

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

1982

№ 10

УДК 541.64:542.954

РАСЧЕТ ГЕЛЬ-ТОЧКИ ПРИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С УЧЕТОМ «ЭФФЕКТА ЗАМЕЩЕНИЯ»

Кучанов С.И., Поволоцкая Е.С.

Впервые строго решена задача вычисления критической конверсии p^* в точке гелеобразования при необратимой поликонденсации мономера RA^f, активность функциональных групп А которого меняется при вступлении в реакцию соседних с ними по звену групп. Проведено сопоставление результатов расчета гель-точки для необратимого и равновесного режимов поликонденсации и показан качественно различный характер зависимости p^* от параметров, определяющих степень взаимного термодинамического и кинетического влияния функциональных групп в мономере. Например, в случае необратимого режима возможно немонотонное изменение p^* при возрастании относительных активностей функциональных групп, когда критическая конверсия проходит через максимум. Такой характер зависимости p^* в рамках рассматриваемой модели в принципе невозможен при равновесной поликонденсации.

Одна из основных задач теории разветвленной поликонденсации — установление количественной зависимости конверсии функциональных групп в точке гелеобразования (гель-точке) от стехиометрических и кинетических параметров реакционной системы. В случае идеальных поликонденсационных систем эта задача решена в самом общем виде [1] для произвольной мономерной смеси, содержащей любое число типов независимо реагирующих функциональных групп. Если же их активность заметно меняется при вступлении в реакцию соседних групп, то построение общей количественной теории поликонденсации с учетом такого «эффекта замещения» представляет собой более сложную, пока еще не решенную до конца проблему.

При равновесном режиме поликонденсации путем строгого термодинамического рассмотрения можно доказать, что все конфигурационные статистические характеристики полимера, в том числе и гель-точка, могут быть рассчитаны стандартными методами теории ветвящихся процессов. Показано [1, 2], что вероятностная конфигурационная мера продуктов равновесной поликонденсации описывается ветвящимся процессом с одним типом размножающихся частиц, которые соответствуют мономерным звеньям. Производящие функции этого процесса Гальтона — Ватсона определяются соотношениями

$$F^{(0)}(s) = \sum_{i=0}^f \lambda_i s^i \quad F(s) = \sum_{i=1}^f d_i s^{i-1}, \quad (1)$$

где вероятности размножения λ_i и d_i имеют смысл числового и весового распределения звеньев разного типа L_i по числу i в них прореагировавших функциональных групп. Рассмотрение соответствующих элементарных реакций [1, 2] приводит к следующим выражениям для указанных вероятностей:

$$\lambda_i = \frac{C_f^i \Phi(i) \omega^i}{\sum_{j=0}^f C_f^j \Phi(j) \omega^j}, \quad d_i = \frac{i \lambda_i}{\sum_{j=0}^f j \lambda_j} = \frac{C_{f-1}^{i-1} \Phi(i) \omega^i}{\sum_{j=1}^f C_{f-1}^{j-1} \Phi(j) \omega^j}$$

$$C_f^i = \frac{f!}{i!(f-i)!}, \quad \Phi(0)=\Phi(1)=1, \quad \Phi(i) = \prod_{j=1}^{i-1} \kappa_j, \quad i \geq 2, \quad \kappa_j = \frac{K_j}{K_0}, \quad (2)$$

где K_j — константа равновесия реакции между функциональной группой А в звене L_j и группой А в мономере L_0 . Вспомогательная переменная ω однозначно связана с конверсией p групп А

$$p = \frac{1}{f} \sum_{i=1}^f i \lambda_i = \frac{\omega}{f} \frac{d}{d\omega} \left[\ln \sum_{i=0}^f C_f^i \Phi(i) \omega^i \right], \quad (3)$$

