

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 1

УДК 541.64:542.952/.954

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕАКЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ РАЗЛИЧНОЙ АКТИВНОСТИ

С. И. Кучанов, Л. М. Письмен

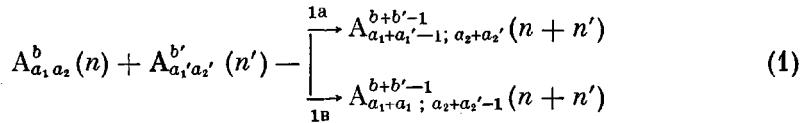
Известно [1], что большая часть мономеров алифатического ряда характеризуется практически одинаковой активностью реакционных центров. Другими словами, если такими центрами являются функциональные группы двух типов, то независимо от местоположения в молекуле они реагируют друг с другом с одной скоростью. Однако в некоторых алифатических мономерах и в значительной части ароматических мономеров функциональные группы одинаковой химической структуры могут, например, вследствие стерических затруднений, существенно различаться по своей реакционной способности. В качестве примера подобного рода мономеров можно привести глицерин, две первичные гидроксильные группы которого гораздо более интенсивно реагируют с карбоксильными группами кислот, чем менее активная вторичная гидроксильная группа. Таким образом, несмотря на то, что при поликонденсации глицерина с дикарбоновой кислотой формально взаимодействуют только два типа функциональных групп (гидроксильные и карбоксильные), фактически процесс протекает так, как если бы реагировало три различных типа таких групп. Кроме того, возможны процессы поликонденсации, в которых молекулы мономеров и полимеров содержат более двух типов химически различных реакционных центров. Однако с точки зрения кинетики несущественно, вызваны ли различия в реакционной способности стерическими затруднениями или химической структурой функциональных групп, а поэтому все изложенные ниже результаты в равной мере будут относиться к обоим указанным процессам поликонденсации с несколькими типами функциональных групп.

Для вычисления молекулярно-весового распределения (МВР) полимерных молекул, полностью описывающего кинетику поликонденсации, применяли два метода — статистический и кинетический. Статистический метод, предложенный Флори и развитый в работах [2—11], несмотря на недостаточную обоснованность и часто возникающие при его использовании расчетные трудности, во многих случаях дает правильные результаты, подтверждаемые точным кинетическим расчетом. Следует отметить, однако, что полученные результаты относятся, в основном, к описанию поликонденсации с участием только двух типов функциональных групп.

Естественное продолжение статистический метод получил в работах Кейза [12, 13], который этим методом вычислил МВР линейного полимера, получаемого при поликонденсации некоторых бифункциональных мономеров с тремя или четырьмя типами функциональных групп. Что касается процессов поликонденсации с образованием разветвленных полимерных молекул, в которых участвует более двух типов активных центров, то для них расчет МВР до настоящего времени вообще не был произведен. Для некоторых простейших частных случаев таких процессов Флори [4], Джонасоном [14] и Кейзом [12] при помощи статистического метода было рассчитано положение гель-точки. Существенным недостатком этого метода является то, что с его помощью не удается получить общих формул, пригодных для описания поликонденсации произвольной смеси мономеров, а требуется для каждого конкретного процесса заново статистически вычислять точку гелеобразования. Эта задача, которая даже для простейших случаев в рамках статистического метода является отнюдь не тривиальной, в более сложных случаях становится крайне затруднительной, если вообще разрешимой. Второй, более строгий и, вероятно, более простой подход к определению МВР, заключается в нахождении решений кинетических уравнений, описывающих процесс поликонденсации. Такой подход, примененный нами ранее для расчета кинетики мультифункциональной поликонденсации с участием функциональных групп двух типов [15], легко обобщается на процессы с произвольным числом групп. Цель настоящей работы — проведение такого обобщения и вычисления на его основе статистических характеристик МВР, а также определение условий возникновения геля при произвольном составе исходной смеси мономеров.

Следует подчеркнуть, что в этой статье активность функциональных групп разных типов будет считаться хотя и различной, но остающейся постоянной в ходе процесса. Случай, когда реакция одной из функциональных групп вызывает изменение активности ее соседей, будет нами рассмотрен позже.

Принципы расчета. Вначале рассмотрим простую, но практически наиболее важную схему поликонденсации, в которой участвуют три типа функциональных групп. Обозначим символом $A_{a_1 a_2}^b(n)$ молекулу полимера с n звеньями, содержащую a_1 функциональных групп первого, a_2 групп второго и b групп третьего типов, который ниже будем называть нулевым. Группы первых двух типов между собой не реагируют, но способны вступать в реакции с группами нулевого типа. Будем считать, что константы скоростей этих элементарных реакций k_1 и k_2 не зависят ни от длины цепи, ни от числа функциональных групп в реагирующих молекулах. Кинетическую схему рассматриваемого необратимого процесса поликонденсации можно представить в таком виде



Реакция 1а идет с константой скорости $k_1(a_1 b' + a_1' b)$, а 1в — с константой скорости $k_2(a_2 b' + a_2' b)$. Кинетическое уравнение, определяющее изменение концентрации $C(a_1, a_2, b, n, t)$ полимерных молекул $A_{a_1 a_2}^b(n)$ со временем t , в соответствии со схемой (1) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dC(a_1, a_2, b, n)}{dt} = & - \sum_{a_1'=0}^{\infty} \sum_{a_2'=0}^{\infty} \sum_{b'=0}^{\infty} \sum_{n'=1}^{\infty} [k_1(a_1 b' + a_1' b) + k_2(a_2 b' + \\ & + a_2' b)] C(a_1, a_2, b, n) C(a_1', a_2', b', n') + \frac{1}{2} \sum_{a_1'=0}^{a_1} \sum_{a_2'=0}^{a_2} \sum_{b'=0}^b \sum_{n'=1}^{n-1} \{k_1[a_1'(b- \\ & - b' + 1) + b'(a_1 - a_1' + 1)] C(a_1 - a_1' + 1, a_2 - a_2', b - b' + 1, n - n') + (2) \\ & + k_2[a_2'(b - b' + 1) + b'(a_2 - a_2' + 1)] C(a_1 - a_1', a_2 - a_2' + 1, b - b' + 1, \\ & n - n')\} C(a_1', a_2', b', n') \end{aligned}$$

