

Методы описания кинетики процессов формирования поликонденсационных полимеров и их структуры

В.И.Иржак

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515–3588*

Рассмотрены современные математические методы, позволяющие описать кинетику процессов формирования и структуру полимеров, образующихся путем поликонденсации: прямое дифференцирование бесконечной системы дифференциальных уравнений, статистические подходы, концепция блоков связей. Показаны возможности и пределы применимости каждого из методов.

Библиография — 83 ссылки.

Оглавление

I. Введение	598
II. Прямые методы решения уравнения Смолуховского	599
III. Статистические методы	604
IV. Блоки связей	605
V. Заключение	608

I. Введение

Математические приемы анализа кинетики химических реакций, базирующиеся на законе действующих масс,¹ хорошо разработаны. Казалось бы, весь вопрос должен сводиться только к нахождению способов решения более или менее сложной системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени концентраций реагирующих веществ. Однако при рассмотрении процессов формирования полимеров возникает ряд проблем. Первая из них состоит в том, что кинетика полимеризационных процессов существенно зависит от состояния реакционной среды, нередко меняющегося в ходе реакции.² Примерами могут служить неоднородность распределения реакционных центров на начальной стадии трехмерной радикальной полимеризации, приводящая к циклизации и, в конечном счете, к высокой степени локализации процесса,^{3,4} изменение вязкости, вызывающее гель-эффект при радикальной полимеризации некоторых мономеров,⁵ а также торможение реакции в результате застекловывания системы.^{2,6–9} Наконец, нередко в ходе процесса происходит фазовый распад системы,¹⁰ в результате которого изменяется пространственное распределение концентраций реагирующих веществ. Эти факторы весьма трудно учесть в рамках формальной кинетики.

Другая трудность заключается в необходимости анализа и решения бесконечной системы дифференциальных уравнений, поскольку в принципе возможно образование бесконеч-

ного числа продуктов реакции — макромолекул различного размера и строения. Подходы к решению такой системы уравнений были намечены еще Флори¹¹ и позднее развиты во многих работах, обобщенных в монографиях^{3,12,13}. Однако в последнее время возник ряд новых вопросов, особенно в связи с широким распространением численных методов, основанных на применении современной вычислительной техники. Главный из них — как добиться требуемой точности численного решения и проконтролировать ее.

Развитие современных экспериментальных методов достигло такого уровня, что вычисления некоторых средних величин (например, средних численной и весовой молекулярных масс) становится уже недостаточно; от кинетического расчета требуется более детальная информация о структуре полимера. Однако любые экспериментальные методы исследования структуры полимеров также имеют свою погрешность, которой и определяется требуемая точность вычисления.

До сих пор в кинетических исследованиях находят применение статистические методы расчета, что объясняется как их простотой, так и возможностью получать с их помощью детальную информацию о структуре таких сложных образований как, например, сетчатые полимеры. Однако исследователи не всегда правильно оценивают допустимость применения этих методов для описания конкретных кинетических систем.

Наконец, в последнее время появился новый подход к анализу процессов формирования и структуры поликонденсационных полимеров, основанный на представлениях о блоках связей.

Все эти обстоятельства и послужили поводом для написания настоящего обзора.

Сразу надо оговориться, что речь пойдет только о поликонденсационном способе синтеза полимеров. Именно особенности формирования цепи — позвенно или из любых фрагментов — определяют выбор качественно различных систем дифференциальных уравнений.^{3,14,15} Наибольшую сложность представляет как раз решение и анализ систем, описывающих

В.И.Иржак. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химии межфазных явлений ИХФЧ РАН.
Телефон (096) 517–1690, e-mail: irzhak@icp.ac.ru
Область научных интересов: кинетика полимеризационных процессов, структура и свойства сетчатых полимеров, релаксационные свойства полимеров и полимерных матриц, физико-химия межфазных явлений в полимерных композитах.

Дата поступления 13 февраля 1997 г.

поликонденсационные процессы. Этот класс задач решается с помощью уравнения Смолуховского,¹⁶ первоначально предложенного для описания процессов коагуляции.^{17, 18}

II. Прямые методы решения уравнения Смолуховского

1. Поликонденсация мономеров, обладающих однотипными функциональными группами

Уравнение Смолуховского имеет следующий общий вид:

$$\frac{dx_i}{dt} = -x_i \sum_j k(i, j)x_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} k(i-j, j)x_{i-j}x_j, \quad (1)$$

где x_i — концентрация частиц (в данном случае макромолекул) размером i ($i = 1, 2, 3, \dots$ — число звеньев в цепи), $k(i, j)$ — константа скорости реакции между частицами размеров i и j и т. д.

Это уравнение описывает процесс, который в простейшем случае можно представить в виде



Уравнение Смолуховского пригодно для описания кинетики разнообразных процессов и потому его анализу посвящено много работ (см., например,^{16, 19–25}).

Применительно к процессам формирования полимеров уравнение (1) характеризует поликонденсацию как результат взаимодействия однотипных функциональных групп между собой. При этом зависимость кинетических констант от размеров макромолекул (при условии выполнения постулата Флори¹¹ о независимости реакционной способности функциональных групп от величины макромолекул — носителей этих групп) обусловлена тем, что число функциональных групп f_i и размер макромолекулы прямо связаны друг с другом (в отсутствие внутримолекулярных реакций циклизации).

В простейшем случае f -функциональной поликонденсации

$$f_i = (f-2)i + 2. \quad (3)$$

Отсюда следует, что эффективная константа скорости реакции между макромолекулами i -го и j -го размеров

$$k(i, j) = f_i f_j k, \quad (4)$$

где k — константа скорости реакции между соответствующими функциональными группами.

Обстоятельный анализ подходов к решению уравнения Смолуховского выполнен в работе¹⁶. Оценивая функциональную зависимость $k(i, j)$, авторы не ограничиваются соотношением (4), а рассматривают и другие, более общие соотношения:

$$k(i, j) = A + B(i+j) + Cij, \quad (5)$$

где A, B и C — параметры, величина которых зависит от типа мономера. В работе¹⁹ проанализированы процессы, при протекании которых предположительно выполняется зависимость

$$k(i, j) = A i^n j^m \exp(-Bij).$$

В этом исследовании были использованы методы численного решения уравнения (1).

Общий подход к решению системы (1) состоит в том,¹³ что ее сворачивают при помощи интегрального преобразования, вводя так называемую производящую функцию $F(s, t)$:

$$F(s, t) = \sum_i x_i(t)s^i, \quad (6)$$

где s — некоторый параметр, а t — время процесса.

Как видно из уравнения (6), при разложении функции $F(s, t)$ в степенной ряд по s в качестве коэффициентов при соответствующих степенях s выступают значения концентраций i -меров. Дифференцируя $F(s, t)$ по s при $s \rightarrow 1$, получаем моменты распределения x_i по i . Система (1) при этом принимает вид уравнения в частных производных:

$$\frac{\partial F(s, t)}{\partial t} = -s \frac{\partial F(s, t)}{\partial s} \frac{\partial F(1, t)}{\partial s} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial F(s, t)}{\partial s} \right\}^2, \quad (7)$$

которое может быть решено методом характеристик.²⁶

Если считать, что индекс i при величине концентрации x_i характеризует не величину макромолекулы, выражаемую числом мономерных звеньев, а ее функциональность, то, во-первых, зависимость $k(i, j)$ приобретает универсальный характер, а именно, $k(i, j)$ пропорционально произведению ij , а во-вторых, уравнение (7) становится применимым к любой поликонденсационной системе с однотипными функциональными группами.

Решение уравнения (7) приводит к следующему результату (в параметрическом виде):

$$F(s, t) = \sum_i x_i(0)\chi^i - \frac{t \left\{ \sum_i i x_i(0)\chi^{i-1} \right\}^2}{2(1 + \Phi t)}, \quad (8)$$

$$s = \chi + (\chi - \frac{\sum_i i x_i(0)\chi^{i-1}}{\Phi})\Phi t. \quad (9)$$

Здесь $x_i(0)$ — начальная концентрация молекул, несущих i функциональных групп (эта величина характеризует распределение исходных молекул по типам функциональности), χ — некоторый параметр, Φ — начальная концентрация функциональных групп.

Как было показано,²⁷ решение уравнения (7) ветвится в некоторой критической точке t_c на временной шкале. Если $t \leq t_c$, то $\chi(s) = 1$ при $s = 1$. Начиная с момента времени t_c уравнение (9) имеет два корня: $\chi_1(1) = 1$ и $\chi_2(1) < 1$. Критическая точка соответствует началу гелеобразования, а второй (меньший единицы) корень χ_2 характеризует золь-фракцию системы. Дифференцируя уравнение (9) по s , получаем выражения для критического времени

$$\frac{\partial \chi}{\partial s} = \frac{1}{1 + \Phi t \left\{ 1 - \sum_i i(i-1)x_i(0)\chi^{i-2}/\Phi \right\}} = \frac{1}{1 - \Phi t(\bar{f}_w - 2)}, \quad (10)$$

т.е.

$$\Phi t_c = \frac{1}{\bar{f}_w - 2}, \quad (11)$$

и для критической конверсии

$$\alpha_c = \frac{\Phi t_c}{1 + \Phi t_c} = \frac{1}{\bar{f}_w - 1}, \quad (12)$$

где

$$\bar{f}_w = \frac{\sum_i i^2 x_{i0}}{\sum_i i x_{i0}}.$$

Здесь $\bar{f}_w$ — средневесовая функциональность³ исходной системы.

