

УДК 541(64 + 182.644)

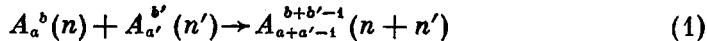
**МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ
И ОБРАЗОВАНИЕ ГЕЛЯ**

Л. М. Письмен, С. И. Кучанов

Известно, что поликонденсация молекул, обладающих более чем двумя реакционноспособными функциональными группами, может приводить к лавинообразному разрастанию ветвистых полимерных цепей, заканчивающемуся выпадением геля. Флори [1–6] и Стокмайер [7], исследовав этот процесс, нашли условия образования геля для некоторых типов исходных мономеров и дали примеры расчета молекулярно-весовых распределений. Метод, примененный в этих работах, основан на оценке вероятности образования полимерных цепей данного размера и структуры без явного учета кинетики процесса. Этот метод, впоследствии названный статистическим, часто применяют при анализе распределений в различных процессах полимеризации [8]; во многих случаях он дает правильные результаты, подтверждаемые строгим кинетическим расчетом. Однако основания статистического метода изучены недостаточно, что не позволяет обычно судить априори о его применимости к расчету какого-либо конкретного типа процессов. При статистическом анализе распределений в ветвистых полимерах возникают, кроме того, и большие технические трудности, связанные с необходимостью вычислять статистический вес различных конфигураций. Эта громоздкая комбинаторная задача должна, естественно, решаться заново для каждого типа исходных веществ и, за исключением отдельных простых случаев, рассмотренных Флори и Стокмайером, является практически необходимой.

В настоящей работе проведено точное решение кинетических уравнений, описывающих процесс мультифункциональной поликонденсации. Применяемый метод позволяет дать общий способ расчета основных статистических характеристик распределения и вывести простые общие формулы, определяющие условия образования геля при произвольном составе исходной смеси.

Кинетические уравнения. Пусть символ $A_a^b(n)$ обозначает молекулу полимера с n звенями ($n \geq 1$), содержащую a функциональных групп первого типа (например, карбоксильных) и b функциональных групп второго типа (например, гидроксильных или аминных). Тогда схема реакций, протекающих в процессе необратимой поликонденсации, имеет вид



Константа скорости реакции (1) равна, очевидно, $k_p(ab' + a'b)$, где k_p — константа скорости элементарного акта конденсации двух функциональных групп разного типа, которая предполагается не зависящей ни от длины цепи, ни от числа функциональных групп в реагирующих молекулах. В соответствии со схемой (1), кинетические уравнения, определяющие изменение концентрации $C_a^b(n)$ каждого индивидуального вещества $A_a^b(n)$ со временем t' , имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_p} \frac{dC_a^b(n)}{dt'} = & - \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{a'=0}^a \sum_{b'=0}^b (ab' + a'b) C_a^b(n) C_{a-a'+1}^{b-b'+1}(n-n') + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{n-1} \sum_{a'=0}^a \sum_{b'=0}^b [a'(b-b'+1) + b'(a-a'+1)] C_{a'}^{b'}(n') C_{a-a'+1}^{b-b'+1}(n-n') \end{aligned} \quad (2)$$

Введем безразмерное время $t = k_p M t'$ и безразмерные концентрации

$$c_a^b(n) = \frac{1}{M} C_a^b(n), \text{ где } M = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} n C_a^b(n) — \text{ суммарная концентрация мономерных звеньев.}$$

В случае, когда процесс начинается с чистого мономера, величина M равна его исходной концентрации. Согласно закону сохранения вещества, величина M должна оставаться неизменной в течение всего процесса полимеризации. Уравнение (2) записывается теперь в виде

$$\begin{aligned} \frac{dc_a^b(n)}{dt} = & - \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{a'=0}^{\infty} \sum_{b'=0}^{\infty} (ab' + a'b) c_a^b(n) c_{a'}^{b'}(n') + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{n-1} \sum_{a'=0}^a \sum_{b'=0}^b [a'(b-b'+1) + b'(a-a'+1)] c_{a'}^{b'}(n') C_{a-a'+1}^{b-b'+1}(n-n') \end{aligned} \quad (3)$$

Для решения системы кинетических уравнений (3) введем производящую функцию

$$g(s, x, y, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} s^n x^a y^b c_a^b(n) \quad (4)$$

Эта функция содержит полную информацию о распределении полимерных цепей в исследуемом процессе. Из формулы (4) видно, что концентрации индивидуальных полимерных молекул можно получить как коэффициенты разложения функции $g(s, x, y, t)$ в ряд Тейлора по s, x, y при $s = x = y = 0$

$$c_a^b(n) = \frac{1}{n! a! b!} \left(\frac{\partial^{n+a+b}}{\partial s^n \partial x^a \partial y^b} \right)_{s=x=y=0} \quad (5)$$