так что при фиксированном p система полностью описывается ($f-1$) термодинамическим параметром $\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_{f-1}$. Естественно, что в идеальной системе $\kappa_1=\kappa_2=\dots=\kappa_{f-1}=1$ и соотношения (1)–(3) переходят в формулы (12) предыдущей статьи [3]. Условие гелеобразования $F'(1)=1$ приводит, согласно формулам (1) и (2), к алгебраическому уравнению относительно ω

$$F'(1)-1 = \sum_{i=1}^f (i-2)d_i = 0, \quad (4)$$

единственное положительное решение которого $\omega=\omega^*$ после подстановки его в уравнение (3) дает выражение для конверсии p^* в гель-точке. В случае $f=3$, в частности, получается

$$p^* = \frac{2[\Phi(2)+\sqrt{\Phi(3)}]}{3\Phi(2)+\Phi(3)+4\sqrt{\Phi(3)}} = \frac{2(\sqrt{\kappa_2/\kappa_1}+1)}{\kappa_2+4\sqrt{\kappa_2/\kappa_1}+3}. \quad (5)$$

В случае неравновесной поликонденсации с участием мономеров, содержащих группы переменной активности, могут быть реакционные системы двух типов: квазиидеальные и неидеальные [4]. В системах первого типа статистическое распределение продуктов по размеру, составу и конфигурациям, несмотря на участие в реакциях кинетически зависимых функциональных групп, будет с точностью до параметров этого распределения одинаковым для равновесной и неравновесной поликонденсации. Конфигурационная статистика макромолекул в обоих указанных режимах для данной химической системы будет описываться одним и тем же ветвящимся процессом, только параметры его должны определяться в первом случае из условий равновесия, а во втором — из кинетических уравнений. Наряду с квазиидеальными могут быть и неидеальные системы, статистика которых, как было показано [1, 4], не описывается ветвящимся процессом. Основываясь на предыдущей работе [3], мы ниже проведем расчет гель-точки для простейшей неидеальной системы на примере необратимой поликонденсации мономера RA^f , при этом сохраним все обозначения работы [3], а при ссылке на встречающиеся в ней формулы будем, в отличие от формул данной статьи, соответствующие им номера помечать сверху штрихом.

По определению гель-точки в ней должны одновременно обращаться в бесконечность все статистические моменты ММР, порядок которых больше или равен двум [1]. Поскольку молекулы в рассматриваемой нами кинетической модели различаются по числам l_0, l_1, \dots, l_f в них звеньев разных типов L_0, L_1, \dots, L_f , то в момент гелеобразования становятся бесконечными величины

$$\mu_{ii}(t) = \sum l_i(l_i - \delta_{ii}) c(\mathbf{l}, t), \quad (6)$$

где δ_{ii} — символ Кронекера, а суммирование в уравнении (6) распространяется на все возможные значения вектора \mathbf{l} . Поскольку μ_{ii} равно второй производной по аргументам s_i и s_j от производящей функции $g(s, t)$ (3') в точке $s=1$, то после двукратного почлененного дифференцирования урав-

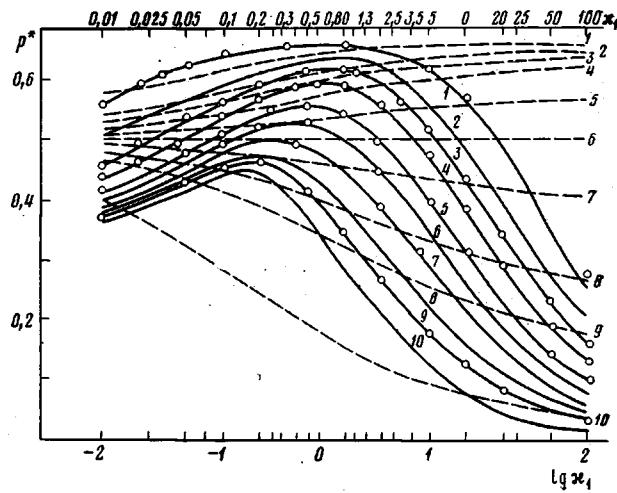


Рис. 1. Теоретические зависимости критической конверсии в гель-точке от параметра x_1 при значениях x_2 , равных 0,01 (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,5 (5); 1,0 (6); 2,0 (7); 5,0 (8); 10 (9); 100 (10). Штриховые кривые рассчитаны по формуле (5) для равновесной поликонденсации мономера RA^3 , а сплошные – по уравнениям (7) для упрощенной модели «эффекта соседа» необратимой поликонденсации. Точки получены расчетом p^* в рамках этой же модели путем интегрирования уравнений (10)

