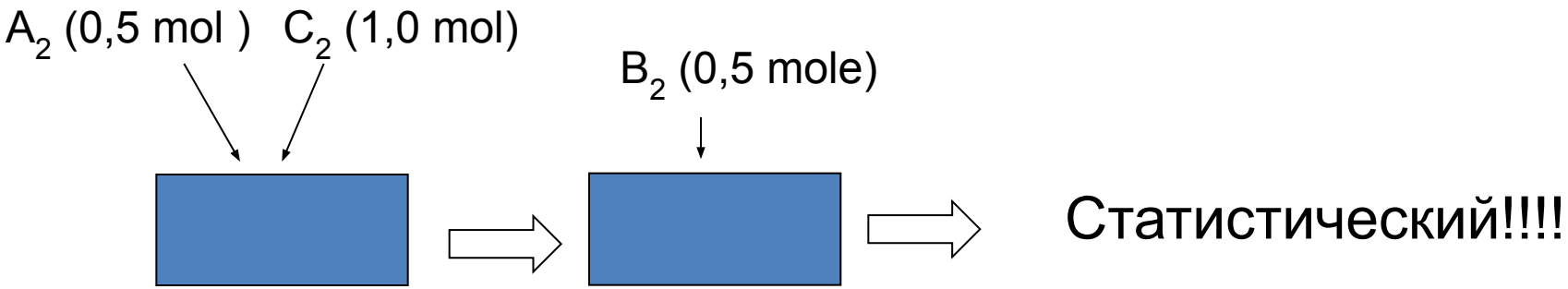
Как получить чередующийся сополимер ?



