

УДК 541.64:542.954

## ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ КРИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПРИ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

© 2004 г. Т. Р. Дебердеев\*, Р. М. Гарипов\*, Р. Я. Дебердеев\*,  
Т. Ф. Иржак\*\*, В. И. Иржак\*\*

\*Казанский государственный технологический университет  
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

\*\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Семенова, 1

Поступила в редакцию 01.09.2003 г.  
Принята в печать 29.10.2003 г.

Обычно применяемый статистический метод расчета величины критической конверсии пригоден только для тех случаев, когда отсутствует эффект “замещения”, т.е. когда кинетические константы не меняются в ходе реакции. В работе предложено новое уравнение, основанное на концепции блоков связей и позволяющее вычислить гель-точку также и для тех систем, в которых “эффект замещения” для одного из компонентов имеет место:  $\alpha \sum_i (i - 1)n_{ai} = 1$ , где  $\alpha$  – текущая конверсия,  $n_{ai}$  – величины, определяющие концентрацию  $i$ -функциональных узлов сетки. Последние являются функцией  $\alpha$  и рассчитываются кинетическим путем. Результаты расчета проиллюстрированы примерами реакций эпоксидных олигомеров с полифункциональными аминами.

Самый простой и часто используемый способ описания связи структуры сетчатого полимера с кинетикой химической реакции основан на статистическом подходе, подразумевающем, что структура является однозначной функцией глубины превращения и исходного состава системы. Наиболее подробно этот метод расчета структурных параметров описан в монографиях [1, 2] и обзорах [3, 4]. Однако хорошо известно [2–4], что когда в ходе процесса меняется реакционная способность функциональных групп (“эффект замещения”), например при поликонденсации и неравной реакционной способности первичной и вторичной аминогрупп, структура полимера становится зависимой от пути реакции, т.е. упомянутая выше однозначность связи структуры с конверсией не выполняется. В данном случае необходим строгий кинетический расчет для всех структурных элементов. Следует отметить, что это обстоятельство до сих пор не является общепризнанным и вероятностные подходы достаточно популярны (см., например, работу [5]).

E-mail: deber@icp.ac.ru, deber@kstu.ru (Дебердеев Тимур Рустамович).

Очевидно, что известные формулы для величины критической конверсии, полученные на основе вероятностных подходов, не могут характеризовать системы, в которых “эффект замещения” имеет место.

Точное решение кинетической задачи представляется достаточно сложным даже при наличии эффективных вычислительных средств. Однако оно существенно упрощается, если использовать концепцию блоков связей [3]. Заметим, что первую работу на эту тему рекомендовал к публикации Н.С. Ениколопов [6].

Концепция блоков связей предполагает сочетание кинетического и статистического подходов. Именно таким путем удается получить обобщенный способ для определения гель-точки, так что известные формулы получаются как частный случай при выполнении определенных условий. Выводу этого уравнения посвящена настоящая работа.

### КОНЦЕПЦИЯ БЛОКОВ СВЯЗЕЙ

Для удобства вывода будем рассматривать конкретную систему эпоксидный бифункцио-

нальный олигомер–пятифункциональный амин. Наличие в последнем первичных и вторичных аминогрупп создает предпосылки для “эффекта замещения”.

Как и при статистическом расчете, концепция блоков связей оперирует не мольными концентрациями реагентов, а функциональными долями реакционноспособных групп:  $n_i$  – функциональные доли соответствующих групп, способных реагировать с амином, функциональная доля которого

$$n_a \cdot n_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j}, \text{ где } N_i \text{ – мольная концентрация со-}$$

ответствующих групп в данный момент времени (при данной конверсии), причем  $N_i = i m_i$ , где  $m_i$  – мольная концентрация реагента, содержащего  $i$  активных функциональных групп;  $\alpha_i$  – вероятности реагирования соответствующих групп (глубины превращения). Условие баланса:  $\sum_i N_i \alpha_i = A \alpha_A$ , где индекс  $i$  относится к эпоксидным реагентам, а индекс  $A$  – к амину.

Все величины  $\alpha_i$  и  $n_i$  находят путем решения соответствующих систем кинетических уравнений.

Структура сетки определяется концентрацией узлов различной функциональности, причем узлами являются фрагменты аминного отвердителя. Именно эти структурные элементы представляют собой блоки связей, концентрация которых в данном случае должна быть вычислена кинетическим методом, т.е. путем решения соответствующих кинетических уравнений. Число присоединенных к узлу олигомерных фрагментов характеризует его функциональность.

