

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

УДК 541.64:542.954

РАСЧЕТ ГЕЛЬ-ТОЧКИ С УЧЕТОМ РЕАКЦИИ ЦИКЛООБРАЗОВАНИЯ

Королев С. В., Кучанов С. И., Слинько М. Г.

На примере равновесий гомополиконденсации мономера произвольной функциональности в предположении малости доли внутримолекулярных реакций по сравнению с межмолекулярными теоретически исследована зависимость критической конверсии в точке гелеобразования от концентрации полимера в растворе, термодинамического качества растворителя, гибкости полимерной цепи и функциональности исходного мономера. При различных значениях параметров, характеризующих эти факторы, в гель-точке вычислены средние размеры циклов, весовая доля входящих в них звеньев и другие статистические характеристики. Показано существование такой области разбавления, в которой зависимость критической конверсии от обратной концентрации полимера близка к прямолинейной, однако качественно отличается от предсказываемой имеющимися полуэмпирическими теориями.

Одной из основных задач теории разветвленной поликонденсации является расчет критического значения конверсии p^* , при которой в реакционной системе образуется макроскопическая сетчатая структура. Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что наблюдается зависимость p^* от степени разбавления в реакционной системе и жесткости образующегося полимера [1]. Эта зависимость не находит объяснения в рамках теории идеальной поликонденсации, которая дает значение критической конверсии для многих систем несколько ниже наблюдаемой экспериментально. В концентрированных растворах разница составляет обычно ~10%, что позволяет учитывать циклообразование как малый поправочный фактор к основной реакции межмолекулярной конденсации. В таких системах основную часть циклических фрагментов будут составлять простые циклы, что позволяет использовать для расчета гель-точки результаты, полученные в предыдущей работе [2] (в данной работе мы сохраним все обозначения этой статьи).

Для того чтобы определить гель-точку в рассматриваемой модели равновесной гомополиконденсации мономера RA' с учетом циклообразования, нужно найти условие появления в системе бесконечных полимерных структур [3]. На языке теории ветвящихся процессов это означает, что число потомков одной размножающейся частицы может стать бесконечным, при этом обращается в единицу $\partial F/\partial y$ в точке $y=1$, $s=1$. Согласно формулам (1), (18) из работы [2], получим условие гелеобразования

$$\alpha = \left[f\beta_0 + (f-2) \sum n\beta_n - 1 \right]^{-1} = [f\beta_0 + (f-2)(1-\beta_0)P_w - 1]^{-1} \quad (1)$$

Эта формула связывает статистические параметры α и β_0 , так что в отличие от идеальной поликонденсации, где критическое значение конверсии $p_{\text{кр}}^* = (f-1)^{-1}$ определяет гель-точку, в рассматриваемой модели на множестве статистических параметров α , β_0 мы имеем, согласно уравнению (1), линию гелеобразования, отделяющую в плоскости (α, β_0) область гелеобразования от растворимого полимера (рис. 1, а). Каждой точке этой линии соответствует определенное значение ϵ , являющееся ее параметром. При $\epsilon=0$ имеем $\beta_0=1$, $d_0=1$; с возрастанием ϵ значение β_0 монотонно убывает, а весовая доля $\omega_n=1-d_0$ звеньев, входящих в циклы, возрастает. Это, как и все дальнейшие качественные выводы, следует из соответствующих формул. Во всех (за исключением одного выделенного $f=3$, при

$K_1 \neq 0$ – кривые 1, 2) случаях при бесконечном разбавлении, когда $N \rightarrow 0$, $\varepsilon \rightarrow \infty$, значения $\beta_0 \rightarrow 0$, $\omega_{\text{д}} \rightarrow 1$ и система состоит из непосредственно соединенных между собой циклических фрагментов одинакового минимально возможного размера $n_{\text{мин}}$ ($n_{\text{мин}}=4$ для кривой 3, $n_{\text{мин}}=1$ для кривых 1, 1', 2, 2'). Эти фрагменты, имеющие в начале второй стадии функциональность $(f-2)n_{\text{мин}}$, образуют гель при предельной конверсии эффективных групп

