

Методы вычисления критической конверсии при формировании сетчатых полимеров

В.И.Иржак

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (096) 514–3244*

Рассмотрены математические методы расчета величины критической конверсии (гель-точки) при формировании сетчатых полимеров путем поликонденсации, сшивания макромолекул и трехмерной полимеризации. Обсуждены результаты, полученные с использованием статистического подхода («идеальная» поликонденсация), концепции блоков связей («неидеальная» или «нестатистическая» поликонденсация), а также данные кинетических расчетов, позволившие определить гель-точку в процессах трехмерной полимеризации. Библиография — 105 ссылок.

Оглавление

I. Введение	275
II. Методы описания кинетики процессов формирования сетчатых полимеров	276
III. Статистические методы	277
IV. Концепция блоков связей как метод решения задач с эффектом замещения	279
V. Трехмерная полимеризация	283
VI. Заключение	289

I. Введение

Величина критической конверсии в процессах образования сетчатых полимеров, так называемая гель-точка, характеризует переход системы из текучего состояния в состояние с равновесным модулем упругости. Это важная характеристика, имеющая большое значение как в прикладных, так и в теоретических исследованиях. При глубине превращения, меньшей величины критической конверсии, полимер характеризуется конечным значением молекулярной массы. При более высокой глубине превращения молекулярная масса формально становится бесконечной, или, используя математические термины, высшие моменты молекулярно-массового распределения, начиная со второго, обращаются в бесконечность. Формирование нерастворимого геля чревато осложнениями в технологических процессах получения полимеров, и наоборот, установление связи величины критической конверсии со структурными и кинетическими параметрами процесса дает возможность сформулировать условия получения сетчатого полимера с требуемыми физико-механическими характеристиками.

Гель-точка определяет порог протекания в формирующейся полимерной системе, и установление зависимости этой

величины от кинетических и структурных параметров представляет собой важную проблему. Так, в последнее время внимание исследователей привлекли свойства полимера в критической точке.¹ Релаксационные свойства полимерных систем при переходе от золя к гелю имеют некоторую особенность, обусловленную тем, что для макромолекул в этой точке характерна специфическая структура в виде фрактальных деревьев с крайне широким распределением по размерам. Релаксационный модуль имеет степенную, а не экспоненциальную зависимость от времени,^{1–4} что характерно для предгелевой и послегелевой областей. Отсюда следует конгруэнтность действительной и мнимой частей релаксационного модуля, независимость тангенса угла потерь от частоты. Очевидно, при правильной оценке области критической конверсии при формировании трехмерной полимерной системы по любому из механизмов можно определить условия получения материала с заданными свойствами.

Задача определения величины критической конверсии для реакций поликонденсации f -функциональных мономеров была решена Флори⁵ и Штокмайером⁶ статистическим путем с применением методов комбинаторики. Полученные формулы подтверждены кинетическими расчетами,^{7,8} а также данными экспериментов.^{5,8} Условием их применимости является отсутствие внутримолекулярных реакций (реакций между группами, принадлежащими одной и той же макромолекуле). Позднее было показано, что вероятностные подходы применимы только к системам, в которых отсутствует так называемый эффект замещения, т.е. в которых кинетические константы не меняются в ходе процесса.^{7,9,10} В противном случае необходим строгий кинетический расчет.

Для описания процессов трехмерной полимеризации, следуя Флори⁵ и Штокмайеру,¹¹ также обычно используют

В.И.Иржак. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной релаксации полимерных матриц ИПФХ РАН. Телефон: (096) 522–2163, e-mail: irzhak@icp.ac.ru
Область научных интересов: кинетика и механизмы процессов формирования полимеров, релаксационные свойства полимеров и полимерных композитов, межфазное взаимодействие в полимерных композиционных материалах.

Дата поступления 4 ноября 2003 г.