Если перейти к безразмерной концентрации $c = C / M$ и безразмерному времени $\tau = k_1 M t$ (M — суммарная концентрация мономерных звеньев), то кинетическое уравнение (2) будет содержать единственный безразмерный параметр $\gamma = k_2 / k_1$. Для решения кинетического уравнения, так же как и в работе [15], введем производящую функцию

$$g(x_1, x_2, y, s, \tau) = \sum x_1^{a_1} x_2^{a_2} y^b s^n c(a_1, a_2, b, n, \tau) \quad (3)$$

и ее статистические моменты

$$\mu_{x_1}(\tau) = \sum a_1 c = \frac{\partial g}{\partial x_1}; \quad \mu_{x_2}(\tau) = \sum a_2 c = \frac{\partial g}{\partial x_2}; \quad \mu_y(\tau) = \sum b c = \frac{\partial g}{\partial y} \quad (4)$$

Суммирование в формулах (3) и (4) ведется по всем значениям переменных a_1, a_2, b, n , а производные в формуле (4) берутся в точке $x_1 = x_2 = y = s = 1$. Умножая кинетическое уравнение на $x_1^{a_1} x_2^{a_2} y^b s^n$ и суммируя по всем значениям a_1, a_2, b и n , легко получить уравнение для производящей функции

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = - \left[\mu_y \left(x_1 \frac{\partial g}{\partial x_1} + \gamma x_2 \frac{\partial g}{\partial x_2} \right) + y (\mu_{x_1} + \gamma \mu_{x_2}) \frac{\partial g}{\partial y} \right] + \frac{\partial g}{\partial y} \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} + \gamma \frac{\partial g}{\partial x_2} \right) \quad (5)$$

Это уравнение необходимо решать при начальном условии

$$g(x_1, x_2, y, s, 0) = \sum x_1^{a_1} x_2^{a_2} y^b s^n c_0(a_1, a_2, b, n) = h(x_1, x_2, y, s), \quad (6)$$

где c_0 — заданное начальное распределение концентраций.

Систему уравнений для моментов μ_{x_1} , μ_{x_2} и μ_y можно получить, дифференцируя (5) соответственно по x_1 , x_2 или y и полагая $x_1 = x_2 = y = s = 1$. Получаемая при этом система

$$\frac{d\mu_{x_1}}{dt} = -\mu_y \mu_{x_1}, \quad \frac{d\mu_{x_2}}{dt} = -\gamma \mu_y \mu_{x_2}, \quad \frac{d\mu_y}{dt} = -\mu_y (\mu_{x_1} + \gamma \mu_{x_2}) \quad (7)$$

имеет следующее решение:

$$\mu_{x_1} = m_{x_1} e^{-\theta}, \quad \mu_{x_2} = m_{x_2} e^{-\gamma \theta}, \quad \mu_y = m_y - m_x (1 - e^{-\theta}) - m_{x_0} (1 - e^{-\gamma \theta}), \quad (8)$$

в котором m_{x_1} , m_{x_2} и m_y — числа функциональных групп каждого типа, приходящихся на одну молекулу мономера в исходной смеси. Зависимость θ от времени определяется соотношением

$$\tau = \int_0^\theta \frac{d\theta}{m_y - m_{x_1} (1 - e^{-\theta}) - m_{x_2} (1 - e^{-\gamma \theta})} \quad (9)$$

Следует отметить, что несмотря на то, что найти аналитическую зависимость μ_{x_1} , μ_{x_2} и μ_y от времени, за исключением некоторых простейших значений γ , не удается, структура уравнения (5) позволяет отыскать его точное аналитическое решение, зависящее от статистических моментов μ_{x_1} , μ_{x_2} и μ_y . Это решение при начальных условиях (6), найденное методом характеристик [16], имеет следующий вид:

$$g(x_1, x_2, y, s, \tau) = h - [\eta - (1 - q)y] \frac{\partial h}{\partial \eta} \quad (10)$$

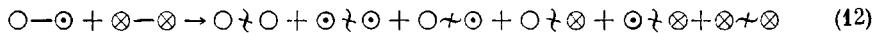
Функции $\zeta_1 = F_1(x_1, x_2, y, s, \tau)$; $\zeta_2 = F_2(x_1, x_2, y, s, \tau)$; $\eta = F_0(x_1, x_2, y, s, \tau)$, входящие в правую часть формулы (10), определяются путем решения характеристической системы алгебраических уравнений

$$(1 - p_1)x_1 = \zeta_1 - \frac{p_1}{m_y} \frac{\partial h}{\partial \eta}; \quad (1 - p_2)x_2 = \zeta_2 - \frac{p_2}{m_y} \frac{\partial h}{\partial \eta} \\ (1 - q)y = \eta - \frac{p_1}{m_y} \frac{\partial h}{\partial \zeta_1} - \frac{p_2}{m_y} \frac{\partial h}{\partial \zeta_2}, \quad (11)$$