$$\alpha_{\text{пп}} = [(f-2)n_{\text{мин}} - 1]^{-1} \quad (2)$$

в соответствии с теорией идеальной поликонденсации. В выделенном слу-

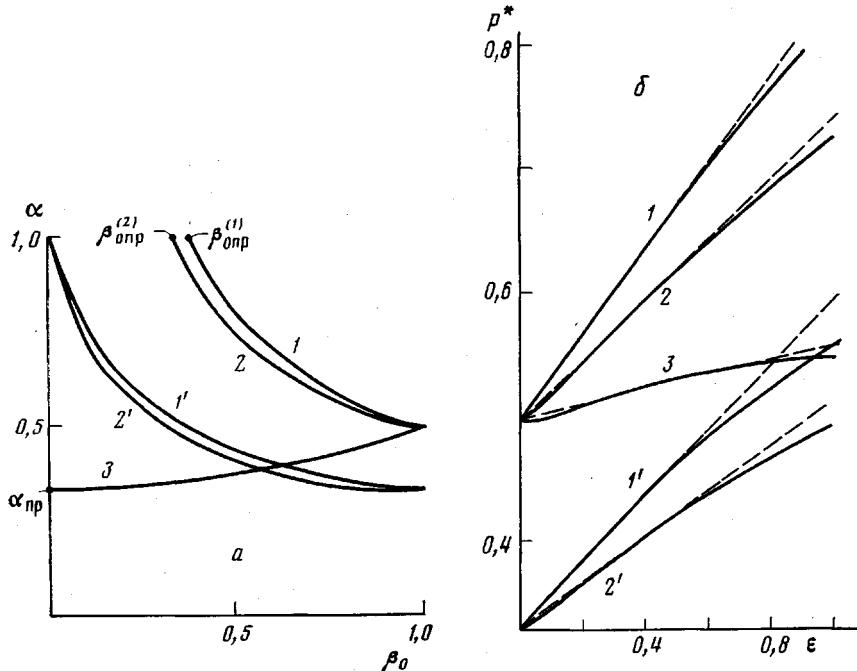


Рис. 1. Кривые гелеобразования (а) и теоретическая зависимость $p^*(\varepsilon)$ (б) при поликонденсации мономеров RA^3 (1–3) и RA^4 (1', 2') для систем первого типа с $s=0,9$ (1, 1'), $s=0,5$ (2, 2') и для полиметилсилооксана (3). Область гелеобразования находится выше соответствующих кривых (а); штриховые прямые построены по формуле (6) (б)

чае $f=3$, $K_1 \neq 0$ существует критическое значение $\varepsilon=\varepsilon_{\text{пп}}$ (и соответствующее ему $\beta_0=\beta_{0\text{пп}}$), выше которого гель вообще не образуется ($\varepsilon_{\text{пп}}^{(1)}=1,532$, $\varepsilon_{\text{пп}}^{(2)}=2,429$ для кривых 1 и 2 соответственно). Это связано с подавлением гелеобразования большим количеством монофункциональных циклов размера $n_{\text{мин}}=1$ в начале второй стадии. Значение $\beta_{0\text{пп}}$ в отличие от $\alpha_{\text{пп}}$ зависит, хотя и слабо, от качества растворителя.

Линии гелеобразования соответствует в трехмерном пространстве определяющих параметров поверхность, задаваемая уравнением

$$2k = A(\varepsilon) - B(\varepsilon)z_{\text{от}}/N \quad (3)$$

Коэффициенты A и B (рис. 2) зависят от ε неявным образом через параметры α , β_0 . Для нахождения этой зависимости следует подставить конверсию p , выраженную с помощью соотношений (2), (8) работы [2] через α , β_0 , в формулы

$$A = \frac{\alpha p}{(1-\alpha)(1-p)}, \quad B = \frac{2\alpha}{f(1-\alpha)(1-p)}$$

Значения α и β_0 определяются по ε с помощью соотношений (1) и

$$\varepsilon = \frac{f(1-\beta_0) \sum nK_n}{(f-2\beta_0) \sum nK_n [\alpha(f-1)\beta_0]^n}$$

Последнее получается из уравнений (2), (11), (18) работы [2].

