

УДК 541.64:53

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ*С. И. Кучанов, Л. М. Писъмен*

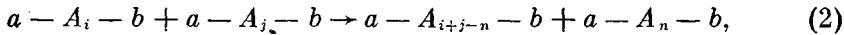
В значительной части процессов поликонденсации исходные соединения содержат две функциональные группы. В этом случае, если отсутствует реакция циклизации, то молекулы всех получающихся в ходе процесса продуктов будут линейными и, так же, как и исходные продукты, бифункциональными. В зависимости от того, содержат ли молекулы исходных мономеров две одинаковые или две различные функциональные группы различают соответственно гетерополиконденсацию и гомополиконденсацию бифункциональных соединений [1]. В данной работе будет рассматриваться только гомополиконденсация, т. е. процесс, в котором участвует один мономер, содержащий молекулы с двумя различными функциональными группами. Типичным примером такого процесса можно считать поликонденсацию аминокислот с образованием полиамидов.

Будем обозначать через $a - A_n - b$ молекулы, имеющие две различные функциональные группы и содержащие n мономерных звеньев (мономеру в этих обозначениях соответствует индекс $n = 1$). Каждая молекула $a - A_n - b$ содержит две внешние связи между фрагментами $a - A$ и $A - b$ и, кроме того, $(n - 1)$ внутреннюю связь типа $A - A$ между отдельными мономерными звеньями. Рассматриваемый нами процесс характеризуется одновременным протеканием трех основных реакций: соединения, деструкции и диспропорционирования [1]. В результате реакции соединения из двух прореагировавших молекул образуется одна полимерная молекула и при этом одновременно происходит выделение низкомолекулярного побочного продукта реакции (воды, хлористого водорода и т. д.). Эта реакция второго порядка, константу скорости которой мы будем обозначать через k_p , протекает по следующей кинетической схеме



Обратной к реакции соединения является реакция деструкции, типичным примером которой может служить гидролиз. Эта реакция, в отличие от реакции соединения, будет иметь по полимеру первый порядок. Другим ее существенным отличием служит то, что при соединении происходит разрыв только внешних связей реагирующих молекул, а при деструкции под действием низкомолекулярного продукта $a - b$ разрывается одна из внутренних связей полимерной молекулы. Следовательно, вероятность деструкции молекулы будет пропорциональна количеству имеющихся в ней внутренних связей. Так как молекула $a - A_n - b$ содержит $(n - 1)$ внутренних связей, то, очевидно, что константа скорости реакции деструкции таких молекул будет равна $k_d(n - 1)$, где k_d — константа скорости реакции разрыва одной внутренней связи молекулой низкомолекулярного продукта. Кроме соединения и деструкции, в процессе поликонденсации могут протекать также обменные реакции диспропорционирования. Эти реакции бывают двух ти-

пов [2]. К первому типу обменных реакций относятся те, когда у одной из реагирующих молекул происходит разрыв внешней связи, а у другой — внутренней. Примерами таких реакций являются реакции ацидоза, аминолиза и алкоголиза. Ко второму типу обменных реакций, характерным примером которого служит реакция амидолиза, следует отнести реакции, в результате которых у обеих реагирующих молекул разрушаются внутренние связи. Реакции диспропорционирования первого и второго типов, протекая по одной и той же кинетической схеме



существенно отличаются константами скоростей реакций.

Цель данной работы — вывод кинетических уравнений, описывающих процесс гомополиконденсации бифункциональных соединений с учетом всех указанных выше реакций, и получение путем решения этих уравнений молекулярно-весового распределения (МВР). До настоящего времени МВР рассматриваемого процесса рассчитывали при помощи статистического метода, не имеющего строгого обоснования. Не удивительно поэтому, что разные авторы [3, 4], пользуясь этим методом, получали совершенно различные результаты. Кинетический метод, применяемый в данной работе, являясь абсолютно строгим, позволяет получить истинное МВР рассматриваемого процесса и таким образом разрешить противоречия, к которым приводил статистический метод.