где $p_1 = 1 - \frac{\mu_{x_1}}{m_{x_1}}$, $p_2 = 1 - \frac{\mu_{x_2}}{m_{x_2}}$, $q = 1 - \frac{\mu_y}{m_y}$ и обозначают доли прореагировавших групп разных типов. Заметим, что из всех возможных решений системы (11) выбираются только те, которые удовлетворяют условиям $\zeta_1 = x_1$, $\zeta_2 = x_2$, $\eta = y$ при $\tau = 0$. Эти решения, являющиеся характеристиками уравнения (5), совместно с формулой (10) дают в неявной форме точное аналитическое выражение для производящей функции g . Разлагая эту функцию в ряд Тейлора по s при $x_1 = x_2 = y = 1$, можно получить в качестве коэффициентов разложения МВР полимерных молекул. Необходимо подчеркнуть, однако, что информация, которую содержит производящая функция, в принципе, позволяет вычислить не только МВР, но и распределение молекул по числу функциональных групп.

Линейная поликонденсация. В целях иллюстрации применения предложенного метода рассмотрим подробнее расчет кинетики необратимой гетерополиконденсации двух бифункциональных мономеров, функциональные группы одного из которых имеют различную реакционную способность. Если обозначать функциональные группы трех типов, участвующие

в процессе, соответственно через \otimes , \bigcirc и \odot , то графически этому процессу будет соответствовать следующая диаграмма:



Каждому мономеру, согласно диаграмме этого процесса, соответствует выражение $s x_i^i x_2^j y^m$, в котором i , j и m равны числу функциональных групп первого, второго и третьего типов в молекуле этого мономера. Функция h получается суммированием таких выражений для всех мономеров исходной смеси, предварительно умноженных на соответствующую мольную долю. Так, например, если мольные доли первого и второго мономеров в рассматриваемом нами процессе, протекающему по схеме (12), равны 0,5 (стехиометрическая смесь), то

$$h = \frac{s}{2} (x_1 x_2 + y^2), \quad m_{x_1} = m_{x_2} = 1/2, \quad m_y = 1 \quad (13)$$

Уравнения (10) и (11) с учетом (13) принимают следующий вид:

$$g(x_1, x_2, y, s, \tau) = -\frac{s}{2} [\zeta_1 \zeta_2 - \eta^2 + (2 - p_1 - p_2) y \eta] \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= (1 - p_1) x_1 + p_1 s \eta; & \zeta_2 &= (1 - p_2) x_2 + p_2 s \eta; \\ (2 - p_1 - p_2) y &= 2\eta - s(p_1 \zeta_2 + p_2 \zeta_1) \end{aligned} \quad (15)$$

Определив из решения системы уравнений (15) характеристики $\zeta_1 = F_1(x_1, x_2, y, s, \tau)$; $\zeta_2 = F_2(x_1, x_2, y, s, \tau)$; $\eta = F_0(x_1, x_2, y, s, \tau)$ и подставив их в правую часть формулы (14), получим точное аналитическое выражение для производящей функции рассматриваемого процесса

$$g = \frac{s \{ [(2 - p_1 - p_2)^2 y^2 + 4(1 - p_1)(1 - p_2)x_1 x_2] + 2y(2 - p_1 - p_2) \times \times [p_2(1 - p_1)x_1 + p_1(1 - p_2)x_2] s + s^2 [p_2(1 - p_1)x_1 - p_1(1 - p_2)x_2]^2 \}}{8(1 - p_1 p_2 s^2)} \quad (16)$$

Нетрудно заметить, что производящая функция, определяемая соотношением (16), может быть представлена в виде суммы шести слагаемых:

$$\begin{aligned} g = g_1(s, \tau) x_1^2 + g_2(s, \tau) x_2^2 + g_3(s, \tau) x_1 x_2 + g_4(s, \tau) x_1 y + \\ + g_5(s, \tau) x_2 y + g_6(s, \tau) y^2, \end{aligned} \quad (17)$$

каждое из которых по отдельности описывает МВР одного из типов молекул, представленных в правой части диаграммы (12). Если интересоваться только распределением молекул по степеням полимеризации безотносительно к их типу, то в формуле (16) следует принять $x_1 = x_2 = y = 1$. Разлагая получающуюся при этом функцию, $g(1, 1, 1, s, \tau)$ по степеням s , находим МВР полимера, совпадающее с тем, которое было получено Кейзом [13] статистическим методом

$$\begin{aligned} c_1 &= A, \quad c_n = (p_1 p_2)^{n-1} (A p_1 p_2 + C) \quad \text{при } n = 2m + 1, \\ c_n &= B(p_1 p_2)^m \quad \text{при } n = 2m + 2 \\ A &= \frac{(2 - p_1 - p_2)^2 + 4(1 - p_1)(1 - p_2)}{8}; \\ B &= \frac{(2 - p_1 - p_2)(p_1 + p_2 - 2p_1 p_2)}{4}; \\ C &= \frac{(p_1 - p_2)^2}{8} \end{aligned} \quad (18)$$

Нетрудно убедиться, что если функциональные группы первого и второго типов имеют одинаковую реакционную способность, то $p_1 = p_2 = p$ и МВР, определяемое формулой (18), переходит в хорошо известное рас-