В случае системы бифункциональный эпоксидный олигомер–пятифункциональный амин (например, диэтилентриамин – ДЭТА) с самого начала реакции следует различать первичные и вторичные аминогруппы. Если цифрами в скобках обозначить число первичных (первая) и вторичных (вторая) водородных атомов, то в построении сетки принимают участие следующие группы: А(41) – исходный амин, узел нулевой функциональности; А(40) – амин с прореагировавшей вторичной аминогруппой, функциональность 1, в сетке – хвостовой фрагмент; А(22) – продукт реакции одной из первичных аминогрупп, функциональность 1, в сетке – хвостовой

фрагмент; А(21) – функциональность 2, серединный фрагмент; А(03) – функциональность 2, серединный фрагмент; А(20) – трехфункциональный узел; А(02) – трехфункциональный узел; А(01) – четырехфункциональный узел; А(00) – пятифункциональный узел.

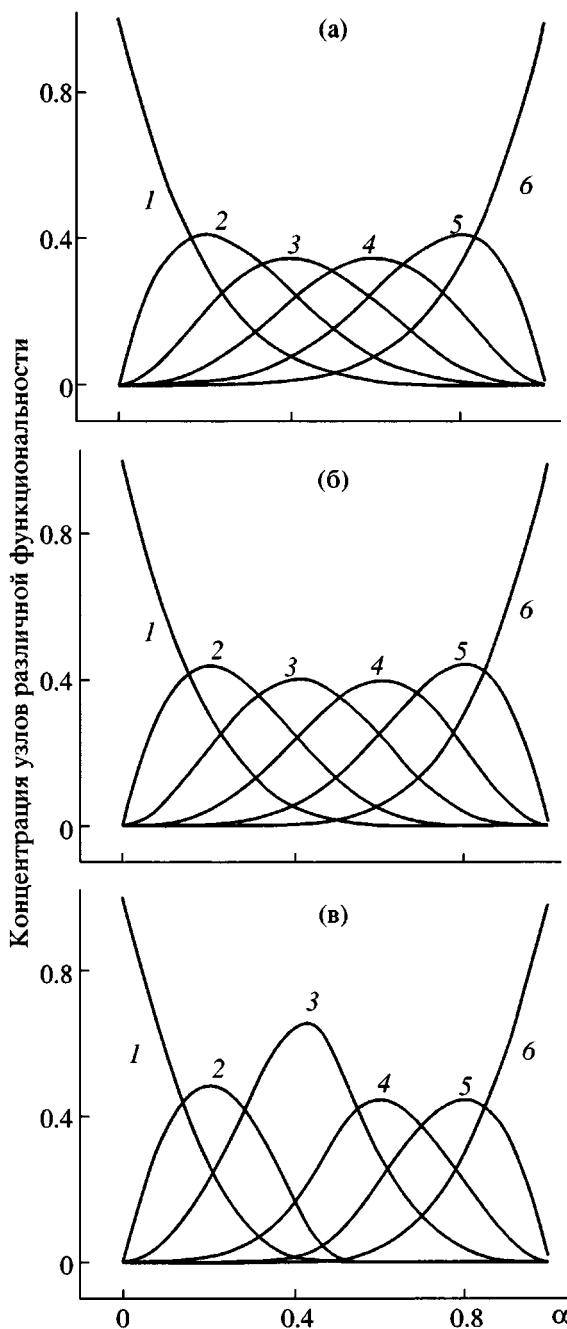
Если обозначить отношение кинетических констант вторичных и первичных аминогрупп через  $\beta = k_2/k_1$ , то система уравнений для всех аминогрупп записывается так:

$$\begin{aligned} dB/dt &= -B \{4A(41) + 4A(40) + 2A(22) + 2A(21) + \\ &+ 2A(20) + \beta[A(41) + 2A(22) + A(21) + \\ &+ 3A(03) + 2A(02) + A(01)]\} \\ dA(41)/dt &= -(4 + \beta)BA(41) \\ dA(40)/dt &= \{\beta A(41) - 4A(40)\}B \\ dA(22)/dt &= \{4A(41) - 2(1 + \beta)A(22)\}B \\ dA(21)/dt &= \{4A(40) + 2\beta A(22) - (2 + \beta)A(21)\}B \\ dA(03)/dt &= \{2A(22) - 3\beta A(03)\}B \\ dA(02)/dt &= \{3\beta A(03) + 2A(21) - 2\beta A(02)\}B \\ dA(20)/dt &= \{\beta A(21) - 2A(20)\}B \\ dA(01)/dt &= \{2\beta A(02) + 2A(20) - \beta A(01)\}B \\ dA(00)/dt &= \beta A(01)B \end{aligned} \quad (1)$$

На рис. 1 показано, как в ходе реакции меняется концентрация узлов различной функциональности. Характерно, что в координатах концентрация–конверсия кривые для разных значений  $\beta$  имеют подобный вид: максимальное значение концентраций узлов данной функциональности относится к одному и тому же значению глубины превращения независимо от величины относительной константы скорости реакции вторичной аминогруппы. В то же время само максимальное значение меняется в зависимости от кинетических параметров реакции поликонденсации.

