

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

1982

№ 10

УДК 541(64+24):542.954

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
С УЧЕТОМ «ЭФФЕКТА ЗАМЕЩЕНИЯ»

*Кучанов С. И., Поволоцкая Е. С.*

Сформулирован общий алгоритм расчета ММР неидеальных поликонденсационных систем с учетом «эффекта замещения». Этот алгоритм, позволяющий значительно сократить при расчете ММР затраты машинного времени, проиллюстрирован подробно на примере линейной необратимой гомополиконденсации. Показано, что все реакционные системы в зависимости от значений кинетических констант и конверсии могут иметь в рамках рассматриваемой модели три различных типа их функций ММР. Системы первого типа при конверсии  $p$ , близкой к единице, описываются с достаточной точностью для всех продуктов экспоненциальным наиболее вероятным распределением Флори с параметром, практически совпадающим со среднечисленной степенью полимеризации  $P_N = (1-p)^{-1}$  и коэффициентом полидисперсности  $K_n = 2$ . Для систем второго типа характерен бимодальный вид весового ММР со вторым максимумом в области низкомолекулярных олигомеров и значения  $K_n$  заметно больше двух. В системах третьего типа ММР описывается экспоненциальным распределением и  $K_n = 2$ , но значение  $P_N$  для них заметно превышает величину  $(1-p)^{-1}$ , получающуюся в распределении Флори. Появление систем с бимодальным ММР и значениями  $K_n > 2$  качественно отличает неравновесный режим проведения реакции от равновесного, в то время как для идеальной поликонденсации без «эффекта замещения» такого отличия не существует.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о том, что во многих неидеальных поликонденсационных системах активность функциональных групп заметно меняется при вступлении в реакцию соседних с ними групп [1–4]. Наиболее существен этот «эффект замещения» при поликонденсации мономеров ароматического ряда, поскольку при вступлении в реакцию соседних групп меняется характер заместителей в бензольном кольце, что приводит (вследствие индуктивных или стерических эффектов) к изменению констант скорости и равновесия для оставшихся непрореагировавших групп. Учет этого явления в количественной теории поликонденсации осуществляется в простейшем случае на основании так называемой модели «эффекта соседа» («эффекта замещения» первого порядка [5]). Согласно этой модели, кинетическая и равновесная константа реакций между любой парой функциональных групп определяется лишь числами прореагировавших соседних с каждой из них по мономерному звену групп (с учетом их типа, взаимного положения в звене и типов уже образовавшихся в нем к моменту реакции внутримолекулярных связей), но не зависит от других факторов.

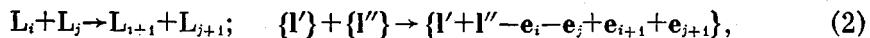
В настоящей работе в рамках модели «эффекта соседа» на простейшем примере  $f$ -функциональной поликонденсации мономера  $RA'$  с одним типом групп А будут сопоставлены результаты расчетов ММР для двух предельных режимов проведения процесса. Первым из них является равновесная поликонденсация, когда скорость отвода низкомолекулярного продукта  $z$  из зоны реакции настолько мала, что в каждый момент времени можно считать все компоненты реакционной смеси находящимися в равновесных соотношениях. По мере выведения  $z$  из реактора система переходит из одного равновесного состояния в другое, отвечающее текущему значению  $z$ . Вторым из указанных режимов будет необратимая поликонденсация, когда обратными по отношению к основной реакциями деструкции и межцепного обмена можно пренебречь вследствие очень больших значений соответствующих констант равновесия. При рассмотрении идеальной поликонденсации показано, что функция весового ММР в обоих

этих предельных режимах одинакова

$$f_w(l) = \frac{f[(f-1)l]!}{(l-1)![f-2)l+2]!} p^{l-1}(1-p)^{(f-2)l+2} \quad (1)$$

и лишь конверсия  $p$  определяется в первом случае из закона действующих масс, а во втором — из решения соответствующих кинетических уравнений для концентраций групп А. Формула (1), выведенная впервые Флори [6] комбинаторным способом, была получена затем самыми различными методами [7] (как кинетическими, так и статистическими). Наиболее конструктивным среди последних является предложенный Гордоном [8] для расчетов статистических характеристик разветвленных полимеров метод теории ветвящихся (каскадных) случайных процессов. Не следует забывать, однако, что этот метод, позволяющий получить сравнительно просто довольно общие результаты, является формальным и требует своего обоснования. Такое обоснование, как и определение вероятностных параметров конкретного ветвящегося процесса, лежит за пределами формального статистического подхода и возможно лишь на основе термодинамического или кинетического рассмотрения системы соответственно для равновесной или неравновесной поликонденсации. Подобное рассмотрение, согласно общему термодинамическому принципу детального равновесия, позволило [9] строго доказать, что статистические характеристики продуктов равновесной поликонденсации в рамках модели «эффекта соседа» могут быть рассчитаны стандартными методами теории ветвящихся процессов. Авторы работ [5, 10] предположили, что ММР продуктов необратимой поликонденсации будет иметь тот же вид (поскольку оно рассчитывается, по их мнению, на основе идентичного ветвящегося процесса), но с другими значениями параметров, которые определяются из решения некоторых кинетических уравнений. Некорректность указанного предположения для модели «эффекта соседа» была доказана ранее [7, 11] исходя из кинетического анализа системы. Здесь мы приведем некоторые результаты кинетического расчета ММР продуктов необратимой поликонденсации в рамках этой модели.

