

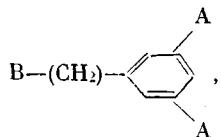
УДК 541.64 : 542.952

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕАКЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ПЕРЕМЕННОЙ АКТИВНОСТИ

С. И. Кучанов, Л. М. Нисъмен

Характерной особенностью мономеров ароматического ряда является то, что они практически всегда имеют зависимые реакционные центры [1]. Иными словами, активность какого-либо из двух взаимозависимых реакционных центров, принадлежащих к одному и тому же мономерному звену, может значительно измениться при вступлении другого центра в химическую реакцию. Следовательно, активность такого рода реакционных центров не является величиной постоянной в ходе процесса и может быть различной в зависимости от того, прореагировал или нет реакционный центр, взаимозависимый с данным. Кроме того, в рассматриваемой в данной работе кинетической схеме поликонденсации мономеров, молекулы которых содержат реакционные центры переменной активности, формально может быть сведен процесс поликонденсации с участием ангидридов дикарбоновых кислот. Единственный известный нам пример расчета такого рода процессов был дан в работе Кейза [2], который, развивая статистический метод Флори [3], определил положение гель-точки для некоторых простейших частных случаев мультифункциональной поликонденсации. Следует особо подчеркнуть, что процесс с участием ангидридов, рассмотренный Кейзом, является в некотором смысле исключением и поэтому для его расчета можно применить статистический метод. Как будет видно из дальнейшего расчета общего случая поликонденсации с участием активных центров переменной активности, статистический метод не позволяет определить положение гель-точки и тем более вычислить молекулярно-весовое распределение (МВР). В данной работе эти величины определяются непосредственным решением кинетических уравнений методом производящей функции, который был ранее применен нами для расчета поликонденсации с участием реакционных центров постоянной активности [4–6]. Так как все характерные черты этого метода переносятся на данную работу, то здесь мы не будем подробно останавливаться на его деталях.

В рассматриваемом в этой статье случае молекулы мономера могут содержать помимо реакционных центров постоянной активности также и реакционные центры переменной активности. В качестве примера можно привести мономер типа



активность реакционного центра А в котором зависит от того, прореагировал или нет взаимосвязанный с ним соседний центр А, в то время как активность центра В можно считать постоянной. Ниже будет рассчитан процесс поликонденсации произвольных мономеров с двумя типами реагирующих друг с другом реакционных центров А и В, один из которых (В) имеет постоянную активность, а второй центр (А) — переменную. Последний может находиться в двух состояниях A_1 и A_2 , различающихся своими реакционными способностями, причем A_1 соответствует непрореагировавшему взаимозависимому соседу, а A_2 — прореагировавшему. Ясно, что обра-

зующиеся в процессе поликонденсации полимерные молекулы будут содержать реакционные центры трех типов: A_1 , A_2 и B , хотя исходная мономерная смесь всего лишь двухкомпонентна. При расчете кинетики поликонденсации изменение активности реакционных центров предлагается учитывать как появление в системе добавочных компонент, которые могут принимать участие в последующих реакциях. В данной работе такой компонентой будет A_2 . Однако в принципе предлагаемый подход позволяет рассчитывать и более сложные случаи, когда число этих компонент произвольно.

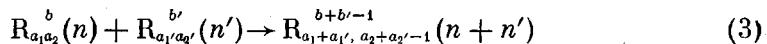
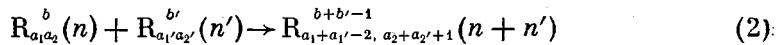
Обозначим символом $R_{a_1 a_2}^b(n)$ молекулу, в которой число реакционных центров типов A_1 , A_2 и B равно соответственно a_1 , a_2 и b , а степень полимеризации равна n . Реакционные центры в рассматриваемом случае принимают участие в двух реакциях



константы скоростей которых k_1 и k_2 могут существенно различаться. Через Q в схеме (1) обозначена образующаяся при соединении реакционных центров внутримолекулярная связь (например, эфирная, если реагируют гидроксильная и карбоксильная функциональные группы).