пределение Флори

$$c_n = (1 - p)^2 p^{n-1} \quad (19)$$

Для сравнения распределений (18) и (19) приведем выражения для среднечисловой P_N и средневесовой P_W степеней полимеризации, а также для коэффициента полидисперсности $K = P_W / P_N$, вычисленных на основе этих распределений

$$\begin{aligned} P_N &= \frac{2}{2 - (p_1 + p_2)}; \quad P_W = \frac{(p_1 + p_2 + 2)^2}{4(1 - p_1 p_2)}; \\ K &= \frac{(2 - p_1 - p_2)(2 + p_1 + p_2)^2}{8(1 - p_1 p_2)} \\ P_N &= \frac{1}{1 - p}; \quad P_W = \frac{1 + p}{1 - p}; \quad K = 1 + p \end{aligned} \quad (20)$$

Из формул (20) непосредственно следует, что при одинаковой степени завершенности реакции $(p_1 + p_2) / 2 = q = p$ среднечисловая степень полимеризации P_N рассматриваемого процесса оказывается не зависящей от соотношения между активностями функциональных групп в молекуле мономера. Что касается средневесовой степени полимеризации P_W и коэффициента полидисперсности K , то их значения будут наибольшими в случае равной реакционной способности активных центров. Другими словами, при одинаковых значениях P_N наиболее широкое распределение в процессах рассматриваемого типа получается в случае, когда функциональные группы в мономере имеют одинаковую активность.

Определение гель-точки. Возвращаясь к общему решению, определяющему в неявном виде с помощью формул (10) и (11) производящую функцию g , подчеркнем, что даже в тех случаях, когда эта функция не может быть представлена в явной аналитической форме, соотношения (10) и (11) все же позволяют вычислить статистические моменты МВР. Можно легко показать, что любой статистический момент МВР выражается посредством производных функций g по s , порядок которых не превышает порядка этого момента, взятых в точке $x_1 = x_2 = y = s = 1$. Весьма существенным является то, что все указанные производные, начиная со второй, будут содержать в знаменателе детерминант $\Delta(\tau)$, определяемый соотношением

$$\Delta(\tau) = \begin{vmatrix} m_y - p_1 \lambda_{01} - p_2 \lambda_{02} & -p_1 \lambda_{00} & -p_2 \lambda_{00} \\ -p_1 \lambda_{11} - p_2 \lambda_{12} & m_y - p_1 \lambda_{10} & -p_2 \lambda_{10} \\ -p_1 \lambda_{21} - p_2 \lambda_{22} & -p_1 \lambda_{20} & m_y - p_2 \lambda_{20} \end{vmatrix}, \quad (21)$$

$$\text{где } \lambda_{0i} = \frac{\partial^2 h}{\partial y \partial x_i}, \quad \lambda_{00} = \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}, \quad \lambda_{ij} = \frac{\partial^2 h}{\partial x_i \partial x_j} \quad (i = 1, 2; j = 1, 2),$$

а значения производных функции $h(x_1, x_2, y, s)$ берутся в точке $x_1 = x_2 = y = s = 1$. Определитель $\Delta(\tau)$, представленный формулой (21), с точностью до отличного от нуля коэффициента равен якобиану преобразования (11) от ζ_1, ζ_2 и η к переменным x_1, x_2, y , взятому в точке $\zeta_1 = \zeta_2 = \eta = s = 1$. В момент времени $\tau = \tau^*$, соответствующий обращению в нуль указанного якобиана, все производные функции g по переменной s , порядок которых больше или равен двум, обратятся в бесконечность, и соответственно все статистические моменты МВР, начиная со второго, станут при $\tau = \tau^*$ бесконечно большими, что является математическим условием гель-точки [2]. Таким образом, ясно, что момент выпадения геля $\tau = \tau^*$ может быть определен как корень алгебраического уравнения $\Delta(\tau^*) = 0$. Раскрывая значение определителя $\Delta(\tau)$, даваемое формулой (21), получаем уравнение, связывающее величины $p_1^* \equiv p_1(\tau^*)$ и $p_2^* \equiv p_2(\tau^*)$

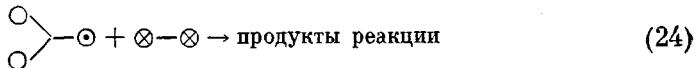
$$(m_y - \lambda_{01}p_1^* - \lambda_{02}p_2^*)^2 - \lambda_{00}[\lambda_{11}(p_1^*)^2 + 2\lambda_{12}p_1^*p_2^* + \lambda_{22}(p_2^*)^2] = 0 \quad (22)$$

Уравнение (22) совместно со следующим из формулы (8) соотношением

$$p_2^* = 1 - (1 - p_1^*)^\gamma \quad (23)$$

позволяет определить доли прореагировавших групп первого и второго типов к моменту выпадения геля p_1^* и p_2^* , а затем с помощью формул (8) и (9) можно найти гель-точку τ^* .

В целях иллюстрации предложенного метода рассмотрим в качестве примера процесс поликонденсации глицерина с какой-либо дикарбоновой кислотой и исследуем возможность гелеобразования в ходе этого процесса. Вторичная гидроксильная группа глицерина реагирует с карбоксильными группами кислот с константой скорости k_2 , заметно меньшей, чем константа скорости реакции первичных групп k_1 . Нашей задачей будет исследование влияния различия в константах k_1 и k_2 на кинетику гелеобразования, а точнее, определение зависимости степени завершенности реакции q в гель-точке от отношения констант скоростей k_2/k_1 и соотношения мономеров в исходной смеси. Если обозначить мольную долю глицерина в этой смеси через α , то в соответствии с диаграммой рассматриваемого процесса



его определяющая функция h имеет следующий вид:

$$h = s[a x_1^2 x_2 + (1 - a)y^2] \quad (25)$$

Используя функцию h , заданную формулой (25), легко показать, что

$$m_{x_1} = 2a, \quad m_{x_2} = a, \quad m_y = 2(1 - a); \quad (26)$$

$$\lambda_{00} = 2(1 - a), \quad \lambda_{01} = \lambda_{02} = \lambda_{22} = 0, \quad \lambda_{11} = \lambda_{12} = 2a$$