Поверхность, задаваемая уравнением (3), пересекает при $\varepsilon=0$ плоскость $(k, z_{\text{от}}/N)$ по прямой

$$k = \frac{1}{2(f-2)^2} - \frac{(f-1)}{f(f-2)} \frac{z_{\text{от}}}{N},$$

что соответствует идеальной поликонденсации. При приближении к этой прямой, когда $\delta \rightarrow 1$, P_N и P_W стремятся соответственно к конечному и бесконечному пределам, поскольку в реальных системах при $n \gg 1$ $K_n \sim n^{-2-s}$,

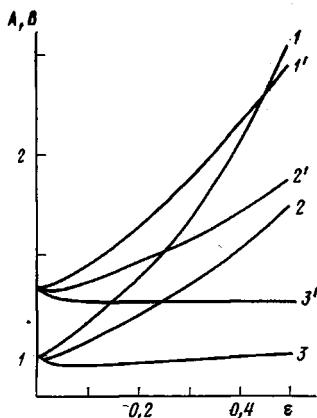


Рис. 2. Зависимость от ε коэффициентов A (кривые 1-3) и B (кривые 1'-3') в формуле (3) при поликонденсации мономера RA^3 для систем первого типа с $s=0,9$ (1, 1'), $s=0,5$ (2, 2') и для полиметилсиликсана (3, 3')

где $0,5 \leq s < 1$. Значение параметра s всегда лежит в указанном интервале и определяется термодинамическим качеством растворителя по отношению к полимеру [4], так что $s=0,5$ для θ -растворителя и s близко к единице для очень хорошего растворителя.

Принципиальным является вопрос о том, в какую сторону сдвигается значение конверсии p^* в гель-точке по отношению к $p_{\text{яд}}^* = (f-1)^{-1}$ за счет учета влияния реакций циклообразования. Сама по себе постановка этого вопроса является оригинальной, поскольку ни в одной из известных нам теоретических работ, за исключением обзора [5], не указано на возможность ее уменьшения ($p^* < p_{\text{яд}}^*$). Вместе с тем имеется целый ряд экспериментальных работ [1], где такое уменьшение наблюдалось на некоторых конкретных системах. Как показал анализ, в рамках нашей модели значение p^* не зависит от $z_{\text{от}}/N$ и k , а определяется лишь ε и относительными вероятностями образования циклов различных размеров $q_n = K_n / \sum K_n$.

Независимо от распределения этих вероятностей качественное поведение $p^*(\varepsilon)$ имеет универсальный характер: при $0 < \varepsilon < \varepsilon_1$ $p^* < p_{\text{яд}}^*$, а при $\varepsilon > \varepsilon_1$ $p^* > p_{\text{яд}}^*$. Критическое значение параметра $\varepsilon = \varepsilon_1$ определяется по формуле

$$\varepsilon_1 = \frac{f(1-\beta_0) \sum nK_n}{(f-2\beta_0) \sum nK_n (2\beta_0^2 - \beta_0)^n}, \quad (4)$$

где $0,5 < \beta_0 < 1$ – единственное решение уравнения

$$\frac{f-2+2f\beta_0}{(f-2)(2\beta_0-1)} = \frac{\sum n^2 K_n (2\beta_0^2 - \beta_0)^n}{\sum n K_n (2\beta_0^2 - \beta_0)^n}. \quad (5)$$

Для объяснения такой зависимости $p^*(\epsilon)$ отметим факторы, вызывающие отклонение p^* от p_{id}^* . При образовании циклов на первой стадии происходит расходование функциональных групп при одновременном изменении средневесовой функциональности системы. Первый из этих двух факторов увеличивает конверсию в гель-точке, в то время как второй, увеличивая при $\bar{P}_w > f/(f-2)$ (уменьшая при $\bar{P}_w < f/(f-2)$) средневесовую функциональность, уменьшает (увеличивает) p^* . В области достаточно малых ϵ , где $\bar{P}_w \gg 1$, второй из указанных факторов доминирует, приводя к $p^* < p_{id}^*$ в этой области. При увеличении ϵ в области $\epsilon > \epsilon_1$, наоборот, преувеличивает первый фактор, а поэтому здесь $p^* > p_{id}^*$.