вероятностный подход,¹² который для процессов полимеризации имеет весьма ограниченное применение. Более эффективным оказалось использование компьютерного моделирования, также базирующегося на вероятностной идеологии, — метода Монте-Карло.^{13–15} Были предложены и другие подходы, в основе которых лежит анализ бесконечной системы дифференциальных уравнений, описывающих ту или иную кинетическую схему полимеризационного процесса: метод, основанный на расчете мгновенного значения молекулярно-массового распределения;^{11, 16–20} приближение системы обыкновенных дифференциально-разностных уравнений непрерывной системой уравнений в частных производных;^{21–28} метод моментов;^{29–35} метод производящих функций;^{7, 36, 37} численная инверсия z - (см.³⁸) и Фурье-преобразований;³⁹ методы дискретных взвешенных остатков;^{40–42} численного фракционирования^{43–45} и дискретного баланса популяций.^{46, 47} Эти методы использовали в основном для оценки параметров молекулярно-массового распределения при формировании линейных и разветвленных полимеров и только в ограниченных случаях (см., например,^{7, 48}) — для нахождения величины критической конверсии.

Формулы, полученные любым из способов, не были подтверждены данными экспериментов. Однако их справедливость не подвергалась сомнению, поскольку хорошо известно, что в обычных условиях трехмерной полимеризации вследствие быстрого роста цепи при радикальном механизме и низкой концентрации цепей на ранних стадиях процесса реакция внутримолекулярной циклизации протекает достаточно интенсивно.⁸ Фактором, снижающим эффективную концентрацию межцепных сшивок и тем самым повышающим величину критической конверсии, считают также многократно повторяющееся сшивание в пределах одной и той же пары цепей (образование мультиплетных узлов и «лестничных» макромолекулярных структур).⁴⁹ Вследствие этого радикальная полимеризация является типичным микрогетерогенным процессом.⁵⁰ В силу всех этих причин трудно было требовать выполнения каких-либо теоретических зависимостей.

В настоящем обзоре предполагается определить область применимости статистического и кинетического подходов. На этом основании будут изложены обоснованные результаты по вычислению значений критической конверсии при разных механизмах формирования сетчатых полимеров. Автором ранее была развита концепция блоков связей (БС).^{9, 51} Этот подход, сочетающий кинетический и вероятностный методы, позволяет существенно облегчить решение тех задач, для которых чисто статистический метод оказывается неприменим. В обзоре рассмотрены результаты вычисления величины критической конверсии, полученные этим способом.

Таким образом, обзор состоит из трех частей. В первой части приведены результаты статистических расчетов («идеальная» поликонденсация); во второй — результаты, полученные с использованием концепции БС («неидеальная» или «нестатистическая» поликонденсация); в третьей — кинетические расчеты, позволившие определить геле-точку в процессах трехмерной полимеризации.

II. Методы описания кинетики процессов формирования сетчатых полимеров

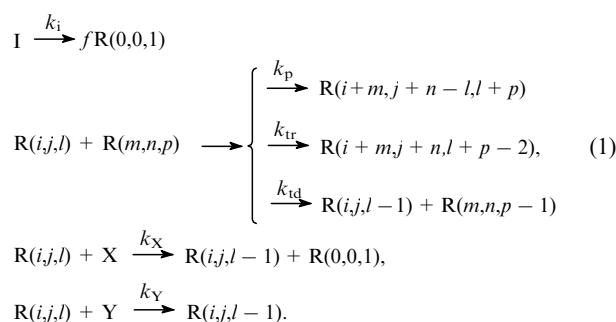
В отличие от низкомолекулярных веществ (не тел!), которые практически однозначно определяются химической формулой, структура полимеров, а следовательно, и их свойства не сводятся только к химии. Структура полимеров представляет собой многоуровневую характеристику, и важнейшим

является топологический уровень.⁸ Действительно, свойства линейных полимеров нельзя описать, пренебрегая их молекулярно-массовым распределением. Для сетчатых полимеров важнейшим структурным параметром является концентрация узлов и распределение межузловых цепей по длинам. Разветвленные, звездообразные полимеры и дендримеры кардинально отличаются по свойствам как друг от друга, так и от линейных полимеров именно благодаря особенностям их топологической структуры. Поэтому, говоря о кинетике процесса образования полимеров, нельзя ограничиваться только химической реакцией, необходимо также рассмотреть, как формируется полимерная цепь.