Если обозначить через $\beta = a / (1 - a)$ отношение мольных долей глицерина и дикарбоновой кислоты, то уравнения (22), (23) в случае рассматриваемого процесса с учетом (26) имеют следующий вид:

$$(p_1^*)^2 + 2p_1^*p_2^* = \beta^{-1}, \quad 1 - p_2^* = (1 - p_1^*)^\gamma \quad (27)$$

Решения системы алгебраических уравнений (27), удовлетворяющие естественным условиям $0 \leq p_1^* \leq 1$, $0 \leq p_2^* \leq 1$, определяют, соответственно, долю первичных и вторичных гидроксильных групп, прореагировавших к моменту выпадения геля. Найденные при этих условиях решения p_1^* и p_2^* позволяют с помощью вытекающей из (8) и (26) формулы

$$q^*(\beta, \gamma) = \beta [p_1^*(\beta, \gamma) + 1/2 p_2^*(\beta, \gamma)] \quad (28)$$

исследовать зависимость степени завершенности реакции в гель-точке q^* от значений определяющих параметров процесса β и γ . Каждой паре таких независимых параметров может соответствовать точка на плоскости (β, γ) , которую будем называть плоскостью параметров. Совокупность точек на плоскости параметров, в которых значения p_1^* , p_2^* и q^* одновременно лежат в интервале от нуля до единицы, очевидно, представляет область, где наблюдается возникновение геля. Такая область гелеобразования, определенная на основе анализа соотношений (27), (28), представлена на рис. 1. На первый взгляд может показаться странным, что при приближении параметра γ к нулю (это соответствует переходу к линейной по-

ликонденсации) возникновение геля все же является возможным. Но не трудно показать, что в случае $\gamma \rightarrow 0$ время гелеобразования τ^* будет стремиться к бесконечности. Хотя при $\gamma = 0$ формально можно считать, что гель образуется, однако время, за которое это происходит, становится бесконечно большим.

Переходя к исследованию зависимости степени завершенности реакции в гель-точке q^* от значений определяющих параметров β и γ , заметим, что эта зависимость графически может быть представлена в виде поверхности,

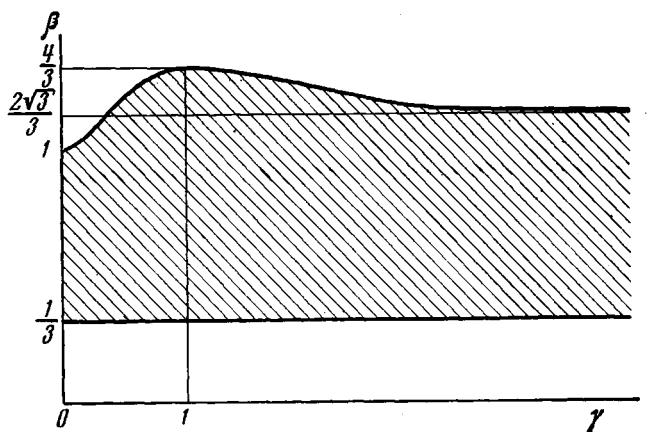


Рис. 1. Область гелеобразования

заданной над областью гелеобразования в плоскости параметров. Для анализа формы поверхности $q^*(\beta, \gamma)$ удобно исследовать форму линий пересечения этой поверхности с плоскостями, перпендикулярными осям β и γ . Аналитически эти линии пересечения описывают зависимость $q^*(\beta)$ при фиксированном γ или $q^*(\gamma)$ при фиксированном β . Графики указанных зависимостей представлены на рис. 2 и 3. Из рис. 2 непосредственно видно, что при любом соотношении мономеров в исходной смеси величина q^* будет наименьшей в случае равной реакционной способности всех гидроксильных групп. Рассматривая предельные значения параметра γ , не трудно показать, что

$$\begin{aligned} p_1^*(\beta, 1) &= p_2^*(\beta, 1) = \frac{1}{\sqrt{3\beta}}, \quad q^*(\beta, 1) = \frac{\sqrt{3\beta}}{2}; \left(\frac{1}{3} \leq \beta \leq \frac{4}{3} \right) \\ p_1^*(\beta, 0) &= 1; \quad p_2^*(\beta, 0) = \frac{1-\beta}{2\beta}; \quad q^*(\beta, 0) = \frac{3\beta+1}{4}; \quad \left(\frac{1}{3} \leq \beta \leq 1 \right) \\ p_1^*(\beta, \infty) &= \sqrt{1 + \frac{1}{\beta}} - 1; \quad p_2^*(\beta, \infty) = 1; \quad q^*(\beta, \infty) = \\ &= \beta \left(\sqrt{1 + \frac{1}{\beta}} - \frac{1}{2} \right); \left(\frac{1}{3} \leq \beta \leq \frac{2\sqrt{3}}{3} \right) \end{aligned} \quad (29)$$

Максимально возможная ошибка, которая может возникнуть при вычислении q^* для заданной смеси мономеров без учета различия реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп, будет равна

$$\frac{q^*(\beta, 0) - q^*(\beta, 1)}{q^*(\beta, 0)} = \frac{(\sqrt{3\beta} - 1)^2}{3\beta + 1} \quad (30)$$