нения (4') можно, положив затем $s=1$, получить систему уравнений для μ_{ij}

$$\frac{d\mu_{ij}}{dt} = N \sum_{m,n=0}^{f-1} \tilde{k}_{mn} \mu_{mi} \mu_{nj} + N \sum_{n=0}^{f-1} (\tilde{k}_{j-1,n} \mu_{ni} \lambda_{j-1} + \tilde{k}_{i-1,n} \mu_{nj} \lambda_{i-1}) + \\ + \Phi_{i-1} \mu_{i-1,j} + \Phi_{j-1} \mu_{j-1,i} - \Phi_i \mu_{ij} - \Phi_j \mu_{ji} + N \tilde{k}_{i-1,j-1} \lambda_{i-1} \lambda_{j-1}; \quad \mu_{ij}(0)=0 \quad (7)$$

Значения статистических моментов первого порядка λ_i и функций Φ_i , входящих в правые части уравнения (7), определяются из уравнений (5'). Поскольку $\mu_{0i}=0$ при всех $0 \leq i \leq f$ и $\mu_{ij}=\mu_{ji}$, система (7) состоит из $f(f+1)/2$ независимых уравнений, которые должны интегрироваться совместно с $f-1$ уравнениями (5'). Для того чтобы определить критическую конверсию p^* в точке гелеобразования удобно в этих уравнениях перейти от времени к конверсии с помощью соотношения

$$f \frac{dp}{dt} = \sum_{i=0}^f \lambda_i \Phi_i \quad (8)$$

При этом в правые части получившейся системы $(f^2+3f-2)/2$ уравнений будут входить в качестве коэффициентов только значения $(f-1)(f+2)/2$ относительных активностей $x_{ij}=k_{ij}/k_{00}$ групп, входящих в звенья различного типа. В случае упрощенной кинетической модели «эффекта соседа», которую использовали авторы [5], константы $k_{ij}=k_i k_j$ и $x_{ij}=x_i x_j$ факторизуются и число независимых кинетических параметров $x_i=k_i/k_0$, определяющих конверсию p^* в гель-точке, уменьшается до $f-1$. Поскольку в равновесной поликонденсации мономера RA^3 число термодинамических параметров $x_i=K_i/K_0$ такое же самое $f-1$ и они имеют аналогичный смысл, результаты расчета гель-точки в рамках упрощенной модели «эффекта соседа» необратимой поликонденсации допускают простое сравнение с аналогичными результатами для равновесного режима в той же химической системе.

Результаты такого сравнения для поликонденсации трехфункционального мономера, представленные на рис. 1–3, показывают совершенно различный характер зависимости критической конверсии от параметров x_1 и x_2 , определяющих степень взаимного влияния друг на друга функциональных групп из одного мономерного звена. Поверхность гелеобразования, которую над плоскостью параметров x_1 , x_2 задает функция

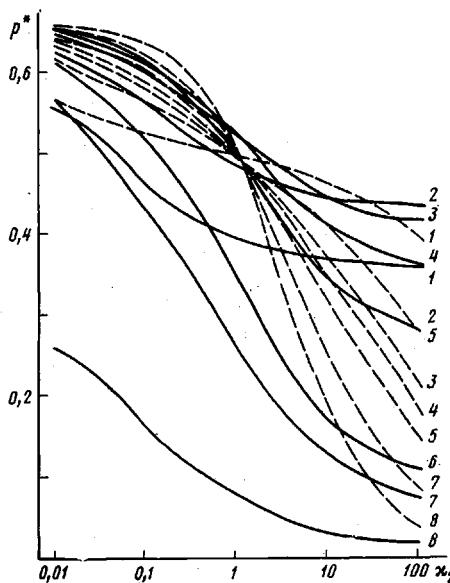


Рис. 2. Теоретические зависимости критической конверсии в гель-точке от параметра κ_2 при значениях κ_1 , равных 0,01 (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,5 (4); 1,0 (5); 5 (6); 10 (7); 100 (8). Штриховые и сплошные линии относятся соответственно к равновесной и необратимой поликонденсации