С учетом сказанного мы должны выделить по крайней мере два типа реакций: полимеризационный и, условно говоря, поликонденсационный (в англоязычной литературе — Addition Polymerization и Stepwise Polymerization). Если отвлечься от химии, то реагенты, принимающие участие в этих реакциях, можно описать с помощью векторов; в первом случае как $R(m, n, p)$, где R — макромолекула, в составе которой m звеньев, n функциональных групп (для виниловых полимеров n — число двойных связей) и p активных центров; $m, n, p = 0, 1, 2, 3, \dots$ и т.д. вплоть до бесконечности; во втором случае как $R(m, n)$.

Конечно, это простейший способ описания, не учитывающий некоторых деталей топологической структуры, однако для решения поставленной задачи — определения геле-точки — этих характеристик достаточно.

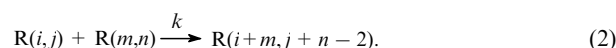
Первый тип реакций образования полимера описывается следующей схемой:



Здесь I — инициатор; f — эффективность иницирования (число активных центров, образующихся в одном акте иницирования); $R(0,0,1)$ — первичный активный центр; $k_i, k_p, k_{tr}, k_{td}, k_X$ и k_Y — константы скорости реакций иницирования, роста, квадратичного обрыва рекомбинацией и диспропорционированием, передачи цепи на агенте передачи X и линейного обрыва типа ингибирования на агенте Y .

Для простоты при построении данной схемы сделано допущение о том, что иницирование осуществляется путем мономолекулярного распада инициатора I , реакционная способность функциональных групп не зависит от сложности и величины несущей их макромолекулы (принцип Флори⁵). Реакционная способность активных центров в процессах роста, передачи и обрыва цепи также не зависит от этого фактора.

Второй тип реакций (также с учетом принципа Флори) описывается схемой



Это упрощенный вариант, в котором принято, что реагируют функциональные группы одного и того же типа.

Схемы (1) и (2) приводят к бесконечным системам дифференциальных уравнений. Для схемы (1)

$$\begin{aligned}
\frac{dI}{dt} &= -k_i I, \\
\frac{dR(0,0,1)}{dt} &= f k_i I - R(0,0,1) \cdot (k_p F + k_X X + k_t R + k_Y Y) + k_X X R, \\
\frac{dR(i,j,l)}{dt} &= -R(i,j,l) \cdot [k_p (lF + jR) + l(k_X X + k_t R)] + R(i,j,l+1) \times \\
&\times (k_Y Y + k_X X + k_{td} R) + k_p \sum_{m,n,p}^{i,j,l} \{ [n(k-p)R(i-m,j-n+1,l-p) + \\
&+ p(j-n+1) \cdot R(i-m,j-n+1,l-p)] R(m,n,p) \} + \\
&+ \frac{1}{2} k_{tr} \sum_{m,n,p}^{i,j,l} [(l-p+1)R(i-m,j-n+1,l-p+1) \cdot (p+1) \times \\
&\times R(m,n,p+1)].
\end{aligned} \quad (3)$$

Здесь I — концентрация инициатора, $R = \sum_{i,j,l} l R(i,j,l)$ — общая концентрация активных центров, X — концентрация агента передачи цепи, Y — концентрация агента линейного обрыва, F — общая концентрация реакционноспособных функциональных групп, $k_t = k_{tr} + k_{td}$ — суммарная константа квадратичного обрыва.

Для схемы (2)

$$\begin{aligned}
\frac{dR(i,j)}{dt} &= -k_j R(i,j) \sum_{m,n=1}^{\infty} n R(m,n) + \\
&+ \frac{1}{2} k \sum_{m,n=1}^{i-1,j-1} (j-n) R(i-m,j-n) \cdot n R(m,n).
\end{aligned} \quad (4)$$

Бесконечные системы дифференциальных уравнений могут быть решены только в свернутом виде. Наиболее простым является способ с использованием производящих функций^{7, 36, 37}

$$\Phi(q_1, q_2, q_3) = \sum_{i,j,l} q_1^i q_2^j q_3^l R(i,j,l), \quad (5)$$

где q_1, q_2, q_3 — произвольные переменные.