Для расчета такого процесса удобно в соответствии с обобщенным принципом Флори [7] выбрать в качестве элементарных кинетических единиц не отдельные функциональные группы, а целиком мономерные звенья  $L_i$  вместе с присоединенными к ним  $(f-i)$  непрореагировавшими группами. При этом каждая молекула будет характеризоваться композиционным вектором  $\mathbf{l}$ , компоненты которого  $l_0, l_1, \dots, l_f$  равны соответственно числам в ней звеньев  $L_0, L_1, \dots, L_f$ . Обозначим  $k_{ij}=k_{ji}$  константу скорости элементарной реакции взаимодействия групп  $A_i+A_j$ ,  $e_i$  — вектор,  $i$ -я компонента которого равна единице, а все остальные равны нулю. Тогда кинетические схемы реакций между звеньями и между молекулами могут быть записаны в следующем виде:



где  $i, j=0, 1, \dots, f-1$ , а константы скоростей реакций (2) соответственно равны  $k_{ij}=(f-i)(f-j)k_{ij}$  и  $k_{ij}(l'_i/l''_i + l'_j/l''_j)$ . Введем в рассмотрение относенную к полной концентрации звеньев  $N$  безразмерную концентрацию  $c(\mathbf{l}, t)$  молекул с данным композиционным вектором  $\mathbf{l}$  в момент времени  $t$ , а также соответствующую ей производящую функцию

$$g(\mathbf{s}, t) = \sum c(\mathbf{l}, t) \prod_{i=0}^f s_i^{l_i}, \quad (3)$$

где суммирование распространяется на все возможные значения вектора  $\mathbf{l}$ . Тогда отвечающее схеме (2) уравнение для определения  $g$  и начальные условия к нему имеют вид

$$\frac{\partial g}{\partial t} = N \sum_{i=0}^f \sum_{j=0}^f k_{ij} \left\{ -\lambda_i s_j S_j + \frac{1}{2} s_{i+1} s_{j+1} S_i S_j \right\}, \quad g(\mathbf{s}, 0) = s_0 \quad (4)$$

Здесь  $S_i(s, t) = \partial g / \partial s_i$ , а значения  $\lambda_i(t) = S_i(1, t)$  (мольных долей звеньев типа  $L_i$  среди остальных) и конверсии  $p$  определяются из решения уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_i}{dt} &= \varphi_{i-1}\lambda_{i-1} - \varphi_i\lambda_i, \quad \varphi_i = N \sum_{j=0}^f k_{ij}\lambda_j, \\ \lambda_i(0) &= \delta_{i0}, \quad p = \frac{1}{f} \sum_{j=1}^f j\lambda_j, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\delta_{i0}$  — дельта-символ Кронекера, равный 1 при  $i=0$  и равный 0 при всех остальных  $i$ . Уравнения характеристик для уравнения (4) и начальные условия к ним при  $0 \leq i \leq f$

$$\begin{aligned} \frac{ds_i}{dt} &= \varphi_i s_i - \Phi_i s_{i+1}, \quad s_i(0) = \zeta_i, \quad \Phi_i(s, t) = N \sum_{j=0}^f k_{ij} s_{j+1} S_j, \\ \frac{dS_i}{dt} &= \Phi_{i-1} S_{i-1} - \varphi_i S_i, \quad S_i(0) = \delta_{i0}, \quad \Phi_i(1, t) = \varphi_i(t), \quad S_{-1} = \Phi_f = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

совместно с уравнением для  $g$  вдоль характеристик

$$\frac{dg}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{i=0}^f \Phi_i s_{i+1} S_i, \quad g(0) = \zeta_0 \quad (8)$$

в принципе позволяют [7] найти производящую функцию  $g$  из уравнения (4).

Точное аналитическое решение уравнения (4) удается получить только для идеальной поликонденсации, когда все  $k_{ij}$  одинаковы и равны  $k$ . В этом случае решениями уравнений (6)–(8) будут

$$\lambda_i = C_f p^i (1-p)^{f-i} \quad \varphi_i = k N f (f-i) (1-p) \quad \Phi_i = \zeta_i \varphi_i \quad (9)$$

$$s_i = (1-p)^{i-f} \sum_{j=0}^{f-i} \zeta_{i+j} C_{f-i}^j (-\zeta_i p)^j \quad S_i = \zeta_i \lambda_i, \quad (10)$$

причем обращение второго из соотношений (10) относительно  $\zeta_i$  дает

$$\zeta_i = \sum_{j=0}^{f-i} s_{i+j} C_{f-i}^j (1-p)^{f-i-j} (\zeta_i p)^j \quad (i=0, 1, \dots, f). \quad (11)$$

Для расчета ММР достаточно различать молекулы только по суммарному числу  $l = l_0 + l_1 + \dots + l_f$  в них звеньев, а поэтому в производящей функции  $g$  следует положить  $s_0 = s_1 = \dots = s_f = s$ . При этом, используя выражения (6)–(8) и (11), можно показать, что производящая функция  $G_w(s)$  весового ММР определяется формулами теории ветвящихся процессов [7, 8]

$$\begin{aligned} G_w(s) &= s \partial g / \partial s = \zeta_0 = s F^{(0)}(\zeta_1) \quad \zeta_1 = s F(\zeta_1) \\ F^{(0)}(s) &= (1-p+ps)^f \quad F(s) = (1-p+ps)^{f-1}, \end{aligned} \quad (12)$$

которые приводят к распределению (1).