Ветвление решения уравнения (8) можно подтвердить посредством общего рассмотрения исходного уравнения (7), не прибегая к его решению.²⁸

Действительно, последовательное дифференцирование уравнения (7) по параметру s приводит к появлению цепочки уравнений моментов распределения:

$$\frac{\partial F'(s)}{\partial t} = -F'(s)F'(1) + F''(s)[F'(s) - sF'(1)], \quad (13)$$

$$\frac{\partial F''(s)}{\partial t} = F''(s)[F''(s) - 2F'(1)] + F'''(s)[F'(s) - sF'(1)] \quad (14)$$

и т. д. Здесь штрихами обозначены соответствующие производные (первая, вторая, третья) по s .

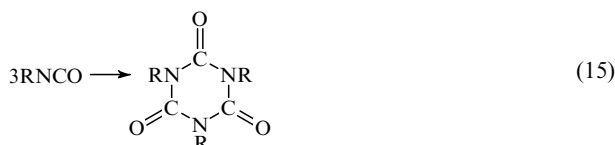
При $s = 1$ выражения в квадратных скобках во вторых членах правых частей равенств становятся равными нулю. В результате цепочка уравнений делается замкнутой, и это позволяет найти в явном виде зависимость моментов распределения $F'(1)$, $F''(1)$ и т. д. от времени. Однако в критической точке, как видно из выражения (10), высшие моменты распределения стремятся к бесконечности. Таким образом, второй член правой части уравнений становится неопределенным, поскольку представляет собой произведение нуля и бесконечности. Эта неопределенность должна быть раскрыта, что означает появление возможности иного решения.

Величина макромолекулы и ее функциональность однозначно связаны между собой соотношением типа (3). Однако в общем случае, при произвольном начальном распределении по функциональности, найти конкретный вид подобного соотношения не так просто. Поэтому разумно, следуя соображениям, высказанным в монографии¹³, ввести двухиндексное определение цепей, где один из индексов характеризует размер макромолекулы, а второй — ее функциональность. Если поликонденсация осуществляется за счет взаимодействия различных функциональных групп, то вводят большее число индексов, каждый из которых соответствует определенному типу таких функциональных групп. Таким образом можно адекватно описать процесс, протекающий в сколь угодно сложной системе.

2. Циклотримеризация

Следует отметить, что реакции с участием только одних функциональных групп встречаются крайне редко. Одним из примеров является циклотримеризация изоцианатов^{29,30} и производных циановой кислоты³¹. Хотя формально эти реакции можно рассматривать как поликонденсацию с участием одних функциональных групп, хорошо изученную с самых разных сторон, тот факт, что образование трехфункционального узла происходит в один акт, должен вносить и вносит некоторые особенности в кинетические закономерности процесса. Обсудим этот вопрос.

Формально процесс тримеризации представляет собой одновременную конденсацию трех функциональных групп, т. е. тримолекулярную реакцию. Например, в случае изоцианатов ее можно описать следующим образом:



Однако механизм реакции достаточно сложен.³² Например, тримеризация изоцианатов протекает как реакция первого порядка.^{33–35} Она имеет первый порядок как по изоцианатным группам, так и по катализатору и осуществляется через сложную систему равновесий. В частности, первой стадией является образование карбаматов.³⁵ Этим обстоятельством определяется временной закон расхода функциональных групп. Однако поскольку функциональные группы распределены между различными макромолекулами, вероятность превращения каждой из них (скорость реакции) должна быть пропорциональна произведению скорости реагирования функциональных групп на произведение концентраций

соответствующих макромолекул. Таким образом, дифференциальные уравнения, описывающие рост макромолекул, будут иметь вид (1), однако в некотором фиктивном времени.

Поясним сказанное на простом примере.³⁶

Пусть функциональные группы Y связаны в комплекс с некоторым агентом Z :



где K — константа равновесия.

Скорость образования связи $Y-Y$ в результате, допустим, взаимодействия закомплексованных форм описывается выражением

$$\frac{d[YY]}{dt} = k \left(\frac{Kz_0y}{1 + Ky} \right)^2, \quad (17)$$

где символами z и y обозначены концентрации соответствующих реагентов, а k — константа скорости реакции.

Как видно, в зависимости от величины произведения Ky реакция может иметь как второй, так и нулевой порядок по концентрации функциональных групп y . Однако, если описывать процесс образования димера X_2 , то в числителе правой части уравнения в скобках появится множитель x_1 , знаменатель же останется прежним. Таким образом, кинетическое уравнение для образования димера будет иметь вид

$$\frac{d[X_2]}{dt} = k \left(\frac{Kz_0y}{1 + Ky} \right)^2 x_1^2 = \frac{d[YY]}{dt} x_1^2 \quad (18)$$

или, после введения фиктивного времени

$$\tau = \int \frac{d[YY]}{dt} dt, \quad (19)$$

$$\frac{d[X_2]}{dt} = kx_1^2. \quad (20)$$

Аналогичная проблема возникает и в случае реакций между амином и эпоксидом. Известно,^{37,38} что взаимодействие этих реагентов также протекает через сложную систему донорно-акцепторных равновесий. Поэтому кинетический закон расходования эпоксидных групп достаточно сложен.^{37–40} Так, в работе⁴⁰ предложено кинетическое уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^{n_1} + k_2\alpha^m(1 - \alpha)^{n_2},$$

где α — степень конверсии по эпоксидным группам.

Простейший способ учета сложности кинетического закона состоит в том, что при составлении кинетических уравнений для концентрации макромолекул различной величины просто используют выражение типа (19), причем расход функциональных групп, гидроксильной и эпоксидной (E), при этом не учитывают.⁴¹ В этом случае

$$\tau = k[OH][E]_0^2 t.$$

Очевидно, что такой подход может приводить к существенным ошибкам. Система донорно-акцепторных взаимодействий, которая определяет сложный характер кинетики процесса, изменяется в ходе реакции,³⁸ поскольку в равновесии могут непосредственно участвовать не только исходные компоненты системы, концентрация которых падает по мере протекания процесса, но и продукты реакции, концентрация которых возрастает. Таким образом, правильнее было бы выражать фиктивное время в интегральной форме, как в уравнении (19).

Вопрос о том, что сложность механизма реакции может препятствовать записи кинетических уравнений в виде уравнения (1), впервые, по-видимому, был поставлен в работе⁴²

на примере процесса уретанообразования. Проблема была разрешена следующим образом: применение уравнения (1) возможно, если в качестве независимой переменной вместо времени использовать степень превращения. По сути дела, это утверждение согласуется с выражением (18). Однако этот вывод строго не доказан и является скорее интуитивным соображением.

При составлении уравнений типа (1) для реакций циклотримеризации принимают во внимание именно ее тримолькулярность,^{43,44} пренебрегая сложностью кинетического закона.

Поскольку продукты реакции могут содержать только нечетное число олигомерных звеньев и величина цепи подчиняется условию

$$i = 2n + 1, \quad (21)$$

а число функциональных групп в макромолекуле определяется соотношением

$$f_i = n + 2, \quad (22)$$

где n — число тройных узлов, возникших в результате циклотримеризации, уравнение типа (1) может быть записано в виде^{43,44}

$$\frac{dx_{2n+1}}{dt} = -(n+2)x_{2n+1} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} (i+2)(j+2)x_{2i+1}x_{2j+1} + \frac{1}{3} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} (i+2)(j+2)(k+2)x_{2i+1}x_{2j+1}x_{2k+1} \quad (23)$$

$$i + j + k = n - 1.$$

Уравнение (23) решали методом производящих функций.⁴³

Если учесть, что связь между степенью полимеризации макромолекулы i и функциональностью задается соотношением

$$f_i = \frac{i+3}{2}, \quad (24)$$

вытекающим из условий (21) и (22), то получаемое при этом уравнение приобретает вид

$$\frac{\partial F(s,t)}{\partial t} = -\frac{1}{8} [sF'(s,t) + 3F(s,t)][(F'(1,t) + 3F(1,t))]^2 + \frac{1}{24} [sF'(s,t) + 3F(s,t)]^3. \quad (25)$$

Было показано, что величина критической конверсии $\alpha_c = 0.5$, что согласуется с экспериментальными данными^{45–48}.

В работе⁴⁴ была предпринята попытка объяснить экспериментально наблюдавшиеся⁴⁹ отклонения найденного значения α_c (0.60–0.66) понижением реакционной способности «повешенной» функциональной группы по сравнению с исходной, т. е. эффектом замещения в первой сфере. В качестве метода решения был использован статистический подход. Авторы работы⁴⁴ нашли, что по мере приближения реакционной способности к нулю критическая конверсия стремится к 0.66.