В результате получают относительно простые уравнения в частных производных, в принципе поддающиеся решению (в простейших случаях — даже аналитическому).⁵²

Система (3) в терминах производящей функции приводит к уравнению в частных производных (вывод см., например, в работах^{7, 52}) следующего вида:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi(q)}{\partial t} &= f k_i q_3 I + k_p \left[q_3 \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q_2} \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q_3} - q_3 F \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q_3} - \right. \\
&- \left. q_2 R \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q_2} \right] + (k_Y Y + k_X X)(1 - q_3) \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q_3} + \\
&+ \frac{1}{2} k_{tr} \left[\frac{\partial \Phi(q)}{\partial q_3} \right]^2 + (k_{td} - q_3 k_t) \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q_3} R,
\end{aligned} \quad (6)$$

где $q \equiv (q_1, q_2, q_3)$.

Аналогичное уравнение, описывающее реакцию поликонденсации, имеет вид

$$\frac{\partial \Phi(q)}{\partial t} = -k q_2 \frac{\partial \Phi(q)}{\partial q_2} F + \frac{1}{2} k \left[\frac{\partial \Phi(q)}{\partial q_2} \right]^2, \quad (7)$$

где

$$F = \sum_{i,j,l} j R(i,j).$$

Аналитическое решение уравнения (6) невозможно получить даже в самом простом варианте. При численном способе решения возникает проблема, как найти выражение для критической конверсии в общем виде (для произвольных значений кинетических констант). Ниже мы попытаемся ответить на этот вопрос.

В представленном варианте уравнение (7) значительно проще уравнения (6) и имеет аналитическое решение. В любом случае, как показано в работе⁵³, решение уравнений (6) и (7) ветвится в некоторый момент времени t_c , который соответствует геле-точке, и нахождение этой точки решает поставленную задачу. Однако в более сложных случаях, например когда в реакции принимают участие несколько типов функциональных групп с различной реакционной способностью, такого простого аналитического и даже численного решения получить не удастся. Поэтому был предложен^{5, 6} путь решения задачи, основанный на вероятностном подходе.

III. Статистические методы

По-видимому, Флори был первым, кто предложил использовать статистический подход для описания кинетики поликонденсации и структуры получаемых таким путем полимеров.^{5, 54} Методом комбинаторики были рассчитаны молекулярно-массовое распределение при f -функциональной поликонденсации и получено условие для критической конверсии. Позднее для таких расчетов стали использовать формализованный и потому более простой и элегантный метод,^{55, 56} основанный на теории ветвящихся процессов.⁵⁷

В предположении, что реакции циклизации исключены, структуру макромолекулы представляют⁸ в виде ветвящегося дерева, причем за корень может быть принято любое звено или целый фрагмент. Чтобы связать структуру макромолекулы с процессом ее образования в качестве таких фрагментов выбирают молекулы реагентов. Далее рассматривают вероятности переходов от поколения к поколению (корень принимают за нулевое поколение). Анализ вероятностей проводят в терминах производящих функций. Кинетические параметры процесса, глубина превращения по функциональным группам и их концентрации определяют вероятности переходов.

Ключевым моментом теории ветвящихся процессов⁵⁷ является то, что производящие функции вероятностей переходов от поколения к поколению не зависят от номера перехода (кроме нулевого), и их вычисление сводится к решению алгебраических, а не дифференциальных (!) уравнений.

Рассмотрим на простом примере f -функциональной поликонденсации принцип определения величины критической конверсии.

В каждом поколении, кроме нулевого, f -функциональное звено может произвести максимум $f-1$ звеньев, причем вероятность того, что каждая из функциональных групп прореагировала, т.е. произвела новое звено, равна величине конверсии (α). Таким образом, производящая функция вероятностей будет

$$Z(q) = \sum_{i=0}^{f-1} q^i \frac{(f-1)!}{i!(f-i-1)!} \alpha^i (1-\alpha)^{f-i-1} = (1-\alpha + \alpha q)^{f-1}. \quad (8)$$

Условие гелеобразования определяется из решения уравнения

$$u(q) = qZ[u(q)] = q[1-\alpha + \alpha u(q)]^{f-1}. \quad (9)$$

Производящая функция $u(q)$ характеризует молекулярно-массовое распределение полимера. Моментам этой функции соответствуют моменты распределения. Так, $u(1)$ — первый момент распределения, первая производная по q при $q = 1$ — второй момент молекулярно-массового распределения.