В общем случае неидеальных систем с произвольными  $k_{ij}$  укажем алгоритм построения приближенного решения уравнений (6)–(8), для чего удобно перейти к эквивалентной им системе интегральных уравнений

$$s_f = \zeta_f, \quad s_{f-1} = e^{I_{f-1}} \left( \zeta_{f-1} - \zeta_f \int_0^t v_{f-1} \Phi_{f-1} dt' \right)$$

(13)

$$s_{f-2} = e^{-I_{f-2}} \left[ \zeta_{f-2} - \zeta_{f-1} \int_0^t v_{f-2} \Phi_{f-2} dt' + \zeta_f \int_0^t v_{f-2} \Phi_{f-2} \left( \int_0^{t'} v_{f-1} \Phi_{f-1} dt'' \right) dt' \right] \text{ и т. д.}$$

$$S_0 = e^{-I_0}, \quad S_1 = e^{-I_1} \int_0^t v_0 \Phi_0 dt'$$

$$S_2 = e^{-I_2} \int_0^t v_1 \Phi_1 \left( \int_0^{t'} v_0 \Phi_0 dt'' \right) dt'$$

$$S_3 = e^{-I_3} \int_0^t v_2 \Phi_2 \left[ \int_0^{t'} v_1 \Phi_1 \left( \int_0^{t''} v_0 \Phi_0 dt''' \right) dt'' \right] dt' \text{ и т. д.,} \quad (14)$$

где использованы обозначения

$$I_i = \int_0^t \Phi_i(t') dt' \quad v_i = \exp\{I_{i+1} - I_i\} \quad (15)$$

Обращение соотношений (13) относительно  $\zeta_i$  дает

$$\zeta_f = s_f \quad \zeta_{f-1} = s_{f-1} e^{-I_{f-1}} + s_f \int_0^t v_{f-1} \Phi_{f-1} dt' \quad (16)$$

$$\zeta_{f-2} = s_{f-2} e^{-I_{f-2}} + s_{f-1} e^{-I_{f-1}} \int_0^t v_{f-2} \Phi_{f-2} dt' + s_f \int_0^t v_{f-1} \Phi_{f-1} \left( \int_0^t v_{f-2} \Phi_{f-2} dt'' \right) dt' \text{ и т. д.}$$

Теперь воспользуемся определением (6) функций  $\Phi_i$ , подставив в них выражения (13) и (14) для  $s_{i+1}$  и  $S_i$ ; при этом получится замкнутая система интегральных уравнений для  $f$  неизвестных функций  $\Phi_0, \Phi_1, \dots, \Phi_{f-1}$  относительно аргументов  $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_f$  и времени  $t$ .

$$\begin{aligned} \Phi_i &= \zeta_1 N k_{0i} v_0 + \zeta_2 N \left( \tilde{k}_{1i} v_1 \int_0^t v_0 \Phi_0 dt' - \tilde{k}_{0i} v_0 \int_0^t v_1 \Phi_1 dt' \right) + \\ &+ \zeta_3 N \left[ \tilde{k}_{2i} v_2 \int_0^t v_1 \Phi_1 \left( \int_0^{t'} v_0 \Phi_0 dt'' \right) dt' - \tilde{k}_{1i} v_1 \int_0^t v_2 \Phi_2 dt' \int_0^t v_0 \Phi_0 dt' + \right. \\ &\left. + \tilde{k}_{0i} v_0 \int_0^t v_1 \Phi_1 \left( \int_0^{t''} v_2 \Phi_2 dt'' \right) dt' \right] + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

В случае идеальной поликонденсации все слагаемые за исключением первого тождественно равны нулю и функции  $\Phi_i$  определяются по формуле (10). Если же все кинетические константы  $k_{ij}$  факторизуются так, что  $k_{ij} = k_i k_j$ , векторная система из  $f$  уравнений сводится к одному скалярному уравнению относительно функции  $\Phi = \Phi_i / k_i$ .

Когда известно решение  $\Phi(\zeta, t)$  системы (17), уравнения (16) позволяют определить зависимость всех компонент  $\zeta_0, \zeta_1, \dots, \zeta_f$  вектора  $\zeta$  от  $s$  и  $t$ . С другой стороны, с помощью  $\Phi(\zeta, t)$  и соотношений (14) находятся функции  $S(\zeta, t)$ , которые позволяют из полученного путем интегрирования уравнения (8) соотношения

$$g = \zeta_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=0}^f i s_i S_i = \sum_{i=0}^f \left( 1 - \frac{i}{2} \right) s_i S_i. \quad (18)$$

вычислить зависимость от  $\zeta$  и  $t$  производящей функции  $g$ . Эта зависи-  
2182

мость совместно с  $\zeta(s, t)$  определяет параметрически через вектор  $\zeta$  решение исходного уравнения (4).