Допущение о том, что каждое мономерное звено входит не более чем в один цикл, заложенное в основу рассматриваемой модели, предполагает малый относительный вклад реакций циклообразования, что соответствует условию $\epsilon \ll 1$. Поэтому представляет интерес исследовать зависимость $p^*(\epsilon)$ в области малых ϵ . Имеется целый ряд экспериментальных исследований по изучению этой зависимости [6–10], где показано, что она имеет линейный характер и значение p^* при $\epsilon \rightarrow 0$ экстраполируется к величине, очень близкой к $(f-1)^{-1}$. Обработку указанных экспериментальных данных проводили на основе полуэмпирических соотношений Килба и Фриша [11, 12]. Как будет показано ниже, в рамках рассматриваемой нами теории может быть обоснована линейная зависимость конверсии в гель-точке от обратной концентрации мономерных звеньев в системе и найден наклон соответствующей прямой. Его величина отличается от эмпирического значения в работах [11, 12] и определяется функциональностью f и относительными вероятностями q_n образования циклов различных размеров. Можно отметить также, что полуэмпирическая теория не предсказывает возможного уменьшения p^* по сравнению с $p_{id}^* = (f-1)^{-1}$.

Как показал анализ, простое разложение в ряд Тейлора функции $p^*(\epsilon)$ в окрестности точки $\epsilon=0$, где $p^*(0) = (f-1)^{-1}$, невозможно, поскольку в точке $\epsilon=0$ эта функция неаналитична. Однако можно показать линейный характер зависимости $p^* = a + b\epsilon$ в окрестности точки ϵ_2 , где обращается в нуль вторая производная функции $p^*(\epsilon)$. Для этого следует разложить $p^*(\epsilon)$ в окрестности точки ϵ_2 и ограничиться первыми тремя членами разложения. Коэффициент a с точностью до членов порядка ϵ_2^3 равен $(f-1)^{-1}$, а коэффициент b с большой точностью определяется формулой

$$b = \frac{(f-2) \left[(3f-2) \sum n K_n \delta^n - (f-2) \sum n^2 K_n \delta^n \right]}{f(f-1)^2 \sum n K_n}, \quad (6)$$

где δ — решение уравнения

$$\frac{\sum n^3 K_n \delta^n}{\sum n^2 K_n \delta^n} = \frac{3f-2}{f-2},$$

которое всегда существует при условии, что хотя бы одно из K_n с $n < (3f-2)/(f-2)$ отлично от нуля.

В большинстве полученных выше теоретических формул входят величины K_n . Для того чтобы проанализировать их влияние на гель-точку, рассмотрим два типа систем. В системах первого типа функциональные группы в исходных олигомерах разделены достаточно большим числом m одинаковых гибких связей, а поэтому минимальная возможная длина цикла настолько велика, что вероятность его образования и все константы равновесия K_n могут быть рассчитаны в рамках асимптотической теории типа [13]. Однако в отличие от теории работы [13], применимой лишь в θ -растворителе, где $K_n = \gamma n^{-2.5}$, мы будем полагать, что $K_n = \gamma n^{-2-s}$. Значение s , как уже отмечалось, лежит в пределах от $s=0.5$ (для θ -растворителя) до $s=0.92$ [4] (для хорошего растворителя). Параметр γ в случае

θ -растворителя равен

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi m C_\infty} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{N_A l_0^3}$$

где C_∞ — характеристическое отношение для исходных олигомеров [14], l_0 — длина каждой из скелетных связей в них, а N_A — число Авогадро. Увеличением числа связей m , разделяющих функциональные группы в исходных олигомерах, или увеличением характеризуемой C_∞ жесткости мономерного звена можно при одних и тех же значениях концентрации исходных олигомеров N достигать все меньших величин ϵ . Оказывается, что параметр γ определяет только масштаб концентраций N , поскольку при фиксированных значениях $\epsilon = \zeta(1+s)/N$ ($\zeta(1+s)$ — дзета-функция Римана) форма поверхности гелеобразования и все наблюдаемые характеристики системы не зависят от γ . Для систем этого типа во всем диапазоне изменений s значения ϵ_1 , определяемые уравнениями (4), (5), малы ($\epsilon_1=0,0119$ при $s=0,5$; $\epsilon_1=0,0003$ при $s=0,9$). Величина наклона линейного участка зависимости $p^*(\epsilon)$ возрастает от $b=0,232$ при $s=0,5$ до $b=0,339$ при $s=0,9$.