Будем обозначать через $C_n(t)$ концентрацию молекул, содержащих n мономерных звеньев в момент времени t . Для вывода кинетического уравнения, которому подчиняется функция $C_n(t)$, необходимо рассмотреть баланс между образованием и исчезновением молекул с n звеньями. В рассматриваемом процессе этот баланс складывается из суммы четырех членов, каждый из которых соответствует одной из протекающих параллельно друг другу реакций: роста, деструкции и двух типов реакции диспропорционирования. В дальнейшем мы будем считать все четыре константы скоростей элементарных реакций (k_r , k_d и две константы k_1 , k_2 реакций диспропорционирования соответственно первого и второго типов), не зависящими от длины реагирующих молекул. Это предположение, являющееся обычным при рассмотрении кинетики процессов поликонденсации, позволяет получить окончательные результаты в явном виде.

Выпишем члены, входящие в кинетическое уравнение, которые отвечают различным реакциям, протекающим в процессе. В случае реакции роста, для получения молекулы, содержащей n звеньев, нужно, очевидно, чтобы прореагировали между собой молекулы с i и $(n-i)$ -звеньями, причем $1 \leq i \leq n-1$; для того, чтобы исчезла молекула с n -звеньями, ей достаточно вступить в реакцию роста с любой другой из имеющихся молекул. Как следует из вышеизложенного, вклад в кинетическое уравнение, связанный с реакцией роста, будет определяться выражением

$$k_p \sum_{i=1}^{n-1} C_i C_{n-i} - 2k_p C_n \sum_{i=1}^{\infty} c_i \quad (3)$$

коэффициент 2 во втором члене которого отражает тот факт, что каждая пара молекул может реагировать между собой двумя способами. При реакции деструкции, скорость которой, очевидно, пропорциональна концентрации низкомолекулярного побочного продукта реакции $C'(t)$, молекула с n звеньями может быть получена при распаде любой из молекул с числом звеньев $i \geq n+1$, причем тоже двумя способами. Вероятность исчезновения молекулы с n -звеньями в результате деструкции, как указывалось выше, будет пропорциональна числу ее внутренних связей ($n-1$), поэтому члены в кинетическом уравнении, отвечающие реакции деструкции,

запишутся в виде

$$2k_d C' \sum_{i=n+1}^{\infty} C_i - k_d(n-1)C' C_n \quad (4)$$

При расчете реакции диспропорционирования первого типа, когда происходит разрыв одной внешней и одной внутренней связей реагирующих молекул $a - A_i - b$ и $a - A_j - b$, получить молекулу $a - A_n - b$ можно только при выполнении условия $i + j \geq n + 1$. При этом число способов, которыми эта молекула может быть получена, будет равно $2(2 - \delta_{in} - \delta_{jn})$, где δ_{in} — символ Кронекера, равный единице при $i = n$ и равный нулю во всех остальных случаях, когда $i \neq n$. Исчезнуть в результате этой реакции молекула с n звеньями может либо, когда другая молекула разорвет одну из $(n-1)$ ее внутренних связей, либо, если она сама разорвет любую внутреннюю связь в другой молекуле. С учетом сказанного выше, вклад в кинетическое уравнение от рассматриваемой реакции можно записать в виде

$$\begin{aligned} k_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (2 - \delta_{in} - \delta_{jn}) C_i C_j - 2k_1 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} C_i C_j - \\ - 2k_1 \left[(n-1) \sum_{i=1}^{\infty} C_i + \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) C_i \right] C_n \end{aligned} \quad (5)$$

В результате реакции диспропорционирования второго типа, когда у обеих реагирующих молекул происходит разрыв внутренних связей, число способов, с помощью которых две реагирующих молекулы $a - A_i - b$ и $a - A_j - b$ могут дать молекулу $a - A_n - b$, равно

$$\begin{aligned} 2(n-1) \text{ при } 1 \leq n \leq i, 1 \leq n \leq j; \quad 2(i-1) \text{ при } i \leq n \leq j; \\ 2(j-1) \text{ при } j \leq n \leq i \\ 2(i+j-n-1) \text{ при } i \leq n \leq i+j-1, j \leq n \leq i+j-1; \\ 0 \text{ при } n \geq i+j-1 \end{aligned} \quad (6)$$