Критическим будет то значение конверсии α , при котором производная $\partial u(1)/\partial q$ обращается в бесконечность

$$\frac{\partial u(q)}{\partial q} = [1 - \alpha + \alpha u(q)]^{f-1} + q(f-1)[1 - \alpha + \alpha u(q)]^{f-2} \frac{\partial u(q)}{\partial q}. \quad (10)$$

При $q = 1$ имеем $u(1) = 1$ и

$$\frac{\partial u(1)}{\partial q} = \frac{1}{1 - \alpha(f-1)}. \quad (11)$$

Отсюда получаем условие гелеобразования (критической конверсии)

$$\alpha_c(f-1) = 1. \quad (12)$$

Уравнение для первого момента распределения $u(1)$ до точки геля имеет только один корень $u(1) = 1$. Начиная с момента времени, соответствующего критической конверсии, появляется второй корень $u(1) < 1$, характеризующий долю растворимого полимера, величину золь-фракции,

$$u(1) = \{1 - \alpha[1 - u(1)]\}^{f-1}, \quad (13)$$

$$1 - u(1) = \alpha(f-1)[1 - u(1)]\left\{1 - \frac{f-2}{2!}\alpha[1 - u(1)] + \frac{(f-2)(f-3)}{3!}\alpha^2[1 - u(1)]^2 - \dots\right\}. \quad (13a)$$

Разделив обе части данного уравнения на $[1 - u(1)]$ и приравняв корень уравнения к единице (точка геля), получим для условия критической конверсии то же выражение (12).

Величину конверсии находят путем решения дифференциального уравнения для функциональных групп

$$\frac{dF}{dt} = -kF^2, \quad \alpha = 1 - \frac{F}{F(0)}. \quad (14)$$

Ниже приведены формулы, с помощью которых можно определить величину критической конверсии для различных случаев поликонденсации.

1. Мономеры различной функциональности с однотипными функциональными группами с равной реакционной способностью (возможны реакции между любыми группами)

$$\alpha_c(\langle f \rangle_w - 1) = 1, \quad (15)$$

$$\langle f \rangle_w = \sum_i i m_i,$$

$$n_i = \frac{i m_i}{\sum_j j m_j},$$

m_i — мольная концентрация мономера, содержащего i функциональных групп. Таким образом, $\langle f \rangle_w$ — средневесовая функциональность.

2. Мономеры с различной функциональностью и разнотипными функциональными группами (А и В), причем взаимодействие однотипных групп друг с другом невозможно, а константа скорости реакции между разнотипными группами одна и та же.

$$\alpha_{cA}\alpha_{cB}(\langle f_A \rangle_w - 1)(\langle f_B \rangle_w - 1) = 1. \quad (16)$$

Поскольку

$$F_{A0} - F_A = F_{B0} - F_B,$$

то

$$\alpha_A = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} \alpha_B,$$

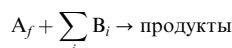
где F_{A0} и F_{B0} — начальные концентрации соответствующих функциональных групп.

Если реакционная способность функциональных групп изначально различна, то применение статистического подхода допустимо. Например, при взаимодействии глицерина (В) с диизоцианатом (А) вторичная и первичная гидроксильные группы неравноценны по своей реакционной способности. Поэтому формула для критической конверсии будет иметь вид

$$\frac{2}{3} \alpha_{cA}(2\alpha_{cB1} + \alpha_{cB2}) = 1, \quad (16a)$$

где индексы 1 и 2 относятся к первичной и вторичной гидроксильным группам глицерина соответственно. Величины конверсии функциональных групп α_{B1} и α_{B2} определяются путем решения соответствующих кинетических уравнений. При равной реакционной способности $\alpha_{cB1} = \alpha_{cB2}$ получаем формулу (16).

Для случая, когда функциональные группы реагентов различаются по реакционной способности, формулу (16) также необходимо модифицировать. Допустим, например, что для реакции



(подстрочный индекс обозначает число реакционноспособных функциональных групп в молекуле мономера) функциональные группы каждого из мономеров B_i характеризуются своей константой скорости реакции с А. Поэтому для каждой из них в данный момент времени будет своя величина конверсии α_i . С учетом этого можно записать

$$(f-1)\alpha_{cA} \sum_i (i-1)n_i\alpha_{ci} = 1. \quad (16b)$$

Очевидно, что при $\alpha_i = \alpha$ получим уравнение (16).