Соответственно распределение полимерных молекул по числу содержащихся в них мономерных звеньев выражается формулой

$$c(n) = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} c_a^b(n) = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n g}{\partial s^n} \right)_{x=y=1, s=0} \quad (6)$$

За исключением самых простых случаев, формулы для распределений оказываются чрезвычайно громоздкими или вообще не могут быть написаны в явном виде. Гораздо удобнее описывать распределение с помощью его статистических характеристик — моментов, которые связаны с производными производящей функции при $s = x = y = 1$. В частности, из формулы (4) следует

$$g(1, 1, 1, t) = \sum_n \sum_a \sum_b c_a^b(n) \equiv v(t) \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_{x=y=s=1} = \sum_n \sum_a \sum_b n c_a^b(n) \equiv 1 \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial s} \right)_{x=y=s=1} = \sum_n \sum_a \sum_b a c_a^b(n) \equiv \mu_x(t), \quad \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_{x=y=s=1} = \mu_y(t) \quad (9)$$

$$g_{ss} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial s^2} \right)_{x=y=s=1} = \sum_n \sum_a \sum_b n(n-1) c_a^b(n) \quad (10)$$

$$g_{xx} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{x=y=s=1} = \sum_n \sum_a \sum_b a(a-1)c_a^b(n) \quad (11)$$

$$g_{xy} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x \partial y} \right)_{x=y=s=1} = \sum_n \sum_a \sum_b abc_a^b(n) \quad (12)$$

и т. д. Формула (7) определяет безразмерное число полимерных цепей $v(t)$. Постоянство величины первой производной по s в формуле (8) обеспечивается законом сохранения полного числа мономерных звеньев. Первая производная производящей функции по x или y равна числу свободных функциональных групп соответствующего типа, отнесенному к полному числу мономерных звеньев. Величина $g_{ss} + 1$, умноженная на молекулярный вес звена, равна средневесовому молекулярному весу образующегося полимера. Чтобы получить из формул (7) — (12) статистические моменты числового распределения, необходимо разделить соответствующие величины на число цепей v . Так, величина μ_x/v или μ_y/v равна среднему числу функциональных групп каждого типа на одну молекулу, средний коэффициент полимеризации равен $1/v$, а отношение средневесового молекулярного веса к среднечисловому равно $v(g_{ss} + 1)$. Высшие производные производящей функции определяют дальнейшие статистические характеристики распределения.

Общее решение. Чтобы найти зависимость всех статистических характеристик распределения от времени, необходимо, таким образом, вычислить производящую функцию $g(s, x, y, t)$. Умножая каждое из уравнений (3) на $s^n x^a y^b$ и суммируя их по n, a, b , получаем уравнение в частных производных первого порядка для производящей функции $g(s, x, y, t)$

$$\frac{\partial g}{\partial t} = - \left(x \mu_y \frac{\partial g}{\partial x} + y \mu_x \frac{\partial g}{\partial y} \right) + \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} \quad (13)$$

Это уравнение решается с начальным условием

$$g(s, x, y, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=0}^{\infty} s^n x^a y^b c_{0a}^b(n) = h(s, x, y), \quad (14)$$

где индекс нуль обозначает начальные концентрации.

Простейшие характеристики распределения — безразмерные числа полимерных цепей $v(t)$ и непрореагировавших функциональных групп каждого типа $\mu_x(t)$, $\mu_y(t)$ — можно определить, не решая уравнения (13). Уравнение для функции $v(t)$ непосредственно получается из (13), если положить в нем $s = x = y = 1$. Уравнения для функций $\mu_x(t)$, $\mu_y(t)$ можно получить, дифференцируя (13) соответственно по x или y и полагая $s = x = y = 1$. Все эти уравнения имеют одинаковые правые части

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d\mu_x}{dt} = \frac{d\mu_y}{dt} = -\mu_x \mu_y \quad (15)$$

Отсюда следует, что величины v , μ_x и μ_y связаны между собой соотношениями

$$m_x - \mu_x = m_y - \mu_y = v_0 - v = \theta \quad (16)$$

Здесь m_x , m_y — число функциональных групп каждого типа, приходящихся на одно мономерное звено в исходной смеси, и v_0 — исходное число молекул, отнесенное к полному числу мономерных звеньев.

Очевидно,

$$m_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_{x=y=s=1}, \quad m_y = \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)_{x=y=s=1}, \quad v_0 = h(1, 1, 1) \quad (17)$$

Если в начале процесса имеются только мономеры ($n = 1$), то $v_0 = 1$.