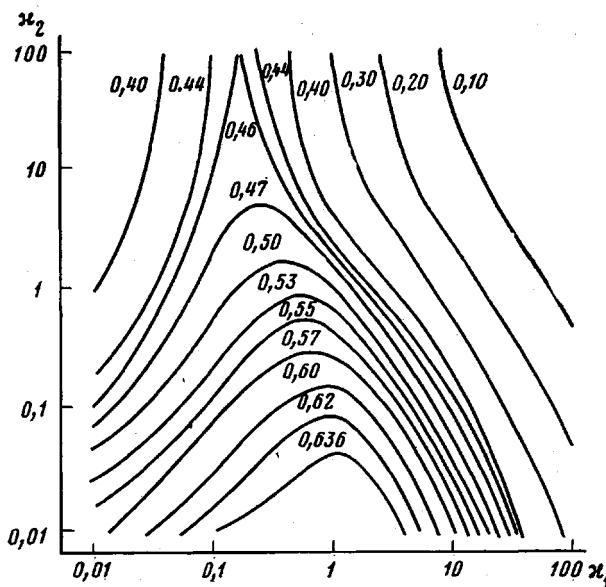


Рис. 3. Линии уровня поверхности гелеобразования $p^*(\kappa_1, \kappa_2)$, рассчитанной для упрощенной модели «эффекта соседа» необратимой поликонденсации мономера RA³. Цифры у кривых соответствуют постоянному значению p^* вдоль этой линии

$p^*(\kappa_1, \kappa_2)$, имеет качественно отличающуюся форму для равновесного и необратимого режимов поликонденсации. Для первого из них (рис. 1) при сечении этой поверхности плоскостями $\kappa_2=\text{const}$ получаются монотонные кривые, а во втором — имеющие максимум. С ростом κ_2 положение этого максимума смещается влево, а сами кривые при этом поникаются.

Помимо непосредственного интегрирования системы (7) можно указать еще один способ расчета гель-точки, основанный на том, что в этой точке нарушается однозначный характер зависимости $\zeta(s, t)$ при $s=1$, которая получается из решения уравнений характеристик (6'), (7'). Математическим условием этого [6] служит обращение в ноль определи-

теля Δ матрицы с элементами $x_{ij}(t)$

$$x_{ij} = \frac{\partial s_i(1, t)}{\partial \zeta_j} \quad y_{ij} = \frac{\partial S_i(1, t)}{\partial \zeta_j}, \quad (9)$$

уравнения для которых совместно с y_{ij} могут быть получены из уравнений (6'), (7') с учетом уравнений (9)

$$\frac{dx_{ij}}{dt} = \varphi_i(x_{ij} - x_{i+1,j}) - N \sum_{m=0}^{f-1} \tilde{k}_{mi} (\lambda_m x_{m+1,j} + y_{mj}), \quad x_{ij}(0) = \delta_{ij} \quad (10)$$

$$\frac{dy_{ij}}{dt} = \varphi_{i-1} y_{i-1,j} - \varphi_i y_{ij} + \lambda_{i-1} N \sum_{m=0}^{f-1} \tilde{k}_{m,i-1} (\lambda_m x_{m+1,j} + y_{mj}), \quad y_{ij}(0) = 0$$

Поскольку $y_{0j}=0$ при всех j , а $x_{jj}=\delta_{jj}$, для вычисления Δ нужно проинтегрировать систему (10) из $2f^2$ уравнений относительно x_{ij} ($0 \leq i \leq f-1$, $0 \leq j \leq f-1$) и y_{ij} ($1 \leq i \leq f$, $0 \leq j \leq f-1$) совместно с $f-1$ уравнением (5') относительно λ_i ($0 \leq i \leq f-1$). Хотя число уравнений в системе (10) больше, чем в уравнениях (7), однако структура первой из них проще, поскольку она разбивается на f независимых систем уравнений относительно переменных с фиксированным значением второго индекса j . Как видно из рис. 1, два независимых способа вычисления гель-точки по уравнениям (7) и (10) дают в широком диапазоне параметров χ_1 и χ_2 практически одинаковые результаты, что свидетельствует о корректности полученных нами численных значений p^* .