Принимая во внимание соотношения (6), и то, что исчезновение молекулы с n -звенями может происходить в ходе рассматриваемой реакции только путем обрыва одной из ее внутренних связей внутренней связью другой молекулы, можно записать вклад этой реакции в общий баланс

$$\begin{aligned} k_2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=n+1-i}^n (i+j-n-1) C_i C_j + k_2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=n+1}^{\infty} (i-1) C_i C_j + \\ + k_2 \sum_{i=n+1}^{\infty} \sum_{j=1}^n (j-1) C_i C_j + k_2 \sum_{i=n+1}^{\infty} \sum_{j=n+1}^{\infty} (n-1) C_i C_j - \\ - k_2(n-1) \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) C_i C_n \end{aligned} \quad (7)$$

Если перейти к безразмерным переменным $c_n = C_n/M_0$, $\zeta = C'/M_0$ и $\tau = tk_d M_0$ (M_0 — концентрация мономерных звеньев), а также ввести безразмерные параметры $\alpha = k_p / k_d$, $\beta_1 = k_1 / k_d$, $\beta_2 = k_2 / k_d$, то кинетическое уравнение процесса гомополиконденсации бифункциональных со-

единений будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_n}{d\tau} = & \alpha \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} c_{n-i} c_i - 2v c_n \right\} + \zeta \left\{ 2 \sum_{i=n+1}^{\infty} c_i - (n-1) c_n \right\} + \\
 & + 2\beta_1 \left\{ v^2 - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} c_i c_j + [v(n-1)+1] c_n \right\} + \\
 & + \beta_2 \left\{ \sum_{i=1}^{\pi} \sum_{j=n+1-i} (i+j-n-1) c_i c_j + \right. \\
 & + \sum_{i=1}^{\pi} \sum_{j=n+1}^{\infty} (i-1) c_i c_j + \sum_{j=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\pi} (j-1) c_i c_j + \\
 & \left. + \sum_{i=n+1}^{\infty} \sum_{j=n+1}^{\infty} (n-1) c_i c_j - (n-1)(1-v) c_n \right\} \quad (8)
 \end{aligned}$$

Через v в формулах (8) обозначена суммарная безразмерная концентрация мономерных и всех полимерных молекул, равная $\sum_{n=1}^{\infty} c_n(\tau)$ и связанная со среднечисловой степенью полимеризации P_N простым соотношением $P_N = 1/v$. Решение бесконечной цепочки дифференциально-разностных уравнений (8) необходимо искать при начальном условии $c_n(0) = c_n^{(0)}$, где $c_n^{(0)}$ — заданное начальное распределение молекул по числу звеньев. Чтобы полностью описать рассматриваемый процесс, нужно к системе (8) добавить еще дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации низкомолекулярного продукта реакции $C'(t)$. Этот продукт образуется в ходе реакции роста и исчезает при реакции деструкции. Уравнение для безразмерной концентрации этого продукта $\zeta(\tau)$ запишется в следующем виде:

$$\frac{d\zeta}{d\tau} = av^2 - \zeta(1-v); \quad \zeta(0) = 0 \quad (9)$$

Таким образом, выведенная нами система уравнений (8), (9) полностью описывает кинетику рассматриваемого процесса. Для решения этой системы удобно ввести производящую функцию

$$g(s, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(\tau) s^n \quad (10)$$

Нетрудно заметить, что функция $g(s, \tau)$ удовлетворяет следующим соотношениям:

$$g(1, \tau) = v(\tau), \quad \left. \frac{\partial g}{\partial s} \right|_{s=1} = 1, \quad \left. \frac{\partial^n g}{\partial s^n} \right|_{s=0} = n! c_n(\tau), \quad (11)$$

последнее из которых позволяет по функции $g(s, \tau)$ однозначно найти МВР. Умножая каждое из уравнений (8) на s^n и производя суммирование по всем значениям n от единицы до бесконечности, получим дифференциальное уравнение в частных производных для функции $g(s, \tau)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \tau} = & a[g^2 - 2vg] + \zeta \left[\frac{2(sv - g)}{1-s} + g - s \frac{\partial g}{\partial s} \right] + \\ & + 2\beta_1 \left[\frac{v^2s - g^2}{1-s} + (v-1)g - vs \frac{\partial g}{\partial s} \right] + \\ & + \beta_2 \left[\frac{(vs - g)^2}{(1-s)^2} + (v-1) \left(s \frac{\partial g}{\partial s} - g \right) \right], \end{aligned} \quad (12)$$