В системах второго типа значение m невелико, в результате чего $K_n = \gamma n^{-2-s}$ только для достаточно больших n . При меньших n зависимость K_n от n будет определяться спецификой конкретных мономеров. Поскольку провести прямые экспериментальные измерения константы равновесия реакции циклообразования полифункциональных мономеров RA' с $f>2$, по-видимому, затруднительно, в первом приближении мы воспользуемся данными по измерению K_n при циклообразовании модельного бифункционального мономера $RA^2D'^{-2}$. Можно ожидать, что соединения RA' и $RA^2D'^{-2}$, отличающиеся от первого заменой $f=2$ функциональных групп А на нереакционноспособные заместители D, при не слишком большом отличии А и D будут обладать близкими наборами конформаций с учетом их вероятностей, а следовательно, мало отличающимися наборами K_n . В качестве примера можно привести подробно изученную в работе [15] реакцию циклообразования полидиметилсилоксана, которую можно рассматривать как модельную для циклообразования при поликонденсации метилсилоксана. Для иллюстративного расчета гель-точки в этой системе воспользуемся приведенными в работе [15] значениями K_n .

В системах второго типа запрещены циклы с начальными значениями n из-за высокой их напряженности (в нашем примере поликонденсации диметилсилоксана минимально допустимый размер цикла $n_{\min}=4$), что приводит к увеличению по сравнению с системами первого типа средневесового размера цикла \bar{P}_w при тех же ϵ . В результате значение ϵ_1 увеличивается ($\epsilon_1=0,057$), линейный участок зависимости $p^*(\epsilon)$ сдвигается в область больших ϵ , а его наклон заметно падает (рис. 1, б) в соответствии с формулой (6) ($b=0,058$). К тому же слабое возрастание p^* при увеличении ϵ компенсируется убыванием α , в результате чего коэффициенты A и B в формуле (3) практически постоянны (рис. 2).

Влияние термодинамического качества растворителя на положение гель-точки наиболее отчетливо можно проследить на системах первого типа. На рис. 1, 2 представлены теоретические зависимости для двух предельных случаев — хорошего ($s=0,9$) и θ -растворителя ($s=0,5$). Расчеты показывают, что все кривые с промежуточными значениями s лежат между соответствующими предельными кривыми, монотонно приближаясь от первой ко второй с уменьшением s , поскольку при $K_n = \gamma n^{-2-s}$ зависимость от s суммы $\sum n^i K_n \delta^n$ ($i=1, 2$) и их отношения монотонны.

Приведем таблицу зависимости от ϵ некоторых статистических характеристик полимера при различном качестве растворителя, минимальной разрешенной длине цикла n_{\min} и функциональности f мономера. Здесь ϵ' означает долю связей, образовавшихся в результате внутримолекулярных

реакций, а \bar{P}_N — среднечисленный размер цикла

$$\varepsilon' = \frac{2 \sum N_n}{fpN} = \frac{2\omega_{\text{ц}}}{fp\bar{P}_N} \quad \bar{P}_N = \frac{\sum nN_n}{\sum N_n} = \frac{\sum nK_n\delta^n}{\sum K_n\delta^n}$$

Величина ε' служит наряду с ε и $\omega_{\text{ц}}$ критерием применимости предположения о малой доле внутримолекулярных реакций. Системы 1, 2 в таблице относятся к первому типу со значениями $s=0,9$ и $s=0,5$ соответ-

Зависимость от разбавления некоторых статистических параметров различных полимерных систем