3. Сшивание полимерных цепей бифункциональным агентом. Если каждое из звеньев полимерной цепи несет функциональную группу, то, по существу, это предыдущий вариант с той разницей, что средневесовая функциональность полимерного реагента равна средневесовой степени полимеризации ($\langle P \rangle_w$), которая, как правило, много больше единицы. Кроме того, обычно концентрация сшивающего агента m_A много меньше концентрации функциональных групп полимера. Отсюда следует, что $\alpha_{cA} \approx 1$; поэтому уравнение (16) трансформируется к виду

$$\alpha_{cB}\langle P \rangle_w = 1. \quad (16c)$$

Формально уравнения (16c) и (15) совпадают.

Если реакционноспособные функциональные группы имеются не в каждом звене, а их мольная доля $\rho < 1$, то $\langle f \rangle_w = \rho \langle P \rangle_w$, и, соответственно,

$$\alpha_{cB}\rho \langle P \rangle_w = 1. \quad (16d)$$

Простые соотношения, полученные статистическим методом, широко используют при анализе разнообразных процессов поликонденсации. Однако обычным для полифункциональных реагентов является так называемый эффект замещения: реакционная способность функциональных групп меняется после того, как первая из них прореагировала. Так, при взаимодействии эпоксидных соединений с

Таблица 1. Значения относительных констант скорости (k_2/k_1) присоединения второй эпоксидной группы к амину.⁵⁸

$T, ^\circ\text{C}$	ДДС ^a	МДА ^b	МДЭА ^c	МХДА ^d
80	0.46	0.65	—	0.67
135	0.42	—	0.66	0.64
160	0.51	—	—	0.70

^a ДДС — 4,4'-диаминодифенилсульфон, ^b МДА — 4,4'-метилендиамин, ^c МДЭА — 4,4'-метиленбис(2,6-диэтиланилин), ^d МХДА — 4,4'-метиленбис(3-хлор-2,6-диэтиланилин).

амином константы скорости реакции первичной аминогруппы (k_1) и вторичной (k_2), возникающей как результат первой реакции, различны (табл. 1).

Результат вычисления молекулярно-массового распределения при линейной поликонденсации с эффектом замещения зависит от метода расчета.⁷ Следовательно, статистический подход в этом случае непригоден. В работах^{48, 59} показано, что статистический расчет приводит к ошибочным результатам при нахождении величины критической конверсии, если процесс формирования сетчатого полимера сопровождается эффектом замещения.

Столь же неконструктивным оказалось использование статистического подхода к решению задачи о циклизации.⁶⁰ Показано,⁶¹ что и в этом случае только кинетическое решение может привести к правильному результату.

Позднее была высказана⁶² гипотеза о границах применимости статистического метода расчета. В полной мере условия его применимости установлены с использованием представления о блоках связей.^{9, 63} Тем не менее предпринимались⁶⁴ и до последнего времени предпринимаются^{65, 66} попытки решать данным методом задачи кинетики формирования полимеров при наличии эффекта замещения.

IV. Концепция блоков связей как метод решения задач с эффектом замещения

Концепция блоков связей^{9, 51, 63, 67} предполагает сочетание кинетического и статистического методов. С использованием именно этой концепции удалось разработать обобщенный подход для определения гели-точки, так что формулы, к которым приводит статистический расчет, получаются как частный случай при выполнении определенных условий.

Понятие блока связей не получило пока широкого распространения, поэтому остановимся на нем более подробно.

Под блоком связей понимают некоторую структуру, которая может принадлежать любой макромолекуле или сетчатому полимеру.⁶³ Она отображается в виде связного графа G , ребра и вершины которого — суть связи и атомы (звенья), соединяемые этими связями. Полный набор концентраций всех блоков связей в системе однозначно характеризует ее состав и структуру. В этом смысле концентрация $y(G)$ по содержащейся в ней информации аналогична функции молекулярно-массового распределения полимера. Вместе с тем она богаче, так как наряду с описанием распределения цепей по длинам характеризует молекулярное и топологическое строение полимерной системы.

Говоря о связях, мы имеем в виду те из них, которые образуются в результате рассматриваемой реакции. Следовательно, понятие БС тесно связано с химизмом процесса. Каждая связь определена теми группами (звеньями), которые соединены этой связью: связь а—а соединяет между собой звенья А, связь а—b — звенья А и В и т.д. Иными словами, обозначение различных звеньев имеет смысл только как признак (характеристика) связи. Полный набор БС однозначно характеризует размер и структуру цепи.