Покажем общий подход к расчету ММР на примере линейной поликонденсации. В этом случае  $f=2$ , если перейти от  $\Phi_i$  к эквивалентным им безразмерным функциям  $V_i$

$$V_i = \int_0^t v_i \Phi_i dt' \quad (i=0, 1) \quad (19)$$

систему уравнений (17) можно представить в векторном виде

$$\mathbf{V} = \zeta_1 \mathbf{U} + \zeta_2 \int_0^t \mathbf{Q} \mathbf{V} dt', \quad (20)$$

где вектор  $\mathbf{U}(t)$  и матрица  $\mathbf{Q}(t)$  имеют следующие компоненты

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_0 &= \tilde{k}_{00} N \int_0^t \exp\{2(I_1 - I_0)\} dt' \\ \mathbf{Q} &= N \begin{pmatrix} \tilde{k}_{01} \exp\{-I_0\} & -\tilde{k}_{00} \exp\{2(I_1 - I_0)\} \\ \tilde{k}_{11} \exp\{-2I_1\} & -\tilde{k}_{01} \exp\{-I_0\} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\mathbf{U}_1 = \tilde{k}_{01} N \int_0^t \exp\{-I_0\} dt'$$

Решение уравнения (20) можно записать в виде

$$\mathbf{V}(\zeta, t) = \zeta_1 \mathbf{v}(\zeta_2, t) = \zeta_1 \sum_{n=0}^{\infty} \rho(n, t) \zeta_2^n, \quad (22)$$

где вектор  $\rho$  определяется из рекуррентного соотношения

$$\rho(n, t) = \int_0^t \mathbf{Q}(t') \rho(n-1, t') dt' \quad \rho(0, t) = \mathbf{U} \quad (23)$$

Подставив функцию  $\mathbf{V}$  (22) в уравнения (16), получим систему двух уравнений относительно компонент вектора  $\zeta$ , решением которой будет

$$\zeta_1 = s_1 \exp\{-I_1\} [1 - s_2 v_1(s_2, t)]^{-1} \quad \zeta_2 = s_2 \quad (24)$$

Далее, используя формулы (14), (18), (22), (24), найдем точное решение уравнения (4)

$$g(s, t) = s_0 S_0 + \frac{1}{2} s_1 S_1 = s_0 \exp\{-I_0\} + \frac{s_1^2 \exp\{-2I_1\} v_0}{2[1 - s_2 v_1]}, \quad (25)$$

в котором функции  $v_0(s_2, t)$  и  $v_1(s_2, t)$  определяются соотношениями (22) и (23). Можно написать, исходя из выражений (25) и (3), рекуррентную формулу

$$c(2) = \frac{1}{2} \exp\{-2I_1\} \rho_0(0, t)$$

$$c(l) = \frac{1}{2} \exp\{-2I_1\} \rho_0(l-2, t) + \sum_{i=1}^{l-2} \rho_1(i-1, t) c(l-i) \quad l \geq 3 \quad (26)$$

для расчета концентраций  $c(l, t)$  молекул заданной степени полимеризации  $l$  в произвольный момент времени  $t$ . Формула (26) совместно с формулами (23) и (21) позволяет рассчитывать на ЭВМ функцию ММР, причем со значительно меньшими затратами машинного времени и большей точностью, чем при непосредственном интегрировании системы кинетических уравнений для  $c(l, t)$  [7]. Это связано с тем, что при таком прямом методе расчета ММР приходится интегрировать систему нелинейных дифференциальных уравнений, число которых порядка средней степени поли-

меризации. В то время как предложенный в настоящей работе подход позволяет сократить число интегрируемых уравнений в десятки раз, поскольку определяемый соотношением (23) вектор  $\rho(n, t)$  с ростом  $n$  достаточно быстро уменьшается до пренебрежимо малых значений. После вычисления первых нескольких функций  $\rho(1, t), \rho(2, t), \dots$ , (число которых определяется при заданной точности расчета ММР значениями кинетических констант и конверсии) по ним с помощью простой рекуррентной формулы (26) легко вычисляются значения концентраций всех компонент. Однако, как будет показано ниже, практически такое вычисление требуется только для расчета начального участка ММР.

Оказывается, что при достаточно больших  $l$  по сравнению с некоторым характерным масштабом  $l^*$  функция ММР асимптотически описывается экспоненциальным распределением Флори  $B \exp\{-l/l_\Phi\}$ . Однако значения параметров  $l_\Phi$  и  $B$  этого распределения зависят теперь не только от конверсии, как при идеальной поликонденсации, но и от величин относительных кинетических констант  $k=k_{01}/k_{00}, k'=k_{11}/k_{00}$ , которые также определяют масштаб  $l^*$ . Напомним, что в идеальной поликонденсации  $k=k'=1$  значение  $l^*=1$ . Действительно, в этом случае функции  $\rho(n, t)$  при всех  $n \geq 1$  будут для любого  $t$  тождественно равны нулю. Поэтому рекуррентная формула (26) примет простой вид

