

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 8

УДК 541.64:539.2

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СЕТКИ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ

Кочетов Д. П., Спирин Ю. Л.

Вероятностным методом получены уравнения, определяющие положение гель-точки и характеристики спицых полимеров, формирующихся по механизму полиприсоединения для систем, не подчиняющихся упрощающим принципам Флори. Рассмотрены случаи разной активности групп мономеров, эффекты замещения и циклизации, а также одновременное действие этих факторов.

Изучение процессов образования и формирования структуры спицых полимерных материалов, получающихся при полимеризации мономеров с функциональностью более двух, привлекает внимание большого числа исследователей [1, 2]. Основным вопросом, возникающим при изучении полимеризации такого типа, является выяснение взаимосвязи характеристик исходной полимеризационной системы с переходом ее в неплавкое и нерастворимое состояние (гель-точкой и параметрами формирующегося затем трехмерного полимера — соотношением между гель- и золь-фракциями, эффективной плотностью спивки и т. д.). Получение этих данных расчетным путем позволяет не только предсказать указанные характеристики, но и выяснить детальный механизм процесса путем сравнения опытных данных с расчетными, полученными для той или иной модели.

Существуют различные подходы к решению этих задач. Еще в начале сороковых годов на основе комбинаторной статистики получены аналитические зависимости гель-точки и золь-гель-соотношения для простейших моделей [3—5]. Гораздо более сложные системы, приближающиеся к реальным, рассматривались в последовавших позднее работах английской школы [6—15] и некоторых советских ученых [16—18].

Довольно легко получаются уравнения гель-точки для полимеризации мономеров, подчиняющихся упрощающим принципам Флори [4], когда реакционная способность групп одинакова, постоянна и не зависит от реакций соседей, а кроме того, отсутствуют какие-либо внутримолекулярные взаимодействия. Разнообразными методами получены одинаковые выражения для гомо- и сополимеризации соответственно

$$1 - P(f-1) = 0; \quad 1 - P^2(f-1) = 0 \quad (1)$$

Получение соответствующих уравнений, определяющих гель-точку в полимеризационных системах, которые не подчиняются упрощающим принципам, оказалось значительно более сложной задачей [9, 11, 17—21]. Использование комбинаторного метода, требующего вычисления функций MMP, позволило найти решения только в некоторых частных случаях [19—21].

Более общие решения найдены с помощью теории каскадных процессов для случаев разной активности групп мономеров, линейного эффекта замещения и циклизации [9—14, 18]. Однако и в этом случае имеются опре-

деленные трудности, связанные с необходимостью вычисления производящих функций вероятности. Методом статистической кинетики также получены условия гелеобразования в системах с неодинаковой активностью групп и эффектом замещения [17], но здесь используются производящие функции уже не одной, а многих переменных, и не всегда можно получить решение в явном виде. Достоинством кинетического метода является и то, что с его помощью получается не только критическая степень превращения, но и время ее достижения. Однако при этом с самого начала необходимо задаваться механизмом процесса, что не всегда удобно. Более удачным, очевидно, является комбинированный метод, в котором наряду с использованием статистических выводов гель-точки применяются и кинетические уравнения, соответствующие определенному механизму реакции [10, 22].

Дальнейшая полимеризация после гель-точки определяет формирование сетчатой структуры, за счет которой и достигается необходимый комплекс физико-механических свойств [23 – 25]. Такие параметры пространственно-сшитого полимера, как число эластически активных цепей, плотность узлов сшивки и гель-золь-соотношение, оказывают первостепенное влияние на свойства получаемого полимерного материала [24 – 26].

В настоящее время существует целый ряд теорий, которые позволяют получить указанные характеристики расчетным путем [1]. Это расчет либо одних свойств через другие [18, 24, 27], либо непосредственно по параметрам полимеризационной системы и степени завершенности реакции [18]. Наибольшие успехи в этой области достигнуты с помощью теории каскадных процессов [8 – 15, 18], на основании которой могут быть получены характеристики сколь угодно сложных систем [13, 18]. Однако сдерживающим фактором развития этого метода является тот факт, что сложность решений возрастает гораздо быстрее усложнения модели [13].

Совсем недавно описан простой вероятностный метод, с помощью которого можно получить почти все те характеристики, которые рассчитываются на основании теории каскадных процессов [28, 29]. Выгодным отличием этого метода от применявшихся ранее является относительная простота решений, в которых не требуется вычисления ни производящих функций, ни функций распределения. Авторами [28, 29] рассмотрена полимеризация мономеров, подчиняющихся упрощающим принципам Флори, и показана идентичность полученных уравнений с приводившимися ранее.

В настоящей работе мы попытались распространить вероятностный метод на системы полимеризации мономеров по механизму полиприсоединения, которые не подчиняются одному или сразу нескольким упрощающим принципам. Рассмотрены случаи неодинаковой и зависимой активности функциональных групп мономеров, влияние образования малых циклов, а также совместное действие этих факторов.

1а. Реакции полиприсоединения мономеров, имеющих разные функциональные группы, или одинаковые, но разной активности.

Считаем, что активность групп хотя и различна, но остается постоянной по ходу процесса. Тогда для гомополимеризации f -функционального мономера A, содержащего g групп типа A_1 и $e = f - g$ групп типа A_2 , суммарная степень превращения будет складываться из удельных превращений групп A_1 и A_2 , умноженных на их долю в молекуле A

$$P = \frac{g}{f} P_{A_1} + \frac{e}{f} P_{A_2} = \frac{gP_{A_1} + eP_{A_2}}{f} \quad (2)$$

Расчет гель-точки и средневесовой молекулярной массы \bar{M}_w в вероятностном методе [28] заключается в вычислении математического ожидания молекулярной массы $E(w)$ для наугад выбранной молекулы, которое, как показано, равно \bar{M}_w . Одним из определений гель-точки является стрем-

ление к бесконечности второго (\bar{M}_w) и следующих моментов распределения [4]. Критическая степень превращения поэтому находится как предел при $E(w) = \bar{M}_w \rightarrow \infty$.