Мономер	Система, №	ε	p^*	β_0	α	\bar{P}_W	\bar{P}_N	$\omega_{\text{ц}}$	ε'
RA ³	1	0,001	0,500	1,000	0,500	5,74	1,42	0,001	0,001
		0,050	0,516	0,984	0,500	3,00	1,37	0,047	0,044
		0,100	0,533	0,968	0,503	2,65	1,35	0,091	0,084
		0,200	0,568	0,934	0,511	2,33	1,33	0,174	0,154
		0,300	0,603	0,899	0,522	2,15	1,31	0,252	0,213
		0,400	0,636	0,862	0,536	2,02	1,29	0,324	0,264
		0,500	0,670	0,823	0,552	1,93	1,27	0,392	0,307
	2	0,001	0,499	1,000	0,499	14,51	1,83	0,001	0,001
		0,050	0,508	0,986	0,494	4,65	1,62	0,040	0,033
		0,100	0,520	0,973	0,494	3,86	1,57	0,076	0,062
		0,200	0,545	0,984	0,497	3,20	1,51	0,141	0,114
		0,300	0,569	0,923	0,503	2,87	1,47	0,201	0,160
		0,400	0,593	0,897	0,509	2,65	1,44	0,257	0,200
		0,500	0,616	0,870	0,517	2,49	1,42	0,309	0,236
RA ⁴	3	0,001	0,499	1,000	0,499	17,71	5,96	0,001	0,000
		0,050	0,500	0,988	0,488	7,27	5,17	0,034	0,009
		0,100	0,504	0,979	0,483	6,40	5,01	0,059	0,016
		0,200	0,512	0,964	0,477	5,73	4,85	0,099	0,027
		0,300	0,519	0,952	0,472	5,43	4,77	0,132	0,035
		0,400	0,525	0,941	0,469	5,25	4,72	0,159	0,043
		0,500	0,530	0,931	0,466	5,13	4,68	0,182	0,049
	4	0,001	0,333	1,000	0,332	11,83	1,81	0,001	0,001
		0,050	0,339	0,981	0,326	3,73	1,56	0,038	0,035
		0,100	0,348	0,964	0,325	3,10	1,50	0,070	0,067
		0,200	0,367	0,932	0,325	2,59	1,43	0,127	0,120
		0,300	0,386	0,903	0,326	2,34	1,39	0,177	0,165
		0,400	0,404	0,874	0,329	2,17	1,36	0,223	0,204
		0,500	0,420	0,847	0,331	2,06	1,34	0,266	0,237

ственно, система 3 второго типа (*метилсиликсан, $n_{\text{мин}}=4$*), система 4 первого типа с $s=0,5$. Как уже отмечалось, зависимость конверсии $p^*(\varepsilon)$ в гель-точке носит универсальный характер: небольшое уменьшение p^* при малых ε сменяется монотонным его возрастанием (рис. 1, б). Конверсия α эффективных групп вначале также убывает во всех случаях; в дальнейшем она продолжает убывать или возрастает в зависимости от своего предельного значения (2). Анализ показывает, что с ростом ε величины β_0 , δ , \bar{P}_w , \bar{P}_N , $d_0=1-\omega_{\text{ц}}$ убывают монотонно. Как видно из таблицы, значение \bar{P}_N лишь немногого превышает минимально разрешенный размер цикла $n_{\text{мин}}$, а \bar{P}_w приближается к нему при возрастании ε , при этом распределение циклов по их размерам становится все более узким (в пределе $\varepsilon \rightarrow \infty$, как уже отмечалось, в системе существуют только циклы размера $n_{\text{мин}}$). Следовательно, при не слишком больших концентрациях (в области $\varepsilon > \varepsilon_1$, где $p^* > p_{\text{яд}}$) в системе в основном присутствуют циклы малой длины. Значение доли звеньев $\omega_{\text{ц}}$, входящих в циклы, и доли ε' связей, образовавшихся в результате внутримолекулярных реакций, не превышает ε , что свидетельствует о справедливости предположения о малой доле этих реакций по сравнению с межмолекулярными при малых ε .