Из уравнений (15) и (16) находим

$$\theta = m_x m_y \frac{e^{(m_x - m_y)t} - 1}{m_x e^{(m_x - m_y)t} - m_y} \quad (18)$$

В частном случае $m_x = m_y$ (стехиометрическая смесь) раскрытие неопределенности в формуле (18) дает

$$\theta = \frac{m_x^2 t}{1 + m_x t} \quad (19)$$

Для решения уравнения (13) удобно преобразовать его, введя вместо времени в качестве независимой переменной «степень превращения» θ . Используя (15) и (16), преобразуем уравнение для производящей функции к виду

$$\frac{\partial g}{\partial \theta} + \frac{x}{m_x - \theta} \frac{\partial g}{\partial x} + \frac{y}{m_y - \theta} \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{1}{(m_x - \theta)(m_y - \theta)} \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} = 0 \quad (20)$$

Уравнение (20) решается методом характеристик [9]. Его решение, удовлетворяющее начальному условию (14), имеет вид

$$g(x, y, s, \theta) = h(\xi, \eta, s) - \frac{\theta}{m_x m_y} \frac{\partial h}{\partial \xi} \frac{\partial h}{\partial \eta} \quad (21)$$

где функции $\xi(x, y, s, \theta)$, $\eta(x, y, s, \theta)$ определяются решением системы алгебраических уравнений

$$x(m_x - \theta) = \xi m_x - \frac{\theta}{m_y} \frac{\partial h}{\partial \eta} \quad (22)$$

$$y(m_y - \theta) = \eta m_y - \frac{\theta}{m_x} \frac{\partial h}{\partial \xi}$$

с дополнительным условием $\xi = x$, $\eta = y$ при $\theta = 0$. Используя уравнения (22), решение можно записать также в более удобной форме

$$g(x, y, s, \theta) = h(\xi, \eta, s) - \frac{1}{\theta} [\theta x + m_x(\xi - x)] [\theta y + m_y(\eta - y)]. \quad (23)$$

Система уравнений (22) решается аналитически только в отдельных простых случаях. Искать ее аналитическое решение необходимо, однако, только при стремлении найти распределение в явном виде. Далее будет показано, что основные статистические характеристики распределения — его моменты — можно вычислить в самом общем случае, не используя аналитической формы решения системы (22). Прежде чем переходить к этому вопросу (с которым связана также задача определения условий образования геля), мы рассмотрим один важный класс исходных смесей, для которого решение значительно упрощается, и дадим пример расчета распределения по числу мономерных звеньев.

Симметричные смеси. Будем называть смесь симметричной, если она обладает тем свойством, что при любых значениях n , a , b $c_a^b(n) = c_b^a(n)$. В симметричной смеси содержатся, таким образом, равные количества веществ, отличающихся друг от друга заменой всех функциональных групп на группы противоположного типа, например карбоксильные на гидроксильные и наоборот. Очевидно, симметричная смесь всегда является стехиометрической. Если исходная смесь симметрична, то функция $h(x, y, s)$ зависит от переменных x , y симметричным образом, т. е. $h(x, y, s) = h(y, x, s)$.

В этом случае формулы (21) — (23) можно преобразовать, введя новые переменные

$$u = \frac{1}{2}(x + y), \quad v = \frac{1}{2}(x - y), \quad p = 2\theta / m, \quad \varphi = \frac{1}{2}(\xi + \eta)$$

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{1}{2}(\xi - \eta), \quad w(u, v, s, p) = \frac{1}{m} g\left(u + v, u - v, s, \frac{pm}{2}\right) \quad (24) \\ \omega(\varphi, \psi, s) &= \frac{1}{m} h(u + v, u - v, s),\end{aligned}$$

где $m = m_x + m_y$ — суммарное число функциональных групп на одно мономерное звено в исходной смеси и $1 - p = (\mu_x + \mu_y) / m$ — доля непрореагировавших функциональных групп. Складывая и вычитая одно из другого уравнения (22), имеем

$$u(1 - p) = \varphi - p \frac{\partial \omega}{\partial \varphi} \quad (25)$$

$$v(1 - p) = \psi + p \frac{\partial \omega}{\partial \psi} \quad (26)$$

Заметим теперь, что, согласно формулам (6) и (10), для нахождения распределения полимера по длине цепи достаточно знать выражение для производящей функции при $x = y = 1$, т. е. при $u = 1, v = 0$. Зная производящую функцию при $v = 0$, можно также найти распределение полимерных молекул по суммарному числу ветвей (или свободных функциональных

групп) $k = a + b$. Действительно, пусть $c_k(n) = \sum_{j=-k}^k C_{(k+j)/2}^{(k-j)/2}(n)$ — безраз-

мерная концентрация k -функциональных молекул степени полимеризации n . Тогда, учитывая преобразование (24), получаем из (4)

$$w_{(v=0)} = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^n s^n u^k c_k(n) \quad (27)$$