В рассматриваемой системе выбираем наугад группу A_i , которая может быть либо A_1 , либо A_2 . Вероятность того, что группа A_1 прореагировала, равна превращению данного типа групп P_{A_1} . Однако она может реагировать как с группами одноименного типа A_1 , так и с группами типа A_2 . Вероятность того, что прореагировавшая группа A_1 связана с такой же группой, равна доле вступивших в реакцию групп A_1 среди всех прореагировавших

$$gP_{A_1}[A]/fP[A] = gP_{A_1}/fP, \quad (3)$$

где $[A]$ — мольная концентрация мономера A , а $f[A]$ и $g[A]$ — соответственно эквивалентные концентрации всех групп A и групп типа A_1 .

Вероятность того, что прореагировавшая группа связана с группой типа A_2 , соответственно составляет

$$eP_{A_2}/fP \quad (4)$$

Ожидаемая молекулярная масса молекулы, присоединенной к группе A_1 , если смотреть в направлении из молекулы (w^{us}), будет равна нулю, если группа не прореагировала, а если прореагировала, то с вероятностями (3) или (4) она будет равна ожидаемой молекулярной массе, присоединенной к группам A_1 или A_2 соответственно, но в направлении внутрь молекулы (w^s)

$$E(w_{A_1}^{us}) = P_{A_1} \left[\frac{gP_{A_1}}{fP} E(w_{A_1}^s) + \frac{eP_{A_2}}{fP} E(w_{A_2}^s) \right] + 0 \cdot (1 - P_{A_1}) \quad (5)$$

Для группы A_2 , только с учетом того, что она прореагировала с вероятностью P_{A_2}

$$E(w_{A_2}^{us}) = P_{A_2} \left[\frac{gP_{A_1}}{fP} E(w_{A_1}^s) + \frac{eP_{A_2}}{fP} E(w_{A_2}^s) \right] \quad (6)$$

Ожидаемая молекулярная масса, присоединенная к соответствующей группе, если смотреть внутрь молекулы, складывается из молекулярной массы M_A и математического ожидания молекулярной массы, присоединенной ко всем остальным группам. Для групп A_1 и A_2 она составляет

$$E(w_{A_1}^s) = M_A + (g-1)E(w_{A_1}^{us}) + eE(w_{A_2}^{us}) \quad (7)$$

$$E(w_{A_2}^s) = M_A + gE(w_{A_1}^{us}) + (e-1)E(w_{A_2}^{us}) \quad (8)$$

Решением системы линейных уравнений (5)–(8) будет

$$E_i = \Delta_i / \Delta \quad (9)$$

Так как для каждого типа групп A_i составляется по два уравнения ожидаемой молекулярной массы, то система уравнений должна содержать $2n$ уравнений, если n — число типов групп мономера. Определители, таким образом, тоже будут иметь порядок $2n$. Ожидаемая молекулярная масса для рассматриваемого случая определяется как сумма математических ожиданий масс, присоединенных к какой-либо группе в направлениях внутрь и из молекулы

$$\bar{M}_w = E(w) = E(w_{A_1}^s) + E(w_{A_2}^s) = E(w_{A_1}^s) + E(w_{A_2}^{us}), \quad (10)$$

или в соответствии с выражением (9)

$$\bar{M}_w = \frac{\Delta_{E(w_{A_1}^s)} + \Delta_{E(w_{A_2}^{us})}}{\Delta} \text{ и т. д.} \quad (11)$$

Так как в числителе и знаменателе уравнения (11) все величины имеют конечное значение, то $\bar{M}_w \rightarrow \infty$ при

$$\Delta = 0 \quad (12)$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & -\frac{gP_{A_1}^2}{fP} & -\frac{eP_{A_1}P_{A_2}}{fP} & 0 \\ 0 & -\frac{gP_{A_1}P_{A_2}}{fP} & -\frac{eP_{A_2}^2}{fP} & 1 \\ -(g-1) & 1 & 0 & -e \\ -g & 0 & 1 & -(e-1) \end{vmatrix} \quad (13)$$

Решив этот определитель, приравняем нулю полученное выражение

$$1 - \frac{1}{fP} [f^2 P^2 - gP_{A_1}^2 - eP_{A_2}^2] = 0 \quad (14)$$

Полученное уравнение определяет гель-точку для гомополимеризации мономера, содержащего два типа функциональных групп. На практике обычно легко определяется суммарное превращение P , а удельные превращения групп P_{A_1} и P_{A_2} можно найти, используя формулы (2) и (4), по значениям которых легко рассчитывается относительная активность групп по кинетическому уравнению для параллельных реакций [30]

$$(1-P_{A_1}) = (1-P_{A_2})^{k_1/k_2} \quad (15)$$

В случае равной активности групп A_1 и A_2 $P_{A_1} = P_{A_2} = P$, а выражение (14) преобразуется к обычному виду (1).

Аналогично соотношениям (3) – (14) можно показать, что для f -функционального мономера, имеющего n типов групп с функциональностью по каждому типу g_i , уравнение гель-точки имеет вид

$$1 - \frac{1}{fP} \left[f^2 P^2 - \sum_{i=1}^n g_i P_{A_i}^2 \right] = 0 \quad (16)$$

Это уравнение можно использовать для вычисления положения гель-точки при известной активности групп, но обратный расчет довольно затруднителен, так как существует неопределенность – число уравнений на $n-2$ меньше числа неизвестных.