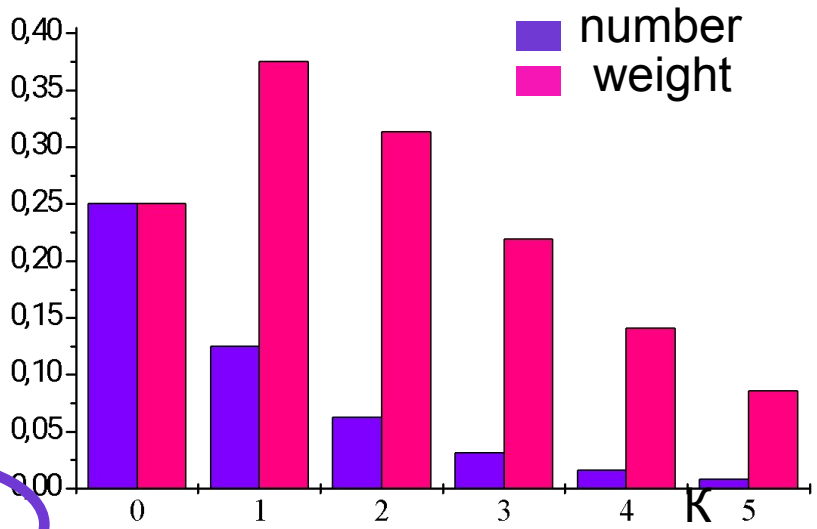




Последовательное введение второго сомономера



Distribution of oligomeric products on the quantity of internal A fragments

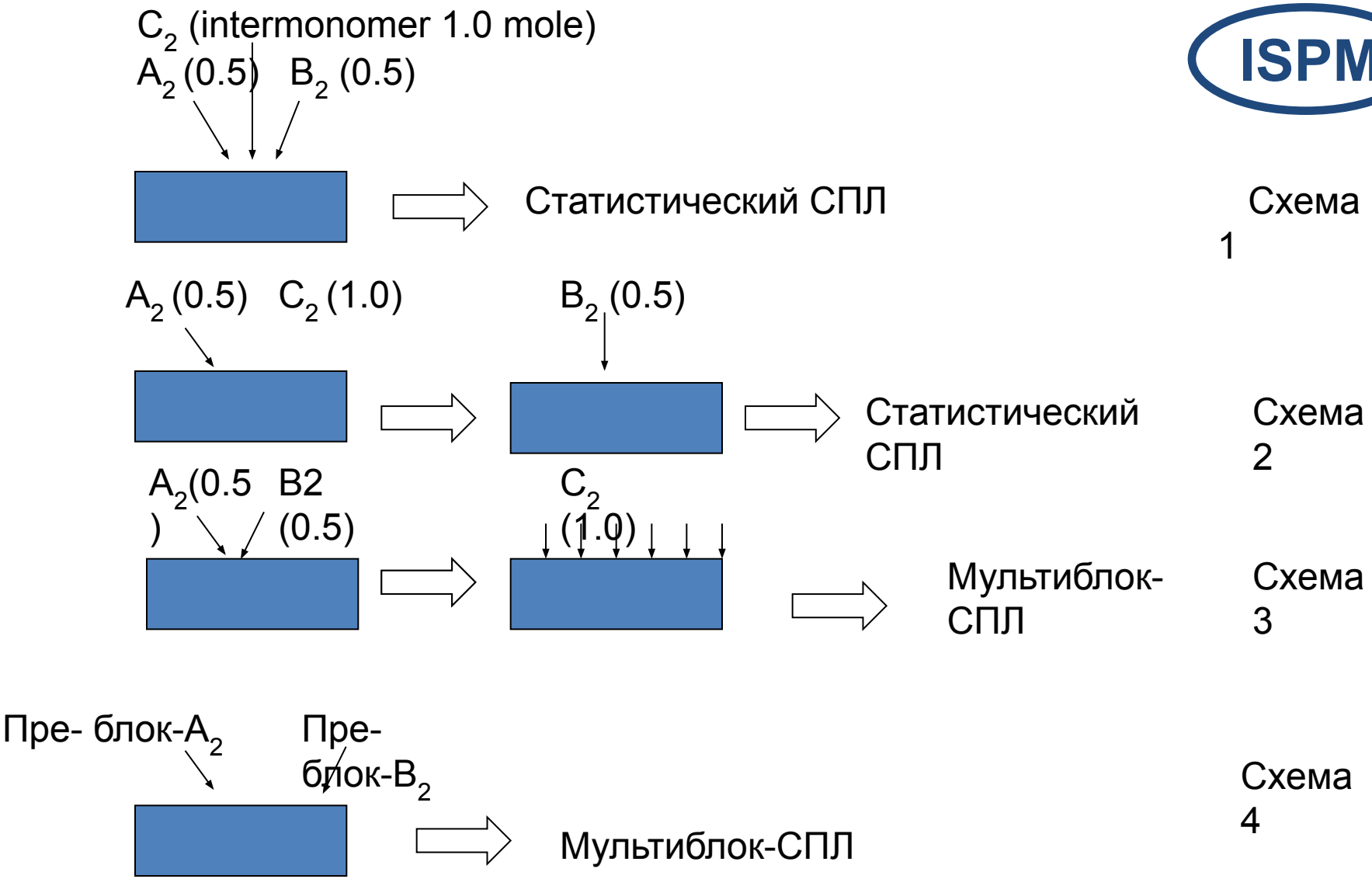


$$N := \frac{1}{2}\, a10\, (1-r)^2\, r^{(k-1)}$$