Эта величина стремится к нулю при $\beta \rightarrow \frac{1}{3}$, составляет около 6% в стехиометрической смеси мономеров и равняется $\sim 13\%$, когда мольные доли исходных мономеров одинаковы. Если, следуя [14], считать, что активность вторичной гидроксильной группы в молекуле глицерина в четыре раза меньше активности первичных групп, то при стехиометрическом соотношении глицерина и дикарбоновой кислоты расчет приводит к значению q^* , равному

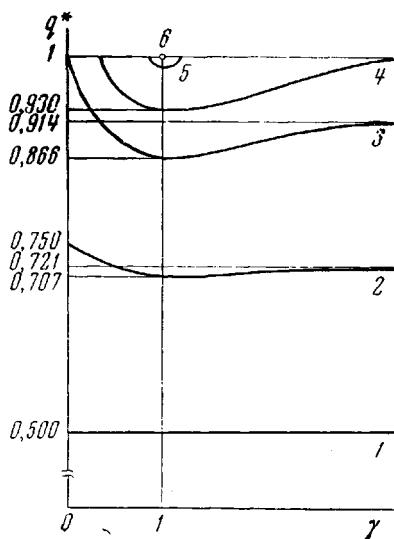


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени завершенности реакции в гель-точке q^* от соотношения активностей функциональных групп γ при различных соотношениях исходных мономеров. Значения параметра β для приведенных кривых: 1 — $\frac{1}{3}$; 2 — $\frac{2}{3}$; 3 — 1; 4 — $\frac{2\sqrt{3}}{3}$; 5 — $\frac{5}{4}$; 6 — $\frac{4}{3}$

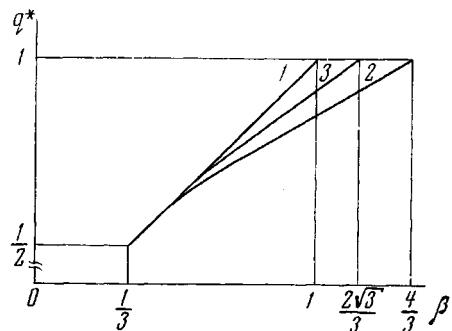


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени завершенности реакции в гель-точке q^* от отношения мольных долей исходных мономеров β при значениях параметра: $\gamma = 0$ (1), 1 (2) и ∞ (3)

0,723. Это значение находится ближе к экспериментально найденной для этого случая величине $q^* = 0,765$ [17], чем значение $q^* = 0,707$, вычисленное без учета различия в реакционной способности гидроксильных групп. Тот факт, что экспериментальное значение q^* оказывается на 5–6% выше теоретического, связан, по-видимому, с наличием не учтенных в изложенной теории процессов внутримолекулярной конденсации.

Заметим, что повышенное при $\gamma = \frac{1}{4}$, по сравнению со случаем равной реакционной способности функциональных групп значение q^* отражает общую закономерность, присущую рассматриваемым процессам. Так, при расчете линейной поликонденсации, проведенном в предыдущей части статьи, было показано, что всякое отклонение значения параметра γ от единицы приводит к уменьшению коэффициента полидисперсности K . Этот результат переносится и на мультифункциональную поликонденсацию, где наиболее широкому МВР также соответствует случай равной реакционной способности всех активных центров. Количественная иллюстрация этой закономерности представлена ниже, где приведены значения коэффициента полидисперсности K , вычисленные для случаев одинаковой ($\gamma = 1$) и разной ($\gamma = \frac{1}{4}$) реакционной способности функциональных групп, при различных значениях степени завершенности реакции q .

q	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,66	0,70
$K(\gamma = 1)$	1,24	1,67	2,27	3,26	5,2	10,8	25,2	173
$K(\gamma = \frac{1}{4})$	1,24	1,67	2,22	3,10	4,8	9,4	17,7	48
$\delta, \%$	0	0	2	5	9	15	42	253

Из этих данных видно, что пренебрежение различием в активности первичных и вторичных гидроксильных групп глицерина может привести к значительной величине ошибки δ при вычислении K , особенно для больших конверсий. В заключение теоретического исследования гелеобразования в случае поликонденсации глицерина и дикарбоновой кислоты заметим, что аналогичное исследование может быть без труда проведено и для других конкретных процессов гомогенной поликонденсации, приводящих к образованию геля.

Расчет систем с произвольным числом типов функциональных групп. Полученные выше результаты легко обобщаются в случае, когда в процессе поликонденсации участвуют молекулы с произвольным числом типов функциональных групп. Особенно простым будет такое обобщение для процессов, в котором из $(m+1)$ типа различных активных центров m типов функциональных групп не взаимодействует друг с другом, а реагирует только с функциональными группами нулевого типа. Если обозначить константы скоростей этих реакций через k_i (где $i = 1, 2, \dots, m$), а отношения k_i/k_1 через γ_i , то уравнение для производящей функции рассматриваемого процесса

$$g(x_1, \dots, x_m, y, s, \tau) = \sum x_1^{a_1} \dots x_m^{a_m} y^b s^n c(a_1, \dots, a_m, b, n, \tau) \quad (31)$$

будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = -\mu_y \sum_{i=1}^m \gamma_i x_i \frac{\partial g}{\partial x_i} - \sum_{i=1}^m \gamma_i \mu_{x_i} y \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial g}{\partial y} \sum_{i=1}^m \gamma_i \frac{\partial g}{\partial x_i} \quad (32)$$

Отсюда легко получается являющаяся обобщением (7) система уравнений для функций μ_{x_i} и μ_y

$$\frac{d\mu_{x_i}}{d\tau} = -\gamma_i \mu_y \mu_{x_i}, \quad \frac{d\mu_y}{d\tau} = -\mu_y \sum_{i=1}^m \gamma_i \mu_{x_i} \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (33)$$