Отметим во избежание недоразумений, что схему реакций (1) следует понимать как стехиометрическую, а не как кинетическую. Обе указанных реакции — бимолекулярные, а коэффициент 2 при A_1 в первой реакции отражает то обстоятельство, что при реакции одного из активных центров взаимозависимый с ним центр, хотя и не принимает непосредственного участия в реакции, тоже исчезает, превращаясь в центр типа A_2 . При этом в каждом элементарном акте реакции число центров типа A_1 уменьшается на 2.

С учетом (1) легко написать соответствующую кинетическую схему процесса необратимой поликонденсации



причем реакция (2) идет с константой $k_1(a_1 b' + a_1' b)$, а реакция (3) — с константой $k_2(a_2 b' + a_2' b)$. Исходя из кинетических схем (2) и (3), можно составить дифференциально-разностное кинетическое уравнение для концентрации полимерных молекул $C(a_1, a_2, b, n, t)$, которое, однако, мы не будем приводить здесь ввиду его громоздкости. Для решения кинетического уравнения введем, как и в [4—6], производящую функцию

$$g(x_1, x_2, y, s, t) = \frac{1}{M_0} \sum_{a_1 a_2 b n} C(a_1, a_2, b, n, t) x_1^{a_1} x_2^{a_2} y^b s^n, \quad (4)$$

где M_0 — концентрация мономерных звеньев и суммирование ведется по всем возможным значениям величин a_1 , a_2 , b и n . Из кинетического уравнения легко может быть получено уравнение в частных производных для производящей функции

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial t} = -\mu_y &\left(x_1 \frac{\partial g}{\partial x_1} + \gamma x_2 \frac{\partial g}{\partial x_2} \right) - (\mu_{x_1} + \gamma \mu_{x_2}) y \frac{\partial g}{\partial y} + \\ &+ \left(\frac{x_2}{x_1} \frac{\partial g}{\partial x_1} + \gamma \frac{\partial g}{\partial x_2} \right) \frac{\partial g}{\partial y}, \end{aligned} \quad (5)$$

в котором введены следующие обозначения:

$$\tau = k_1 M_0 t, \quad \gamma = k_2 / k_1, \quad \mu_{x_1}(\tau) = \partial g / \partial x, \quad \mu_{x_2}(\tau) = \partial g / \partial x_2, \quad \mu_y(\tau) = \partial g / \partial y \quad (6)$$

и производные в формулах (6) берутся в точке $x_1 = x_2 = y = s = 1$. Для безразмерных концентраций $\mu_{x_1}, \mu_{x_2}, \mu_y$ реакционных центров трех типов A₁, A₂ и В из (5) получается система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} d\mu_{x_1} / d\tau &= -2\mu_{x_1}\mu_y \\ d\mu_{x_2} / d\tau &= \mu_{x_1}\mu_y - \gamma\mu_{x_2}\mu_y \\ d\mu_y / d\tau &= -\mu_y(\mu_{x_1} + \gamma\mu_{x_2}), \end{aligned} \quad (7)$$

которую надо проинтегрировать при начальных условиях

$$\mu_{x_1}(0) = m_x, \quad \mu_{x_2}(0) = 0, \quad \mu_y(0) = m_y \quad (8)$$

Из решения системы (7) — (8)

$$\begin{aligned} \mu_{x_1} &= m_x e^{-2\theta}; \quad \mu_{x_2} = \frac{m_x}{2 - \gamma} (e^{-\gamma\theta} - e^{-2\theta}) \\ \mu_y &= m_y + m_x \left[\frac{e^{-\gamma\theta} + (1 - \gamma)e^{-2\theta}}{2 - \gamma} - 1 \right], \end{aligned} \quad (9)$$

где $\tau = \int_0^\theta l\theta' / \mu_y(\theta')$ ясно видно, что в то время, как концентрации реакционных центров A₁ и В монотонно убывают с течением времени, концентрация промежуточного компонента A₂ сначала растет, а затем, достигнув максимума, начинает падать. Хотя найти явную аналитическую зависимость $\theta(\tau)$ можно только в простейшем случае ($\gamma = 1$), структура уравнения (5) такова, что удается найти его точное решение $g(x_1, x_2, y, s, \theta)$ при произвольном начальном условии

$$g(x_1, x_2, y, s, 0) = h(x_1, y, s) = \frac{1}{M_0} \sum_{a_1, b, n} C(a_1, b, n, 0) x_1^{a_1} y^b s^n \quad (10)$$