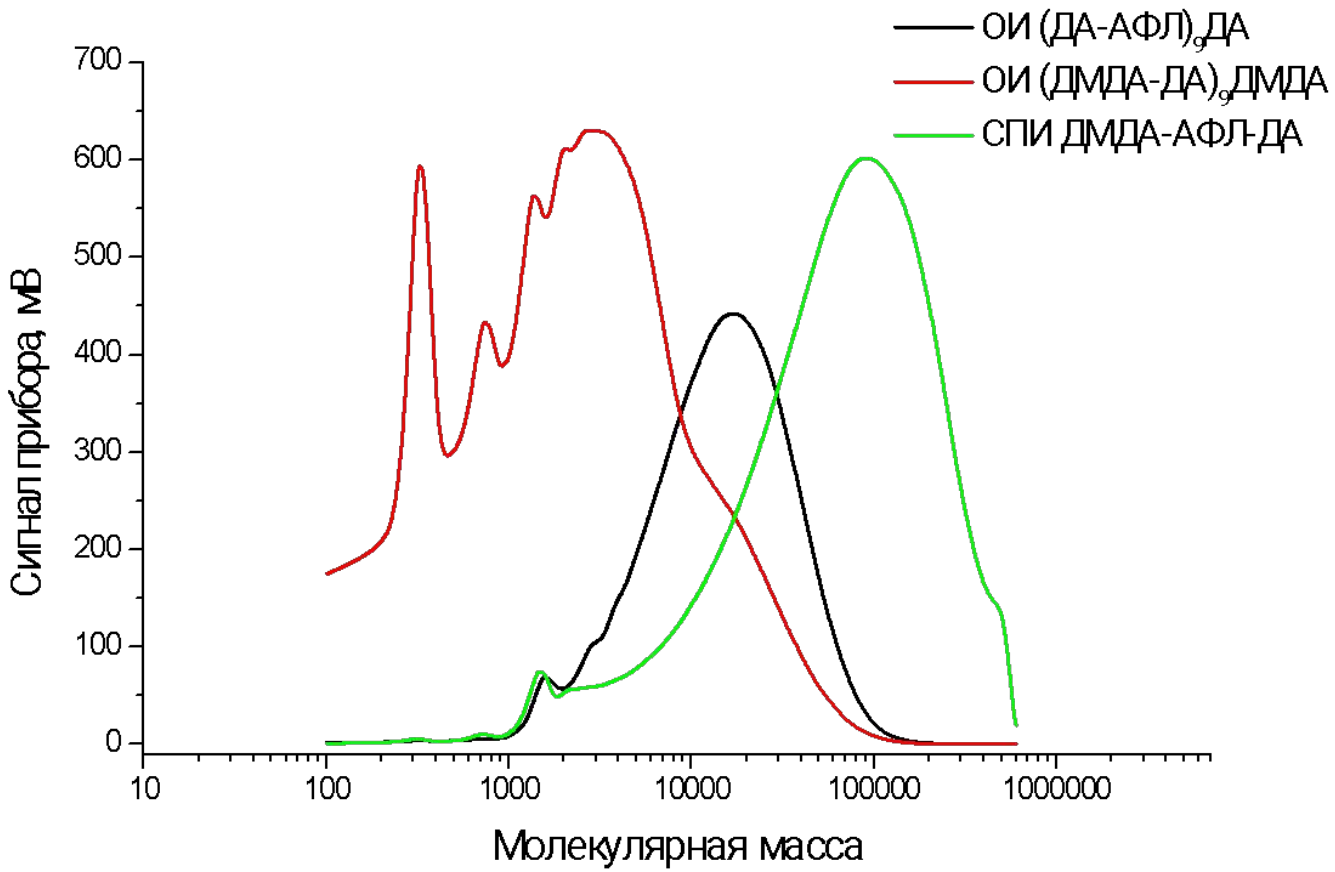
N –число молекул, a10 – исходная концентрация АФЛ, r – ДА/АФЛ (избыток), k – кол-во внутренних фрагментиов АФЛ в олигомере

ISPM

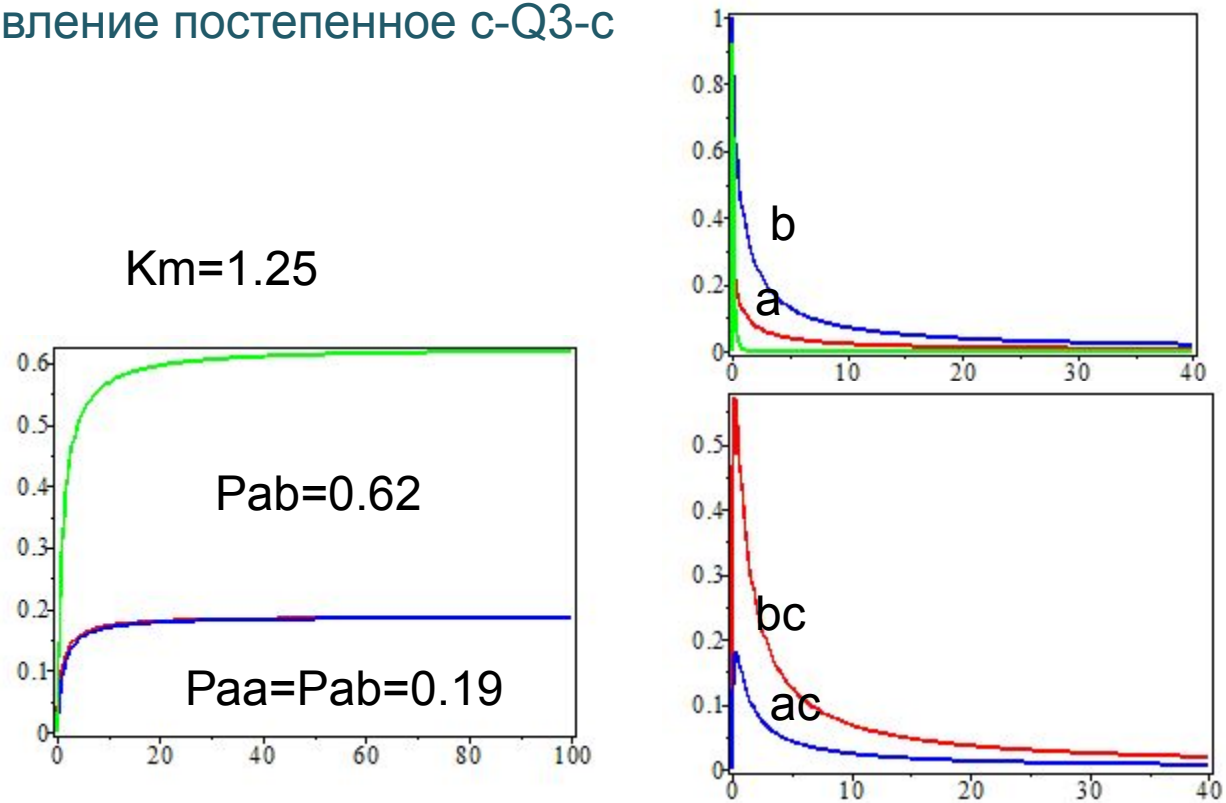
Влияние характера загрузки компонентов на микроструктуру цепи