решение которой определяется следующими формулами:

$$\mu_{x_i} = m_{x_i} e^{-\gamma_i \theta}, \quad \mu_y = m_y - \sum_{i=1}^m m_{x_i} (1 - e^{-\gamma_i \theta}), \quad \tau = \int_0^\theta \frac{d\theta'}{\mu_y(\theta')} \quad (34)$$

Производящая функция $g(x_1, \dots, x_m, y, s, \tau)$, являющаяся решением уравнения (32), задается, как и ранее, в неявном виде с помощью соотношения (10), а характеристические уравнения, обобщающие систему (11), теперь будут таковы:

$$(1 - p_i) x_i = \zeta_i - \frac{p_i}{m_y} \frac{\partial h}{\partial \eta}, \quad (1 - q) y = \eta - \sum_{i=1}^m \frac{p_i}{m_y} \frac{\partial h}{\partial \zeta_i}, \quad (35)$$

$$p_i = 1 - \frac{\mu_{x_i}}{m_{x_i}}, \quad q = 1 - \frac{\mu_y}{m_y}$$

Если ввести обозначение $\sigma_i(\tau) = \sum_{j=1}^m \lambda_{ij} p_j(\tau)$, (λ_{ij} имеет тот же смысл, что и ранее, но теперь $0 \leq i \leq m$ и $0 \leq j \leq m$), то определитель $(m+1)$ -го порядка $\Delta(\tau)$, аналогичный определителю (21), запишется в

виде

$$\begin{vmatrix} m_y - \sigma_0 & -p_1\lambda_{00} & -p_i\lambda_{00} & -p_m\lambda_{00} \\ -\sigma_1 & m_y - p_1\lambda_{10} & -p_i\lambda_{10} & -p_m\lambda_{10} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\sigma_i & -p_1\lambda_{i0} & m_y - p_i\lambda_{i0} & -p_m\lambda_{i0} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\sigma_m & -p_1\lambda_{m0} & -p_i\lambda_{m0} & m_y - p_m\lambda_{m0} \end{vmatrix}$$

Вычисляя этот определитель и приравнивая результат к нулю, получаем алгебраическое уравнение

$$(m_y - \sigma_0)^2 - \lambda_{00} \sum_{i=1}^m p_i^* \sigma_i^* = 0, \text{ где } \sigma_i^* = \sum_{j=1}^m \lambda_{ij} p_j^*, \quad (36)$$

позволяющее совместно с $(m-1)$ соотношением $p_{i*} = 1 - (1 - p_i^*)^{v_i}$ определить величины p_i^* и степень завершенности реакции в гель-точке

$$q^* = \sum_{i=1}^m \frac{m_{x_i}}{m_y} p_i^*. \quad \text{Характерной особенностью рассмотренного класса про-}$$

цессов поликонденсации является тот факт, что МВР каждого конкретного процесса в любой момент времени определяется исключительно долями прореагировавших групп разных типов к данному моменту и не зависит от времени.

Рассмотрим в заключение наиболее общий случай необратимой мультифункциональной поликонденсации, в которой участвует произвольное число типов функциональных групп. Пусть число таких типов равно $(m+1)$, тогда полимерная молекула, помимо ее степени полимеризации n , характеризуется еще $m+1$ величинами — числами функциональных групп a_i каждого i -го типа. Если рассматривать величины a_i как компоненты $(m+1)$ -мерного вектора a , то для обозначения полимерной молекулы можно ввести символ $A(a, n)$. С помощью этого символа легко написать кинетическую схему рассматриваемого процесса

$$A(a, n) + A(a', n') \rightarrow A(a + a' - \delta_i - \delta_j, n + n'), \quad (37)$$

где $(i, j = 0, 1, \dots, m)$, δ_i обозначает $(m+1)$ -мерный вектор, все компоненты которого, за исключением i -й, равны нулю, а i -я компонента равна единице. Если функциональные группы i -го и j -го типов реагируют друг с другом с константой скорости k_{ij} , то константа скорости изображенной на схеме (37) необратимой реакции поликонденсации будет равна $k_{ij}a_i a_j$. Не приводя, ввиду громоздкости, кинетические уравнения для концентрации полимерных молекул $c(a, n, t)$, приведем сразу уравнение в частных производных

$$\frac{1}{M} \frac{\partial g}{\partial t} = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^m k_{ij} \left\{ -\mu_j x_i \frac{\partial g}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial g}{\partial x_i} \frac{\partial g}{\partial x_j} \right\} \quad (38)$$

для производящей функции $g(x, s, t)$, определяемой формулой

$$g(x, s, t) = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} x_0^{a_0} x_1^{a_1} \dots x_m^{a_m} s^n c(a, n, t) \quad (39)$$

Из (38) легко получить систему уравнений для статистических моментов распределения $\mu_i \equiv \frac{\partial g(1, 1, t)}{\partial x_i}$

$$\frac{1}{M} \frac{d\mu_i}{dt} = -\mu_i \sum_{j=0}^m k_{ij} \mu_j, \quad (40)$$

проинтегрировать которую аналитически в общем случае, однако, не представляется возможным.