При переходе от θ -растворителя к хорошему растворителю происходит набухание макромолекулы, что приводит к уменьшению образования циклов, в первую очередь больших. В результате следует ожидать уменьшения средних размеров циклов \bar{P}_w , \bar{P}_n и доли ω_n приходящихся на них звеньев, а также увеличения доли β_0 эффективных групп, приходящихся на линейные участки. Расчеты подтверждают этот вывод. (Ср. строки $\varepsilon=0,200$ системы 1 и $\varepsilon=0,300$ системы 2. Эти значения ε соответствуют одинаковым концентрациям N мономерных звеньев в системах 1 и 2 при равенстве коэффициентов γ .) Уменьшение \bar{P}_w влечет за собой увеличение конверсии α эффективных групп в гель-точке, поскольку падает средневесовая функциональность спивающихся во второй стадии фрагментов. Интересно отметить, что общая конверсия p^* функциональных групп при фиксированных N практически не зависит от качества растворителя, так как увеличение α при переходе к большим значениям ε компенсируется уменьшением $\omega_n=1-\beta_0$ (см. формулу (8) из работы [2]), и, следовательно, меньшим расходованием функциональных групп на образование циклов. Ситуация несколько изменится, если различные системы первого типа сравнивать между собой при одинаковых значениях безразмерного параметра ε . Поскольку при улучшении растворителя, приводящего к набуханию макромолекулы, уменьшается эффективная локальная концентрация функциональных групп этой молекулы, для сохранения значения ε следует соответственно уменьшить концентрацию мономерных звеньев в растворе. Это приведет к дальнейшему уменьшению \bar{P}_w и \bar{P}_n и увеличению α . Напротив, на величины β_0 , ω_n , ε' улучшение растворителя и уменьшение концентрации действуют в противоположных направлениях, в результате чего при одинаковых ε система 1 имеет большие значения ω_n , ε' и меньшие значения β_0 , чем система 2. Увеличение одновременно α и ω_n приводит к возрастанию p^* и наклона линейного участка $p^*(\varepsilon)$ (рис. 1, б).

Как следует из таблицы, изменение n_{\min} влияет на различные характеристики системы значительно сильнее, чем изменение качества растворителя. Средние размеры циклов резко возрастают в соответствии с увеличением n_{\min} (переход от системы 2 к системе 3). Запрет на образование малых циклов приводит к уменьшению доли ω_n звеньев в циклах и соответственному увеличению β_0 . Значение ε' становится гораздо меньше ω_n , поскольку образование каждой внутримолекулярной связи ведет к большему по сравнению с системой 2 увеличению числа звеньев в циклах. В соответствии с формулой (2) качественно меняется поведение $\alpha(\varepsilon)$ (рис. 1, а). Одновременное уменьшение α и ω_n приводит к заметному падению p^* и соответственно уменьшению наклона линейного участка $p^*(\varepsilon)$ (рис. 1, б).

Наконец, сравнивая между собой системы 2 и 4, отличающиеся только функциональностью f исходного мономера, отметим различные пределы изменения $\alpha(\varepsilon)$ и $p^*(\varepsilon)$ в соответствии с их начальными значениями $\alpha(0)=p^*(0)=p_{\text{нд}}=(f-1)^{-1}$ и формулой (2). Характер изменения $p^*(\varepsilon)$ остается прежним (рис. 1, б), величины β_0 , \bar{P}_w , \bar{P}_n , ω_n , ε' , как видно из таблицы, слабо зависят от функциональности исходного мономера.

Таким образом, из анализа данных, приведенных в таблице, можно сделать вывод, что диапазон изменения параметра ε можно разбить на две характерные области. В первой из них ($\varepsilon < \varepsilon_1$) существенна роль циклов больших размеров по сравнению с \bar{P}_n . Во второй области ($\varepsilon > \varepsilon_1$) их влияние на положение точки гелеобразования p^* становится по мере увеличения ε все менее заметным. При этом основным фактором, влияющим на значение p^* , оказывается определяемое термодинамикой распределение вероятностей образования циклов малых размеров.

Основные экспериментальные данные по определению зависимости гель-точки от разбавления приведены в литературе для гетерополиконденсации полифункционального и бифункционального мономеров. Для их обработки многие авторы [8–10] пользуются полуэмпирической формулой Килба [11], которая в обозначениях предыдущей работы [2] для гетерополиконденсации мономеров функциональности f и $g=2$ имеет сле-

дующий вид:

$$p_A p_B [f - 1 - \varepsilon \Phi] = 1, \quad (7)$$

где Φ не зависит от ε . Для того чтобы найти аналогичное условие в рамках рассматриваемой нами модели, следует воспользоваться известным алгоритмом [3]. В данном случае следует продифференцировать производящие функции F_A , F_B (формулы (23) работы [2]) по y_A , y_B в точке $y_A = y_B = 1$, $s=1$ и приравнять к нулю определитель, составленный соответствующим образом из этих производных