По поводу полученного результата следует сделать несколько замечаний. Во-первых, в публикациях^{32,33} было показано, что реакционная способность исходной и «повешенной» изоцианатных групп одинакова, т. е. эффект замещения отсутствует, по крайней мере, в случае 1,6-гексаметилендиизоцианата. Во-вторых, как сказано выше, точка гелеобразования при циклотримеризации циановых эфиров соответствует 50%-ной конверсии.^{45–48} Наконец, установлено,¹³ что использование статистического метода расчета

при наличии эффекта замещения может приводить к ошибочным результатам. Яркое подтверждение этого вывода было получено в работе⁵⁰.

Кинетический эффект замещения в первой сфере означает, что при осуществлении реакции поликонденсации, которую в простейшем случае можно представить схемой



кинетические константы не равны друг другу: $k_1 \neq k_2 \neq k_3$. В схеме (26), как и в схеме (2), индексом обозначено число мономерных звеньев в макромолекуле, f_i — функциональность i -мера.

Как показано на рис. 1, величины критической конверсии, вычисленные для равновесной (когда применимы результаты статистического расчета) и неравновесной поликонденсации, различаются не только количественно, но и качественно.

Реакция циклотримеризации интересна не только как способ получения разнообразных термо- и термостойких полимеров на основе достаточно широкого класса мономеров.³¹ То обстоятельство, что в реакции принимают участие три функциональные группы, входящие в состав трех разных макромолекул, вносит определенные особенности и в формальные закономерности поликонденсации. Так, в частности, решение уравнения (25) методом характеристик дает следующий результат для величин среднечисленной степени полимеризации $\bar{P}_n$ и критической конверсии α_c :

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - 2/3 (f_n \alpha)}, \quad (27)$$

$$\alpha_c = \frac{1}{2(\bar{f}_w - 1)}, \quad (28)$$

где

$$\bar{f}_n = \frac{\sum i x_{i0}}{\sum x_{i0}} \text{ — среднечисленная функциональность.}^3$$

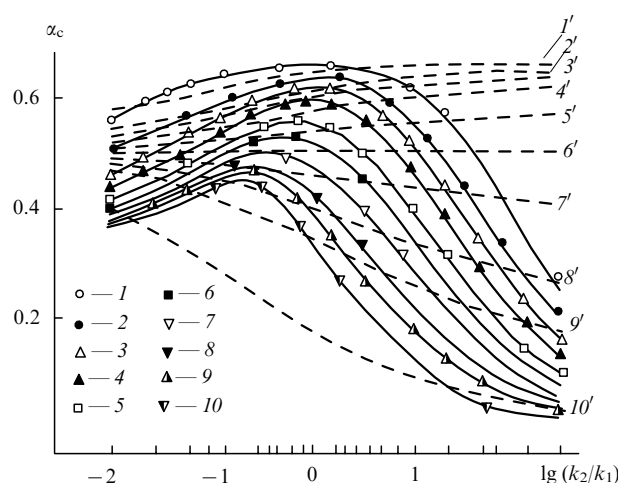


Рис. 1. Зависимость критической конверсии (гель-точки) от величины константы k_2/k_1 (см. схему (26)) при необратимой (сплошные линии) и равновесной (пунктирные линии) 3-функциональной поликонденсации.⁵⁰ Значения констант k_3/k_1 : 0.01 (1,1'), 0.05 (2,2'), 0.1 (3,3'), 0.2 (4,4'), 0.5 (5,5'), 1 (6,6'), 2 (7,7'), 5 (8,8'), 10 (9,9'), 100 (10,10').

Как видно, формулы (27) и (28) отличаются от классических, в том числе от формулы (12), характеризующей критические условия при f -функциональной поликонденсации. Именно поэтому монофункциональные мономеры (например, 1-хлоргексаметилен-6-изоцианат^{33,34}) не обрывают цепь сетки, а играют роль удлинителя цепи, смещая точку гелеобразования в сторону высоких конверсий, вплоть до получения линейных полимеров. Ниже на основе статистического анализа мы более обстоятельно сопоставим процессы циклотримеризации и 3-функциональной поликонденсации, которые, несмотря на все различия, приводят к образованию 3-функциональных узлов.

3. Поликонденсация мономеров, обладающих разнотипными функциональными группами

Более распространенным случаем поликонденсационных процессов является реакция между функциональными группами разного типа (эпоксидная + аминная, изоцианатная + гидроксильная, гидроксильная + карбоксильная и т.п.). Если поликонденсация осуществляется в результате взаимодействия разнотипных функциональных групп, а между однотипными группами реакция невозможна, то место уравнения (7) займет выражение

$$\frac{\partial F(\bar{s})}{\partial t} = -s_1 \frac{\partial F(\bar{s})}{\partial s_1} \frac{\partial F(\bar{1})}{\partial s_2} - s_2 \frac{\partial F(\bar{1})}{\partial s_1} \frac{\partial F(\bar{s})}{\partial s_2} + \frac{\partial F(\bar{s})}{\partial s_1} \frac{\partial F(\bar{s})}{\partial s_2}, \quad (29)$$

в котором $\bar{s}$ — вектор, состоящий в данном случае из двух компонентов, s_1 и s_2 , которые относятся к функциональным группам двух типов.

Решение последнего уравнения методом характеристик приводит к следующему результату, полученному также в параметрическом виде:

$$F(\bar{s}, t) = \sum_i (x_{ai} \chi_1^i + x_{bi} \chi_2^i) - a \alpha_a, \quad (30)$$

$$a \alpha_a = b \alpha_b, \quad (31)$$

$$s_1 = \frac{\chi_1 - \alpha_a \sum_i i x_{ai} \chi_2^{i-1} / b}{1 - \alpha_a}, \quad (32)$$

$$s_2 = \frac{\chi_2 - \alpha_b \sum_i i x_{bi} \chi_1^{i-1} / a}{1 - \alpha_b}, \quad (33)$$

$$\alpha_a = b \frac{e^{(b-a)t} - 1}{be^{(b-a)t} - a}, \quad (34)$$

$$\alpha_b = a \frac{e^{(b-a)t} - 1}{be^{(b-a)t} - a}, \quad (35)$$

где x_{ai} и x_{bi} — начальные концентрации реагентов, несущих i функциональных групп типа А и В соответственно (исходное распределение по типам функциональности), α_a и α_b — степени конверсии групп А и В соответственно, a и b — их начальные концентрации, χ_1 и χ_2 — параметры.

Дифференцирование уравнений (32) и (33) по s_1 и s_2 позволяет найти критические условия:

$$\frac{\partial \chi_1(\bar{1})}{\partial s_1} = \frac{1 - \alpha_a}{1 - \alpha_a \alpha_b (\bar{f}_{wa} - 1)(\bar{f}_{wb} - 1)}, \quad (36)$$

т. е.

$$(\alpha_a \alpha_b)_c = \frac{1}{(\bar{f}_{wa} - 1)(\bar{f}_{wb} - 1)}, \quad (37)$$

где $\bar{f}_{wa}$ и $\bar{f}_{wb}$ — средневесовые функциональности по группам А и В соответственно.

4. Некоторые общие замечания

Найти аналитическое решение уравнения (1) при помощи производящих функций удастся в редких случаях. Сложная в кинетическом отношении система уравнений с большим набором кинетических констант обычно поддается только численному решению. Удобным методом является создание системы уравнений для моментов распределения. Экспериментально систему можно охарактеризовать тремя первыми моментами (точнее, определить среднечисленную и средневесовую молекулярные массы и выход полимера). Для нахождения этих параметров в случае поликонденсации мономеров с однотипными функциональными группами приходится решать систему из трех уравнений. При сополимеризации появляются дополнительные уравнения для смешанных вторых моментов. Таким образом, система уравнений увеличивается до 10 составляющих. Современная вычислительная техника позволяет без труда решать подобные задачи (см., например,⁵¹).

Однако применимость метода моментов является весьма ограниченной. В частности, уравнение для моментов не удастся получить, когда не выполняется принцип Флори о независимости констант от размера макромолекулы или когда система такова, что нельзя не учитывать реакцию внутримолекулярной циклизации. В последнем случае свернуть уравнение (1) с использованием метода производящих функций невозможно, поскольку возникает дополнительный член в уравнении, зависимость которого от индекса имеет дробную степень.^{3,12,52} Поэтому систему уравнений (1) приходится решать численным способом. При этом возникают сложности, обусловленные незамкнутостью системы. Действительно, первый член правой части уравнения (1) содержит бесконечную сумму, представляющую собой общую концентрацию функциональных групп. В отсутствие циклизации эту величину найти несложно, решая уравнение (13) при $s = 1$. Однако, как уже было сказано выше, невозможно получить уравнение типа (13) при наличии дополнительного члена, учитывающего циклизацию. Поэтому систему (1) приходится решать непосредственно, а поскольку она является незамкнутой, то возникает вопрос, как оборвать бесконечный ряд уравнений.

В случае прямого решения системы уравнений единственным разумным подходом представляется оценка результатов расчета в зависимости от числа решаемых уравнений. По мере их увеличения точность расчета должна расти. Наступление момента, когда получаемый результат перестает зависеть от числа уравнений, означает возможность оборвать цепочку уравнений.