Расчетные данные, представленные на рис. 1 и 2, свидетельствуют о качественно различном характере зависимости конверсии в точке гелеобразования от параметров χ_1 и χ_2 для равновесного и неравновесного режимов поликонденсации. Для первого из них направление сдвига конверсии p^* по отношению к значению $p^*=0,5$ в идеальной системе определяется только величиной χ_2 , так что $p^* > 0,5$ при $\chi_2 < 1$ и $p^* < 0,5$ при $\chi_2 > 1$ независимо от χ_1 . Для второго режима существует некоторое предельное значение χ_2^+ , близкое к двум, такое, что при $\chi_2 > \chi_2^+$ обязательно $p^* < 0,5$ для всех χ_1 , а при $\chi_2 < \chi_2^+$ разность ($p^*-0,5$) будет отрицательна при достаточно малых, либо больших χ_1 и положительна в промежуточной области. Например, при $\chi_2=1$ такой областью является $0,11 < \chi_1 < 1$, где $p^* > 0,5$.

Следует отметить важное обстоятельство: в поликонденсационных системах, где существует «эффект замещения», положение гель-точки не определяет однозначно в отличие от идеальных систем топологию образующейся полимерной сетки. Это относится в равной мере к равновесной и неравновесной поликонденсации. При перемещении вдоль любой из линий уровня поверхности гелеобразования на рис. 2 при неизменной p^* будут существенно меняться величины λ_i в гель-точке, являющиеся простейшими характеристиками конфигурационной структуры полимерной системы. Изменения этой структуры при переходе от одних точек линии уровня к другим соответствует тому, что топологическая структура формирующейся сетки будет различаться для разных систем, параметры χ_1 и χ_2 которых лежат на данной линии. Одно из проявлений этого – неодинаковый характер кинетики накопления гель-фракции в системах с одинаковым значением критической конверсии p^* , отмеченный ранее [7] для равновесной поликонденсации мономера RA³.

Интересно сравнить результаты точного расчета гель-точки, приведенные в настоящей работе для необратимой поликонденсации мономера RA³ в рамках модели «эффекта соседа», с теми, которые получаются при использовании предложенного Гордоном и Скантлебури [8] эмпирического алгоритма вычисления p^* на основе теории ветвящихся процессов. Согласно этому алгоритму, значение p^* находили из уравнения (4) или эквива-

лентного ему соотношения

$$\sum_{i=1}^f i(i-2)\lambda_i = 0, \quad (11)$$

в котором зависимость λ_i от конверсии определяется из решения кинетических уравнений (5) работы [3]. В упрощенном варианте модели «эффекта соседа», когда $k_{ij}=k_j k_i$ и $\varphi_i=k_i \varphi$, эта зависимость может быть найдена в аналитической форме

$$\lambda_i = (-1)^i \prod_{j=0}^{i-1} \kappa_j \sum_{j=0}^i [(\kappa_j - \kappa_0)(\kappa_j - \kappa_1) \dots (\kappa_j - \kappa_{j-1})(\kappa_j - \kappa_{j+1}) \dots \\ \dots (\kappa_j - \kappa_i)]^{-1} e^{-\kappa_j \theta} \quad (12)$$

через параметр θ , который однозначно связан с p последней из формул (5) работы [3]. Подстановка выражения (12) в соотношение (11) приводит к алгебраическому уравнению относительно $e^{-\theta}$, решение которого определяет конверсию p^* в гель-точке. В статье [8] приведены численные результаты такого расчета при $f=3, 4, 6$, причем только для однопараметрической модели «линейного эффекта замещения», который соответствует частному случаю $\kappa_j = \kappa_1^j$ ($j=1, \dots, f$). Сравнение этих результатов при $f=3$ с теми, которые дает точная теория гелеобразования, показывает их удивительно хорошее совпадение в пределах 1–2% для того небольшого диапазона параметра κ_1 , где приводили расчеты в работе [8]. Микеш и Душек [5], используя метод Монте-Карло для расчета p^* , в рамках упрощенной модели «эффекта соседа» поликонденсации мономера RA³ пришли к общему заключению, что для большинства систем теория ветвящихся процессов является очень хорошим приближением к описанию конфигурационной статистики полимера, кинетика образования которого соответствует указанной модели. Авторы работы [5] отмечают, что только при немонотонном изменении в ряду активностей группы A k_0, k_1, k_2 в звеньях L₀, L₁, L₂ возможны расхождения более чем в 0,01 значений p^* и p_g^* , вычисленных соответственно по точной теории и по эмпирическому алгоритму Гордона [8].