Поскольку предполагается, что реакционная способность эпоксидных групп не меняется в ходе реакции, для расчета структуры сетки можно использовать статистический подход [3], базируясь на вычисленных значениях концентраций узлов.

Согласно теории ветвящихся процессов [1], алгоритм вычисления следующий.



**Рис. 1.** Зависимость концентрации бесфункциональных (1), однофункциональных (2), бифункциональных (3), трехфункциональных (4), тетрафункциональных (5) и пятифункциональных (6) узлов сетки от конверсии для  $\beta = 1$  (а), 0.5 (б) и 0.1 (в).

Пусть функция  $u(x)$  характеризует вероятность производства цепи олигомера в последующем поколении такой же цепью в предыдущем. В соответствии с теорией

$$u(x) = x(1 - \alpha + \alpha \sum_i n_{ai} u^{i-1}(x)), \quad (2)$$

где  $x$  – произвольная переменная,  $\alpha$  – глубина превращения по эпоксидным группам,  $n_{ai}$  – доля  $i$ -функциональных узлов.

Дифференцирование уравнения (2) приводит к выражению условия гелеобразования

$$\frac{\partial u(x)}{\partial x} = \left( 1 - \alpha + \alpha \sum_i n_{ai} u^{i-1}(x) \right) + \\ + x\alpha \sum_i (i-1)n_{ai} u^{i-2}(x) \quad (3)$$

При  $x = 1$   $u(1) = 1$  и

$$u'(1) = \frac{1}{1 - \alpha \sum_i (i-1)n_{ai}} \quad (4)$$

Таким образом, критическая конверсия по эпоксидным группам определяется как решение уравнения

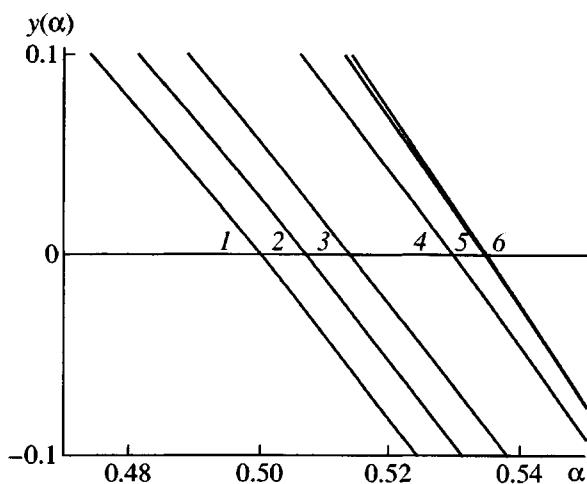
$$\alpha \sum_i (i-1)n_{ai} = 1 \quad (5)$$

Формально выражение (5) совпадает с критическим условием при  $f$ -функциональной поликонденсации  $\alpha_c(\bar{f}_w - 1) = 1$  с той, однако, разницей, что средневесовая функциональность  $\bar{f}_w = \sum_i i n_i$  здесь меняется в ходе процесса, т.е. есть функция глубины превращения  $\alpha$ , а не является характеристикой исходной системы.

На рис. 2 приведены графические решения уравнения  $y(\alpha) = 1 - \alpha \sum_i (i-1)n_{ai}$  для различных значений  $\beta$ . Величина  $\alpha_c$  определяется условием  $y(\alpha) = 0$ .

Ниже представлены значения критической конверсии  $\alpha_c$  в зависимости от величины кинетической константы  $\beta$ .

$\beta$	1	0.7	0.5	0.3	0.1	0.01
$\alpha_c$	0.5	0.507	0.514	0.524	0.535	0.535



**Рис. 2.** Графическое решение уравнения для нахождения критической конверсии при  $\beta = 1$  (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.2 (4), 0.1 (5) и 0.01 (6).