Решение уравнения (38) при начальном условии

$$g(x, s, 0) = h(x, s) = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} x_0^{a_0} x_1^{a_1} \dots x_m^{a_m} s^n c_0(a, n) \quad (41)$$

имеет следующий вид:

$$g = h(\zeta, s) - \frac{1}{2} \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^m k_{ij} \pi_{ij}(t) \varphi_i(\zeta, s) \varphi_j(\zeta, s) = h - \frac{1}{2} \sum_{i=0}^m \varphi_i \left[\zeta_i - \frac{\mu_i}{m_i} x_i \right] \quad (42)$$

$$\pi_{ij}(t) = M \int_0^t \frac{\mu_i(t') \mu_j(t')}{m_i m_j} dt', \quad \varphi_i(\zeta, s) = \frac{\partial h}{\partial \zeta_i}$$

Формулы (42) совместно с характеристиками

$$x_i = \frac{m_i}{\mu_i} \left\{ \zeta_i - \sum_{j=0}^m k_{ij} \pi_{ij}(t) \varphi_j(\zeta, s) \right\} \quad (i = 0, 1, \dots, m), \quad (43)$$

связывающими векторы x и ζ , определяют неявным образом производящую функцию $g(x, s, t)$. Из полученных выше соотношений следует, что МВР в произвольный момент времени не определяется в общем случае долями прореагировавших к этому моменту функциональных групп, а зависит от их значений во все предыдущие моменты времени. Другими словами, как МВР, так и положение гель-точки в общем случае поликонденсации явным образом зависят от времени и не обязательно зависят от доли прореагировавших функциональных групп $p_i = 1 - \frac{\mu_i}{m_i}$.

Выше было показано, что для вычисления гель-точки достаточно определить момент времени t^* , при достижении которого становятся бесконечными вторые производные производящей функции $g(x, s, t)$ по переменным x и s , взятые в точке $x = s = 1$. Используя равенство $\varphi_i(1, 1) = m_i$, нетрудно показать, что при $x = s = 1$ характеристическая система (43) имеет корень $\zeta = s = 1$ независимо от значения t . Для производящей функции, определяемой неявно формулами (42) и (43), матрица вторых производных по x запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial^2 g(1, 1, t)}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\mu_i}{m_i} \sum_{l=0}^m \lambda_{il} \left(\frac{\partial \zeta_l}{\partial x_j} \right)_{x=s=1}, \quad (44)$$

где величины λ_{il} имеют тот же смысл, что и выше. Из формулы (44) в силу ограниченности λ_{il} следует, что гель-точке соответствует обращение в бесконечность элементов матрицы $\left\| \frac{\partial \zeta_l}{\partial x_j} \right\|$. Последнему условию эквивалентно обращение в нуль определителя $\Delta(t)$ обратной матрицы $\left\| \frac{\partial x_j}{\partial \zeta_l} \right\|$,

т. е. якобиана преобразования (43), вязкого в точке $\zeta = s = 1$. Можно показать, что в гель-точке (где $\Delta = 0$) становятся бесконечными все производные, порядок которых больше или равен двум, так же, как это было и в рассмотренных выше частных случаях поликонденсационных процессов. Приведем общее условие для определения гель-точки t^* , справедливое при любом числе типов функциональных групп и произвольном составе

исходной мономерной смеси

$$\Delta(t^*) = \left(\prod_{i=0}^m \frac{m_i}{\mu_i} \right) \left| \delta_{il} - \sum_{j=0}^m k_{ij} \pi_{ij}(t^*) \lambda_{jl} \right| = 0 \quad (45)$$

Вычисляя определитель, можно из (45) получить алгебраическое уравнение, являющееся обобщением соответствующих уравнений (22) и (36). Совместно с решениями системы (40) это уравнение позволяет определить гель-точку для произвольного процесса необратимой гомогенной поликонденсации при условии, что реакционная способность всех активных центров не меняется в ходе этого процесса.

Выводы

1. Найдено аналитическое решение кинетического уравнения, описывающего изменение во времени молекулярно-весового распределения продуктов реакции необратимой гомогенной поликонденсации для общего случая любого числа типов функциональных групп и произвольного состава исходной мономерной смеси.

2. Выведено общее уравнение для определения гель-точки и проанализированы условия гелеобразования на примере процесса поликонденсации глицерина и дикарбоновой кислоты.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
2. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
3. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877, 1936.
4. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 3091, 3096, 1941.
5. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2205, 1942.
6. P. J. Flory, Chem. Revs., 39, 137, 1946.
7. R. Schaeffgen, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2709, 1948.
8. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2718, 1952.
9. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45, 1943.
10. W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 9, 69, 1952.
11. W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 11, 424, 1953.
12. L. C. Case, J. Polymer Sci., 26, 333, 1957.
13. L. C. Case, J. Polymer Sci., 29, 455, 1958.
14. M. Jonason, J. Appl. Polymer Sci., 4, 129, 1961.
15. Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., А13, 791, 1971.
16. Э. Камке, Справочник по уравнениям в частных производных, изд-во «Наука», 1966.
17. R. H. Kienle, P. A. van der Meulen, F. E. Petke, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2258, 2268, 1939.

CALCULATION OF THE POLYCONDENSATION KINETICS OF MONOMERS CONTAINING REACTIVE CENTERS OF DIFFERENT ACTIVITY

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

Summary

The kinetic method for calculation of the molecular weight distribution (MWD) of the reaction products of irreversible homogeneous polycondensation has been extended to processes with any number of functional group types. For illustration, the MWD of the products of linear heteropolycondensation involving three types of functional groups has been calculated from general formulas. A general equation has been obtained for determination of the gel-point during an arbitrary process of multifunctional polycondensation, and its simplified forms for some particular cases are given. On the basis of the results obtained for polycondensation of glycerol and dicarboxylic acid, the influence of the difference in the reactivity of hydroxyl groups in glycerol on the gelation conditions has been quantitatively examined as well as the ratio of monomers in the initial mixture.