

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 7

УДК 541.64

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ С РАЗЛИЧНЫМИ РЕАКЦИОННЫМИ СПОСОБНОСТЯМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

*В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй,
В. А. Жабенко, М. А. Лагутин, В. А. Морозов*

Для случая, когда спиртный полимер образуется при взаимодействии бифункционального олигомера, трифункционального разветвляющего и бифункционального удлиняющего агентов при различных соотношениях олигомера и разветвляющего агента и при различных соотношениях реакционных способностей функциональных групп, рассчитаны степень превращения функциональных групп и время в момент наступления гелеобразования. Показана возможность направленного подбора компонентов с целью регулирования соотношения между временем до начала гелеобразования и полным временем отверждения.

Постановка задачи, связанной с процессом гелеобразования и заключающейся в регулировании соотношения между временем до начала гелеобразования t_g и временем завершения реакции трехмерной полимеризации t_k , обусловлена следующим. В результате гелеобразования вязкость системы резко возрастает, и образуется единая пространственная структура, вследствие чего формование полимера становится затруднительным и невозможно без разрушения структурных элементов пространственной сетки, т. е. в процессе получения трехмерных полимеров время, в течение которого возможно их формование, ограничено временем t_r . Во многих случаях желательно увеличение времени, в течение которого еще возможна переработка образующегося трехмерного полимера, т. е. увеличение t_g без увеличения t_k . Одним из путей решения указанной задачи является направленный выбор компонентов системы отверждения и регулирование их реакционных способностей.

Рассмотрим случай, когда трехмерная полимеризация протекает в системе, состоящей из бифункционального олигомера с концевыми функциональными группами A_i , разветвляющего трифункционального агента с концевыми группами A_2 и удлиняющего бифункционального агента с концевыми группами B_1 и B_2 так, что группы A_i могут реагировать с группами B_j с константами скорости k_{ij} . Согласно условию Флори [1] гелеобразование в такой системе наступит, когда вероятность α того, что одна из функциональных групп трифункциональной молекулы будет соединена цепочкой бифункциональных молекул с какой-либо функциональной группой другой трифункциональной молекулы, превысит $1/2$.

Получим выражение для α через степени превращения функциональных групп A_1, A_2, B_1, B_2 . Исходные концентрации групп A_i и B_j обозначим через $[A_i]_0$ и $[B_j]_0$ соответственно, а концентрации не прореагировавших к данному моменту времени групп A_i и B_j через $[A_i]$ и $[B_j]$; тогда степень превращения A_i и B_j можно записать в виде $P_{A_i} = \frac{[A_i]_0 - [A_i]}{[A_i]_0}$ и $P_{B_j} = \frac{[B_j]_0 - [B_j]}{[B_j]_0}$.

Вероятность того, что к данному моменту времени группа A_2 прореагировала с группой B_1 , а связанная с ней группа B_2 прореагировала далее с какой-либо из групп A_i , равна

$$P_{A_2} \left(\frac{[B_1]_0 - [B_1]}{[B_1]_0 - [B_1] + [B_2]_0 - [B_2]} \right) P_{B_2} = P_{A_2} \frac{P_{B_1} P_{B_2}}{P_{B_1} + P_{B_2}}$$

Вероятность того, что группа A_2 прореагировала с группой B_2 , а затем связанная с ней группа B_1 прореагировала с какой-либо из групп A_i , равна $P_{A_2} \frac{P_{B_2} P_{B_1}}{P_{B_1} + P_{B_2}}$.

Следовательно, вероятность того, что группа A_2 прореагировала с молекулой $B_1 \sim B_2$, вторая группа которой прореагировала с какой-либо из групп A_i , равна $2P_{A_2} \frac{P_{B_1} P_{B_2}}{P_{B_1} + P_{B_2}}$.