Как видно, результат решения зависит от величины  $\beta$ , что никак не следует из статистической теории [1]. Однако нетрудно показать, что при выполнении требований статистики для зависимости  $n_{ai}$  от конверсии получим известную формулу.

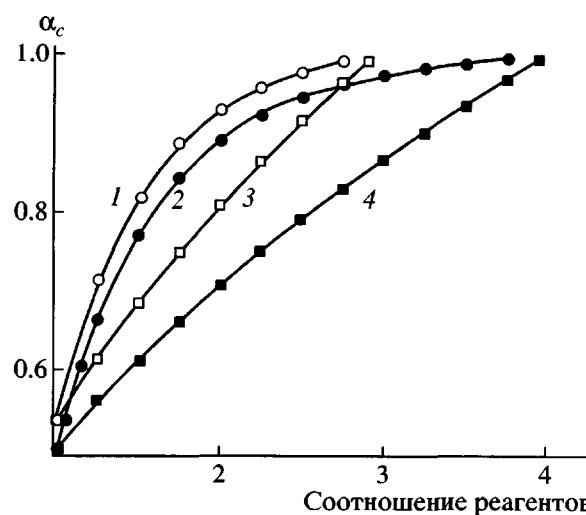
Действительно, по статистике

$$A_i = A \frac{f!}{i!(f-i)!} \alpha_A^i (1-\alpha_A)^{f-i}, \quad (6)$$

где  $A_i$  – концентрация  $i$ -функционального узла,  $f$  – его максимально возможная функциональность (для ДЭТА  $f = 5$ ).

Поскольку  $n_{ai} = \frac{iA_i}{\sum_i iA_i}$ , подстановка формулы (6) в уравнение (5) дает следующий результат:  $\alpha(f-1)\alpha_A = 1$ , что совпадает с известной формулой для сополиконденсации 2- и  $f$ -функциональных реагентов.

Обращает на себя внимание тот факт, что при низких значениях (но не нулевом!) константы  $\beta$  величина критической конверсии стремится к постоянной величине  $\alpha_c = 0.535$ . Это, очевидно, объясняется тем обстоятельством, что процесс поликонденсации приобретает стадийный характер. На первой стадии реагируют первичные аминогруппы тем полнее, чем ниже значение  $\beta$ . Глуби-



**Рис. 3.** Значение критической конверсии при различном соотношении реагентов амина (A) и эпоксидного олигомера (B) при  $\beta = 0.1$  (1, 3) и 1.0 (2, 4). 1, 2 – соотношение A/B; 3, 4 – соотношение B/A.

на реакции достигает при этом 40%. Вторая стадия сводится к накоплению полифункциональных узлов в таком количестве, чтобы обеспечить формирование сетки. Очевидно, что дополнительная конверсия при этом должна быть совершенно определенной.

Величина отношения констант  $\beta$  оказывает существенное влияние на гель-точку при неэквивалентном соотношении реагентов, как это демонстрирует рис. 3.

### РАСЧЕТ ГЕЛЬ-ТОЧКИ ДЛЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

#### Монофункциональный модификатор

В начале в качестве модификатора системы рассмотрим монофункциональное эпоксидное соединение [7, 8]. В этом случае кинетическая схема имеет вид, аналогичный приведенной выше системе уравнений (1). Однако, во-первых, необходимо ввести в рассмотрение второй эпоксидный компонент (B1) и соответственно дополнительные кинетические константы; во-вторых, узлы следует различать не только по содержащимся в них типам аминогрупп, но и по типам присоединенных эпоксидных олигомеров. Действительно, функциональность узла в этом случае будет зависеть не от общего числа прореагировавших водородных атомов амина, а только от того, сколько

Зависимость величины критической конверсии от содержания монофункционального компонента  $n_1$  для различных значений относительных констант скорости реакции модификатора с первичной ( $k_1$ ) и вторичной ( $\beta_2$ ) аминогруппами

$n_1$	Критическая конверсия при условии				
	$k_1 = 1$ $\beta_1 = \beta_2 = 1$	$k_1 = 5$ $\beta_1 = \beta_2 = 1$	$k_1 = 1$ $\beta_1 = \beta_2 = 0.5$	$k_1 = 0.5$ $\beta_1 = \beta_2 = 1$	$k_1 = 0.5$ $\beta_1 = \beta_2 = 0.5$
0	0.500	0.500	0.514	0.500	0.514
0.1	0.527	0.527	—	0.527	0.542
0.2	0.559	—	0.572	—	0.574
0.3	0.597	—	—	0.597	0.613
0.4	0.645	0.645	0.655	—	0.661
0.5	0.707	—	—	0.707	0.722
0.6	0.790	—	0.794	—	0.804
0.65	0.845	0.845	—	—	0.857
0.7	0.913	—	0.912	0.913	0.923
0.74	0.981	0.981	0.980	—	0.987

Примечание.  $\beta_1$  – относительная константа скорости реакции вторичной аминогруппы с эпоксидной группой основного олигомера.