и, аналогично формулам (6), (10),

$$c_k = \sum_{n=1}^{\infty} c_k(n) = \frac{m}{k!} \left(\frac{\partial^k w}{\partial u^k} \right)_{u=v=0, s=1} \quad (28)$$

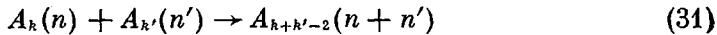
$$w_{uu} = \left(\frac{\partial^2 w}{\partial u^2} \right)_{u=s=1, v=0} = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1)c_k(n) \quad (29)$$

Из симметричности функции $h(x, y, s)$ по аргументам x, y следует, что функция $\omega(\varphi, \psi, s)$ является четной функцией ψ , и $\partial \omega / \partial \psi = 0$ при $\psi = 0$. Поэтому уравнение (26) при $v = 0$ всегда имеет корень $\psi = 0$. Учитывая это и преобразуя общие формулы (21) и (23), находим, что в случае симметричных исходных смесей производящая функция $w(u, 0, s, p)$ определяется выражением

$$w(u, 0, s, p) = \omega(\varphi, 0, s) - \left(\frac{\partial \omega}{\partial \varphi} \right)^2 \frac{p}{2} = \omega(\varphi, 0, s) - \frac{1}{2p} [\varphi - u(1-p)]^2, \quad (30)$$

где $\varphi(u, s, p)$ — корень уравнения (25).

Интересно, что формулы (30) и (25) оказываются справедливыми и для описания процесса поликонденсации в системе, где имеются функциональные группы только одного типа, реагирующие друг с другом (например, при синтезе полисилоксанов). Такой процесс протекает согласно стехиометрической схеме



и описывающие его кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{dc_k(n)}{dt} = - \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{k'=1}^{\infty} k k' c_k(n) c_{k'}(n') +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{n'=l}^{n-1} \sum_{k'=1}^{k+1} k'(k-k'+2)c_{k'}(n')c_{k-k'+2}(n-n') \quad (32)$$

Вводя производящую функцию (27), получаем для нее уравнение

$$\frac{1}{m} \frac{\partial w}{\partial t} = - \frac{\mu}{m} u \frac{\partial w}{\partial u} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial u} \right)^2 \quad (33)$$

или

$$\frac{\partial w}{\partial p} + \frac{u}{1-p} \frac{\partial w}{\partial u} - \frac{1}{2(1-p)^2} \left(\frac{\partial w}{\partial u} \right)^2 = 0, \quad (34)$$

где $p = 1 - \mu / m = mt / (1 + mt)$ — доля прореагировавших функциональных групп. Уравнение (34) получается из (20), если преобразовать переменные по формулам (24), положив $m_x = m_y = m / 2$ и $v = 0$. То же самое уравнение описывает рассмотренный выше процесс поликонденсации с участием двух типов функциональных групп, но с симметричной исходной смесью. Таким образом, пока и поскольку нас интересует распределение по числу мономерных звеньев и суммарному числу концевых групп, оба эти процессы полностью подобны и распределение в обоих случаях описывается формулами (30) и (25).

В качестве примера рассмотрим процесс поликонденсации мономеров с тремя функциональными группами. Пусть исходная смесь симметрична и состоит из набора всех возможных трехфункциональных мономеров. Тогда, независимо от детального состава смеси, $\omega = \frac{1}{3}\varphi^3$ и решение уравнения (25) дает:

$$\varphi = \frac{1}{2ps} [1 - \sqrt{1 - 4usp(1-p)}] \quad (35)$$

Знак минус перед корнем выбран, чтобы удовлетворить дополнительному условию $\varphi = u$ при $p = 0$. Подставляя (35) в (30) и разлагая полученное выражение в ряд Тейлора по s при $s = 0$, $u = 1$, находим

$$c(n) = \frac{3(1-p)^2}{p} \frac{(2n)!}{n!(n+2)!} [p(1-p)]^n \quad (36)$$

Эта формула совпадает с соответствующим результатом, полученным статистическим методом для случая неразличимых функциональных групп [1, 7].