$$c(2) = (1-p)^2 p \quad c(l) = pc(l-1) \quad l \geq 3, \quad (27)$$

который приводит, естественно, к распределению Флори (1). Существенно, что в то время как в общем случае произвольных  $k$  и  $k'$  концентрация  $c(l)$  определяется, согласно уравнениям (26), концентрациями молекул всех степеней полимеризации меньших  $l$ , в идеальном случае (27) она зависит лишь от  $c(l-1)$ . Это связано с тем, что характеризующие статистическую память последовательности функций  $\rho_0(n, t), \rho_1(n, t)$  обращаются при идеальной поликонденсации точно в ноль уже на первом шаге  $n=1$ . В общем случае эти последовательности будут стремиться к нулю при каждом фиксированном  $t$ , а поэтому всегда можно указать такое  $n=n^*$ , начиная с которого всеми оставшимися членами последовательностей можно пренебречь с любой заданной степенью точности. Масштаб  $n^*$  затухания корреляций определяется, очевидно, этой точностью, а также значениями  $t$  и кинетических констант  $k_{00}, k_{01}, k_{11}$ . Как показали численные расчеты, при типичных для реальных систем значениях этих величин вектор  $\rho(n, t)$  практически обращается в ноль при  $n \geq 10$ . Характерный масштаб  $n^*$  мал по сравнению с масштабом затухания распределения  $c(l)$ , и можно разложить в ряд Тейлора функцию  $c(l-i)$ , ограничившись первыми двумя членами ряда  $c(l-i) = c(l) - idc/dl$ . Подставив это выражение в выражение (26), можно в том же приближении отбросить первое слагаемое в правой части и заменить верхний предел суммирования на бесконечность. При этом получится линейное дифференциальное уравнение относительно  $c(l)$ , решением которого является распределение Флори с параметром  $l_\Phi(t)$ , равным

$$l_\Phi = \frac{\sigma_1'}{1-\sigma_1} \quad \sigma_1(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \rho_1(n, t) \quad \sigma_1'(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) \rho_1(n, t) \quad (28)$$

Компоненты  $\sigma_1, \sigma_1'$  двумерных векторов  $\sigma, \sigma'$  вычисляются из решения получающихся из выражений (23) уравнений

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{dU}{dt} + Q\sigma \quad \frac{d\sigma'}{dt} = \Lambda + Q\sigma' \quad \sigma(0) = \sigma'(0) = 0, \quad (29)$$

в которых  $U$  и  $Q$  определяются соотношениями (21), а вектор  $\Lambda = d\sigma/dt$  имеет компоненты  $\Lambda_0 = v_0 \phi_0, \Lambda_1 = v_1 \phi_1$ . Поскольку решением первого из уравнений (29) служит

$$\sigma_0 = v_0(1, t) = \lambda, \exp\{I_1\} \quad \sigma_1 = v_1(1, t) = 1 - \exp\{-I_1\}, \quad (30)$$

для расчета параметра  $l_\Phi(t)$  систему (5) следует дополнить всего двумя

линейными уравнениями (29) относительно компонент  $\sigma_0'(t)$  и  $\sigma_1'(t)$  вектора  $\sigma'(t)$ .

Результаты численных расчетов по уравнениям (26), (23) полностью подтверждают правильность приведенных выше асимптотических формул для ММР полимера, которое для всех рассчитанных нами 90 систем с различными значениями  $k$ ,  $k'$  и  $p$  выходит при увеличении  $l$  на распределение Флори. В качестве примера некоторые из этих результатов для ряда систем при конверсии  $p=0,99$  приведены в таблице. Любая из больших клеток соответствует определенной паре относительных констант  $k$  и  $k'$ , а для каждой из таких пар в четырех малых клетках указаны слева направо:

Расчетные значения некоторых основных статистических параметров для ряда систем с различными парами значений параметров  $k$  и  $k'$

$k'$	$k$											
	0,5		1,0		2,0		3,5		5,0		10,0	
0,5	11 99	1,02 100	6 99	1,03 100	11 98	1,03 100	13 98	1,03 100	17 98	1,04 100	23 97	1,05 100
1	13 111	0,89 111	1 99,5	1,00 101	9 98	1,03 100	13 98	1,04 100	15 98	1,04 100	23 97	1,05 100
2	17 156	0,58 143	11 120	0,85 119	8 100	1,01 102	12 98	1,04 100	15 98	1,05 100	23 97	1,05 100
3,5	25 232	0,34 187	19 178	0,52 161	10 123	0,81 123	10 101	1,00 103	14 98	1,02 100	23 97	1,05 100
5	34 310	0,23 222	26 245	0,33 200	16 165	0,57 156	10 117	0,86 118	14 102	0,99 105	21 97	1,06 100
10	64 571	0,10 314	54 476	0,13 298	38 351	0,29 263	23 235	0,38 209	13 171	0,62 165	20 106	0,96 109

в верхнем ряду  $l^*$  и  $B \cdot 10^2$ , а в нижнем ряду  $l_\Phi$  и среднечисленная степень полимеризации  $P_N=2(1-\lambda_0)/\lambda_1$ . Все эти параметры относятся к ММР молекул начиная с димеров, поскольку при расчетах в рамках рассматриваемой модели мономеры удобнее учитывать отдельно. В качестве  $l^*$  в таблице выбрано такое значение  $l$ , начиная с которого асимптотическое экспоненциальное ММР отличается от истинного менее чем на 1 %. С такой же точностью совпадают для всех рассчитанных нами 90 систем значения  $l_\Phi$ , вычисленные двумя способами: по распределению, найденному из соотношений (26) и по формулам (28)–(30).