из них прореагировало с бифункциональным реагентом.

Пусть первый индекс обозначает число присоединенных бифункциональных олигомеров, а второй – монофункциональных, “хвостов”. Тогда  $A_{01}(40)$  содержит один “хвост”, поэтому данный узел имеет нулевую функциональность. Нулевую функциональность помимо  $A_{00}(41)$  будут иметь узлы  $A_{01}(22)$ ,  $A_{02}(21)$ ,  $A_{02}(03)$ ,  $A_{03}(20)$ ,  $A_{03}(02)$ ,  $A_{04}(01)$  и  $A_{05}(00)$ ; монофункциональные узлы:  $A_{10}(40)$ ,  $A_{10}(22)$ ,  $A_{11}(21)$ ,  $A_{11}(03)$ ,  $A_{12}(20)$ ,  $A_{12}(02)$ ,  $A_{13}(01)$  и  $A_{14}(00)$ ; бифункциональные узлы:  $A_{20}(21)$  и  $A_{20}(03)$ ,  $A_{21}(20)$ ,  $A_{21}(02)$ ,  $A_{22}(01)$  и  $A_{23}(00)$ ; трифункциональные узлы:  $A_{30}(20)$ ,  $A_{30}(02)$ ,  $A_{31}(01)$  и  $A_{32}(00)$ ; узел  $A_{41}(00)$ , наряду с  $A_{40}(01)$ , – тетрафункциональный; узел  $A_{50}(00)$  – пятифункциональный.

Условие гелеобразования в этом случае принимает вид

$$\alpha \sum_i (i-1)n_{ai} = 1, \quad (5a)$$

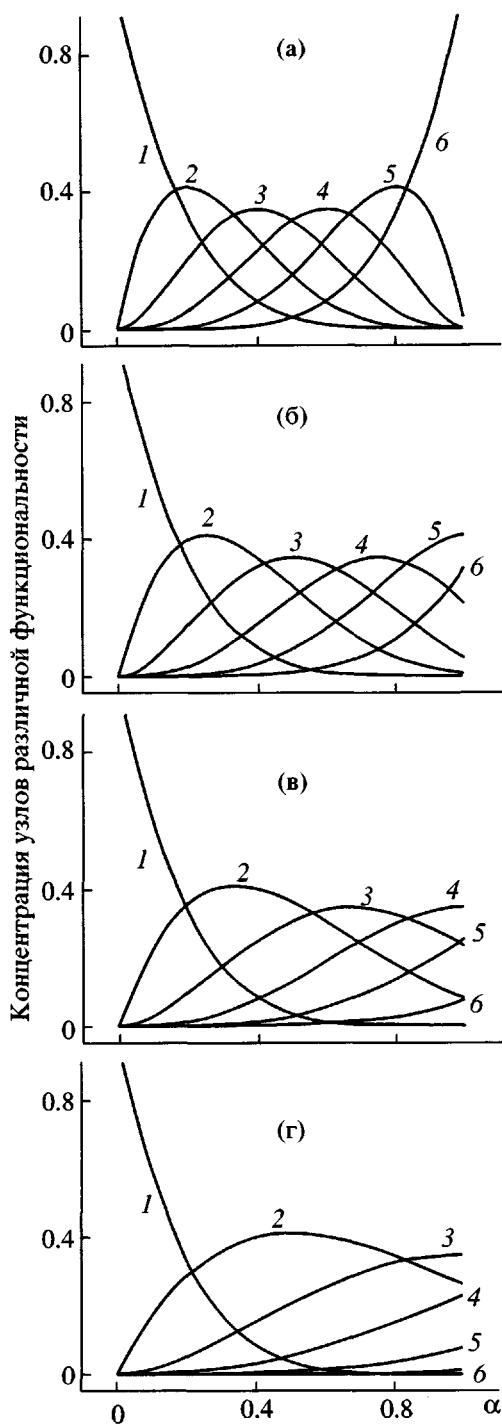
где индекс “ $i$ ”, как и выше, означает функциональность узла, но с учетом наличия монофункци-

ционального “обрывателя” цепи, т.е. функциональность равна только числу присоединенных бифункциональных олигомеров.