Статистические моменты. Знание основных статистических характеристик распределения — его моментов — часто позволяет судить о форме распределения еще более наглядно, чем знание функции распределения в явном виде. Согласно формулам (10)–(12) и (29), моменты распределения связаны с производными производящей функции при $s = x = y = 1$, и для их определения достаточно найти разложение производящей функции в ряд Тейлора в окрестности указанной точки. Поскольку при $s = \xi = \eta = 1$, $\partial h / \partial \xi = m_x$, $\partial h / \partial \eta = m_y$, система уравнений (22) всегда имеет при $s = x = y = 1$ решение $\xi = 1$, $\eta = 1$. Поэтому решение системы (22) можно искать в виде ряда

$$\xi = 1 + \xi_s(s-1) + \xi_x(x-1) + \xi_y(y-1) + \dots \quad (37)$$

$$\eta = 1 + \eta_s(s-1) + \eta_x(x-1) + \eta_y(y-1) + \dots$$

Для определения коэффициентов этого ряда необходимо разложить функцию $h(\xi, \eta, s)$ в ряд Тейлора по ξ , η , s при $s = \xi = \eta = 1$, подставить соответствующие разложения производных $\partial h / \partial \xi$, $\partial h / \partial \eta$ в уравнения (22), заменить величины ξ , η на разложения в ряд (37) и собрать члены одинакового порядка по $s - 1$, $x - 1$, $y - 1$. При этом получается цепочка линейных алгебраических уравнений, последовательным решением которой

определяются коэффициенты рядов (37). Получающиеся уравнения разрешимы только в том случае, если система линейных однородных уравнений, получающаяся линеаризацией уравнений (22) в окрестности точки $\xi = \eta = 1$ (т. е. $\xi' = \xi - 1 = 0, \eta' = \eta - 1 = 0$),

$$(m_x m_y - \theta h_{xy}) \xi' - \theta h_{yy} \eta' = 0 \quad (38)$$

$$- \theta h_{xx} \xi' + (m_x m_y - \theta h_{xy}) \eta' = 0$$

не имеет решений, отличных от нулевого. Для этого необходимо и достаточно, чтобы определитель этой системы

$$\Delta = m_x^2 m_y^2 - 2\theta m_x m_y h_{xy} + \theta^2 (h_{xy}^2 - h_{xx} h_{yy}) \quad (39)$$

был отличен от нуля. Здесь через h_{xx}, h_{xy}, h_{yy} обозначены величины вторых производных функций $h(x, y, s)$ по соответствующим переменным при $x = y = s = 1$.

После того как коэффициенты рядов (37) найдены, надо разложить выражения (21) или (23) в ряд Тейлора по ξ, η, s при $\xi = \eta = s = 1$ и подставить в полученное разложение ряды (37). Тогда любой статистический

момент $g_k^{(i,j)} = \left(\frac{\partial^k g}{\partial x^i \partial y^j \partial s^{k-i-j}} \right)_{x=y=s=1}$ получается как коэффициент

при члене $(x-1)^i(y-1)^j(s-1)^{k-i-j}$ в полученном разложении, умноженный на $i! j! (k-i-j)!$. Вычисление высших моментов представляет собой довольно громоздкую задачу, однако для определения наиболее интересных вторых моментов достаточно ограничиться только выписанными линейными членами в разложении (37). Отметим, что возможен и альтернативный способ вычисления моментов с помощью решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений для моментов данного порядка k , которые выводятся дифференцированием основного уравнения (20).

В качестве примера приведем общее выражение для второго момента по числу мономерных звеньев

$$g_{ss} = h_{ss} + \frac{\theta}{\Delta} [2m_x m_y h_{sx} h_{sy} + \theta(h_{sx}^2 h_{yy} - 2h_{sx} h_{sy} h_{xy} + h_{sy}^2 h_{xx})] \quad (40)$$

Если в начале процесса имеются только мономерные вещества, то $h_{ss} = 0$, $h_{sx} = m_x$, $h_{sy} = m_y$ и формула (40) принимает вид

$$g_{ss} = \frac{\theta}{\Delta} [2m_x^2 m_y^2 + \theta(m_x^2 h_{yy} - 2m_x m_y h_{xy} + m_y^2 h_{xx})] \quad (41)$$

В случае симметричной исходной смеси выражения для статистических моментов можно упростить учитывая соотношения $h_{xx} = h_{yy} = \frac{m}{4}(\omega_{uu} + \omega_{vv})$,

$h_{xy} = \frac{m}{4}(\omega_{uu} - \omega_{vv})$. При этом формула (41) приводится к виду

$$w_{ss} = \frac{2p}{1 - p\omega_{uu}} \quad (42)$$

Это же выражение может быть получено разложением формул (30) и (25). Второй момент распределения по числу непрореагировавших функциональных групп в случае симметричных смесей равен

$$w_{uu} = \frac{(1-p)\omega_{uu}}{1 - p\omega_{uu}} \quad (43)$$

Можно показать, что в общем случае выражения для всех моментов $g_k^{(i,j)}$ представляют собой полиномы от Δ^{-1} степени $2k - 3$. Соответствен-

но, если исходная смесь симметрична (или имеется только один тип функциональных групп), статистические моменты будут полиномами той же степени от $(1 - \rho\omega_{uu})^{-1}$.