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



Интербиполиконденсация двух бифункциональных мономеров a-Q1-a + b-Q2-b с симметричным интермономером c- Q3-c с зависимыми группами (реакционность второй группы «c» 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

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

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

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

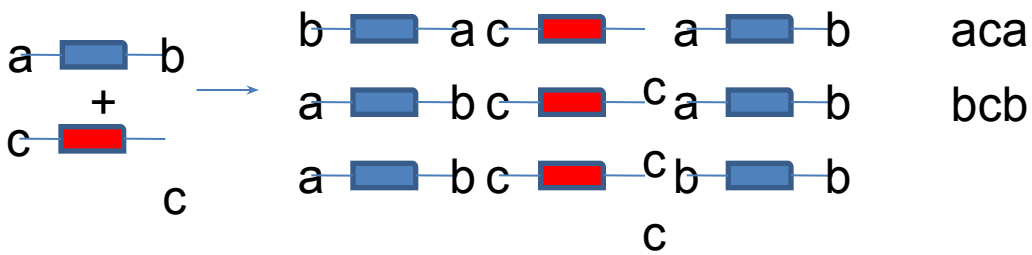
$$eac := \frac{d}{dt} ac(t) = ka \cdot a(t) \cdot c(t) - (ka \cdot a(t) + kb \cdot b(t)) \cdot bc(t) :$$

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

$$eaca := \frac{d}{dt} aca(t) = ka \cdot a(t) \cdot ac(t) : ebcb := \frac{d}{dt} bcb(t) = kb \cdot b(t) \cdot bc(t) :$$