Сильная зависимость величины критической конверсии от концентрации монофункционального модификатора (таблица) обусловлена снижением функциональности узлов, как это демонстрирует рис. 4. В отличие от данных, приведенных на рис. 1, кривые изменения концентраций узлов различной функциональности сдвигаются вправо по оси ординат тем сильнее, чем выше содержание монофункционального модификатора. Если в предыдущем случае конечное состояние системы не зависело от значения кинетических констант, наличие монофункционального модификатора, как показывает рис. 3, оказывает сильное влияние на структуру сформированной сетки, так что при некоторой его концентрации точка геля вообще недостижима.

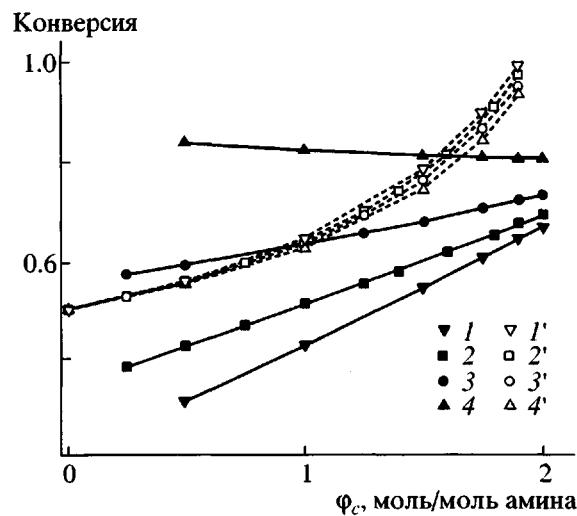
Аналогичные результаты получаются и в том случае, когда в качестве модификатора используют циклокарбонат [7–9].

Кинетической особенностью циклокарбоната является то, что функциональная группа реагирует с первичной аминогруппой, одна на два водо-



**Рис. 4.** Зависимость концентрации бесфункциональных (1), однофункциональных (2), бифункциональных (3), трехфункциональных (4), тетрафункциональных (5) и пятифункциональных (6) узлов сетки от конверсии для  $\beta = 1$  при  $n_1 = 0$  (а), 0.2 (б), 0.4 (в) и 0.6 (г).

родных атома. В структуре молекулы ДЭТА изначально содержатся две первичных и одна вторичная аминогруппы. Поэтому в зависимости от соотношения кинетических констант с самого на-



**Рис. 5.** Зависимость предельного превращения циклокарабонатных групп (1-4) и критической конверсии по эпоксидным группам ( $1'-4'$ ) от относительной концентрации циклокарабонатных групп  $\phi_c$  при общем эквифункциональном соотношении. Отношение констант реакции циклокарабонатной и эпоксидной групп,  $k_c/k_b = 0.5$  (1,  $1'$ ); 1 (2,  $2'$ ); 2 (3,  $3'$ ) и 5 (4,  $4'$ ).

чала возможен целый набор реакций атомов водорода амина: первичной группы с карбонатом, с эпоксидной группой, с генерацией вторичного водородного атома, а также вторичного атома с эпоксидной группой. Кинетический расчет позволяет получить значение концентраций аминогрупп различного строения:

$$\begin{aligned} & A(41), A(40), A(22), A(21), A(20), A(03), \\ & A(02), A(01), A(00) \\ & A_1(21), A_1(20), A_1(02), A_1(01), \\ & A_1(00), A_2(01), A_2(00) \end{aligned}$$

Как и выше, цифры в скобках обозначают число первичных и вторичных атомов водорода в аминном фрагменте. Подстрочный индекс при букве А обозначает число прореагировавших с амином карбонатных групп.

Очевидно, что первая из перечисленных выше групп не вступала в реакцию ни с эпоксидной, ни с карбонатной группами,  $A(40)$  и  $A(22)$  прореагировали с одной эпоксидной группой,  $A(21)$  и  $A(03)$  – с двумя,  $A(20)$  и  $A(02)$  – с тремя,  $A(01)$  – с четырьмя и, наконец,  $A(00)$  – с пятью эпоксидными группами.  $A_1(21)$  и  $A_2(01)$  не содержат фрагментов эпоксидного олигомера,  $A_1(20)$ ,  $A_1(02)$  и  $A_2(00)$