Примеры такого подхода к решению задачи линейной поликонденсации при протекании реакции циклизации можно найти в работах^{52–54}.

В работе⁵² при анализе результатов выполненного исследования было обнаружено интересное явление — достижение предельного выхода циклических продуктов (рис. 2). Физически этот эффект обусловлен тем, что скорость циклизации тем меньше, чем длиннее цепь. Следовательно, с ростом глубины превращения и размера макромолекул скорость циклизации будет падать в значительно большей степени, чем падает скорость поликонденсации вследствие исчерпания функциональных групп.

Другой пример относится к определению условий появления немоного молекулярно-массового распределения (ММР).

Прямой расчет концентрации цепей^{55,56} позволил найти критериальное соотношение между кинетическими константами схемы (26), которое определяет характер ММР линейного полимера. Было обнаружено,^{57–60} что в некоторых случаях образуется полимер с немоногом, «пилообразным» ММР (рис. 3). Анализ показал,^{55,56} что это возможно

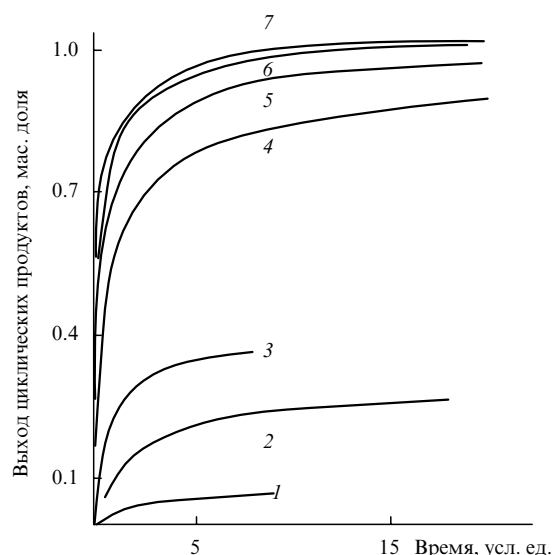


Рис. 2. Кинетические кривые накопления циклических продуктов конденсации.⁵² Значения констант циклизации k : 0.1(1), 0.5(2), 1.0(3), 5.0(4), 10.0(5), 20.0(6), 50.0(7).

при определенном соотношении кинетических констант. Необходимым является условие

$$\frac{k_2^2}{k_1 k_3} \leq \frac{2}{3}, \quad (38)$$

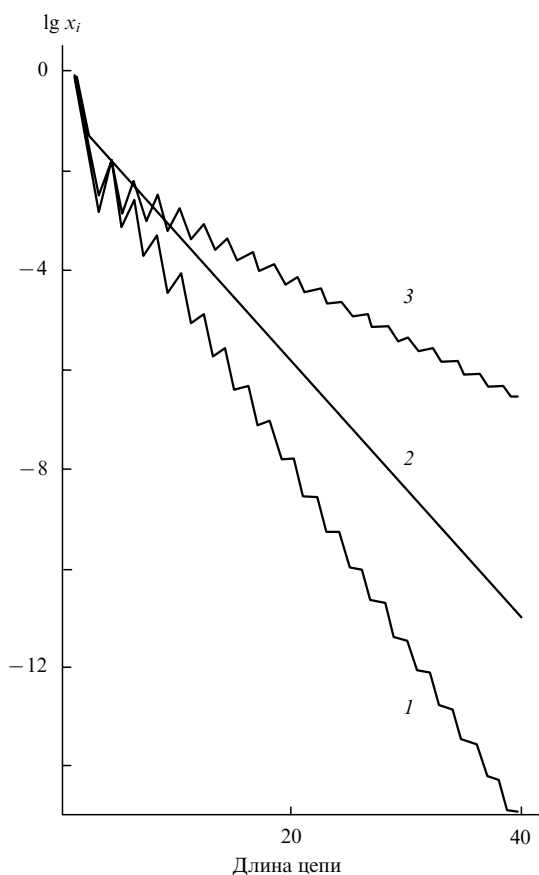


Рис. 3. Численная функция ММР линейного гомополимера⁵⁵ при значениях кинетических констант схемы (26): $k_2/k_1 = 0.1(1)$, $3.0(2)$, $0.4(3)$; $k_3/k_1 = 9(1, 2)$, $100(3)$. Глубина превращения 0.2.

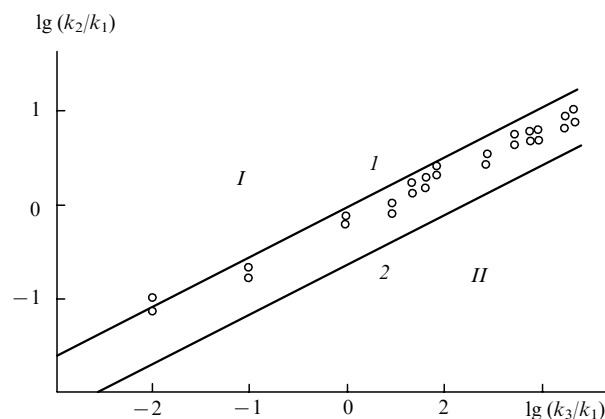


Рис. 4. Области существования монотонного (I) и немонотонного (II) ММР, определяемые значениями кинетических констант. Прямая 1 соответствует уравнению (38), прямая 2 — уравнению (39). Точки в переходной области получены прямым расчетом.

необходимым и достаточным — условие

$$\frac{k_2^2}{k_1 k_3} \leq \frac{\sqrt{2} - 1}{2}. \quad (39)$$

Как показано на рис. 4, данные соотношения позволяют разделить области существования монотонного (область I) и немонотонного (область II) ММР.

Физически немонотонный характер ММР обусловлен определяющей ролью константы скорости димеризации. В этом случае с некоторым преимуществом образуются полимеры с четным числом звеньев. Если применяют сополиконденсационный способ, то преимущественно накапливаются полимеры с разнотипными концевыми группами.

Еще в 1942 г. Зельдович предложил качественно иной метод анализа бесконечной системы дифференциальных уравнений.⁶¹ Суть его заключается в том, что процесс роста частиц рассматривают как блуждание в фазовом пространстве их размеров и описывают уравнением в частных производных. Эта идея была конкретизирована в работах^{24, 25}.

При записи уравнений в частных производных предполагается, что параметр Δi — элементарный шаг в пространстве размеров — мал, при малом размере частиц, т. е. для первых членов ряда, систему дифференциальных уравнений все же следует рассматривать как дискретную. В этом случае основное значение приобретает вопрос, начиная с какого номера уравнения можно переходить к непрерывной системе и заменять сумму интегралом. В работе²⁵ при анализе конкретной кинетической схемы было показано, что переход от дискретного ряда к непрерывному уравнению был невозможен вплоть до номеров 50–100. Так как получаемый результат выражали в виде некоторой функции от размера частицы, предложенный подход позволил установить функцию распределения и в области больших размеров, что недостижимо при численном решении ограниченного числа уравнений (1).

В заключение этого раздела подчеркнем, что деление процессов формирования полимеров по кинетическому признаку на полимеризацию и поликонденсацию является весьма условным. Действительно, уже при радикальной полимеризации с образованием линейных полимеров обрыв цепи может осуществляться в результате рекомбинации радикалов. Это означает, что наряду с позвенным присоединением (реакция роста цепи) осуществляется формирование цепи и за счет соединения между собой фрагментов (макрорадикалов), что характерно для реакций поликонденсационного типа. Еще явственнее этот эффект проявляется при трехмерной полимеризации любого типа. В результате полимеризации

возникают разветвленные макромолекулы, несущие как активные центры, так и «подвешенные» функциональные группы; реакция между ними приводит к соединению макромолекул. Таким образом, и в этом случае формирование макромолекул из фрагментов дает существенный вклад в общий процесс полимеризации.

Однако эффект замещения при поликонденсации может привести к тому, что значительная часть мономерных молекул начнет не реагировать друг с другом, а присоединяться к полимерным цепям. Например, таким может быть результат процесса, протекающего по схеме (26), если $k_2 \gg k_1, k_3$.

Основным недостатком кинетического подхода является невозможность рассчитать с его помощью структурные характеристики сетчатого полимера (гель-фракции). В какой-то мере о структуре геля можно судить по данным, получаемым путем анализа кинетическим методом золь-фракции,^{3,62} однако эти выводы являются весьма опосредованными.

Полномасштабные структурные характеристики полимера, без ограничений, связанных с протеканием реакции циклизации, находят путем моделирования процессов формирования полимеров на ЭВМ (см., например,^{63–66}). При этом нередко достигается хорошее согласие между данными кинетических расчетов и результатами моделирования.⁶⁷ Однако в настоящем обзоре мы не будем касаться этого подхода, достаточно специфического по методике и объектам исследования.

III. Статистические методы

Структурные характеристики полимера в любом состоянии могут быть установлены статистическими методами. Простой подход, основанный на применении статистических расчетов, впервые был предложен Флори.¹¹ Еще в классических работах^{11,68} были использованы комбинаторные методы расчета для получения функции ММР в случае f -функциональной поликонденсации. Позднее, в 60–70-е годы, для таких расчетов был предложен формализованный и потому более простой и элегантный метод, основанный на теории ветвящихся процессов (см. подробный обзор в монографии³). Были предприняты попытки использовать этот метод для решения практически любых задач поликонденсации, включая реакции с эффектом замещения в первой сфере, и циклизации, к которым, как было показано,^{13,50,69,70} статистический подход принципиально неприменим.