В случае линейного гомополимера БС различаются только по числу связей, а не по их типу, как в приведенном выше примере. Поэтому в этом случае соотношение между концентрациями БС и цепей имеет простой вид

$$y_n = \sum_{i=n}^{\infty} (i-n)x_i, \quad (17)$$

где y_n и x_i — соответственно концентрации БС и цепей, размер которых обозначен индексом. Множитель $(i-n)$ равен числу способов, которыми БС из n связей может быть размещен в цепи, содержащей i звеньев.

Из уравнения (17) вытекает обратное соотношение

$$x_i = y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}. \quad (18)$$

Условие (18) можно обобщить на цепи и БС любой конфигурации, если ввести понятия концевых блока (КБ). Под КБ будем понимать БС, в котором одно из звеньев, ограничивающее этот блок, совпадает с концевым звеном цепи (полимерной структуры).

Концентрация КБ (z_i) выражается через концентрацию БС

$$z_i = y_{i-1} - y_i = y_{i-1}(1 - y_1). \quad (19)$$

(Здесь для простоты использован прием символического умножения как сложение индексов.)

Если в выбранной полимерной структуре число концевых групп z_i^k (верхний индекс обозначает тип концевой звена) больше единицы, то

$$z_i^{k,m} = z_i^k(1 - y_1^m) = y_{i-1}(1 - y_1^k)(1 - y_1^m). \quad (20)$$

При наличии нескольких концевых групп (разветвленный полимер) числа сомножителей и верхних индексов в формуле (20) соответственно увеличатся.

Полимерную цепь любой топологии (исключая циклы!) можно определить как КБ, число концевых групп которого равно числу концевых групп макромолекулы (все связи блока оборваны). В случае линейной цепи это число равно двум. Отсюда вытекает соотношение (17). Для произвольного числа и типа концевых групп получаем

$$x_i = y_{i-1} \prod_{j=1}^n (1 - y_1^j). \quad (21)$$

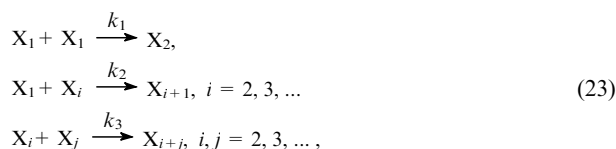
Таким образом,

$$x_i = \begin{cases} y_{i-1} - y_i & \text{для концевой блока} \\ y_{i-1} - y_i^1 - y_i^2 + y_{i+1}^{1,2} & \text{для линейной цепи с концевыми группами типа 1 и 2} \\ y_{i-1} - \sum_{j=1}^3 y_i^j + y_i^{1,2,3} & \text{для разветвленной цепи с тремя концевыми группами} \end{cases} \quad (22)$$

и так далее.

Пример применения формул, подобных приведенным выше ((17)–(22)), рассмотрен в работе⁶⁸. Авторы использовали для подсчета числа последовательностей в сополимерах этилена и бутилена данные исследований методом ЯМР, из которых можно найти концентрацию коротких КБ (содержащих одно, два и три звена).

Систему кинетических уравнений для БС получили, исходя из обычной схемы образования цепей и соотношения типа (6). Вывод проведем на примере линейной поликонденсации



где X_1, X_2, X_i, X_j — реагенты.

Соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned}
 \frac{dx_1}{dt} &= -2k_1x_1^2 - k_2x_1 \sum_{j=2}^{\infty} x_j, \\
 \frac{dx_2}{dt} &= k_1x_1^2 - k_2x_1x_2 - k_3x_2 \sum_{j=2}^{\infty} x_j, \\
 \frac{dx_3}{dt} &= k_2x_1(x_2 - x_3) - k_3x_3 \sum_{j=2}^{\infty} x_j, \\
 \frac{dx_i}{dt} &= k_2x_1(x_{i-1} - x_i) - k_3x_i \sum_{j=2}^{\infty} x_j + \frac{1}{2}k_3 \sum_{j=2}^{i-2} x_jx_{i-j}, \quad i = 4, 5, \dots,
 \end{aligned}
 \quad (24)$$

где x_1, x_2, x_3, x_i, x_j — концентрации цепей.