Рассмотрим сополимеризацию f -функционального мономера A , содержащего g групп типа A_1 и $e=f-g$ групп типа A_2 , с бифункциональным мономером типа B , причем группы A_i реагируют только с группами B . Если считать, что реакционная способность групп мономера B одинакова и постоянна, то суммарное превращение определяется так же, как и в соотношении (2).

$$P = P_A = (gP_{A_1} + eP_{A_2})/f; \quad P_B = rP_A = rP \quad (17)$$

где $r=f[A]/2[B]$ $[A]$ и $[B]$ – мольные концентрации реагентов. Для составления уравнений ожидаемых молекулярных масс, присоединенных к соответствующим группам, используем те же предпосылки, что и в предыдущем случае. Вероятность того, что группа типа B прореагировала, равна их конверсии rP . Тогда, согласно выражениям (3) и (4), составим систему уравнений для определения слагаемых \bar{M}_w

$$E(w_{A_1}^{w_1}) = P_{A_1} E(w_B^B) \quad (18)$$

$$E(w_{A_2}^{w_2}) = P_{A_2} E(w_B^B) \quad (19)$$

$$E(w_B^B) = M_B + E(w_B^{w_2}) \quad (20)$$

$$E(w_{B^{K3}}) = rP \left[\frac{gP_{A_1}}{fP} E(w_{A_1^B}) + \frac{eP_{A_2}}{fP} E(w_{A_2^B}) \right] \quad (21)$$

$$E(w_{A_1^B}) = M_A + (g-1)E(w_{A_1^{K3}}) + eE(w_{A_2^{K3}}) \quad (22)$$

$$E(w_{A_2^B}) = M_A + gE(w_{A_1^{K3}}) + (e-1)E(w_{A_2^{K3}}) \quad (23)$$

Для определения гель-точки, как и ранее, вычислим и приравняем нулю главный определитель системы

$$\Delta = 1 - \frac{r}{f} [f^2 P^2 - gP_{A_1}^2 - eP_{A_2}^2] = 0 \quad (24)$$

При равной активности групп A_i уравнение (24) преобразуется к виду (1).

Для f -функционального мономера, содержащего n типов групп, уравнение гель-точки получается аналогично соотношению (24)

$$1 - \frac{r}{f} \left[f^2 P^2 - \sum_{i=1}^n g_i P_{A_i}^2 \right] = 0 \quad (25)$$

Если функциональность k мономера В отлична от 2, то

$$1 - \frac{r(k-1)}{f} \left[f^2 P^2 - \sum_{i=1}^n g_i P_{A_i}^2 \right] = 0 \quad (26)$$

Относительные превращения групп A_i определяются по уравнениям (17) и (24)–(26), но для их нахождения необходимо провести не менее $n/2$ опытов при различных значениях r , если n – число различных типов групп в молекуле А. Если же молекулы k -функционального мономера В так же содержат m типов групп с функциональностью по каждому типу l_j , то уравнение гель-точки имеет следующий вид

$$1 - \frac{1}{frkP^2} \left[f^2 P^2 - \sum_{i=1}^n g_i P_{A_i}^2 \right] \left[(rkP)^2 - \sum_{j=1}^m l_j P_{B_j}^2 \right] = 0 \quad (27)$$

Рассмотрим сополимеризацию f_i -функциональных мономеров, каждый из которых имеет группы отличного типа. Все группы способны реагировать между собой. Пусть α_i – доля групп типа i среди всех групп

$$\alpha_i = f_i [A_i] / \sum_j f_j [A_j] \quad (28)$$

где $[A_i]$ – мольные концентрации мономеров A_i . Суммарное превращение получается как

$$P = \sum_i \alpha_i P_{A_i} \quad (29)$$

Система уравнений для определения ожидаемых молекулярных масс, при соединенных к группам A_i в направлениях внутрь и из молекулы, согласно приведенным ранее рассуждениям и формулам (28) и (29), составляется так же, как и предыдущие

$$E(w_{A_i^{K3}}) = P_{A_i} \cdot \sum_{j=1}^n \frac{\alpha_j P_{A_j}}{P} \cdot E(w_{A_j^B}), \quad (30)$$

$$E(w_{A_i^B}) = M_A + (f_i - 1)E(w_{A_i^{K3}}) \quad (31)$$

Уравнение гель-точки получаем, приравнивая нулю главный определитель этой системы

$$1 - \frac{1}{P} \cdot \sum_{i=1}^n \alpha_i (f_i - 1) P_{A_i}^2 = 0 \quad (32)$$

Если смесь мономеров A_i сополимеризуется с k -функциональным мономером типа B , группы которого имеют равную и постоянную активность, причем группы типа A реагируют только с группами B , то уравнение гель-точки получается аналогично соотношением (18)–(24) и (30)–(32)

$$1 - r(k-1) \sum_{i=1}^n \alpha_i (f_i - 1) P_{A_i}^2 = 0 \quad (33)$$

Анализ полученных выражений показывает, что при наличии в молекуле мономера групп различной активности критическая степень превращения в гель-точке всегда больше, чем предсказывается по формуле (1), так как в уравнениях (14), (16) и (24)–(26)

$$\sum_i g_i P_{A_i}^2 \geq f P^2, \quad (34)$$

причем равенство наступает лишь когда все P_{A_i} равны между собой. Если же активность групп резко различна, то, например, для гомополимеризации трифункционального мономера предельные значения, которые может принимать P , в зависимости от количества групп большей и меньшей активности составляют $2/3$ и $\sqrt{1/3}$ (по формуле (1) $P=0,5$).

При сополимеризации смеси мономеров с различными по активности группами положение гель-точки зависит от реакционной способности групп разветвляющих агентов и может изменяться как в большую, так и в меньшую стороны от (1).