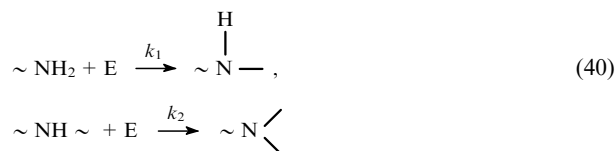
В основе статистических подходов лежит гипотеза о том, что возникающие в результате химических превращений связи, вероятности образования которых легко рассчитать из кинетической схемы, распределены в полимере наиболее вероятным образом. Нетрудно вычислить вероятную концентрацию любого структурного образования, поскольку предполагается, что она пропорциональна вероятности реализации этой структуры. Никаких ограничений для применения этого подхода не существует: таким способом можно рассчитывать ММР полимерных цепей любой структуры и сложности, состав и строение сополимерных макромолекул, строение сетчатых полимеров. Привлекательность статистического подхода часто приводит к пренебрежению проблемой его применимости.

На примере линейной поликонденсации было показано, что результаты статистического и кинетического расчетов могут не совпадать, если имеет место эффект замещения.¹³ Позднее была высказана гипотеза о границах применимости статистического подхода.⁷⁰ В полной мере условия его применимости были установлены с использованием представлений о блоках связей.^{69,71}

Не вдаваясь в подробности статистического метода расчета кинетики формирования и структуры полимеров, основанного на теории ветвящихся процессов, отметим, что, как и в случае кинетических расчетов, при его использовании

анализируют производящую функцию типа (6). Разница заключается только в том, что решать приходится не дифференциальные уравнения в частных производных, а алгебраические, что, несомненно, упрощает задачу и вычислительную процедуру.

Возможность применения статистического подхода обусловлена еще и тем, что, как было сказано выше, поликонденсационный способ получения полимеров чаще всего предполагает взаимодействие двух и более мономеров с разнотипными функциональными группами, и если в одном из мономеров имеет место эффект замещения, то функциональные группы второго мономера, как правило, обладают постоянной реакционной способностью. Так, например, при взаимодействии эпихлоргидринов (обычно бифункциональных) с первичными аминами реакционная способность эпихлоргидринов, участвующих в первом и втором присоединении, остается неизменной.³⁶ В то же время первичный и вторичный амины различаются по своей реакционной способности. В качестве примера в табл. 1 приведены отношения констант скорости реакций эпихлоргидринов с первичным и вторичным аминами:⁸



Е — эпихлоргидринная группа.

Наличие реагента, реакционная способность которого не изменяется в ходе реакции, как будет показано ниже, делает возможным применение методов статистического расчета, правда, в более сложном виде.

Обстоятельный анализ подходов, основанных на статистической теории ветвящихся процессов, был выполнен в работе.⁷² При этом основное внимание обращается на многостадийный процесс синтеза, в котором на первой стадии образуется преполимер с определенными молекулярно-массовыми характеристиками и заданным числом и типом функциональных групп. Эта цель достигается путем регулирования соотношения реагентов. На следующих стадиях, если это необходимо, осуществляют дополнительное регулирование ММР и затем сшивание цепей по концевым группам. Поскольку при такой технологии на первых стадиях применяют большой избыток одного из компонентов, эффекты замещения практически не сказываются на продукте реакции, и такие системы поддаются статистическому анализу.⁷²

Вероятностный подход позволяет достаточно просто осуществить сравнительный анализ процессов циклотримеризации и 3-функциональной поликонденсации. В табл. 2 приведены основные исходные формулы теории ветвящихся процессов³ применительно к рассматриваемым реакциям, а также зависимости средних степеней полимеризации, численной ($\bar{P}_n$) и весовой ($\bar{P}_w$), и выхода золь-фракции (s) от конверсии (α). Сопоставление показывает, что, с одной стороны, использование теории ветвящихся процессов

Таблица 1. Относительные константы скорости второго присоединения ($k_2/k_1 = \pm 0.05$) эпихлоргидринов к амину.⁸

$T, ^\circ\text{C}$	DDS	MDA	MDEA	MCDEA
80	0.46	0.65		0.67
135	0.42		0.66	0.64
160	0.51			0.70

Примечание. DDS — 4,4'-диаминодифенилсульфон, MDA — 4,4'-метиленадиамин, MDEA — 4,4'-метиленис(2,6-диэтиланилин), MCDEA — 4,4'-метиленис(3-хлоро-2,6-диэтиланилин).

Таблица 2. Формулы для описания реакций циклотримеризации и простой 3-функциональной поликонденсации.

Характеристика процесса	Зависимость	
	3-функциональная поликонденсация	циклотримеризация
$F_0(s)$	$(1 - \alpha + \alpha s)^3$	$(1 - \alpha + \alpha s^2)^2$
$F_1(s)$	$(1 - \alpha + \alpha s)^2$	$(1 - \alpha + \alpha s^2)$
$\bar{P}_n$	$\frac{1}{1 - 3\alpha/2}$	$\frac{1}{1 - 4\alpha/3}$
$\bar{P}_w$	$\frac{1 + \alpha}{1 - 2\alpha}$	$\frac{1 + 2\alpha}{1 - 2\alpha}$
s	$\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right)^3$	$\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right)^2$

позволяет получать экспериментально определяемые соотношения. С другой стороны, различие механизмов получения сетчатых полимеров с казалось бы одинаковыми трифункциональными узлами приводит к различному характеру этих зависимостей, хотя в работах^{42,43} утверждается, например, что результат расчета точки геля в процессе циклотримеризации согласуется с теорией Флори – Штокмайера.

Интерес к статистическому подходу не ослабевает, о чем свидетельствует большое число докладов на конференциях по сетчатым полимерам, в которых этот метод используется для решения вопросов, связанных с процессами формирования и структурой сетчатых полимеров (см., например,^{73–75}).

IV. Блоки связей

Метод описания кинетики реакций поликонденсации и структуры поликонденсационных полимеров на языке блоков связей был предложен более 15 лет назад.^{69,71} Позднее в серии работ^{55,56,76–79} было описано использование этого подхода для анализа различных поликонденсационных систем, продемонстрированы особенности и преимущества его применения.

Под блоком связей понимают^{71,76,77} некоторую структуру, которая может принадлежать любой макромолекуле или сетчатому полимеру. Она отображается в виде связевого графа G , ребра и вершины которого суть связи и атомы (звенья), соединяемые этими связями. Полный набор концентраций всех блоков G однозначно характеризует состав и структуру системы. В этом смысле концентрация $y(G)$ аналогична функции ММР полимера.

Говоря о «связях», мы имеем в виду те связи, которые образуются в результате рассматриваемой реакции. Следовательно, понятие блоков связей тесно связано с химизмом процесса. Каждую связь характеризуют группы (звенья), которые этой связью соединяются: связь а–а соединяет звенья А, связь а–в — звенья А и В и т.д. Иными словами, обозначения различных звеньев имеют смысл только как некий признак, характеристика связей.

Поясним смысл понятия блоков связей на примере линейного сополимера. Как видно из табл. 3, в цепи может содержаться большое число блоков (еще больше, естественно, в наборе цепей), причем большие блоки (например, а–а–b–b) включают в себя меньшие блоки (а–а, а–b, b–b, а–a–b, а–b–b). Полный набор блоков (в табл. 3 представлены блоки, содержащие не более трех связей) однозначно характеризует структуру цепи.

В линейном гомополимере блоки связей различаются только длиной, т.е. числом составляющих блок связей.

Таблица 3. Структура цепи сополимера а–b–b–a–a–a–b–a–a–b, выраженная с помощью понятия блоков связей.

Блок связей	Число связей в блоке	Число блоков в цепи
а–а	1	3
а–b	1	4
b–b	1	1
а–а–а	2	1
а–а–b (b–a–a)	2	4
а–b–a	2	1
а–b–b (b–b–a)	2	2
а–a–a–b (b–a–a–a)	3	2
а–b–b–a	3	1
а–a–b–b (b–b–a–a)	3	1

Поэтому соотношение между концентрациями блоков связей (y_i) и цепей (x_i) имеют весьма простой вид

$$y_n = \sum_{i=n}^{\infty} (i - n) x_i. \quad (41)$$

Множитель $(i - n)$ равен числу способов, которыми блок из n связей может быть размещен в цепи, содержащей i звеньев. Величина y_0 представляет собой общую концентрацию мономерных звеньев в системе (в их число входят как звенья в составе полимера, так и свободные мономеры, т.е. это величина постоянная), y_1 — общая концентрация связей, y_1/y_0 — глубина превращения.

Справедливо и обратное соотношение

$$x_i = y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}, \quad (42)$$

вытекающее из (41). Смысл равенства (42) теснейшим образом связан с самим понятием блоков связей. Действительно, как видно из табл. 3, блоки большого размера включают в себя меньшие блоки. Следовательно, вычитание концентрации y_{i-1} из концентрации y_i дает концентрацию концевых блока того же размера (i), а такая же операция с концентрациями концевых блоков позволяет найти соответствующую концентрацию цепей по формуле (42).