Гель-точка. Определитель (39) положителен в начале процесса (при $\theta = 0$) и уменьшается с увеличением θ . При $\Delta \rightarrow 0$ все статистические моменты стремятся к бесконечности по закону

$$g_k^{(4,3)} \sim \Delta^{-2k+3} \quad (44)$$

Получающееся при этом распределение должно быть чрезвычайно размытым и обладать длинным «хвостом», соответствующим сильно разветвленным полимерным цепям с очень большой степенью полимеризации. При $\Delta = 0$ все статистические моменты распределения, начиная со вторых, не существуют и производящая функция теряет смысл. Физически обращение статистических моментов в бесконечность соответствует образованию полимерных цепей макроскопических размеров, т. е. выпадению геля. Равенство $\Delta = 0$ определяет, таким образом, положение гель-точки.

Из формулы (39) следует, что определитель Δ обращается в нуль по достижении критической степени превращения

$$\theta^* = \frac{m_x m_y}{\sqrt{h_{xx} h_{yy}} + h_{xy}} \quad (45)$$

Согласно формуле (18), это соответствует моменту времени

$$t^* = \frac{1}{m_x - m_y} \ln \frac{h_{xy} + \sqrt{h_{xx} h_{yy}} - m_y}{h_{xy} - \sqrt{h_{xx} h_{yy}} - m_x} \quad (46)$$

В случае симметричных смесей (или идентичных функциональных групп) положение гель-точки определяется еще более простыми соотношениями

$$p^* = \frac{1}{\omega_{uu}}, \quad t^* = \frac{1}{m_x(\Phi_{uu} - 1)} \quad (47)$$

Приведем несколько примеров. Следуя Флори [1—3], рассмотрим процесс поликонденсации гликоля со смесью двух- и трехосновной карбоновых кислот. Если $r = m_x / m_y$ и ρ — доля карбоксильных групп, приходящаяся на трехосновную кислоту, то

$$h = \frac{s[2\rho r x^3 + 3(1-\rho)rx^2 + 3y^2]}{3 + r(3-\rho)}$$

$$m_x = \frac{6r}{3 + r(3-\rho)}, \quad m_y = \frac{6}{3 + r(3-\rho)}, \quad h_{xx} = \frac{6r(1+\rho)}{3 + r(3-\rho)}$$

$$h_{yy} = m_y, \quad h_{xy} = 0 \quad (48)$$

и формула (45) принимает вид

$$\theta^* = \frac{m_x}{\sqrt{r(1+\rho)}} = \sqrt{\frac{r}{1+\rho}} m_y = \sqrt{\frac{m_x m_y}{1+\rho}} \quad (49)$$

Этот результат совпадает с тем, который был получен Флори статистическим методом [1—3]. Соотношения (49) ясно демонстрируют замедление образования геля при отклонении состава исходной смеси от стехиометрического. Последующие примеры относятся к симметричным смесям. В этом случае выражение (47) для t^* можно, учитывая определение производных производящей функции [см. формулу (29)], переписать в виде

$$\frac{1}{t^*} = \frac{1}{2} \sum_k \alpha_k k(k-2), \quad (50)$$

где α_k — доля k -функциональных молекул в исходной смеси. В случае идентичных функциональных групп справедлива та же формула, но без множителя $1/2$ перед знаком суммы.

Из формулы (50) видно, что различные исходные вещества вносят аддитивные вклады в величину обратного времени начала гелеобразования. При этом вклад бифункциональных молекул равен нулю, а вклад монофункциональных — отрицателен. Пусть, например, исходная смесь состоит из доли α k -функциональных и доли $1 - \alpha$ бифункциональных веществ. Тогда

$$t^* = \frac{2}{\alpha k(k-2)}, \quad p^* = \frac{2 + \alpha(k-2)}{2 + \alpha(k^2 - k - 2)} \quad (51)$$

Другой пример — смесь k -функциональных (доля α) и монофункциональных мономеров. В этом случае

$$t^* = \frac{2}{\alpha(k-1)^2 - 1}, \quad p^* = \frac{1 + \alpha(k-1)}{\alpha k(k-1)} \quad (52)$$

Интересен тот результат, что гель может образовываться даже в тех условиях ($1/(k-1)^2 < \alpha < 1/(k-1)$), когда вероятность разветвления цепи меньше вероятности обрыва.

Следующий пример демонстрирует эффект ускорения образования геля под действием высокомолекулярной «затравки». Пусть в исходную смесь введена настолько малая доля α k -функциональных ($k \geq 1$) полимерных молекул, что $\alpha k \ll 1$, т. е. подавляющая часть функциональных групп находится в исходном состоянии в мономерных молекулах. Время образования геля в такой системе t^* оказывается связанным с временем образования геля при тех же исходных веществах, но без затравки t^* , соотношением

$$\frac{1}{t^*} \cong \frac{1}{t^*} + \alpha \frac{k^2}{2} \quad (53)$$

При достаточно большом k второе слагаемое в формуле (53) может стать сравнимым с первым или превзойти его. Физически это означает, что введение очень малых количеств полимерной затравки приводит к сильному ускорению образования геля или же к выпадению геля в таких условиях, когда величина t^* , вычисленная по формуле (50), отрицательна, и в отсутствие затравки гель не образуется.