которое должно быть решено при начальном условии

$$g(0, s) = g^{(0)}(s) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n^{(0)} s^n \quad (13)$$

Для решения уравнения (12) необходимо сначала определить функции $v(\tau)$ и $\zeta(\tau)$. Эти функции находятся из решения системы двух дифференциальных уравнений, первым из которых будет уравнение (9), а второе получается из уравнения (12) путем предельного перехода $s \rightarrow 1$. Указанная выше система имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta}{d\tau} = & av^2 - \zeta(1-v); \quad \zeta(0) = 0 \\ \frac{dv}{d\tau} = & -av^2 + \zeta(1-v); \quad v(0) = v_0 \end{aligned} \quad (14)$$

Совместное решение уравнений (12) и (14) в принципе позволяет определить МВР рассматриваемого процесса.

К сожалению найти точное аналитическое решение задачи (12) — (14) при произвольном начальном распределении $c_n^{(0)}$ не представляется возможным. Однако в частном, но практически наиболее важном случае, когда в начале процесса имеется только мономер, такое решение может быть получено. В этом случае производящая функция МВР равна

$$g(s, \tau) = \frac{v^2s}{1-(1-v)s} = \sum_{n=1}^{\infty} v^2(1-v)^{n-1}s^n \quad (15)$$

Из формул (15) и (10) непосредственно следует, что в течение всего рассматриваемого процесса МВР будет описываться законом Флори

$$c_n(\tau) = v^2(1-v)^{n-1}, \quad (16)$$

полученным исходя из статистических соображений [5]. Тот факт, что наиболее вероятное распределение Флори выполняется в ходе всего процесса поликонденсации, связан исключительно с конкретным видом начального распределения $c_n^{(0)} = \delta_{n1}$, соответствующим чистому мономеру. При произвольном начальном распределении $c_n^{(0)}$ закон Флори (16) для МВР будет, вообще говоря, устанавливаться только асимптотически по прошествии некоторого времени релаксации. Математически это связано с тем, что производящая функция распределения Флори (16) является одним из решений уравнения (12). Распределение Флори будет, однако, решением задачи (12) — (14) только в том случае, если оно, кроме уравнения (12), удовлетворяет и начальному условию (13).

Если, начиная с некоторого момента $t = t^*$, условия процесса изменены, например изменена температура (что приводит к изменению всех констант скоростей реакций) или из зоны реакции отведено некоторое количество низкомолекулярного продукта, то дальнейший ход процесса

можно определить, решая уравнения (12), (14) с новыми начальными условиями, заданными при $t = t^*$. В этом случае, если МВР в момент t^* было распределением Флори, то закон Флори будет справедлив и в течение последующего периода. Изменение условий отразится только на скорости изменения параметра v , от которого это распределение зависит. Очевидно, такое изменение условий может быть и непрерывным, и это также не приведет к отклонению от распределения Флори.

Нетрудно показать, что равновесное распределение, которое можно найти, приравняв правые части уравнений (12), (14) нулю и решив соответствующие стационарные уравнения, всегда будет распределением Флори с соответствующим равновесным значением параметра $v = v_\infty$. Поэтому время релаксации произвольного исходного распределения к распределению Флори не может, очевидно, превышать времени релаксации системы к равновесию. При определенных условиях распределение может, однако, приблизиться к закону Флори задолго до достижения равновесия за счет реакций диспропорционирования, не изменяющих величины v . Заметим, что независимо от значения v , распределение Флори обращает члены уравнения (12), соответствующие реакции диспропорционирования, в тождественный ноль. Поэтому, если распределение Флори выполнялось с самого начала, эти реакции никак не будут влиять на характеристики процесса. Если же исходное распределение отлично от закона Флори, а реакции диспропорционирования протекают гораздо быстрее, чем реакции роста и деструкции, то исходное МВР должно стремиться к распределению Флори, соответствующему данному неравновесному значению величины v . Время релаксации, имеющее в данном случае порядок величины характерного времени наиболее быстрой из реакций диспропорционирования, при рассматриваемом соотношении между скоростями отдельных реакций будет много меньше, чем характерное время изменения величины v . Система в этом случае быстро придет к квазиравновесному состоянию, у которого МВР описывается законом Флори (16) с параметром v , имеющим неравновесное значение, а затем уже будет постепенно релаксировать к истинному равновесию.