Условие (42) может быть обобщено для цепей (макромолекул) и блоков любой конфигурации.

Пусть мы имеем блок связей размером i (i — общее число связей) и связанный с общей полимерной системой n концевыми блоками (связями). Концентрацию блоков той же конфигурации, но с одной «оборванной» связью типа k (z_i^k) можно выразить следующим образом:

$$z_i^k = y_i - y_{i+1}^k = y_i(1 - y_1^k), \quad (43)$$

где y_{i+1}^k — концентрация блока, размер которого увеличен на одну связь типа k по сравнению с блоком размера i , y_i^k — концентрация единичных блоков типа k . Произведение соответствует символическому умножению, т.е. суммированию индексов (размеров блоков), подобно тому, как при обычном умножении суммируются показатели степени.

Аналогично для концентрации блоков той же конфигурации, но с двумя «оборванными» связями, типа k и m , получаем

$$z_i^{k,m} = z_i^k(1 - y_1^m) = y_i(1 - y_1^k)(1 - y_1^m). \quad (44)$$

Поскольку цепь (макромолекула), содержащая $i + 1$ звеньев, соответствует блоку той же конфигурации размером i , в котором все n концевых связей «оборваны», общее выражение примет вид

$$x_{i+1} = y_i \prod_{j=1}^{i1} (1 - y_1^j). \quad (45)$$

Ниже это положение проиллюстрировано на примере сополимерных систем.

Таким образом, между концентрацией блоков связей и ММР цепей существует взаимно однозначное соответствие.

В работах ^{69, 71, 76, 77} было показано, что для блоков связей можно составить кинетические уравнения, причем система уравнений в любом случае является замкнутой: концентрация блока любой длины и сложности зависит от присутствия только тех блоков, которые по длине и сложности не превосходят рассматриваемый. Это позволяет найти численным методом точную концентрацию блока любой длины, а следовательно, и точное значение концентрации цепей.

В качестве иллюстрации приведем данные из работ ^{76, 77} (табл. 4), где был проведен прямой расчет кинетической схемы (26).

В табл. 4 представлены величины относительной ошибки δ_i , достигаемой при вычислении x_i , в зависимости от числа учитываемых при численном расчете уравнений:

$$\delta_i = \frac{x_i - x_{ib}}{x_{ib}}, \quad (46)$$

где x_i — концентрация цепей, полученная путем расчета схемы (26), x_{ib} — концентрация цепей, вычисленная с использованием понятия блоков связей по уравнению (42) и потому не зависящая от числа рассматриваемых уравнений.

Как видно из таблицы, отклонения от точного значения могут быть значительными. Вместе с тем использование понятия блоков связей позволяет находить точные значения концентраций при любом числе уравнений.

Возможность точного расчета концентраций блоков связей играет важнейшую роль при определении структуры сополимеров. Действительно, современные методы эксперимента позволяют характеризовать структуру сополимера лишь числом (концентрацией) блоков не слишком большого размера — диад, триад, тетрад.^{12, 72} Кинетический же расчет структуры в обычном варианте требует рассмотрения цепей сополимера всех возможных конфигураций. Это создает непреодолимые вычислительные трудности. Более того, при достаточно большой длине и значительном числе компонентов набор возможных типов цепей становится весьма большим, соизмеримым с числом Авогадро. Это означает, что молекул каждого типа недостаточно, чтобы обеспечить

Таблица 4. Зависимость относительной ошибки (δ_i) вычисления концентрации цепей x_i от численного значения кинетических констант схемы (26) и от числа учитываемых при расчете уравнений (n), $k_1 = 1$.

i	k_2	k_3	δ_i			
			$n = 9$	$n = 19$	$n = 29$	$n = 49$
1	1	1	0.191	0.047	0.014	0.001
1	1	9	0.060	0.031	0.019	0.020
1	3	9	0.192	0.078	0.041	0.013
1	9	9	0.521	0.123	0.044	0.007
3	1	1	0.225	0.052	0.015	0.001
3	1	9	0.680	0.321	0.195	0.105
3	3	9	0.770	0.284	0.138	0.042
3	9	9	0.534	0.123	0.042	0.007
5	1	1	0.260	0.055	0.015	0.002
5	1	9	1.333	0.524	0.298	0.117
5	3	9	1.110	0.349	0.161	0.048
5	9	9	0.578	0.129	0.045	0.006
7	1	1	0.294	0.059	0.016	0.002
7	1	9	1.896	0.652	0.344	0.132
7	3	9	1.350	0.378	0.176	0.050
7	9	9	0.671	0.140	0.048	0.009
9	1	1	—	0.063	0.016	0.000
9	1	9	—	0.731	0.361	0.139
9	3	9	—	0.414	0.180	0.048
9	9	9	—	0.151	0.051	0.007

реализацию статистического закона действующих масс. На это обстоятельство впервые обратил внимание И.М.Лифшиц на одном из семинаров по физике полимеров в МГУ. Данное затруднение отпадает, если использовать при расчетах концепцию блоков связей.

При составлении кинетических уравнений для вычисления концентраций блоков связей применяют весьма простое правило: суммируют все возможные способы образования данной структуры. Поэтому ключевое значение при рассмотрении кинетических задач на языке блоков связей приобретает понятие концевых блоков, которое является обобщением понятия функциональной группы. Действительно, в результате реакции между функциональными группами возникает одна связь, или, другими словами, блок связи единичной длины. Если иметь в виду функциональную группу с присоединенными к ней звеньями (одним, двумя и более), то речь может идти об образовании более крупной структуры, т.е. более крупного блока связей. Например, реакция между функциональными группами $\sim a + \sim b$ приводит к возникновению связи $\sim a-b\sim$. В формировании блока $\sim aabba\sim$ принимают участие реакции



Образование концевых блоков сложной структуры, например, $\sim aabb$, также связано с протеканием ряда реакций:



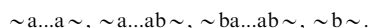
и т.д. Но, как видно, все реакции протекают с участием реагентов, структура которых не сложнее, чем у искомого блока связей. Таким образом, система уравнений оказывается замкнутой, и требования эксперимента определяют, применительно к каким блокам нужно решать кинетическую задачу. В этом и заключается преимущество подхода, основанного на концепции блоков связей.

Анализ структуры системы кинетических уравнений, описывающих процессы накопления блоков связей,^{71, 77} показал, что ее можно разбить на группы уравнений таким образом, что концентрации структур, описываемых этими уравнениями, поддаются непосредственному расчету. Концентрации более крупных структур находят методами вероятностных расчетов. Если минимальным размером блока является одна связь, то мы приходим к случаю абсолютного применения статистических методов. Практически всегда можно выделить такие структуры минимального размера, из которых komponуются любые сколь угодно крупные и сложные структурные образования. Использование представления о блоках связей позволяет еще более упростить решение кинетических задач, так как отпадает необходимость записывать дифференциальные уравнения для блоков всех размеров: достаточно решить эти задачи для элементарных блоков, а в отношении более крупных образований пользоваться статистическими расчетами. Иными словами, этот метод сочетает в себе преимущества как кинетического, так и статистического подходов.

Критерием «элементарности», как оказалось,^{71, 77} является отсутствие влияния эффектов замещения на реакционную способность функциональных групп; внутри же «элементарного» блока эти эффекты имеют место. Поясним это положение на простом примере.

Пусть имеет место реакция сополиконденсации между звеньями, несущими функциональные группы типов А и В,

причем возможны взаимодействия как $A + A$ и $A + B$, так и $B + B$, но в группах A наблюдается эффект замещения в первой сфере, а в группах B его нет. В результате реакции возникают блоки различной структуры:



Для расчета блоков всех этих типов следует исходить из дифференциальных уравнений, описывающих их образование. Однако в более сложных блоках, например, $\sim ba \dots abba \dots ababbabb \sim$, можно выделить менее крупные блоки $\sim ba \dots b \sim$, $\sim b \sim$, $\sim bab \sim$, которые являются «элементарными» и из которых строится весь блок по законам вероятности. Если, как в случае гомополиконденсации при наличии эффектов замещения, таких элементарных блоков выделить не удастся, статистические подходы оказываются полностью непригодными.¹³

В качестве иллюстрации приведем расчет ММР цепей полимера, образующегося в результате реакции между мономерами AA и BB , причем в первом из них наблюдается эффект замещения, тогда как во втором этот эффект отсутствует. Такая схема отвечает, например, реакциям между фенилендиизоцианатом (AA) и диолом (BB), первичным амином (AA) и диэпоксидом (BB).