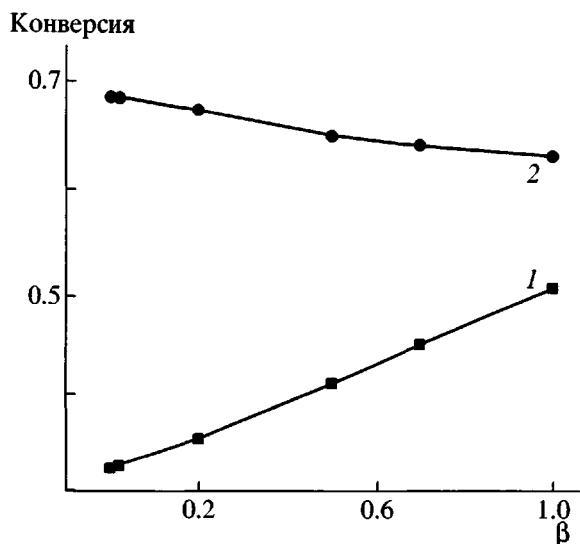


Рис. 6. Зависимость предельного превращения циклокарабонатных групп (1) и критической конверсии по эпоксидным группам (2) от величины  $\beta$ .

прореагировали с одной эпоксидной группой,  $A_1(01)$  – с двумя и  $A_1(00)$  – с тремя эпоксидными группами. Функциональность узла равна числу присоединенных эпоксидных бифункциональных цепей.

Результаты вычисления величины критической конверсии по уравнению (5) приведены на рис. 5.

Даже при достаточно высокой реакционной способности циклокарабоната его предельная конверсия далека от единицы. Действительно, даже при относительно малой реакционной способности эпоксидный компонент уже на ранних стадиях процесса может прореагировать с атомом водорода первичной группы и тем самым нарушить заложенное в исходной системе эквифункциональное соотношение между амином и циклокарабонатом. Естественно, что этот фактор действует тем сильнее, чем ниже реакционная способность последнего.

Поскольку в условиях неполного превращения циклокарабоната эпоксидный компонент реагирует полностью, критическая конверсия слабо зависит от соотношения констант скорости конкурирующих реакций.

Относительная реакционная способность вторичной аминогруппы слабо сказывается на величине критической конверсии (рис. 6, 7), но до-

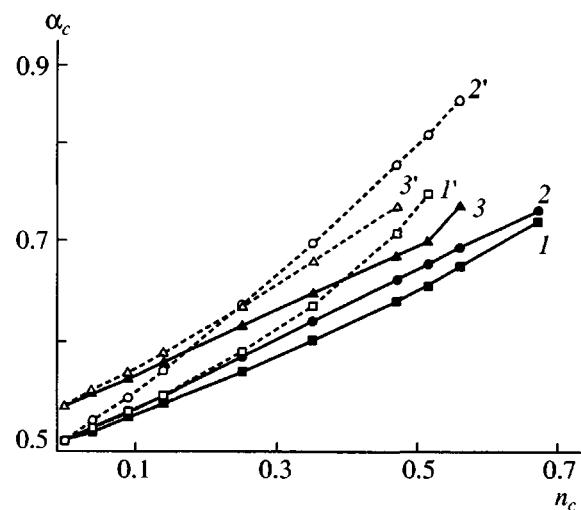


Рис. 7. Зависимость критической конверсии от концентрации бифункционального (1–3) и монофункционального циклокарабоната (1'–3') при различных значениях констант: 1, 1' –  $k = 1$ ,  $\beta = 1$ ; 2, 2' –  $k = 5$ ,  $\beta = 1$ ; 3, 3' –  $k = 1$ ,  $\beta = 0.1$ .

вольно сильно влияет на предельную глубину превращения по циклокарабонату. Чем ниже константа скорости второго присоединения, тем выше вероятность реагирования эпоксидного компонента с первичной аминогруппой и тем сильнее и на более ранних стадиях реакции нарушается исходное эквифункциональное соотношение циклокарабонат : амин.

#### Бифункциональный модификатор

В отличие от монофункционального бифункциональный модификатор не влияет на величину критической конверсии, поскольку оба компонента не обрывают цепей сетки, и функциональность узлов не будет зависеть от того, какой из них присоединен к аминному фрагменту. Критическую конверсию в данном случае определяет уравнение

$$(\alpha_b n_b + \alpha_2 n_2) \sum_i (i-1) n_{ai} = 1, \quad (56)$$

где индекс “ $b$ ” относится к основному олигомеру, индекс “ $2$ ” – к модифицирующему и  $(\alpha_b n_b + \alpha_2 n_2) \equiv \alpha_{eff}$ . Различие в величинах констант скорости реакции эпоксидных групп, относящихся к разным олигоме-

рам, как и их относительные концентрации, сказываются на величине  $\alpha_{eff}$ , но не на гель-точке.