Таким образом, ММР продуктов линейной поликонденсации, отвечающей модели «эффекта соседа», можно условно разделить на две характерные области. Первая из них  $l \leq l^*$  соответствует начальному участку ММР, вид которого в этой области может быть самым различным в зависимости от значений  $k$ ,  $k'$  и  $p$ . Во второй области  $l \geq l^*$  ММР описывается универсальным экспоненциальным распределением Флори независимо от  $k$ ,  $k'$  и  $p$ , которые определяют лишь значение параметров  $l_\Phi$  и  $B$  этого распределения. По-видимому, качественно такой же самый характер ММР должен получаться при расчете неидеальной поликонденсации в рамках любой ее кинетической модели, учитывающей отличие в реакционной способности от других молекул не только мономеров, но и нескольких первых олигомерных гомологов.

Для того чтобы оценить долю молекул  $\delta_m$  и долю звеньев  $\delta_s$  в них, которые приходятся на вторую область ММР, можно воспользоваться выражениями

$$\delta_m = \int_{l^*}^{\infty} f_N(l) dl = Bl_\Phi \exp\{-l^*/l_\Phi\}$$

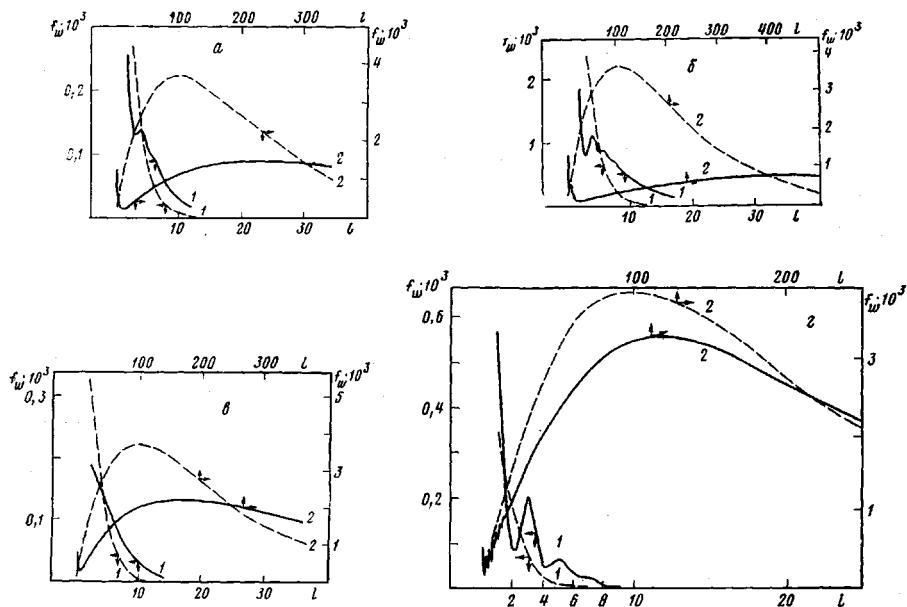


Рис. 1. Теоретические кривые ММР, рассчитанные при конверсиях  $p=0,5$  (1) и  $0,99$  (2) с учетом «эффекта замещения» (сплошные линии) и без его учета (штриховые линии) для значений пар относительных активностей  $(k; k')$ , соответственно равных 1 и 5 (а), 1 и 10 (б), 2 и 5 (в), 0,1 и 0,5 (г)

$$\delta_3 = \int_{l^*}^{\infty} f_w(l) dl = \delta_m \frac{l_\Phi}{P_N} \left( 1 + \frac{l^*}{l_\Phi} \right) \quad (31)$$

Такая оценка по выражениям (31) и данным таблицы показывает, что во всех рассчитанных системах при  $p=0,99$   $\delta_3$  близко к единице, то есть практически все звенья входят в молекулы с экспоненциальным распределением. Это также видно из графиков весовых ММР на рис. 1, где четко прослеживается бимодальный характер, но площадь под начальным участком пренебрежимо мала по сравнению с площадью под остальной частью распределения, соответствующей области его экспоненциального затухания. Однако, как показывают оценки, величина  $\delta_m$  в отличие от  $\delta_3$  может при  $p=0,99$  быть существенно меньше единицы, т. е. количество молекул на начальном участке ММР для некоторых систем становится сравнимым с их полным количеством. Согласно расчетам, для таких систем наряду с уменьшением  $\delta_m$  характерно также одновременное уменьшение отношения  $P_N/l_\Phi$ , что можно проследить по данным таблицы. Так, например, при  $k=1$  и  $k'=10 \sim 0,4$  всех молекул приходится на начальный участок, в то время как при  $k=10$  и  $k'=10$  доля таких молекул очень мала. При этом в первой системе  $P_N$  заметно меньше  $l_\Phi$ , а во второй они практически одинаковы и близки к значениям, получающимся в случае идеальной поликонденсации  $k=k'=1$ . Характерным признаком, отличающим системы указанных двух типов друг от друга, является предельное значение  $\delta_m(p)$  при  $p \rightarrow 1$ , которое для систем первого и второго типов будет соответственно меньшим или равным единице. То обстоятельство, что в пределе  $p \rightarrow 1$  при полном числе молекул в системе первого типа, стремящемся к нулю, отличная от нуля доля их будет входить в начальный неэкспоненциальный участок ММР, приводит к предельному значению при  $p=1$  коэффициента полидисперсности  $K_n(1) > 2$ . В то же время в системах второго типа, где  $\delta_m(1)=1$ , получается значение  $K_n(1)=2$ . Такое специфическое поведение предельного  $K_n(1)$  было отмечено ранее [11], где указано условие  $k' > 2k$  принадлежности системы к первому типу и приведено соответствующее этому предельное значение  $K_n(1) = k'(k + \sqrt{k' - 2k + 1} - 1)^{-1} > 2$ .