Реакции образования соответствующих блоков связей можно представить в виде



Компонент a включает функциональные группы, принадлежащие исходному мономеру AA , $\sim a$ — концевой блок полимерной цепи. Поскольку эффект замещения в группе B отсутствует, нет необходимости различать группы B , принадлежащие различным молекулам. Поэтому b включает в себя любые концевые блоки, принадлежащие как исходному мономеру BB , так и полимерным цепям. В общем случае кинетические константы не равны друг другу и

$$\frac{k_2}{k_1} = r \neq 1.$$

Решение системы уравнений, описывающих схему (49), приводит к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \alpha_A &= 1 - \frac{e^{-r\tau} - (r-1)e^{-2\tau}}{2-r}, \\ \alpha_B &= Q \alpha_A, \\ p_{AB} &= 2 \frac{e^{-r\tau} - e^{-2\tau}}{2-r}, \\ p_{BA} &= 2 \alpha_B (1 - \alpha_B), \\ p_{BAB} &= \frac{2rQ}{2-r} \left(\frac{1 - e^{-r\tau}}{r} - \frac{1 - e^{-2\tau}}{2} \right). \end{aligned} \quad (50)$$

Здесь α_A и α_B — конверсии соответствующих групп, Q — начальное соотношение функциональных групп A и B , p_{AB} , p_{BA} и p_{BAB} — вероятности (относительные концентрации) концевых блоков связей $\sim ba$, $\sim ab$ и блока $\sim bab \sim$ (включая как концевые, так и серединные блоки) соответственно, τ — фиктивное время

$$\tau = \int k_1 b dt. \quad (51)$$

Концентрации цепей AA , BB , AB , ABA и BAB рассчитывают, исходя из кинетической схемы. Концентрации более

крупных цепей определяют с помощью соотношений, аналогичных (42), а именно:

$$\begin{aligned} x\{(BA)_i B\} &= y\{(BA)_i B\} - 2y\{A(BA)_i B\} + y\{A(BA)_i BA\}, \\ x\{A(BA)_i B\} &= y\{A(BA)_i B\} - y\{BA(BA)_i B\} - y\{A(BA)_i BA\} + \\ &\quad + y\{BA(BA)_i BA\}, \\ x\{A(BA)_i BA\} &= y\{A(BA)_i BA\} - 2y\{BA(BA)_i BA\} + \\ &\quad + y\{BA(BA)_i BAB\}. \end{aligned} \quad (52)$$

Концентрации блоков $y\{\dots\}$ определяют в соответствии с вероятностными соотношениями:

$$\begin{aligned} y\{(BA)_i B\} &= (y\{BAB\})^i = (p_{BAB})^i, \\ y\{A(BA)_i B\} &= (y\{BAB\})^i y\{BA\} = (p_{BAB})^i \alpha_B, \\ y\{A(BA)_i BA\} &= (y\{BAB\})^i (y\{BA\})^2 = (p_{BAB})^i (\alpha_B)^2. \end{aligned} \quad (53)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} x\{(BA)_i B\} &= B_0 (1 - \alpha_B)^2 (p_{BAB})^i, \\ x\{A(BA)_i B\} &= 2B_0 \alpha_B \left(1 - \frac{p_{BAB}}{\alpha_B}\right) (1 - \alpha_B) (p_{BAB})^i, \\ x\{A(BA)_i BA\} &= B_0 (\alpha_B)^2 \left(1 - \frac{p_{BAB}}{\alpha_B}\right)^2 (p_{BAB})^i. \end{aligned} \quad (54)$$

В случае равенства $p_{BAB}/\alpha_B = \alpha_A$ система (54) приводит к простым вероятностным формулам.

Индексы соответствуют типу концевых групп в цепи, длина которой i равна числу содержащихся в ней связей BA .

На рис. 5 представлены концентрации молекул BAB , найденные тремя способами: прямым кинетическим расчетом, вероятностным расчетом с использованием кинетических данных о конверсии групп A и B (соответственно α_A и α_B) и расчет с использованием блоков связей (блок $\{BAB\}$). Как видно, при отсутствии эффекта замещения (при равенстве констант) все три метода дают совпадающие результаты. Если константы скорости первого и второго присоединения различны, то совпадают только результаты прямого кинетического расчета и расчета, основанного на концепции блоков связей. Статистический расчет приводит к неправильному результату.

Концентрацию небольших молекул рассчитать нетрудно. Проблемы возникают с крупными структурами.

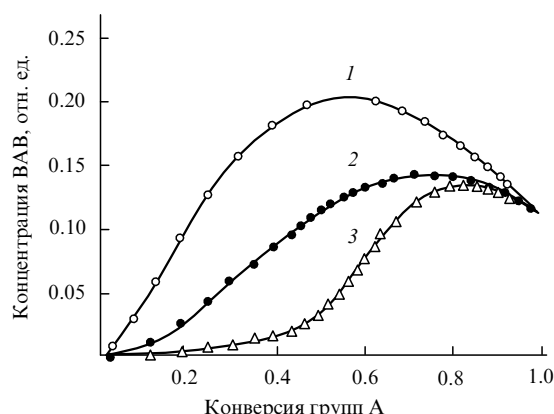
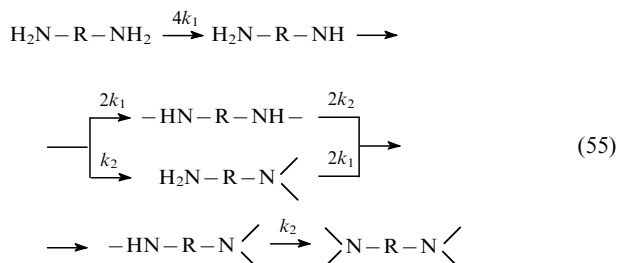


Рис. 5. Изменение концентрации молекул BAB в ходе процесса сополиконденсации $AA + BB$, протекающего по схеме (49): 1 — прямой кинетический расчет (кривая) и расчет по блокам связей (точки) при $r = 10$; 2 — кинетический расчет при $r = 1.0$ и статистический расчет при $r = 10.0, 1.0$ и 0.1 (кривая), а также расчет по блокам связей при $r = 1.0$ (точки); 3 — прямой кинетический расчет (кривая), а также расчет по блокам связей (точки).

Алгоритм процедуры описания структуры сетчатого полимера, образующегося, например, при взаимодействии диэпоксида с диамином (уравнение 40), в общем случае сводится к следующему.

1. Проводят кинетический расчет концентраций блоков связей в соответствии со схемой (55) (в предположении, что эффект замещения имеет место только для амина, но не для эпоксидного олигомера).



2. Осуществляют статистический расчет любых структурных фрагментов, имея в виду, что молекула $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ входит исключительно в золь-фракцию полимерной системы, $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}-$ — концевая группа цепей, а $-\text{HN}-\text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ и $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ — узлы сетки.

Итак, использование при расчете данных о блоках связей позволяет эффективно решать структурные задачи.

V. Заключение

Мы постарались показать, что современные методы решения уравнения (1) позволяют ответить на все или на большинство вопросов формальной кинетики. Естественно, что важнейшие проблемы предсказательного характера, а именно, как и в каких условиях проводить процесс, чтобы получить полимер с заданной структурой, остались за пределами нашего обзора. Предметом статьи было только установление прямой связи между структурой полимера и кинетическими параметрами процесса поликонденсации. Очевидно, что вопросы реакционной способности должны рассматриваться совершенно с иных позиций, это — другая область науки. Если, как было сказано выше, реальные процессы осложнены возможным изменением физического состояния системы в ходе реакции, приводящим к изменению не просто численных значений кинетических констант, но и самого механизма процесса, то, очевидно, попытки предсказаний становятся весьма проблематичными. Некоторые подходы к решению этой проблемы в той или иной степени уже развиты (например, известны попытки учета стеклования системы), однако они либо слишком формальны и требуют физического обоснования, либо умозрительны и нуждаются в широкой экспериментальной проверке.

В настоящее время особый интерес представляют реакции между жесткоцепными макромолекулами,^{80,81} в частности, в жидкокристаллических полимерных системах,^{82,83} проводимые с целью получения на их основе сетчатых полимеров. В этом случае низкая гибкость цепей — носителей функциональных групп — вызывает необходимость постановки более общих вопросов: о характере соударений реакционных центров, о влиянии длины цепи на реакционную способность, о влиянии организации среды на кинетические параметры процессов и т. п. Эти проблемы еще ждут своих исследователей.

Автор благодарен Б.А.Розенбергу за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект № 96–358).