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

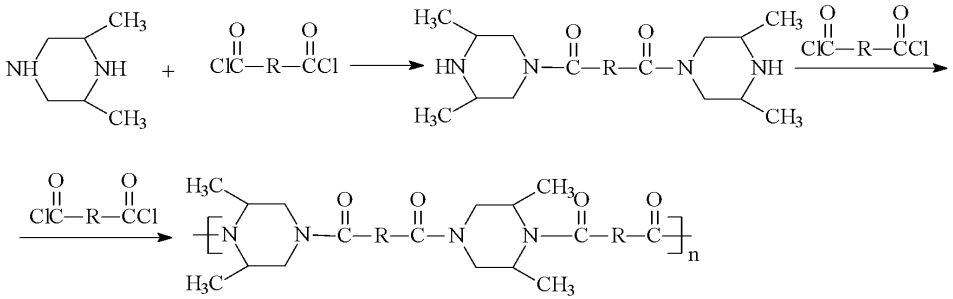
$$cs := c(t) + ac(t) + bc(t) :$$



Кинетическая схема

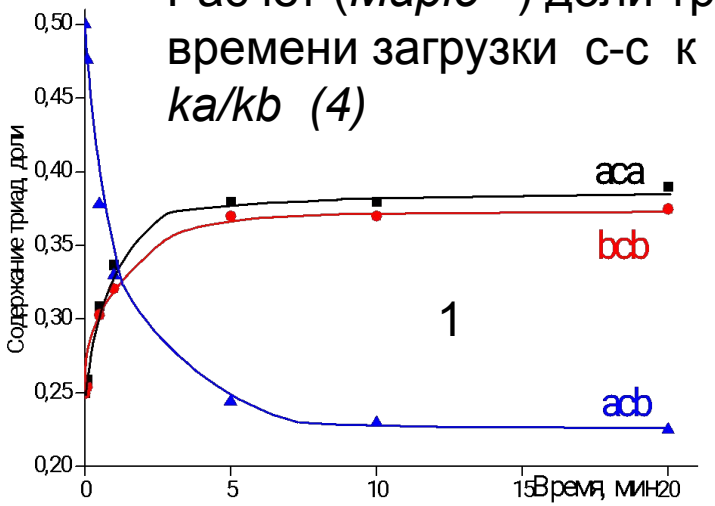
a+c □ ac	k_a
b+c□ bc	k_b
ac+a□ aca	k_a
bc+b□bcb	k_b

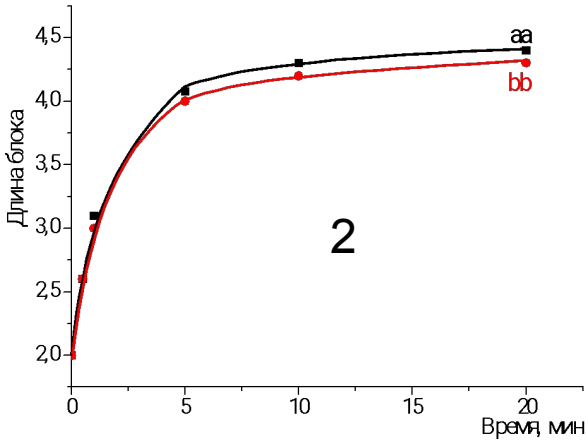
r = ka/kb= 10

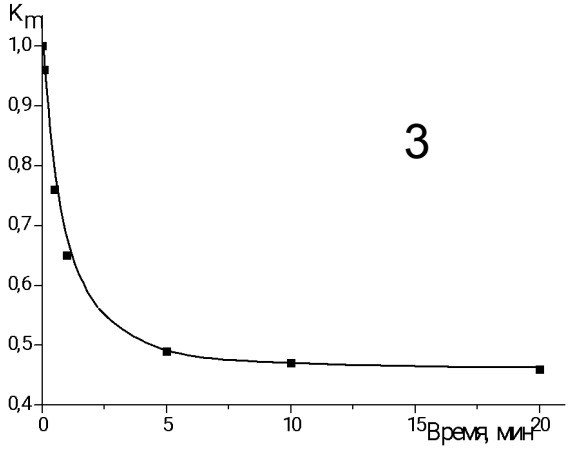


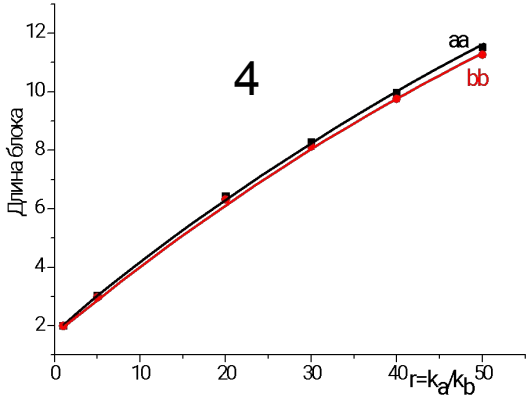
M.Ueda, 1999

Расчет (*Maple*^{R}) доли триад (1), средней длины блоков (2,4), *Km* от времени загрузки с-с к мономеру ab (1-3) и соотношения *r* = *ka/kb* (4)