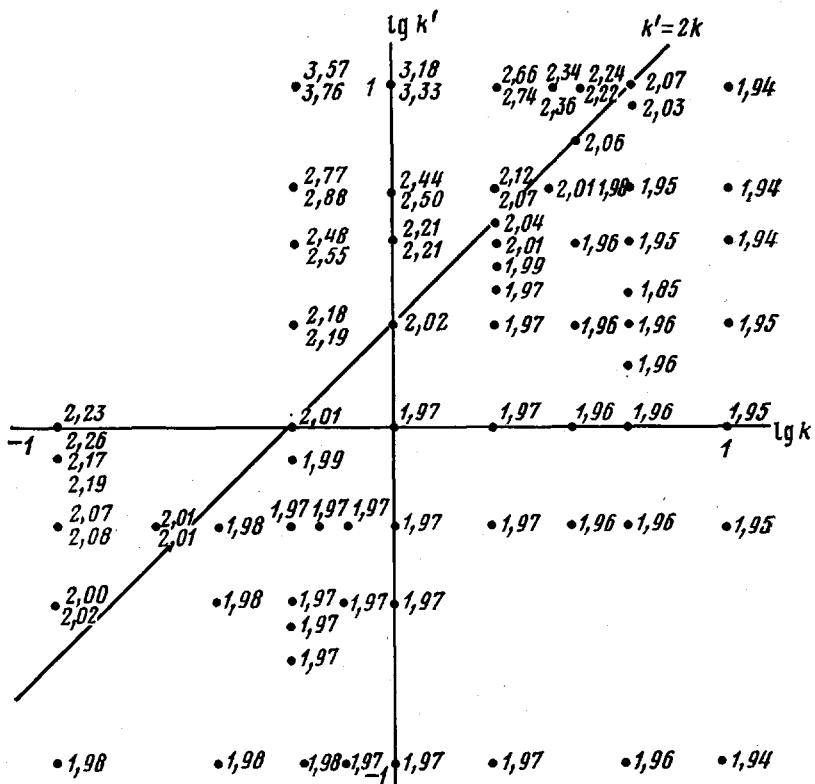


Рис. 2. Значения коэффициента полидисперсности  $\bar{K}_n$ , рассчитанные путем прямого вычисления статистических моментов ММР (нижние цифры) и с помощью асимптотической формулы (верхние цифры), для различных пар относительных активностей  $k$  и  $k'$  при  $p=0,99$

В реальных поликонденсационных системах конверсия  $p$  хотя и близка к единице, но все же меньше ее, так что величина  $\bar{K}_n(p)$  может более или менее отличаться от своего предельного значения  $\bar{K}_n(1)$ . Как видно из рис. 2, при типичной конверсии  $p=0,99$  такое отличие обычно не превышает нескольких процентов, возрастая по мере удаления от линии  $k'=2k$ . Это возрастание, однако, достаточно медленное, так что, например, при  $k=1$  и  $k'=100$  указанное отличие  $\sim 7\%$ . Следует отметить, что при одном и том же значении  $\bar{K}_n(p)$  системы с различными  $k$  и  $k'$  могут иметь заметно отличающиеся  $\bar{P}_N$ , поскольку кинетические параметры  $k$ ,  $k'$  по-разному влияют на ширину ММР и на среднюю степень полимеризации. Например, в системах ( $k=0,1$ ;  $k'=1$ ), ( $k=1$ ;  $k'=3,5$ ), ( $k=3,5$ ;  $k'=10$ ), у которых значения  $\bar{K}_n(0,99)$  практически одинаковы (2,23; 2,21; 2,24), величины  $\bar{P}_N$  соответственно равны 134, 161, 209.

Наряду с двумя упомянутыми типами систем существуют также такие, которые занимают между ними как бы промежуточное положение. В таких системах (например,  $k=5$ ,  $k'=10$ ) величина  $\bar{K}_n$  почти не отличается от двух, но в то же время  $\bar{P}_N$  заметно превышает значение, соответствующее идеальной поликонденсации (в данном случае 101). Впервые возможность такого возрастания  $\bar{P}_N$  при ускоряющем «эффекте соседа» была продемонстрирована путем численного расчета в работе Соколова с сотр. [12]. Как видно из таблицы, резкое возрастание  $\bar{P}_N$  начинается при  $k' > k$ , в то время как заметное увеличение  $\bar{K}_n$  происходит лишь при  $k' > 2k$ . Следовательно, области параметров  $2k > k' > k$  соответствуют системы упомянутого выше промежуточного типа, в которых практически все молекулы входят в экспоненциальную область ММР, но параметр этого распределения Флори  $l_F \approx \bar{P}_N$  оказывается существенно большим, чем в случае идеальной поликонденсации. О том, насколько вид ММР в таком процессе отличается от рассчитанного с учетом «эффекта соседа», можно судить по графикам на

рис. 1. При конверсиях  $p=0,5$  заметны некоторые осцилляции ММР олигомеров, отмеченные в работах индийских ученых [13–15], которые рассчитывали некоторые системы в рамках упрощенной однопараметрической модели «эффекта соседа». Авторы работ [13–15] проводили прямое численное интегрирование в двух частных случаях:  $k'=k$  и  $k=1$  цепочки кинетических уравнений, приведенной в работе [7] для концентрации  $c(l, t)$ . При этом они ограничились системами с  $P_N < 20$ , где для расчета ММР достаточно проинтегрировать цепочки  $\sim 50$  уравнений. Предложенный нами метод позволяет при тех же или даже меньших затратах машинного времени рассчитывать ММР со значениями  $P_N$ , на порядок большими, чем в работах [13–15].