При этом, вероятность того, что вторая группа молекулы $B_1 \sim B_2$ прореагировала с группой A_2 , равна $2P_{A_2} \frac{P_{B_1} P_{B_2}}{P_{B_1} + P_{B_2}} \cdot \frac{\rho P_{A_2}}{P_{A_1} + \rho P_{A_2}}$, где $\rho = [A_2]_0 / [A_1]_0$, а вероятность того, что вторая группа молекулы $B_1 \sim B_2$ прореагировала с группой A_1 , а вторая группа молекулы $A_1 \sim A_1$ прореагировала затем с молекулой $B_1 \sim B_2$, равна $2P_{A_2} \frac{P_{B_1} P_{B_2}}{P_{B_1} + P_{B_2}} \cdot \frac{P^2 A_1}{P_{A_1} + \rho P_{A_2}}$. Отсюда следует, что вероятность того, что две группы A_2 соединены цепью, состоящей из n молекул $A_1 \sim A_1$, равна:

$$2P_{A_2} \frac{P_{B_1} P_{B_2}}{P_{B_1} + P_{B_2}} \cdot \frac{\rho P_{A_2}}{P_{A_1} + \rho P_{A_2}} \left(\frac{P^2 A_1}{P_{A_1} + \rho P_{A_2}} \cdot \frac{2P_{B_1} P_{B_2}}{P_{B_1} + P_{B_2}} \right)^n$$

Так как n может принимать любые значения от 0 до ∞ , то искомое выражение для α следует записать в виде

$$\begin{aligned} \alpha &= 2P_{A_2} \frac{P_{B_1} P_{B_2}}{P_{B_1} + P_{B_2}} \cdot \frac{\rho P_{A_2}}{P_{A_1} + \rho P_{A_2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{P^2 A_1}{P_{A_1} + \rho P_{A_2}} \cdot \frac{2P_{B_1} P_{B_2}}{P_{B_1} + P_{B_2}} \right)^n = \\ &= \frac{2\rho P_{A_2}^2 P_{B_1} P_{B_2}}{(P_{A_1} + \rho P_{A_2})(P_{B_1} + P_{B_2}) - 2P_{A_2}^2 P_{B_1} P_{B_2}} \end{aligned} \quad (1)$$

При выводе выражения (1) в неявном виде было сделано предположение, что МВР полимерных цепей, расположенных между молекулами разветвляющего агента, в данный момент времени не зависит от того, каким образом изменяется по ходу реакции соотношение между степенями превращения функциональных групп различного типа, а определяется только соотношением между степенями превращения, которое имеет место в данный момент времени. Рассмотрение, проведенное в работе [2], позволяет заключить, что указанное предположение справедливо, по крайней мере, в случаях, когда $k_{2j}=k_{1j}$, а $k_{i2} \neq k_{i1}$ и $k_{i2}=k_{ii}$, а $k_{2j} \neq k_{1j}$.

Для того чтобы найти t_r , необходимо знать кинетику химических реакций функциональных групп в системе. Предположим, что реакции A_i и B_j следуют первому порядку по каждому из реагентов и что константы скорости второго порядка не меняются по ходу реакции. Тогда кинетические уравнения для $[A_i]$ и $[B_j]$ будут выглядеть следующим образом:

$$-\frac{d[A_i]}{dt} = k_{i1}[A_i][B_1] + k_{i2}[A_i][B_2], \quad i = 1, 2$$

$$-\frac{d[B_j]}{dt} = k_{1j}[A_1][B_j] + k_{2j}[A_2][B_j], \quad j = 1, 2$$

Решая эту систему уравнений и подставляя найденные значения $P_{A_i}(t)$ и $P_{B_j}(t)$ в выражение (1) для α , найдем значения P_{A_i} , P_{B_j} и времени, при которых начинается гелеобразование, т. е. $\alpha = \frac{1}{2}$.

Указанная процедура была проделана с использованием ЭВМ для случаев, когда $\rho = 1$, $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{3}$ при различных соотношениях k_{ij} . При этом предполагалось, что $[A_1]_0 + [A_2]_0 = [B_1]_0 + [B_2]_0$; $[B_1]_0 = [B_2]_0$; все концентрации, k_{ij} и время выражены в произвольных безразмерных единицах.

В таблице приведены рассчитанные значения степени превращения

$$\frac{[B_1]_0 + [B_2]_0 - [B_1] - [B_2]}{[B_1]_0 + [B_2]_0} = \frac{[A_1]_0 + [A_2]_0 - [A_1] - [A_2]}{[A_1]_0 + [A_2]_0} = P_r$$

и t_r , при которых начинается гелеобразование.

Во всех случаях, представленных в таблице, минимальные константы скорости одинаковы. Поэтому если выбирать t_r , как время достижения определенной степени превращения по функциональным группам А и В, то при всех соотношениях между k_{ij} t_r будет не больше, чем в случае одинаковых реакционных способностей всех функциональных групп.