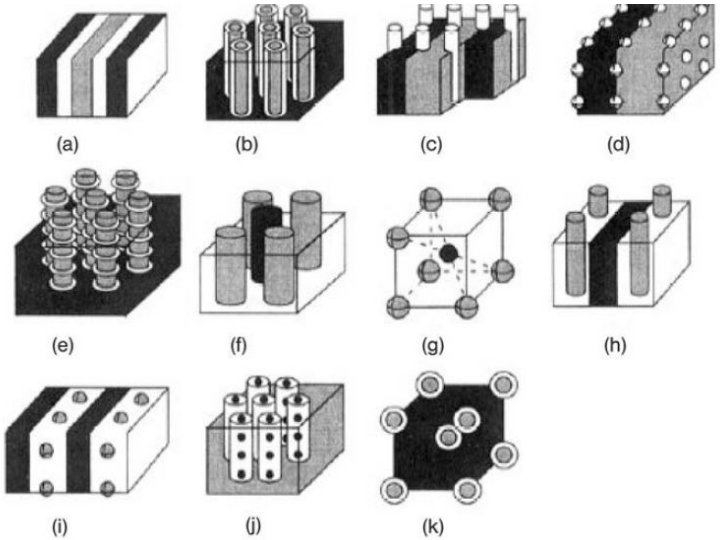


Типы морфологической структуры в твердых блок-СПЛ

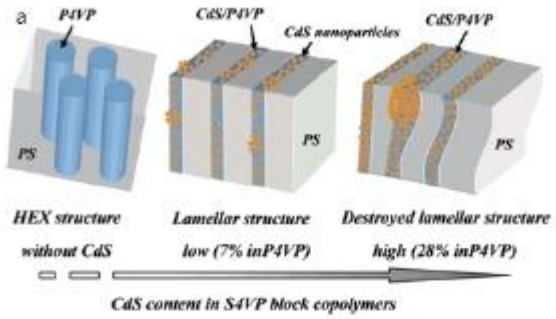
Диблок-СПЛ

Дисперсия сферических частиц
Дисперсия цилиндров
Взаимопроникающие сетки
Слоистые системы

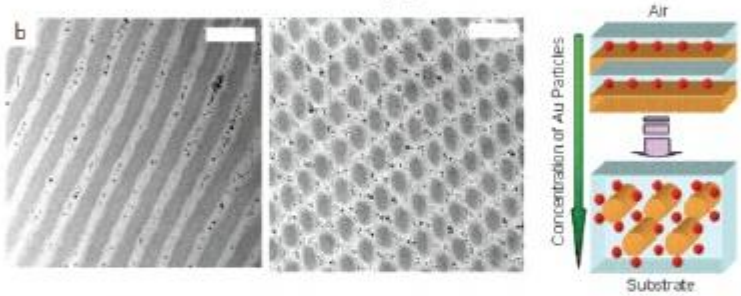
Триблок-СПЛ



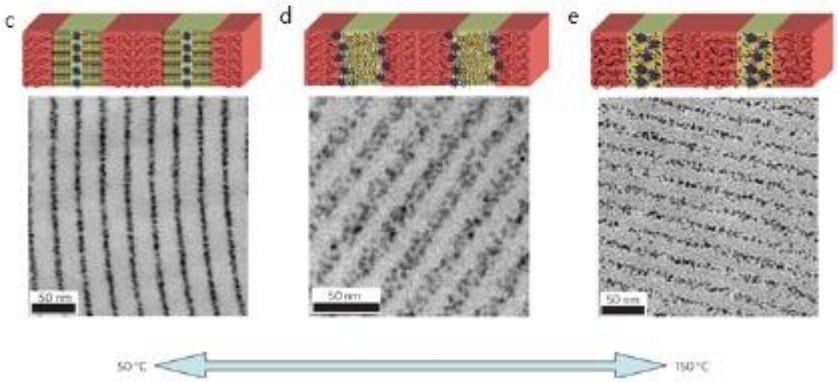
Нанокомпозиты на основе блок-сополимеров