2а. Реакции полиприсоединения мономеров, имеющих функциональные группы зависимой активности (эффект замещения). Рассмотрим гомополимеризацию f -функционального мономера. Пусть активность его групп A_i зависит от числа ранее прореагировавших $i-1$ групп. Эта зависимость может носить как линейный, так и нелинейный характер. В начальный момент активность всех групп одинакова и равна активности групп типа A_1 . После того как одна группа в молекуле прореагировала, активность оставшихся групп становится равной активности A_2 и т. д.

Согласно стехиометрии процесса, определим удельные и суммарное превращения

$$P_{A_1} = \frac{[A_1]^0 - [A_1]}{[A_1]^0}; \quad P_{A_2} = \frac{[A_1]^0 - [A_1] - [A_2]}{[A_1]^0 - [A_1]} \text{ и т. д.}$$

$$P = \frac{P_{A_1} + P_{A_1}P_{A_2} + P_{A_1}P_{A_2}P_{A_3} + \dots + \prod_{i=1}^f P_{A_i}}{f} \quad (35)$$

Так же как в соотношениях (5)–(8) составим систему уравнений для вычисления слагаемых \bar{M}_w

$$E(w_{A_i}^{H_3}) = P_{A_i} E(w_{A_i}^B) \quad (36)$$

Здесь по соображениям симметрии рассматриваемой полимеризационной системы в правой части уравнения для всех i стоит $E(w_{A_i}^B)$, а не сред-

нее значение. Такую замену мы вправе сделать потому, что реакции остальных групп молекулы предусматриваются следующим уравнением:

$$E(w_{A_1}^k) = M_A + E(w_{A_2}^{k_2}) + P_{A_2} E(w_{A_3}^{k_3}) + \dots + \prod_{i=2}^f P_{A_i} \cdot E(w_{A_i}^{k_i}) \quad (37)$$

В этом уравнении коэффициенты перед E_i в правой части, начиная со второго — вероятность существования данной группы при условии, что первая A_1 уже прореагировала.

Уравнение гель-точки получаем так же, как и ранее

$$1 - \left[P_{A_2} + P_{A_2} P_{A_3} + \dots + \prod_{i=2}^f P_{A_i} \right] = 0 \quad (38)$$

Это выражение при равной активности групп не приводится к формуле (1), однако расчет показывает их идентичность.

Для случаев сополимеризации f -функционального мономера А, группы которого зависят друг от друга, с бифункциональным мономером типа В, группы которого имеют одинаковую и постоянную активность, с учетом приведенных ранее рассуждений, уравнение гель-точки получается в виде

$$1 - rP \left[P_{A_2} + P_{A_2} P_{A_3} + \dots + \prod_{i=2}^f P_{A_i} \right] = 0 \quad (39)$$

Встречаются полимеризационные системы, в которых активность групп одного из мономеров определяется только ближайшими соседями, а не всеми группами в молекуле. Например, при парной зависимости групп мономера А для случая $f A + 2B$ сополимеризации

$$1 - rP \left[P_{A_2} + \left(\frac{f}{2} - 1 \right) P_{A_1} + \left(\frac{f}{2} - 1 \right) P_{A_1} P_{A_2} \right] = 0 \quad (40)$$

Возможно, что группы мономера В также окажутся зависимыми, тогда для k -функционального мономера В и f -функционального мономера А

$$1 - r \sum_{i=2}^f \prod_{j=2}^i P_{A_j} \sum_{l=2}^k \prod_{m=2}^l P_{B_m} = 0 \quad (41)$$

Если в одном из мономеров, например в В, имеются группы разной, но независимой активности, то соответственно получаем

$$1 - \frac{1}{rkP} \left[(rkP)^2 - \sum_{n=1}^m \ln P_{B_n} \right] \sum_{i=2}^f \prod_{j=2}^i P_{A_j} = 0 \quad (42)$$

Полученные зависимости для гель-точки применимы как для линейного, так и для нелинейного эффектов замещения, контролируемых как термодинамически, так и кинетически. Использование этих выражений предусматривает применение соответствующих кинетических уравнений для последовательно-параллельных реакций, которые имеются, например, в работе [30].

В случае эффекта замещения могут быть очень большие отличия в значениях P по сравнению с полученными по формуле (1). Например, при большом положительном эффекте, т. е. когда реакционная способность образующихся групп значительно выше исходной, для гомополимеризации (уравнение (38)), $P \rightarrow 0$, а для сополимеризации с бифункциональным агентом $P = 1/(f-1)$.

За. Ц и к л и з а ц и я. Образование циклов в процессах полифункционального присоединения, приводящее к уменьшению полезных с точки зрения образования сшитых структур разветвлений, может быть вызвано целым рядом причин [1]. Не вдаваясь в подробности механизма образования таких циклов, рассмотрим их статистику и влияние на положение гель-точки.