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial y_A} - 1 \right) \left(\frac{\partial F_B}{\partial y_B} - 1 \right) - \frac{\partial F_A}{\partial y_B} \frac{\partial F_B}{\partial y_A} = 0$$

При этом условие гелеобразования запишется в виде

$$\alpha_A \alpha_B \left[f \beta_{A,0} - 1 + (f-2) \sum_n n \beta_{A,n} \right] = 1 \quad (8)$$

Для того чтобы сравнить формулы (7) и (8), введем следующие величины:

$$\delta_A(\varepsilon) = p_A - \alpha_A, \quad \delta_B(\varepsilon) = p_B - \alpha_B, \quad \delta_A'(\varepsilon) = 1 - \beta_{A,0},$$

удовлетворяющие очевидным условиям

$$\delta_A(0) = \delta_B(0) = \delta_A'(0) = \beta_{A,n}(0) = 0$$

Тогда уравнение (8) запишется в виде

$$p_A p_B [f - 1 - \Delta(\varepsilon)] = 1,$$

где функция $\Delta(\varepsilon)$, обращающаяся в нуль при $\varepsilon=0$, равна

$$\begin{aligned} \Delta(\varepsilon) = & (f-1) (\delta_A p_B + \delta_B p_A - \delta_A \delta_B) + \left[f \delta_A' - (f-2) \sum_n n \beta_{A,n} \right] \times \\ & \times (p_A - \delta_A) (p_B - \delta_B) / p_A p_B \end{aligned}$$

Как показывает анализ, функция $\Delta(\varepsilon)$ не представляется в виде $\Delta(\varepsilon) = \varepsilon \Phi$ при $\varepsilon \rightarrow 0$, в то время как в соответствии с ее выводом формула (7) должна выполняться тем лучше, чем меньше ε .

Можно провести детальный анализ условий гелеобразования для гетерополиконденсации аналогично тому, как это было сделано выше. Поскольку результаты не приведут к принципиально новым выводам по сравнению с гомополиконденсацией, целесообразность такого расчета возникает при наличии соответствующих экспериментальных данных. Однако нам не удалось найти экспериментальных работ, в которых бы четко указывалось на равновесный режим протекания реакции. При наличии таких работ не возникает принципиальных трудностей провести сравнение теоретической зависимости с экспериментальной.

Литература

- Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 245 с.
- Кучанов С. И., Королев С. В., Слинько М. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2160.
- Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 367 с.
- McKenzie D. S. Phys. Reports. C, 1976, v. 27, № 2, p. 35.
- Кучанов С. И., Брун Е. Б. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 2, с. 297.
- Stockmayer W. H., Weil L. In: Advances Fronts in Chemistry. N. Y.: Reinhold Publ. Corp., 1945, v. 1, p. 61.
- Waltcher I., Miller I. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 11, p. 3006.
- Peters R. H., Stepto R. F. T. In: The Chemistry of Polymerisation Processes. London: Soc. Chem. Ind., 1965, p. 157.
- Smith R. S., Stepto R. F. T. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 8, S. 2365.
- Ross-Murphy S. B. J. Polymer Sci. Polymer Simp., 1975, № 53, p. 11.
- Kilb R. W. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 969.

12. Frish H. L. 128th Meet. Amer. Chem. Soc.- Minneapolis, 1955 (Preprints).
13. Jacobson H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 12, p. 1600.
14. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
15. Wright P. V. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 1, p. 51.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.VI.1981

**CALCULATION OF GEL-POINT TAKING INTO ACCOUNT
THE CYCLIZATION REACTIONS**

Korolev S. V., Kuchanov S. I., Slin'ko M. G.

S u m m a r y

For equilibrium homopolycondensation of the monomer of arbitrary functionality with assumption about the negligible role of intramolecular reactions comparing with intermolecular the dependence of critical conversion in gel-point on the concentration of polymer in solution, thermodynamic quality of the solvent, flexibility of polymer chain and functionality of initial monomer has been theoretically studied. For various values of parameters characterizing these factors the average dimensions of cycles, the weight fraction of units incorporated in them and other statistical characteristics were calculated in gelation point. The existence of dilution region with dependence of critical conversion on reverse concentration of the polymer being close to linear one, but differing from predicted by known semiempirical theories was shown.