Чтобы найти условия, при которых возможно достижение системой квазиравновесного состояния при исходном МВР, отличном от распределения Флори, необходимо сравнить скорости реакций роста, деструкции и диспропорционирования. В безразмерной форме скорости этих реакций равны соответственно αv^2 , $\zeta(1 - v)$, $4\beta_1 v(1 - v)$, $\beta_2(1 - v)^2$, причем значения величин v и ζ , от которых эти скорости зависят, находятся из решения системы уравнений (14). Решая эту систему, находим, что величина v монотонно убывает от v_0 до v_∞ , а безразмерная концентрация побочного продукта ζ возрастает от 0 до ζ_∞ , причем

$$v_\infty = \frac{2v_0}{\delta_0 + v_0 + 1}, \quad \zeta_\infty = \frac{v_0(\delta + v_0 - 1)}{\delta + v_0 + 1}, \quad \delta = \sqrt{(1 - v_0)^2 + 4\alpha v_0} \quad (17)$$

Кроме того, решение системы (14) показывает, что характерное время установления равновесных значений v_∞ и ζ_∞ имеет порядок величины $(k_d M_0 \delta)^{-1}$. Так как скорость реакции роста в нашем случае всегда больше скорости деструкции, то, очевидно, квазистационарное распределение установится при выполнении хотя бы одного из двух условий

$$\frac{\beta_1}{\alpha} \left(\frac{1 - v}{v} \right) \gg 1, \quad \frac{\beta_2}{\alpha} \left(\frac{1 - v}{v} \right)^2 \gg 1 \quad (18)$$

Вследствие того, что значение среднечисловой степени полимеризации монотонно возрастает от $1/v_0$ до $1/v_\infty$, в зависимости от соотношения констант скоростей реакций роста и диспропорционирования возможны три случая: хотя бы одно из неравенств (18) выполняется в начале про-

цесса, хотя бы одно из них начинает выполняться в ходе процесса и случай, когда ни одно из этих неравенств не выполняется даже в конце процесса. В первом случае условия квазиравновесия будут, очевидно, выполняться с самого начала процесса, во втором — начиная с некоторого момента времени, а в третьем квазиравновесия вообще никогда не будет и формула Флори будет описывать МВР только после достижения истинного равновесия по прошествии времени $t \gg (k_d M_0 \delta)^{-1}$.

Выходы

1. Выведено кинетическое уравнение, описывающее процесс гомополиконденсации бифункциональных соединений с учетом реакций роста, деструкции и диспропорционирования.

2. Показано, что в случае поликонденсации чистого мономера молекулярно-весовое распределение (МВР), найденное из решения выведенного уравнения, будет наиболее вероятным распределением Флори.

3. Проанализированы условия, при которых формула Флори для МВР будет правильно описывать процесс гомополиконденсации бифункциональных соединений при произвольном составе исходной смеси.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
15 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 127.
2. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 88.
3. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2205, 1942.
4. Г. Л. Слонимский, J. Polymer Sci., 30, 410, 1958.
5. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877, 1936.

CALCULATION OF HOMOPOLYCONDENSATION KINETICS OF BIFUNCTIONAL COMPOUNDS

S. I. Kuchanov, L. M. Pis'men

Summary

A kinetic equation was derived describing the homopolymerization of bifunctional compounds taking into account chain propagation, degradation, and disproportion. It was shown that if initially the system contained only monomer, then the molecular weight distribution during polycondensation which is the solution to the kinetic equation will coincide with the most probable Flory distribution. Using kinetic equations it was shown that the equilibrium in the system under study will be Flory's distribution, and the conditions are given under which the distribution exists while the system approaches equilibrium.