Определим параметр внутримолекулярной циклизации λ как долю про-реагировавших групп, участвующих в образовании циклов. Тогда для гомополимеризации f -функционального мономера, имеющего группы равной и постоянной активности, система уравнений для определения слагаемых \bar{M}_w , аналогичная приведенной в работе [28], запишется следующим образом:

$$E(w_A^{us}) = P_A(1-\lambda)E(w_A^s), \quad (43)$$

$$E(w_A^s) = M_A + (f-1)E(w_A^{us}) \quad (44)$$

Уравнение гель-точки

$$1 - P(f-1)(1-\lambda) = 0. \quad (45)$$

Для сополимеризации мономеров fA и $2B$, имеющих группы равной и постоянной активности

$$E(w_A^{us}) = P(1-\lambda)E(w_B^s), \quad (46)$$

$$E(w_B^s) = M_B + E(w_B^{us}), \quad (47)$$

$$E(w_B^{us}) = rP(1-\lambda)E(w_A^s), \quad (48)$$

$$E(w_A^s) = M_A + (f-1)E(w_A^{us}) \quad (49)$$

Условия гелеобразования находим, как и ранее

$$1 - rP^2(f-1)(1-\lambda)^2 = 0 \quad (50)$$

Если рассмотреть приведенные выше случаи разной реакционной способности групп в мономерах или эффекта замещения, то можно получить соответствующие уравнения гель-точки с учетом образующихся при полимеризации циклов. Получаем уравнения, соответствующие выражениям (16), (25), (38) и (39)

$$1 - \frac{1}{fP} \left\{ \sum_{i=1}^n g_i(g_i-1)P_{A_i}^2(1-\lambda_i) + \sum_{ji}^n g_i g_j P_{A_i} P_{A_j}(1-\lambda_i) \right\} = 0, \quad (51)$$

$$1 - \frac{r(1-\lambda_B)}{f} \left\{ \sum_{i=1}^n g_i(g_i-1)P_{A_i}^2(1-\lambda_i) + \sum_{ij}^n g_i g_j P_{A_i} P_{A_j}(1-\lambda_i) \right\} = 0, \quad (52)$$

$$1 - \left[P_{A_1}(1-\lambda_1) + P_{A_2}P_{A_1}(1-\lambda_2) + \dots + (1-\lambda_f) \prod_{i=2}^f P_{A_i} \right] = 0, \quad (53)$$

$$1 - rP(1-\lambda_B) \left[P_{A_1}(1-\lambda_1) + P_{A_2}P_{A_1}(1-\lambda_2) + \dots + (1-\lambda_f) \prod_{i=2}^f P_{A_i} \right] = 0 \quad (54)$$

Проиллюстрируем применимость полученных зависимостей, учитываяющих циклизацию, на известном примере поликонденсации глицерина с дикарбоновыми кислотами [3]. Гелеобразование в этой системе наблюдается при эквивалентном соотношении реагентов при $P=0,765$.

Максимально возможное значение превращения в гель-точке, согласно уравнению (25), может достигнуть только величины 0,750, да и то при очень большой разнице в активностях первичных и вторичных гидрокси-

лов. Если же принять соотношение констант ацилирования первичных и вторичных гидроксилов равным четырем [17], то расчет по формуле (25) с использованием кинетической зависимости (15) дает $P=0,735$. Для вычисления доли групп, участвующих в образовании циклов, следует использовать уравнение (52). Считая величины λ в нем равными между собой, получим $(1-\lambda)=0,950$ и $\lambda=0,025$.

Расчет характеристик сшитых полимеров после гель-точки в вероятностном методе [29] заключается в вычислении вероятности того, что произвольно выбранная группа молекулы присоединена к цепи, имеющей конечные размеры. На их основе вычисляются значения числа узлов сшивки и доли золь-фракции.

16. Полимеризация мономеров, имеющих группы разной реакционной способности. Рассмотрим гомополимеризацию мономера, имеющего два типа функциональных групп. Для произвольно выбранной группы (пусть это будет A_1) вероятность того, что в направлении из молекулы эта группа присоединена к цепи, имеющей конечные размеры, будет складываться из вероятности того, что эта группа не прореагировала и что прореагировав, она окажется присоединенной к конечной цепи. Составим уравнение этой вероятности согласно формулам (3), (4), определяющим вероятность образования связей между соответствующими группами

$$F(A_1^{ns}) = P_{A_1} \left[\frac{gP_{A_1}}{fP} F(A_1^s) + \frac{eP_{A_1}}{fP} F(A_2^s) \right] + 1 - P_{A_1} \quad (55)$$

С учетом этих положений аналогичное уравнение составим и для A_2

$$F(A_2^{ns}) = P_{A_2} \left[\frac{gP_{A_2}}{fP} F(A_1^s) + \frac{eP_{A_2}}{fP} F(A_2^s) \right] + 1 - P_{A_2} \quad (56)$$

Вероятность того, что группа в направлении внутрь молекулы присоединена к конечной цепи, равна вероятности того, что все остальные группы в молекуле присоединены к конечным цепям. Эта вероятность для групп A_1 и A_2 составит соответственно

$$F(A_1^s) = F^{g-1}(A_1^{ns}) \cdot F^e(A_2^{ns}), \quad (57)$$

$$F(A_2^s) = F^g(A_1^{ns}) F^{e-1}(A_2^{ns}) \quad (58)$$

Так как эта система содержит нелинейные уравнения, то для нахождения всех корней, необходимо преобразовать ее к уравнению с одним неизвестным, подстановкой решения которого в остальные уравнения находятся все корни системы. С помощью несложных преобразований получаем

$$\begin{aligned} F(A_2^{ns}) &= \frac{P_{A_2}}{fP} \left\{ \frac{P_{A_1}}{P_{A_2}} [F(A_2^{ns}) - 1] + 1 \right\}^{g-1} \cdot F(A_2^{ns})^{e-1} \times \\ &\times [gP_{A_1}F(A_2^{ns}) + eP_{A_1}F(A_2^{ns}) - eP_{A_1} + eP_{A_2}] + 1 - P_{A_2} \end{aligned} \quad (59)$$

Общего решения этого уравнения для всех возможных f , g и e получить нельзя, так как величины функциональности стоят в показателях степени, поэтому его необходимо решать для каждого конкретного случая. Довольно легко получается решение при целочисленном $f \leq 4$. При дробных значениях f или при $f > 4$ можно искать приближенные решения, которые получаются с достаточной степенью точности, например графически. Одним из решений этого уравнения получается $F(A_2^{ns}) = 1$. Физически это означает, что все цепи имеют конечные размеры, этот корень относится к периоду до гелеобразования. Вероятность существования конечных цепей после гель-точки определяет корень < 1 .