Эти утверждения представляются нам недостаточно корректными по нескольким причинам.

Во-первых, авторы работы [5] не проводили, по-видимому, расчетов во всех необходимых областях плоскости параметров κ_1, κ_2 , поскольку существуют такие наборы кинетических констант, монотонно меняющихся в ряду k_0, k_1, k_2 , для которых разница между p^* и p_g^* превышает 0,01. В качестве примера можно привести систему $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa \ll 1$, для которой аналитически могут быть получены асимптотические значения $p^* = 5/9 \approx 0,556$ и $p_g^* = 1/\sqrt[3]{3} \approx 0,577$, точность которых тем выше, чем меньше величина κ . Возникающая здесь при использовании алгоритма Гордона ошибка $\delta = (p_g^* - p^*)/p^*$ составляет 3,8% и увеличивается с ростом функциональности мономера RA³. Рассмотрение систем $\kappa_1 = \kappa_2 = \dots = \kappa_{f-1} = \kappa \ll 1$ при произвольном f приводит к асимптотическим формулам

$$p^* = \frac{3f-4}{f(2f-3)} \quad p_g^* = \frac{1}{f} \left[1 + \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4(f-2)/(f-1)}} \right], \quad (13)$$

которые для $f=4$ дают $p^* = 2/5 = 0,400$, $p_g^* = (\sqrt[3]{33} + 1)/16 \approx 0,422$, что соответствует $\delta \approx 5,5\%$. При увеличении f ошибка δ возрастает, приближаясь, согласно выражению (13), к значению $(\sqrt{5}-2)/3$, близкому к 8%.

Помимо функциональности отметим второй возможный фактор, влияние которого на δ также не исследовано в работе [5], способный увеличить расхождение между p_g^* и точным значением p^* . Поскольку при переходе от модели «линейного эффекта замещения» к упрощенной модели «эффекта соседа» интервал изменения δ возрастает, при последующем переходе к общей модели «эффекта соседа» есть основания

ожидать еще большего расширения этого интервала. Влияние обоих указанных факторов на величину δ может быть проанализировано исходя из решений систем уравнений (7) или (10) в широкой области изменения входящих в них кинетических параметров. Кроме того, совпадение значений гель-точки $p_{\text{г}}^*$ и p^* для какой-либо химической системы само по себе еще не может служить основанием для вывода о том, что конфигурационная статистика продуктов поликонденсации в этой системе хорошо описывается ветвящимся процессом Гальтона — Батсона [1]. Установление степени точности и границ применимости такого приближенного описания этой статистики для неидеальных систем является в настоящее время одной из важнейших задач количественной теории поликонденсации.

Литература

1. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 367 с.
2. Брун Е. Б., Кучанов С. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1393.
3. Кучанов С. И., Половецкая Е. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2179.
4. Кучанов С. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 4, с. 899.
5. Mikes J., Dusek K. In: Proc. of VII Discussion conference «Polymer Networks». Karlovy Vary, 1980, № C55.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1968, с. 111.
7. Кучанов С. И. Некоторые вопросы теории образования сетчатых полимеров. Пущино, 1981. 25 с. (Препринт/Научный центр биологических исследований АН СССР).
8. Gordon M., Scantlebury G. R. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 604.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.VI.1981

CALCULATION OF GEL-POINT FOR NON-EQUILIBRIUM POLYCONDENSATION TAKING INTO ACCOUNT THE «SUBSTITUTION EFFECT»

Kuchanov S. I., Povolotskaya Ye. S.

Summary

The problem of the calculation of critical conversion p^* in gel-point for irreversible polycondensation of RA' monomer with activity of functional groups A being changed with the transformation of neighboring groups has been for the first time exactly solved. The results of the calculation of gel-point for irreversible and equilibrium regimes of polycondensation are compared, and the qualitatively different character of the dependence of p^* on parameters related with the degree of mutual thermodynamic and kinetic influence of functional groups in the monomer is shown. So for the irreversible regime the non-monotonic change of p^* with an increase of relative activities of functional groups is possible (p^* function has a maximum), while for equilibrium polycondensation such type of p^* dependence is impossible in the framework of described model.