Литература

1. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. *Курс химической кинетики*. Высшая школа, Москва, 1962
2. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения*, **27A**, 1796 (1985)
3. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры*. Наука, Москва, 1979
4. А.А.Берлин, Г.В.Королев, Т.Я.Кефели, Ю.М.Сивергин. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе*. Химия, Москва, 1983
5. К.Бемфорд, У.Барб, А.Дженкинс, П.Онъон. *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений*. Иностран. лит., Москва, 1961
6. S.L.Simon, J.K.Gillham. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1245 (1992)
7. S.L.Simon, J.K.Gillham. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 461 (1993)
8. E.Girard-Reydet, C.C.Riccardi, H.Sautereau, J.P.Pascault. *Macromolecules*, **28**, 7599 (1995)
9. K.Dusek. *Polym. Gels Networks*, **4**, 383 (1996)
10. R.J.J.Williams, B.A.Rozenberg, J.P.Pascault. *Adv. Polym. Sci.*, **128**, 95 (1997)
11. P.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1953
12. Ал.Ал.Берлин, С.А.Вольфсон, Н.С.Ениколопан. *Кинетика полимеризационных процессов*. Химия, Москва, 1978
13. С.И.Кучанов. *Методы кинетических расчетов в химии полимеров*. Химия, Москва, 1978
14. В.А.Роzenberg, В.И.Иржак. In *Polymer Networks 91*. (Eds K.Dusek, S.Kuchanov). VSP, Utrecht, Tokyo, 1992. P.7
15. В.А.Роzenberg, В.И.Иржак. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **93**, 227 (1995)
16. H.Galina, J.Lechowicz. *Adv. Polym. Sci.* (1997) (in the press)
17. M.Smoluchowski. *Phys. Z.*, **17**, 585 (1916)
18. M.Smoluchowski. *Z. Chem. Phys.*, **92**, 129 (1917)
19. Y.Koshiro, G.H.Ma, T.Fukutomi. *Polym. Gels Networks*, **2**, 29 (1994)
20. R.M.Ziff, G.Stell. *J. Chem. Phys.*, **73**, 3492 (1990)
21. R.M.Ziff, E.M.Hendriks, M.H.Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 593 (1982)
22. J.L.Spouge. *J. Phys. A, Math. Gen.*, **16**, 767 (1983)
23. H.Hayakawa. *J. Phys. A, Math. Gen.*, **20**, L801 (1987)
24. В.Г.Кнорре, А.И.Прихоженко, А.Я.Дубовицкий, Г.Б.Манелис. *Журн. физ. химии*, **55**, 120 (1981)
25. В.Г.Кнорре, А.И.Прихоженко, А.Я.Дубовицкий, Г.Б.Манелис. *Журн. физ. химии*, **59**, 1649 (1985)
26. И.Н.Бронштейн, К.А.Семендяев. *Справочник по математике*. Физ.-мат. лит., Москва, 1959
27. K.Dušek. *Polym. Bull.*, **1**, 523 (1979)
28. В.И.Иржак. *Докл. АН*, **352**, 208 (1997)
29. В.А.Панкратов, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Успехи химии*, **44**, 530 (1977)
30. А.К.Житинкина, Н.А.Шибанова, О.Г.Тараканов. *Успехи химии*, **54**, 1866 (1985)
31. Я.С.Выгодский, В.А.Панкратов. *Успехи химии*, **61**, 1864 (1992)
32. Э.Р.Бадамшина, В.А.Григорьева, В.В.Комратова, А.И.Кузаев, С.М.Батулин. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 1304 (1990)
33. Э.Р.Бадамшина, В.А.Григорьева, В.В.Комратова, А.И.Кузаев, С.М.Батулин. *Высокомолекулярные соединения*, **35A**, 157 (1993)
34. E.R.Badamshina, V.A.Grigorieva, V.V.Komratova, A.I.Kuzaev, Yu.A.Ol khov, V.P.Lodygina, G.A.Gorbushina, S.M.Baturin. *Int. J. Polym. Mater.*, **19**, 117 (1993)
35. Э.Р.Бадамшина, В.П.Лодыгина, В.А.Григорьева, В.В.Комратова, А.Д.Червонный, С.М.Батулин. *Высокомолекулярные соединения*, **38A**, 498 (1996)
36. В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, (1997) (в печати)
37. В.А.Роzenberg. *Adv. Polym. Sci.*, **75**, 113 (1986)
38. Б.А.Розенберг. *Успехи химии*, **60**, 1473 (1991)
39. G.A.George, G.A.Cash, L.Rintoul. *Polym. Int.*, **41**, 169 (1996)
40. P.I.Karkanas, I.K.Partridge, D.Attwood. *Polym. Int.*, **41**, 183 (1996)

41. C.C.Riccardi, J.Borrajo. *Polym. Int.*, **32**, 241 (1993)
42. J.L.Stanford, R.F.T.Stepto. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, **71**, 1292 (1975)
43. A.M.Gupta. *Macromolecules*, **24**, 3459 (1991)
44. R.J.J.Williams, A.Vazquez, J.P.Pascault. *Polym. Bull.*, **28**, 219 (1992)
45. M.Bauer, J.Bauer, G.Kühn. *Acta Polym.*, **37**, 715 (1986)
46. J.Bauer, M.Bauer. *Acta Polym.*, **38**, 16 (1987)
47. M.Bauer, J.Bauer. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **30**, 1 (1989)
48. M.Bauer, J.Bauer, S.Jährg. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **45**, 97 (1991)
49. A.Gupta, C.W.Macосco. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **45**, 105 (1991)
50. С.И.Кучанов, Е.С.Поволоцкая. *Высокомо́л. соединения*, **24А**, 2190 (1982)
51. Э.А.Джавадян, Л.М.Богданова, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомо́л. соединения*, **39**, (1997)
52. Т.Ф.Иржак, Н.И.Пере́гудов, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомо́л. соединения*, **35Б**, 905 (1993)
53. Т.Ф.Иржак, Н.И.Пере́гудов, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомо́л. соединения*, **35Б**, 1545 (1993)
54. Т.Ф.Иржак, Н.И.Пере́гудов, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомо́л. соединения*, **37Б**, 518 (1995)
55. Т.Ф.Иржак, Н.И.Пере́гудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомо́л. соединения*, **37А**, 653 (1995)
56. Т.Ф.Иржак, Н.И.Пере́гудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **102**, 42 (1996)
57. R.Goel, S.K.Gupta. *Polymer*, **18**, 851 (1977)
58. S.K.Gupta, A.Kumar. *Polymer*, **20**, 305 (1979)
59. S.K.Gupta, A.Kumar. *Polym. J.*, **15**, 557 (1979)
60. С.И.Кучанов, Е.С.Поволоцкая. *Высокомо́л. соединения*, **24А**, 2179 (1982)
61. Я.Б.Зельдович. *Журн. экспер. теор. физики*, **12**, 525 (1942)
62. X.C.Xiao, Z.S.Li, C.C.Sun, A.C.Tang. *Macromolecules*, **28**, 2738 (1995)
63. *Monte Carlo Application to Polymer Sciences*. (Eds W.Bruns, J.Motoc, K.F.O Driscoll). Springer-Verlag, Berlin, 1981
64. Y.-K.Leung, B.E.Eichinger. *J. Chem. Phys.*, **80**, 3877 (1984)
65. Y.-K.Leung, B.E.Eichinger. *J. Chem. Phys.*, **80**, 3885 (1984)
66. A.H.Fawcett, R.A.W.Mee, F.V.McBride. *Macromolecules*, **28**, 1481 (1995)
67. K.S.Anseth, C.N.Bowman. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2207 (1994)
68. W.H.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
69. М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Докл. АН СССР*, **259**, 856 (1981)
70. С.И.Кучанов. *Докл. АН СССР*, **249**, 899 (1979)
71. М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомо́л. соединения*, **25А**, 2305 (1983)
72. G.P.M.Tiemersma-Thoone, B.J.R.Scholtens, K.Dusek, M.Gordon. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **29**, 463 (1991)
73. S.B.Ross-Murphy. In *Abstracts of the 13th Polymer Network Group Conference, Polymer Network 96*, Doorn, The Netherlands, 1996. ML3
74. S.B.Ross-Murphy. In *Abstracts of the 13th Polymer Network Group Conference, Polymer Network 96*, Doorn, The Netherlands, 1996. ML5
75. J.Somvasky, K. te Nijenhuis, M.Ilavsky. In *Abstracts of the 13th Polymer Network Group Conference, Polymer Network 96*, Doorn, The Netherlands, 1996. 2P45
76. Т.Ф.Иржак, Н.И.Пере́гудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомо́л. соединения*, **36А**, 914 (1994)
77. V.I.Irzhak, M.L.Tai, N.I.Peregudov, T.F.Irzhak. *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 523 (1994)
78. Т.Ф.Иржак, Н.И.Пере́гудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомо́л. соединения*, **37А**, 2071 (1995)
79. Т.Ф.Иржак, Н.И.Пере́гудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомо́л. соединения*, **38Б**, 1921 (1996)
80. S.M.Aharoni, S.F.Edwards. *Rigid Polymer Networks*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1994
81. K.K.Muller-Nadebock, S.M.Aharoni, S.F.Edwards. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **98**, 701 (1995)
82. U.Caruso, P.Iannelli, S.Pragliola, A.Roviello, A.Sirigu. In *Abstracts of the 13th Polymer Network Group Conference, Polymer Network 96*, Doorn, The Netherlands, 1996. ML11
83. W.Mormann. In *Abstracts of the 13th Polymer Network Group Conference, Polymer Network 96*, Doorn, The Netherlands, 1996. ML12

METHODS OF DESCRIPTION OF THE POLYCONDENSATION KINETICS AND STRUCTURE OF THE POLYMERS FORMED

V.I.Irzhak

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–3588

The modern mathematical methods of description of the polycondensation kinetics and structure of the polymers formed are reviewed: methods of the direct solving of infinitive system of differential equations (Smoluchowski equation), statistical approaches, concept of bond blocks. The examples of application of these methods to some polymer systems are presented.

Bibliography — 83 references.

Received 13th February 1997