Внутримолекулярная конденсация. До сих пор мы пренебрегали возможностью конденсации функциональных групп, принадлежащих одной и той же молекуле. Если исключить системы, где идет преимущественное образование низкомолекулярных циклов, вероятность образования внутренних связей в молекулах, содержащих не слишком большое число свободных функциональных групп, должна быть малой. Так как, однако, скорость реакции внутримолекулярной конденсации пропорциональна квадрату числа функциональных групп в данной молекуле, а скорость обычной реакции роста пропорциональна первой степени этого числа, образование внутренних связей будет играть все большую роль по мере увеличения числа ветвистых полимерных цепей. Поэтому в окрестности гель-точки описание процесса мультифункциональной поликонденсации, не учитывающее реакции внутримолекулярной конденсации, нельзя считать правомерным.

Тем более неправомерно рассматривать без учета возможности образования внутренних связей процесс, протекающий в период после гель-точки. Относящиеся к этому периоду результаты Флори [1, 3, 4] следует признать ошибочными. Источник ошибки можно понять, исходя из некоторых математических особенностей решения данной задачи. Алгебраическое уравнение (25) или система (22) имеет несколько корней, но только один из них соответствует заданным начальным условиям, все же прочие бессмысленны. В гель-точке один из «посторонних» корней становится равным «основно-

му». Результат Флори, относящийся к периоду после гель-точки, можно получить, предположив, что в гель-точке происходит «перескок» решения с одного корня уравнения на другой. Так как решение, соответствующее «побочному» корню, не удовлетворяет закону сохранения полного числа мономерных звеньев, Флори предположил, что оно описывает только зольную компоненту смеси. Оба эти предположения совершенно произвольны. На самом деле после гель-точки ни одно из решений не имеет смысла: поскольку в этой точке производящая функция не существует, решение уравнения (13) или (20) с начальными условиями при $t=0$ не может быть продолжено на последующий период. Получить какую-либо информацию о развитии процесса после выпадения геля можно только учитывая внутримолекулярную конденсацию.

Вводя малый параметр ϵ , определяющий вероятность реакции внутримолекулярной конденсации, записываем уточненные кинетические уравнения процесса в виде

$$\begin{aligned} \frac{dc_a^b(n)}{dt} = & - \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{a'=0}^a \sum_{b'=0}^b (ab' + a'b)c_a^b(n)[c_{a'}^{b'}(n') - \epsilon\delta_{aa'}\delta_{bb'}\delta_{nn'}] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{n-1} \sum_{a'=0}^a \sum_{b'=0}^b [a'(b - b' + 1) + b'(a - a' + 1)]c_a^{b'}(n') \times \\ & \times [c_{a-a'+1}^{b-b'+1} - \epsilon\delta_{2a', a+1}\delta_{2b', b+1}\delta_{2n', n}] - \epsilon abc_a^b(n) + \epsilon(a+1)(b+1)c_{a+1}^{b+1}(n) \end{aligned} \quad (54)$$

Здесь $\delta_{aa'}$ — дельта-символ Кронекера ($\delta_{aa'} = 1$ при $a = a'$; $\delta_{aa'} = 0$ при $a \neq a'$). Последние два члена в уравнении (54) соответствуют реакции внутримолекулярной конденсации, а члены с дельта-символами позволяют учесть тот факт, что молекулы, в которых идет образование внутренних связей, не дают вклада в основную реакцию (1). Объединяя члены с ϵ в уравнении (54), имеем

$$\begin{aligned} \frac{dc_a^b(n)}{dt} = & \Phi_a^b(n) + \epsilon \left[(a+1)(b+1)c_{a+1}^{b+1}(n) + abc_a^b(n) - \right. \\ & \left. - \frac{(a+1)(b+1)}{4} c_{(a+1)/2}^{(b+1)/2} \left(\frac{n}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (55)$$

где через $\Phi_a^b(n)$ обозначена правая часть соответствующего укороченного уравнения (3).