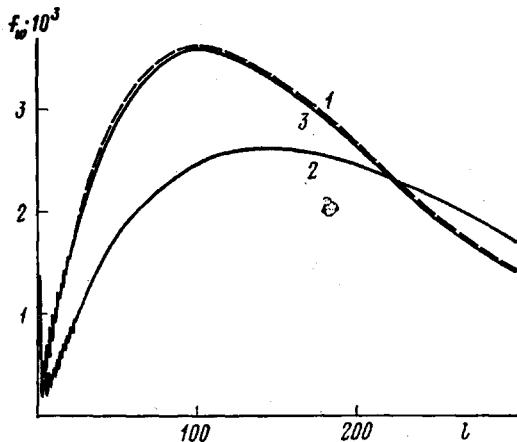


Рис. 3. Теоретические кривые ММР для систем с замедляющим «эффектом соседа», рассчитанные при конверсии  $p=0,99$  для значений пар относительных активностей  $k$  и  $k'$ , равных соответственно 1 и 1 (1), 0,1 и 0,8 (2), 0,1 и 0,1 (3).

Обратившись к таблице, можно заметить экстремальный характер изменения характерного масштаба  $l^*$ , который проходит через минимум при значениях  $k$  и  $k'$ , лежащих близко к прямой  $k'=2k-1$ . Здесь интересно отметить сравнительно большие значения  $l^*$  в некоторых системах второго типа, таких, например, как в последнем столбце таблицы. Аналогичный эффект проявляется и в ряде систем с сильным замедляющим «эффектом соседа». В частности, в типичной системе второго типа  $k=k'=0,1$ , где  $P_N=100$ ,  $l_\Phi=99$ ,  $K_n=1,98$ , расчет дает  $l^*=40$ . Причину такого высокого значения  $l^*$  можно понять, если обратиться к рис. 3, на котором отчетливо видны мелкомасштабные осцилляции ММР на его начальном участке. Вследствие их малой амплитуды эти осцилляции около кривой ММР, соответствующей распределению Флори с нормальным значением параметра  $l_\Phi \approx P_N$ , практически не отражаются на величинах статистических моментов, но влияют, естественно, на величину  $l^*$ .

В заключение отметим, что проиллюстрированные выше особенности ММР продуктов неравновесной поликонденсации качественно отличаются от наблюдающихся в рамках той же самой модели «эффекта соседа», но при равновесном режиме проведения процесса. В последнем случае всегда  $l^*=1$  [7], так что вся кривая ММР за исключением мономера точно описывается распределением Флори независимо от конверсии и термодинамических параметров системы.

#### Литература

- Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. 444 с.
- Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 696 с.
- Соколов Л. Б. Синтез полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 263 с.
- Korshak V. V., Vinogradova S. V., Kuchanov S. I., Vasnev V. A. J. Macromol. Sci. C, 1976, v. 14, p. 27.
- Gordon M., Scantlebury G. R. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 604.

6. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953. 672 p.
7. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 367 с.
8. Gordon M. Proc. Roy. Soc. A, 1962, v. 268, p. 240.
9. Брун Е. Б., Кучанов С. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1393.
10. Luby P. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1083.
11. Кучанов С. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 4, с. 899.
12. Соколов В. Н., Никонов В. З., Федотова М. И. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 6, с. 459.
13. Goel R., Gupta S. K., Kumar A. Polymer, 1977, v. 18, p. 851.
14. Gupta S. K., Kumar A., Bhargava A. Polymer, 1979, v. 20, p. 305.
15. Gupta S. K., Kumar A., Bhargava A. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, p. 557.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
22.VI.1981

**CALCULATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF PRODUCTS  
OF NON-EQUILIBRIUM POLYCONDENSATION TAKING INTO ACCOUNT  
THE «SUBSTITUTION EFFECT»**

*Kuchanov S. I., Povolotskaya Ye. S.*

**S u m m a r y**

The general algorithm of the calculation of MMD of non-ideal polycondensation systems taking into account the «substitution effect» has been formulated and illustrated by linear irreversible homopolycondensation as an example. All the reaction systems are shown to have one of three various types of MMD functions depending on the values of kinetic constants. The systems of the first type are described by Flory distribution with the number-average degree of polymerization  $P_N = (1-p)^{-1}$  ( $p$  is the conversion) and coefficient of polymolecularity  $K_p=2$ . The systems of the second type have the bimodal functions of weight MMD with  $K_b>2$ . For the systems of the third type MMD is described by exponential distribution with  $K_p=2$ , but  $P_N>(1-p)^{-1}$ . The appearance of systems with bimodal MMD and  $K_b>2$  characterizes the difference of non-equilibrium regime of reaction from equilibrium one, while for ideal polycondensation without «substitution effect» such difference is absent.