В общем случае, когда мономер имеет n типов групп, с функциональностью по каждому типу g_i , $\sum_{i=1}^n g_i = f$, уравнение, аналогичное (59), имеет следующий вид:

$$F(A_1^{us}) = \frac{P_{A_1}}{fP} \sum_{i=1}^n \frac{g_i P_{A_i} \cdot \prod_{j=1}^n \left\{ \frac{P_{A_j}}{P_{A_1}} [F(A_1^{us}) + 1] + 1 \right\}^{g_i}}{\frac{P_{A_i}}{P_{A_1}} [F(A_1^{us}) - 1] + 1} + 1 - P_{A_1} \quad (60)$$

Согласно работам [27, 29], в золь фракцию (растворимую часть полимера) входят молекулы, не связанные с бесконечной цепью, т. е. те, которые имеют конечные размеры. Для произвольно выбранной молекулы вероятность конечности ее размеров равна вероятности того, что все ее группы присоединены к конечным цепям. Для рассматриваемой системы эта вероятность будет

$$w_i = F(A_i^{us}) F(A_i^s) = \prod_{i=1}^n F(A_i^{us})^{g_i} \quad (61)$$

Максимально возможное число узлов спшивки с функциональностью f равно количеству f -функционального реагента. Эта величина достигается лишь при полном завершении реакции. На практике 100%-ного превращения в трехмерной полимеризации добиться невозможно, какая-то часть групп всегда останется непрореагировавшей из-за пространственных затруднений или из-за ограниченной подвижности «подвешенных» групп. Для неоконченного процесса вероятность существования f -функциональных узлов спшивки равна вероятности того, что произвольно выбранная молекула окажется присоединенной к бесконечным цепям всеми своими группами, или того, что все группы не присоединены к конечным целям

$$X_f = \prod_{i=1}^n [1 - F(A_i^{us})]^{g_i} \quad (62)$$

При неполном завершении реакции возможно также существование узлов спшивки с функциональностью меньше f , вероятность образования узлов спшивки с функциональностью, например $h = f - 1$, равна вероятности того, что $f - 1$ групп присоединены к бесконечным цепям, а одна группа связана с конечной

$$X_{h,f} = \sum_{i=1}^n \frac{C_{g_i}^{g_i-1} F(A_i^{us}) \prod_{j=1}^n [1 - F(A_j^{us})]^{g_j}}{1 - F(A_i^{us})} \quad (63)$$

Такие же уравнения получаются и для узлов спшивки с меньшими значениями функциональности.

Рассмотрим случай сополимеризации f -функционального мономера А, содержащего n типов групп с функциональностью по каждому типу g_i с бифункциональным мономером типа В, группы которого имеют равную и постоянную активность. Система уравнений для определения вероятности существования конечных цепей составляется аналогично предыдущей

$$F(A_i^{us}) = P_{A_i} F(B^B) + 1 - P_{A_i} \quad (64)$$

$$F(B^s) = F(B^{us}) \quad (65)$$

$$F(B^{us}) = rP \sum_{i=1}^n \frac{g_i P_{A_i}}{fP} F(A_i^B) + 1 - rP \quad (66)$$

$$F(A_i^B) = \frac{\prod_{j=1}^n F(A_j^{us})^{g_j}}{F(A_i^{us})} \quad (67)$$

Корни этой системы уравнений находятся, как и ранее, решением уравнения с одним неизвестным и подстановкой его решения в остальные

$$F(B^{us}) = \frac{r}{f} \sum_{i=1}^n g_i P_{A_i} \frac{\prod_{j=1}^n [P_{A_j} F(B^{us}) + 1 - P_{A_j}]^{g_j}}{P_{A_i} F(B^{us}) + 1 - P_{A_i}} + 1 - rP \quad (68)$$

Выражения для числа узлов спивки имеют такой же вид, как и в случае гомополимеризации соотношения (62), (63), так как бифункциональный агент только удлиняет цепь. Для расчета доли золь-фракции нужно учесть следующее: выбирая наугад молекулу, мы можем взять как мономер A, так и мономер B. Вероятность выбрать молекулу одного сорта равна весовой доле этих молекул в смеси, поэтому количество золь-фракции для случая сополимеризации составит

$$w_s = w_A \prod_{i=1}^n F(A_i^{us})^{g_i} + w_B F(B^{us})^2 \quad (69)$$

26. Эффект замещения. Рассмотрим гомополимеризацию f -функционального мономера. Вероятность того, что произвольно выбранная группа, если смотреть в направлении из молекулы, присоединена к конечной цепи, будет складываться из вероятности того, что эта группа не прореагировала и что, прореагировав, она присоединится к конечной цепи

$$F(A_i^{us}) = P_{A_i} F(A_i^B) + 1 - P_{A_i} \quad (70)$$

Здесь, как и при расчете гель-точки, для любой группы в правой части уравнения стоит $F(A_i^B)$, так как реакции остальных групп учитываются в следующем уравнении. Вероятность того, что группа A_i присоединена к конечным цепям, если смотреть внутрь молекулы, равна вероятности того, что все остальные группы этой молекулы присоединены к конечным цепям. Но здесь есть некоторые отличия от предыдущего случая, так как группа A_i появляется лишь тогда, когда $i-1$ групп молекулы уже прореагируют

$$\begin{aligned} F(A_i^B) = & 1 - P_{A_1} + P_{A_2} F(A_1^B) [1 - P_{A_3} + \\ & + P_{A_3} F(A_1^B) [1 - P_{A_4} + \dots + P_{A_{i-1}} F(A_1^B) F(A_i^{us})]] \end{aligned} \quad (71)$$