Для решения уравнения (5) с начальным условием (10) воспользуемся методом характеристик [7], система дифференциальных уравнений и начальных условий к ним имеет вид

$$\begin{aligned} dx_1 / d\tau &= \mu_y x_1 - (x_2 / x_1) g_y; \quad dx_2 / d\tau = \gamma \mu_y x_2 - \gamma g_y \\ dy / d\tau &= (\mu_{x_1} + \gamma \mu_{x_2}) y - (x_2 g_1 / x_1 + \gamma g_2) \\ dg_1 / d\tau &= -\mu_y g_1 - (x_2 / x_1^2) g_1 g_y, \\ dg_2 / d\tau &= -\gamma \mu_y g_2 + g_1 g_y / x_1; \quad dg_y / d\tau = -(\mu_{x_1} + \gamma \mu_{x_2}) g_y \\ x_1(0) &= \zeta_1; \quad x_2(0) = \zeta_2; \quad y(0) = \eta \\ g_1(0) &= \partial h / \partial \zeta_1; \quad g_2(0) = 0; \quad g_y(0) = \partial h / \partial \eta \end{aligned} \quad (11)$$

Если удается из (11) определить характеристики, то искомая функция g находится из уравнения

$$dg / d\tau = -(g_1 x_2 / x_1 + \gamma g_2) g_y; \quad g(0) = h(\zeta_1, \eta) \quad (12)$$

Интегрирование системы (11) — (12) приводит к следующей формуле

$$g(x_1, x_2, y, s, \theta) = h(\zeta_1, \eta, s) - \left(\eta - \frac{\mu_y}{m_y} y \right) \frac{\partial h}{\partial \eta} \quad (13)$$

в которой функции $\zeta_1(x_1, x_2, y, s, \theta)$ и $\eta(x_1, x_2, y, s, \theta)$ определяются из характеристик

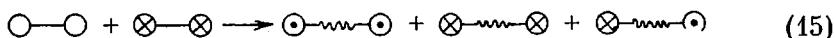
$$y = \frac{m_y}{\mu_y} \left\{ \eta - \frac{H_\zeta}{\zeta_1(2-\gamma)} [\zeta_2(1-e^{(\gamma-2)\theta}) + \right. \\ \left. + H_n\{(1-\gamma)(1-e^{-2\theta}) + (e^{(\gamma-2)\theta} - e^{-\gamma\theta})\}] \right\} \quad (14)$$

$$x_1 = \left\{ \zeta_1^2 e^{2\theta} + \frac{H_\eta}{2-\gamma} [2\zeta_2(e^{\gamma\theta} - e^{2\theta}) + H_n(2-\gamma + \gamma e^{2\theta} - 2e^{\gamma\theta})] \right\}^{\frac{1}{2}} \\ x_2 = \zeta_2 e^{\gamma\theta} - H_n(e^{\gamma\theta} - 1),$$

где $H_\zeta = \frac{1}{m_y} \frac{\partial h}{\partial \zeta_1}$, $H_\eta = \frac{1}{m_y} \frac{\partial h}{\partial \eta}$.

Формула (13) совместно с (14) дает точное аналитическое решение поставленной задачи.

В качестве примера рассмотрим применение общих формул (13) и (14) для нахождения МВР, получаемого в процессе поликонденсации двух бифункциональных мономеров, функциональные группы одного из которых имеют переменную активность. Если обозначить функциональные группы A_1, A_2 и B соответственно через \bigcirc , \odot и \otimes , то такому процессу будет соответствовать графическая диаграмма



в соответствии с которой для стехиометрической смеси исходных мономеров нужно положить

$$h(x_1, y, s) = \frac{1}{2} s(x_1^2 + y^2), \quad m_x = m_y = 1 \quad (16)$$

Подставляя (16) в формулы (13) и (14), получим следующее выражение для производящей функции рассматриваемого процесса

$$g = \frac{s}{2} \left[\mu_{x_1} x_1^2 + \frac{\mu_{x_2}^2 x_2^2 s^2 + \mu_y^2 y^2 + 2\mu_y \mu_{x_2} y x_2 s}{1 - (1 - \mu_y - \mu_{x_2}) s^2} \right] \quad (17)$$