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

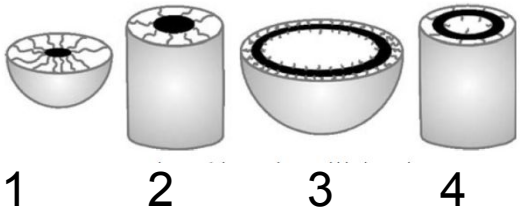


Au -ПС-блок-П2ВП
Adv.
Mater.2005,17,2618



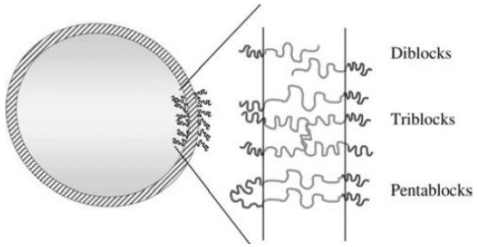
CdSe -ПС-блок-П4В
Nat.Mater.,2009,8,979

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

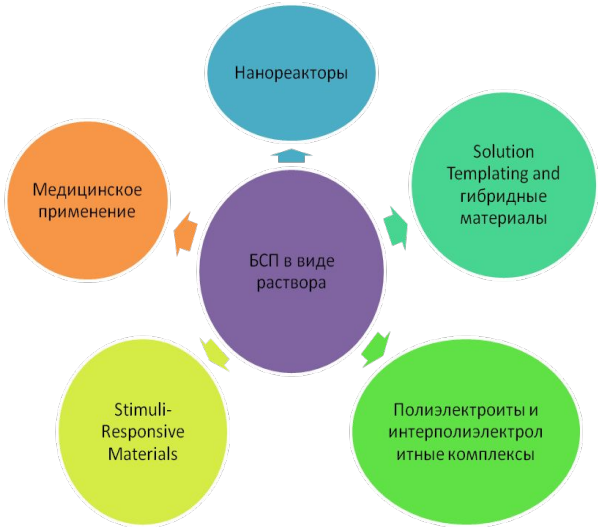


1- сферические мицеллы,
2-цилиндрические мицеллы,
3-везикулы,
4–трубчатые мицеллы

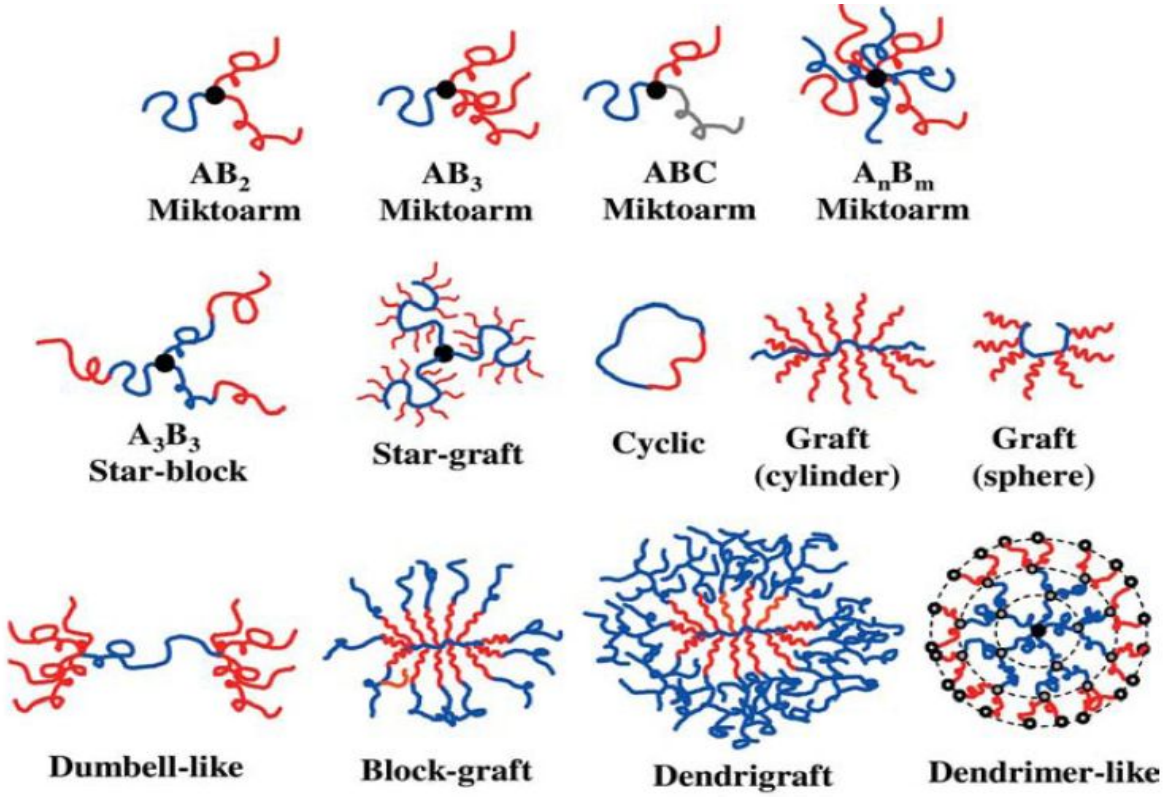
Схема образования везкул



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