Эта система преобразуется, так же как и предыдущие, к уравнению с одним неизвестным

$$\begin{aligned} F(A_i^B) = & 1 - P_{A_1} + P_{A_2} F(A_1^B) [1 - P_{A_3} + P_{A_3} F(A_1^B) \times \\ & \times [1 - P_{A_4} + \dots + P_{A_{i-1}} F(A_1^B) [P_{A_i} F(A_i^B) + 1 - P_{A_i}]]] \end{aligned} \quad (72)$$

Доля золь-фракции составит

$$w_s = F(A_i^B) \cdot F(A_i^{us}) \quad (73)$$

Доля f -функциональных узлов спивки

$$X_f = [1 - F(A_1^{us})]^f \cdot \prod_{i=1}^f P_{A_i} \quad (74)$$

Доля узлов спивки с функциональностью $h=f-1$

$$X_{h,f} = F(A_1^{us}) [1 - F(A_1^{us})]^{f-1} \prod_{i=1}^{f-1} P_{A_i} \quad (75)$$

Для случая сополимеризации f -функционального мономера А с зависимыми группами с бифункциональным мономером В, группы которого независимы друг от друга, а активность их постоянна, можно составить систему уравнений для определения вероятности существования конечных цепей, которая приводится к уравнению с одним неизвестным

$$\begin{aligned} F(B^{us}) = & rP \{1 - P_{A_2} + P_{A_2}F(B^{us}) \times \\ & \times [1 - P_{A_3} + P_{A_3}F(B^{us}) [1 - P_{A_4} + \dots \\ & \dots + P_{A_{f-1}}F(B^{us}) [P_{A_f}F(B^{us}) + 1 - P_{A_f}]]] \} + 1 - rP \end{aligned} \quad (76)$$

Доля золь-фракции для этого случая определяется следующим образом

$$w_s = w_A F(A_1^{us}) F(A_1^{us}) + w_B F(B^{us})^2 \quad (77)$$

Число узлов спивки здесь такое же, как и при гомополимеризации f -функционального мономера А.

36. Циклизация. Для описания характеристик спищих полимеров после гель-точки циклизации используем тот же параметр λ , определяющий долю «неэффективных» связей. В случае гомополимеризации f -функционального мономера А, который рассматривался в работе [29], с учетом образования циклов получаем характеристическое уравнение

$$F(A_1^{us}) = P(1 - \lambda) F^{f-1}(A^{us}) + 1 - P(1 - \lambda) \quad (78)$$

Это уравнение отличается от приводимого в работе [29] тем, что в нем вместо величины степени превращения P стоит значение эффективного превращения $P(1 - \lambda)$. В случае сополимеризации f -функционального мономера А с бифункциональным мономером В, в которых группы постоянной и независимой активности, влияние образования циклов приводит к следующему уравнению

$$F(A_1^{us}) = rP^2(1 - \lambda)^2 F(A^{us})^{f-1} + 1 - rP^2(1 - \lambda)^2 \quad (79)$$

С учетом циклизации для случаев неодинаковой или зависимой активности групп в мономерах уравнения (60), (68) и (72), (76) преобразуются соответственно

$$\begin{aligned} F(A_1^{us}) = & \frac{P_{A_1}(1 - \lambda_1)}{fP} \sum_{i=1}^n \frac{g_i P_{A_i} \prod_{j=1}^n \left\{ \frac{P_{A_j}(1 - \lambda_j)}{P_{A_i}(1 - \lambda_i)} [F(A_1^{us}) - 1] + 1 \right\}^{g_i}}{\frac{P_{A_i}(1 - \lambda_i)}{P_{A_1}(1 - \lambda_1)} [F(A_1^{us}) - 1]} + \\ & + 1 - P_{A_1}(1 - \lambda_1) \end{aligned} \quad (80)$$

$$F(B^{us}) = \frac{r(1 - \lambda_B)}{f} \sum_{i=1}^n g_i P_{A_i} \times \quad (81)$$

$$\times \frac{\prod_{j=1}^n [P_{A_j}(1-\lambda_j)F(B^{**}) + 1 - P_{A_j}(1-\lambda_j)]^{s_j}}{P_{A_f}(1-\lambda_f)F(B^{**}) + 1 - P_{A_f}(1-\lambda_f)} + 1 - rP(1-\lambda_B)$$

$$F(A_1^{**}) = 1 - P_{A_1}(1-\lambda_2) + P_{A_1}(1-\lambda_2)F(A_1^{**})[1 - P_{A_2}(1-\lambda_3) + \dots$$

$$\dots + P_{A_{f-1}}(1-\lambda_{f-1})F(A_1^{**})[P_{A_f}(1-\lambda_f)F(A_1^{**}) + 1 - P_{A_f}(1-\lambda_f)]] \quad (82)$$

$$F(B^{**}) = rP(1-\lambda_B)[1 - P_{A_1}(1-\lambda_2) + P_{A_1}(1-\lambda_2) \times$$

$$\times F(B^{**})[1 - P_{A_2}(1-\lambda_3) + \dots + P_{A_{f-1}}(1-\lambda_{f-1})F(B^{**})[P_{A_f}(1-\lambda_f)F(B^{**}) +$$

$$+ 1 - P_{A_f}(1-\lambda_f)]] + 1 - rP(1-\lambda_B) \quad (83)$$

Можно получить уравнения и для более сложных случаев сополимеризации k - f -функциональных мономеров, если в обоих мономерах группы зависимой или неодинаковой активности или в одном мономере реакционная способность групп не одинаковая, но постоянная, а в другом — зависимая. Уравнения для таких систем в общих случаях очень громоздки, поэтому здесь не приводятся.