Очевидно, что этот вывод справедлив только тогда, когда мы имеем дело с модификатором типа бифункционального эпоксидного олигомера, т.е. когда при реакции функциональной группы расходуется один водородный атом амина. Если же в качестве модификатора будет использован реагент типа бифункционального циклокарбоната, ситуация изменится. Но это произойдет не по той причине, что имеет место обрыв цепей сетки, как в случае монофункциональных агентов, а потому, что меняется предельная функциональность узла. Действительно, поскольку каждая карбонатная группа реагирует с двумя атомами водорода, наличие одного присоединенного к амину карбонатного фрагмента понизит предельную функциональность узла на единицу, а двух – на два. Поэтому, как это демонстрирует рис. 7, величина критической конверсии будет расти с увеличением содержания бифункционального модифицирующего агента, но не в такой сильной мере, как монофункционального.

Приведенные примеры показывают, что уравнение (5) представляет собой практически универсальный подход для нахождения величины критической конверсии. Исключение составляют системы, в которых все реагенты меняют свою реакционную способность в ходе процесса. Для таких систем необходимо строго решать кинетическую задачу так, как это сделано для трехмерной полимеризации (см., например, работы [10–12]).

Предлагаемый метод решения задачи нахождения величины критической конверсии дает также возможность характеризовать структуру сетчатого полимера – содержания гель-фракции и концентрации эластически активных цепей.

Согласно теории ветвящихся процессов, структуру сетки определяет параметр обрыва цепи  $v$ , величину которого находят путем решения выражения (2), имея в виду, что  $u(1) = v$ . Таким образом,

$$v = 1 - \alpha + \alpha \sum n_{ai} v^{i-1}, \quad (7)$$

или, после упрощения,

$$\begin{aligned} n_{a5} v^3 + (n_{a5} + n_{a4}) v^2 + \\ + (n_{a5} + n_{a4} + n_{a3}) v + 1 - n_{a1} - \alpha^{-1} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Решение этого кубического уравнения (для пятифункционального отвердителя типа ДЭТА) дает возможность не только выразить  $v$  как функцию глубины превращения  $\alpha$ , но и получить условие для нахождения гель-точки. Действительно, поскольку в этой точке  $v = 1$  [1], из уравнения (8) получаем выражение (5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
2. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Иржак В.И. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 6. С. 598.
4. Kuchanov S.I. // Adv.Polym. Sci. 1999. V. 152. P. 157.
5. Tobita H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 13. P. 2423.
6. Тай М.Л., Иржак В.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 856.
7. Гарипов Р.М., Софьина С.Ю., Мочалова Е.Н., Дебердеев Т.Р., Ефремова А.А., Иржак В.И. // Пласт. массы. 2003. № 7. С. 21.
8. Гарипов Р.М., Дебердеев Т.Р., Чернов И.А., Квасов С.А., Дебердеев Р.Я., Гарипова Л.Р., Иржак В.И., Лебедев С.П., Новиков Г.Ф. // Пласт. массы (в печати).
9. Гарипов Р.М., Сысоев В.А., Михеев В.В., Загидуллин А.И., Дебердеев Р.Я., Иржак В.И., Берлин Ал.Ал. // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 5. С. 649.
10. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высоко-молек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.
11. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 2. С. 58.
12. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высоко-молек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 5.

## Generalized Equation for the Determination of the Critical Conversion Value during Three-Dimensional Polycondensation

**T. R. Deberdeev\*, R. M. Garipov\*, R. Ya. Deberdeev\*,  
T. F. Irzhak\*\*, and V. I. Irzhak\*\***

*\*Kazan State Technological University,  
ul. Karla Marksa 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia*

*\*\*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—The traditional statistical method for the calculation of the critical conversion value is applicable only for cases where the substitution effect is absent, that is, where kinetic constants do not change during the reaction. In this work, a new equation is proposed. This equation is based on the concept of bond blocks and allows one to estimate the gel point even for systems in which the substitution effect takes place for one of the components. The equation is  $\alpha \sum_i (i - 1)n_{ai} = 1$ , where  $\alpha$  is the current conversion and  $n_{ai}$  are the values specifying the concentrations of  $i$ -functional network junctions. The latter values are functions of  $\alpha$  and may be calculated kinetically. The results of the calculation are exemplified by reactions of epoxy oligomers with oligofunctional amines.