Как указывалось выше, часто возникает задача увеличения t_r без увеличения t_r , точнее говоря, надо выбирать условия отверждения и компоненты системы отверждения таким образом, чтобы при заданном t_r получить наибольшее значение t_r . Представленные в таблице данные позволяют для рассмотренной конкретной отверждающейся системы производить направленный выбор компонентов с целью решения поставленной задачи. Из таблицы видно, в частности, что увеличение реакционной способности разветвляющего агента по сравнению с олигомером приводит к

Значения P_r и t_r при различных комбинациях k_{ij} и различных ρ

$\rho = 1$									
$k_{11} = 1$									
k_{i2}/k_{i1}	k_{2j}/k_{1j}								
	1	2	5	7	10	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$	
1	0,817	0,773	0,698	0,671	0,644	0,844	0,854	0,854	
	2,24	1,28	0,63	0,49	0,38	2,09	2,34	—	
2	0,823	0,783	—	—	0,671	0,848	0,858	0,858	
	1,78	1,02	—	—	0,35	1,68	1,93	—	
10	0,834	0,802	—	—	0,751	0,855	0,863	0,863	
	1,93	1,12	—	—	0,710	1,87	2,33	—	
100	0,834	0,802	—	—	0,751	0,855	0,863	0,863	
	2,01	—	—	—	0,785	—	2,42	—	

$\rho = \frac{1}{2}$									
$k_{11} = 1$					$k_{21} = 1$				
k_{i1}/k_{i2}	k_{2j}/k_{1j}								
	1	2	10	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	1	2	10	$\frac{1}{2}$
1	0,866	0,833	0,806	0,891	0,903	0,895	0,872	0,863	0,916
	3,25	2,14	1,79	2,87	3,42	4,25	3,09	2,95	3,61
2	0,871	0,839	0,817	0,894	0,905	0,898	0,876	0,869	0,918
	2,65	1,74	1,50	2,38	2,94	3,52	2,65	2,46	3,06
10	0,875	0,850	0,834	0,897	0,906	0,900	0,882	0,875	0,919
	2,93	1,96	1,85	2,68	3,53	3,92	2,90	2,87	3,43
100	0,875	0,850	0,834	0,897	—	0,900	0,885	0,875	0,919
	3,01	—	1,96	—	—	4,01	—	2,98	—

П р и м е ч а н и е. Верхняя цифра — P_r , нижняя — t_r .

резкому уменьшению t_r , а увеличение реакционной способности олигомеров может привести к увеличению t_r . Однако любые небольшие отклонения от равенства реакционных способностей функциональных групп ведут к уменьшению t_r . Но если при увеличении реакционной способности разветвляющего агента t_r монотонно уменьшается, то при увеличении реакционной способности бифункционального олигомера t_r проходит через минимум. С ростом реакционной способности одной из групп молекулы $B_1 \sim B_2$ t_r также проходит через минимум. Из приведенных результатов следует, что для увеличения t_r необходимо выбирать компоненты системы отверждения так, чтобы олигомер был активнее разветвляющего агента или равен ему по активности, а активность групп B_1 и B_2 должна быть равной или различаться более чем на порядок.

Из таблицы видно, что с уменьшением ρ зависимость t_r от соотношения реакционных способностей функциональных групп сглаживается (при условии, что зафиксирована минимальная константа скорости, определяющая t_k).

Аналогичные данные могут быть получены для других типов отверждающихся систем.

Таким образом, существует возможность путем подбора компонентов систем отверждения с заданными реакционными способностями регулировать соотношение между t_r и t_k .

На основании результатов по P_r можно сделать вывод, что при заданном ρ степень превращения в точке гелеобразования существенно зависит от соотношения реакционных способностей участвующих в реакции отверждения функциональных групп. Поэтому факт отклонения экспериментально определенной степени превращения в точке гелеобразования от степени превращения, рассчитанной на основании работы Флори [1] в предположении равных реакционных способностей функциональных групп, не может служить основанием для утверждения о несправедливости основных положений теории гелеобразования Флори.

Центральный научно-исследовательский
институт научно-технической информации
технико-экономических исследований

Поступила в редакцию
21 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
2. В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй, Высокомолек. соед., B16, 224, 1974.