Таким образом, вероятностный метод применим для расчета характеристик трехмерной полимеризации по механизму полиприсоединения в системах, которые не подчиняются упрощающим принципам Флори (одному или сразу нескольким). С его помощью получены уравнения, определяющие гель-точку и параметры формирующегося после гель-точки сетчатого полимера для систем с неодинаковой или зависимой активностью функциональных групп, а также с учетом вероятности образования циклов.

Выведенные соотношения справедливы не только для мономерных, но и для олигомерных систем, которые характеризуются, как известно, распределением по функциональности и по типам функциональности [31]. В случае олигомеров в расчетных формулах, как показано в работах [28, 29], следует использовать средневесовые значения f_w .

Полученные зависимости можно использовать для расчета относительной активности функциональных групп, или при известной реакционной способности групп рассчитывать характеристики процесса полимеризации и формирующейся сетки. И в том и другом случае используются кинетические уравнения для параллельных или последовательно-параллельных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Емельянов В. Н. Некоторые аспекты теории гелеобразования в реакциях полифункциональных соединений.— Успехи химии, 1976, т. 45, № 10, с. 1817.
2. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток.— Киев: Наукова думка, 1974, с. 208.
3. Flory P. J. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation.— J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 11, p. 3083.
4. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell. Univ. press, 1953, ch. 9.
5. Stockmayer W. H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-chain Polymers.— J. Chem. Phys., 1943, v. 11, p. 45.
6. Good I. J. The Joint Distribution for the Sizes of the Generation of Cascade Process.— Proc. Cambridge Philos. Soc., 1949, v. 45, p. 360.
7. Good I. J. Cascade Theory and the Molecular Weight Averages of the Sol-fraction.— Proc. Roy. Soc. A, 1963, v. 272, p. 54.

8. *Gordon M.* Good's Theory of Cascade Processes Applied to the Statistics of Polymer Distributions.— Proc. Roy. Soc. A, 1962, v. 268, p. 240.
9. *Gordon M., Scantlebury G. R.* Non-random Polycondensation, Statistical Theory of Substitution Effect.— Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 604.
10. *Gordon M., Scantlebury G. R.* Statistical Kinetics of Polyesterification of Adipic Acid with Pentaeritritol or Trimethylol ethane.— J. Chem. Soc., A, 1967, № 1, p. 3.
11. *Dobson G. R., Gordon M.* Configuration Statistics of Highly Branched Polymer System.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 12, p. 2389.
12. *Gordon M., Malcolm G. N.* Configurational Statistics of Copolymer Systems.— Proc. Roy. Soc. A, 1966, v. 295, p. 29.
13. *Gordon M., Parker T. G.* The Graph-like State of Matter. I. Statistical Effect of Correlation due to Substitution Effects Including Steric Hindrance on Polymer Distributions.— Proc. Roy. Soc. C, 1971, v. 69, p. 181.
14. Душек К. Статистика образования трехмерных полимерных сеток.— В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 14.
15. Dušek K., Prins W. Structure and Elasticity of Noncristalline Polymer Network.— Adv. Polymer Sci., 1969, v. 6, p. 3.
16. Кучанов С. И., Письмен Л. М. Расчет кинетики поликонденсации мономеров, содержащих реакционные центры различной активности.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 131.
17. Кучанов С. И., Письмен Л. М. Расчет кинетики поликонденсации иономеров, содержащих реакционные центры переменной активности.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 886.
18. Иржак В. И. Статистическая теория гелеобразования.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 535.
19. Case L. C. Molecular Distributions in Polycondensation Involving Unlike Reactants. I. Gelation.— J. Polymer Sci., 1957, v. 26, p. 333.
20. Di Giacomo A. Size Distribution and Gelation in Condensation Polymers with Unsymmetric Reactants.— J. Polymer Sci., 1960, v. 47, p. 435.
21. Забродин В. Б., Зыков В. И., Чуй Г. Н., Жабенко В. А., Лагутин М. А., Морозов В. А. Гелеобразование в системах с различными реакционными способностями концевых групп.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, 1551.
22. Иржак В. И. Кинетика поликонденсационных процессов.— Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 42.
23. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов.— Киев: Наукова думка, 1970, с. 279.
24. French D. M. Crosslink Density from Sol-gel Contents.— J. Macromolec. Sci. A, 1977, v. 11, № 3, p. 643.
25. Дорожкин В. П., Александрова Т. В. Анализ процессов образования сетки в уретановых эластомерах с помощью теории ветвящихся процессов.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 853.
26. Кармин Б. К. Влияние структуры каучуков на технические свойства резин.— В кн.: Труды Международной конференции по каучуку и резине. М.: Химия, 1971, с. 49.
27. Scanlan J. The effect of Network Flaws on the Elastic Properties of Vulcanizates.— J. Polymer Sci., 1960, v. 43, № 142, p. 501.
28. Macosko C., Miller D. A New Derivation of Average Molecular Weight of Nonlinear Polymers.— Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 199.
29. Miller D., Macosko C. A New Derivation of Post Gel Properties of Network Polymers.— Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 206.
30. Эмануэль Н. М., Кнопре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974, с. 400.
31. Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузав А. И. Реакционноспособные олигомеры. Распределение по типам функциональности.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 201.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
24.XI.1980

GELATION AND NETWORK FORMATION
IN POLYADDITION REACTIONS

Kotchetov D. P., Spirin Yu. L.

S u m m a r y

With the aid of probabilistic method the equations determining the gel-point position and characteristics of cross-linked polymers being formed according polyaddition mechanism for systems non-obeyed to simplifying Flory's principles are derived. The cases of different activities of monomers, the substitution effects and cyclization as well as the simultaneous action of these factors are discussed.