Разлагая коэффициенты функции g при x_2^2, y^2, yx_2 в ряд Тейлора в окрестности $s = 0$, можно легко получить из (17) МВР всех трех типов полимерных молекул, изображенных в правой части диаграммы (15). Если, однако, интересоваться только МВР полимерных молекул безотносительно к типу их концевых групп, то в формуле (17) следует положить $x_1 = x_2 = y = 1$. Получаемая при этом производящая функция приводит к МВР

$$C_n = \frac{1}{2} (r \mu_y^2 + \mu_{x_2}^2) r^{m-1} \quad \text{при } n = 2m + 1, \quad m \geq 1 \\ C_n = \mu_{x_2} \mu_y r^m \quad \text{при } n = 2m + 2, \quad m \geq 0 \\ C_1 = \frac{1}{2} (\mu_{x_1} + \mu_y^2), \quad r = 1 - \mu_{x_2} - \mu_y,$$

которое, как легко заметить, в случае реакционных центров постоянной активности переходит в хорошо известное распределение Флори [3]. Действительно, в этом случае $\gamma = 1$. Обозначив через r степень превращения активных центров B , нетрудно показать, что из формул (9), (18) непосредственно следует

$$\mu_y = 1 - p, \quad \mu_{x_1} = (1 - p)^2, \quad \mu_{x_2} = p(1 - p), \quad r = p^2 \quad (19)$$

$$C_n = (1 - p)^2 p^{n-1} \quad (20)$$

Для сравнения выведенного распределения (18) с распределением Флори (20) удобно сопоставить их коэффициенты полидисперсности K и K_F , соответствующие одинаковой степени превращения p . Эти коэффициенты будут соответственно равны

$$K = \frac{(1+p)^2(1-p)}{\mu_{x_2}(p)+(1-p)}, \quad K_F = 1+p, \quad (21)$$

причем, зависимость $\mu_{x_2}(p)$ задается неявным образом с помощью соотношений (9). Исследование формул (21) приводит к ряду интересных выводов. Во-первых, оказывается, что при любой степени превращения выполняются неравенства

$$\begin{aligned} K(p) &\leq K_F(p) \text{ при } \gamma \leq 1 \\ K(p) &\geq K_F(p) \text{ при } \gamma \geq 1 \end{aligned} \quad (22)$$

Из (21) следует, что распределение (18) будет гетерогенное распределение Флори (20), если активность второго реакционного центра увеличивается при вступлении первого в реакцию. В случае $\gamma < 1$ МВР (18) оказывается, наоборот, более узким, чем распределение Флори. Второй особенностью распределения (18) является возможность существования при некоторой конверсии p максимума величины $K(p)$, который, как показывает анализ, появляется только при $4 > \gamma > 1$. Однако наиболее существенная особенность распределения (18) выявляется при исследовании асимптотического поведения его коэффициента полидисперсности $K(p)$ при $p \rightarrow 1$, так как получение высокомолекулярных продуктов требует проведения процесса поликонденсации до степени завершенности, очень близкой к единице. В случае реакционных центров постоянной активности коэффициент полидисперсности при $p \rightarrow 1$, как показывает расчет [6], всегда стремится к двум. При поликонденсации с участием центров, активность которых меняется в ходе процесса, этот результат остается справедливым только при условии $\gamma \leq 2$. Если же $\gamma \geq 2$, то можно показать, что $K(1) = 4(1 - 1/\gamma)$, и в этом случае $K(1) > K_F(1) = 2$. Таким образом, изложенные результаты приводят к выводу о том, что МВР полимера, полученного в процессе линейной поликонденсации, может быть существенно более гетерогенным по сравнению с распределением Флори. Следовательно, если найденное экспериментально значение коэффициента полидисперсности для процесса линейной поликонденсации окажется больше двух, то отсюда следует заключение об изменении в ходе процесса активности реакционных центров. Более того, можно сказать, что в этом случае активность количественно определяется формулой

$$\gamma = 4 / (4 - K(1)), \quad (23)$$

значение $K(1)$ в которой берется из эксперимента.