Вводя производящую функцию (4), получаем из (55)

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t} = & -x\mu_y \frac{\partial g}{\partial x} - y\mu_x \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} + \epsilon \left[(1+xy) \frac{\partial^2 y}{\partial x \partial y} - \right. \\ & \left. - xy \frac{\partial^2 g(x^2, y^2, s^2)}{\partial(x^2) \partial(y^2)} \right] \end{aligned} \quad (56)$$

Очевидно, при $\epsilon \rightarrow 0$ уравнение (56) переходит в (13). Так как величина ϵ мала, дополнительные члены несущественны вплоть до окрестности гель-точки ($t = t^*$). Однако при $t \rightarrow t^*$ производная $\partial^2 y / \partial x \partial y$, найденная из решения укороченного уравнения, неограниченно возрастает, поэтому содержащие ее члены станут существенными в достаточно близкой окрестности гель-точки при каком угодно малом $\epsilon \neq 0$. Исследование бесконечной цепочки уравнений для статистических моментов, эквивалентной уравнению (56), показывает, что дополнительные члены, учитывающие реакцию внутримолекулярной конденсации, становятся величинами того же порядка, что

и основные члены, при $t^* - t \sim \Delta \sim \varepsilon^{1/3}$. К этому времени статистические моменты распределения успевают вырасти до величин порядка

$$g_k^{(i,j)} \sim \varepsilon^{1-\frac{2}{3}k} \quad (k \geq 2) \quad (57)$$

Дальнейшее увеличение статистических моментов тормозится реакцией внутримолекулярной конденсации. Поэтому статистические моменты распределения остаются хотя и большими, но конечными величинами, и производящая функция сохраняет смысл и после выпадения геля.

Отметим, что при данном подходе к анализу процесса смысл гель-точки несколько меняется, хотя она и остается резко выделенной. Гель-точка определяется теперь математически не как точка, где статистические моменты распределения обращаются в бесконечность, а как короткий период (продолжительностью $\Delta t \sim \varepsilon^{1/3} \ll 1$), в течение которого происходит резкое изменение характера зависимости статистических моментов от времени, связанное с «включением» реакции внутримолекулярной конденсации. Физически это уточненное определение не расходится с прежним, так как резкое ускорение реакции образования внутренних связей (если «включение») вызывается именно появлением чрезвычайно разветвленных полимерных цепей в окрестности гель-точки. Реакция внутримолекулярной конденсации не оказывает существенного влияния на положение гель-точки. Ее возможный сдвиг не должен превышать длительности «периода неопределенности» $\Delta t \sim \varepsilon^{1/3}$. Поэтому все относящиеся к положению гель-точки результаты предыдущего раздела сохраняют силу с точностью до величин порядка $\varepsilon^{1/3}$.

Исследование хода процесса после гель-точки указывает на интересный факт сильной чувствительности статистических моментов получающегося распределения к случайным возмущениям. Этот вопрос требует, однако, дальнейшего изучения, так как кинетика процесса поликонденсации после выпадения геля, по-видимому, в значительной степени определяется диффузионными факторами, связанными, в частности, с малой подвижностью частиц микрогеля.

Выводы

1. Проведено точное решение кинетических уравнений, описывающих процесс мультифункциональной поликонденсации. Дан общий способ вычисления статистических характеристик распределения и получены выражения для вторых моментов распределения по числу мономерных звеньев и свободных функциональных групп при любом составе исходной смеси.

2. Выведены формулы, определяющие положение точки начала гелеобразования (гель-точки) при произвольном составе исходной смеси. Показано, что в случае поликонденсации симметричных смесей или смесей веществ, содержащих только один тип функциональных групп, все исходные вещества вносят аддитивные вклады в величину обратного времени начала гелеобразования. Приведены примеры определения положения гель-точки. Объяснен эффект ускорения гелеобразования под действием полимерной «затравки».

3. Предложен способ учета внутримолекулярной конденсации и оценены величины статистических моментов в гель-точке в зависимости от параметра, определяющего вероятность образования внутримолекулярных связей.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
15 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
3. P. J. Flory, Chem. Revs, 39, 137, 1946.
4. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3091, 1941.

5. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 3097, 1941.
 6. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2718, 1952.
 7. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **11**, 45, 1941.
 8. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
 9. Э. Камке, Справочник по дифференциальным уравнениям в частных производных первого порядка, изд-во «Наука», 1966.
-

MULTIFUNCTIONAL POLYCONDENSATION AND GELATION

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

Summary

The kinetic equations describing multifunctional polycondensation were solved exactly. A general method was derived for the evaluation of statistical characteristics of polymer distribution and expressions were obtained for second statistical moments of the corresponding arbitrary composition of the initial mixture. General formulae for the gel point were derived. The gel point was found to be dependent on the second derivatives of the generating function describing the initial mixture. If the latter is symmetrical or contains only one sort of functional units, then all the initial substances contribute additively to the reciprocal value at gelation. Examples of gel point evaluation are given. The effect of the acceleration of gelation formation by adding a highly branched polymer is described. A method of taking into account intramolecular condensation is suggested. The values of statistical moments at the gel point are connected with a dimensionless parameter describing the probability of intramolecular link formation.