Возвращаясь к общим формулам (13), (14), определяющим в неявной форме производящую функцию g , отметим, что из них, так же как и в работах [5, 6], можно, не вычисляя самого распределения, определить статистические моменты МВР. Последнее крайне удобно, так как во многих случаях аналитический вид распределения не может быть найден в явной форме. Кроме того, экспериментально удобнее сравнивать не сами распределения, а такие же их статистические характеристики как, например, коэффициенты полидисперсности K , достаточно хорошо описывающие степень гетерогенности МВР. Не выписывая формул для статистических моментов, приведем сразу уравнения для определения критической величины θ^* , при которой $K = \infty$, что математически соответствует моменту выпадения геля

$$(1 - f_1 H_{\zeta\eta}^0)^2 - f_2 H_{\zeta\zeta}^0 H_{\eta\eta}^0 = f_3 H_{\zeta\zeta}^0 H_{\zeta\eta}^0 H_{\eta\eta}^0 \quad (24)$$

$$f_1 = \frac{(2-\gamma) + (\gamma-1)e^{-2\theta} - e^{-\gamma\theta}}{2-\gamma}; \quad f_2 = \frac{(2-\gamma) + \gamma e^{-2\theta} - 2e^{-\gamma\theta}}{2-\gamma}$$

$$f_3 = \frac{[(\gamma-1) + (2-\gamma)e^{-2\theta} - e^{(\gamma-2)\theta}] [(1-\gamma)(1-e^{-2\theta}) + e^{(\gamma-2)\theta} - e^{-\gamma\theta}]}{(2-\gamma)^2} \quad (25)$$

В уравнении (24) использованы обозначения

$$H_{\zeta\zeta}^0 = \frac{1}{m_y} \frac{\partial^2 h}{\partial \zeta_1^2}, \quad H_{\zeta\eta}^0 = \frac{1}{m_y} \frac{\partial^2 h}{\partial \zeta_1 \partial \eta}, \quad H_{\eta\eta}^0 = \frac{1}{m_y} \frac{\partial^2 h}{\partial \eta^2} \quad (26)$$

для вторых производных функции $h(\zeta_1, \eta, s)$, характеризующей начальную смесь мономеров, взятых в точке $s = \zeta_1 = \eta = 1$. Следует подчеркнуть, что величины (26) являются, в отличие от H_ζ и H_η , числами, однозначно определяемыми составом исходной мономерной смеси. Функции f_i , как непосредственно видно из формул (25), никак не связаны с начальными условиями и определяются исключительно величиной параметра γ , т. е. степенью изменения активности реакционных центров в ходе реакции. В то время как f_1 и f_2 равны соответственно долям прореагировавших групп $A_1 + A_2$ и A_2 , функция f_3 не может быть представлена подобным образом и, следовательно, уравнение (24) не может быть выведено статистическим методом Флори. Из изложенного ясно, что этот метод может быть применен для расчета гель-точки только в том случае, если правая часть уравнения (24) равна нулю. Последнее условие выполняется в двух случаях: либо когда $f_3 = 0$, либо когда обращается в нуль одна из производных системы (26). Первому случаю соответствует процесс поликонденсации, в котором активность реакционных центров не меняется в ходе реакции. При этом $\gamma = 1$, а (24) естественно переходит в соответствующее уравнение для определения гель-точки, выведенное ранее в работе [5]. В качестве примера второго из двух вышеупомянутых случаев можно указать на процессы поликонденсации, рассмотренные в работе Кейза [2], для которых $H_{\zeta\zeta}^0 = 0$, и поэтому положение гель-точки для них может быть рассчитано статистическим методом. Необходимо еще раз подчеркнуть, что для расчета общего случая поликонденсации с участием реакционных центров переменной активности этот метод в принципе не применим, и кинетический подход является единственным возможным.

В качестве примера определения гель-точки рассмотрим процесс поликонденсации эквимолярной смеси двух мономеров, один из которых содержит три функциональные группы постоянной активности, а другой — две взаимозависимые группы переменной активности. Для этого процесса

$$h = \frac{1}{5} s (3x_1^2 + 2y^3) \quad (27)$$

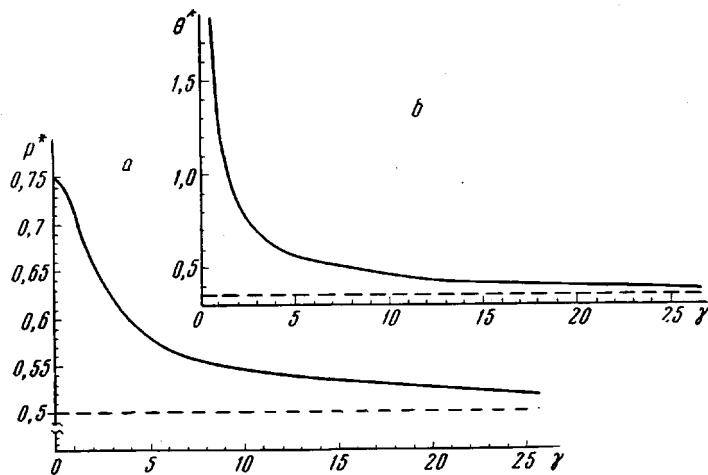
$$m_x = m_y = \frac{6}{5}; \quad H_{\eta\eta}^0 = 2; \quad H_{\zeta\eta}^0 = 0; \quad H_{\zeta\zeta}^0 = 1,$$

а уравнение (24) для определения гель-точки принимает вид

$$2f_2(\theta, \gamma) = 1 \quad (28)$$

Подставив решение уравнения (28) $\theta^*(\gamma)$ в формулу $p = f_1(\theta, \gamma)$, находим таким образом критическую степень превращения p^* , при которой происходит выпадение геля. График зависимости этой величины от параметра γ , с помощью которого по известному из эксперимента значению p^* можно определить отношение констант k_2/k_1 , представлен на рисунке, *a*, из которого видно, что большим значениям параметра γ соответствует меньшая степень превращения в гель-точке, а максимально возможная ошибка, возникающая при расчете гель-точки без учета изменения активности реакционных центров, может достигнуть 40%.

В заключение отметим, что если из экспериментальных данных известно время выпадения геля t^* и степень превращения активных центров к этому моменту p^* , то на основании полученных выше соотношений легко могут быть определены значения обеих кинетических констант k_1 и k_2 . Для этого сначала по известной из эксперимента величине p^* находится с по-



Зависимость степени завершенности реакции p^* в гель-точке (а) и безразмерного времени гелеобразования θ^* (б) от параметра $\gamma = k_2 / k_1$

мощью рисунка, а значение параметра γ , а затем из рисунка, б определяется соответствующее этому γ значение θ^* . Зная γ и θ^* , исходя из формул (9), можно вычислить τ^* , а затем с помощью соотношений (6) определить последовательно k_1 и k_2 .

Выводы

- Предложена кинетическая схема для описания необратимой поликонденсации мономеров, реакционные центры которых могут менять свою активность в ходе процесса.
- Найдено общее решение кинетического уравнения, соответствующего предложенной схеме, при произвольном составе мономерной смеси и выведено алгебраическое уравнение для определения гель-точки.
- Показано, что статистический метод Флори не применим для описания поликонденсации мономеров с активными центрами переменной активности.
- На конкретных примерах проанализировано влияние изменения активности реакционных центров на характеристики молекулярно-весового распределения и положение гель-точки.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
4 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
- L. C. Case, J. Polymer Sci., 26, 333, 1957.
- P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
- С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., А13, 689, 1971.
- Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., А13, 791, 1971.
- С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., А14, 131, 1972.
- Э. Камке, Справочник по уравнениям в частных производных, изд-во «Наука», 1966.

CALCULATION OF THE POLYCONDENSATION KINETICS
OF MONOMERS CONTAINING REACTION CENTERS OF VARIABLE ACTIVITY

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

Summary

A kinetic scheme is suggested for description of homogeneous polycondensation in the course of which the activity of the reaction centers may change. The solution of the kinetic equations suitable for the suggested scheme has been found which allows basically to determine the molecular weight distribution (MWD) of polymer molecules for an arbitrary monomer mixture. From the general formulas obtained MWD has been calculated of the products of linear polycondensation when one of the monomers has reaction centers of variable activity. The general condition has been established for determination of the gel point and its application to particular processes is demonstrated.