После подстановки (17) в (24) получим

$$\begin{aligned}
 \frac{dy_0}{dt} &= 0, \\
 \frac{dy_1}{dt} &= k_1(y_0 - y_1)^2 + (y_1 - y_2)[(k_2 - k_1)(y_0 - y_1) + \\
 &\quad + \frac{1}{2}(k_1 - 2k_2 + k_3)(y_1 - y_2)], \\
 \frac{dy_2}{dt} &= (k_2 - k_3)(y_1 - y_2)(y_0 - 2y_1 + y_2) + \\
 &\quad + \frac{1}{2}k_3 \sum_{j=0}^2 (y_j - y_{j+1})(y_{2-j-1} - y_{2-j}), \\
 \frac{dy_i}{dt} &= (k_2 - k_3)(y_{i-1} - y_i)(y_0 - 2y_1 + y_2) + \\
 &\quad + \frac{1}{2}k_3 \sum_{j=0}^i (y_j - y_{j+1})(y_{i-j-1} - y_{i-j}), \quad i = 3, 4, \dots
 \end{aligned}
 \quad (25)$$

где концентрация блоков связей y_0 равна общему числу звеньев в системе и поэтому величина постоянная; y_1 — общее число связей; отношение y_1/y_0 — глубина превращения.

Система (25) так же бесконечна, как и (24). Но ее отличие заключается в том, что она является замкнутой, начиная со второго члена ряда (y_2) и поэтому может быть решена численно последовательным путем: y_i вычисляется, если определены все предыдущие величины $y_j, j < i$. Обрезание системы происходит естественным образом: нет никакого смысла рассчитывать те переменные, концентрацию которых измерить невозможно. Так, если эксперимент позволяет определить концентрацию последовательностей максимум из пяти звеньев, то зачем вычислять концентрацию шестизвенной последовательности? Таким образом, система, которую нужно решать, в этом случае будет состоять из пяти уравнений. Аналогичное утверждение относится и к концентрациям цепей, получаемым из (25) подстановкой y_i в уравнение (18).

Анализ структуры кинетических уравнений для БС показал, что выполняется простое правило: суммируются все возможные способы формирования данного блока. Это существенно упрощает составление кинетических уравнений для БС. При этом понятие КБ приобретает ключевое значение:

по существу, КБ является обобщением понятия функциональной группы. Действительно, в результате реакции между функциональными группами возникает одна связь, или единичный БС (y_1). Концевой блок представляет собой функциональную группу с присоединенными к ней звеньями (одним, двумя и более). Образование КБ — результат реакции более простых КБ с исходными реагентами, причем структуры всех участников реакций более просты, чем структура искомого блока. Таким образом, система уравнений оказывается замкнутой для любой сколь угодно сложной структуры, и требования эксперимента определяют, применительно к каким блокам нужно решать кинетическую задачу.

Анализ системы дифференциальных уравнений для БС показал,^{9, 51, 67} что она может быть разбита на группы уравнений таким образом, что концентрации БС, описываемых этими уравнениями, можно непосредственно рассчитать, решив эту группу уравнений. Для нахождения концентраций более крупных БС могут быть использованы вероятностные методы расчета. Если такая группа состоит из единичного блока, т.е. блока, включающего только одну связь, то вероятностный подход применим для расчета полимерной структуры любой сложности. Практически всегда можно выделить такие структуры минимального размера, из которых удастся скомпоновать сколь угодно сложные и крупные образования. Критерием «элементарности», как оказалось,^{9, 51, 67} является отсутствие влияния эффектов замещения на реакционную способность функциональных групп. Эти эффекты могут иметь место внутри «элементарного» блока.

Таким образом, использование представления о БС дает возможность 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 — пользоваться вероятностными расчетами. Иными словами, метод, опирающийся на представления о БС, сочетает в себе преимущества как кинетического, так и вероятностного подходов.

Проиллюстрируем применение представления о БС для решения задачи о критической конверсии на примере конкретной системы — эпоксидный бифункциональный олигомер — пятифункциональный амин.⁶⁹ Наличие в последнем первичных и вторичных атомов водорода создает предпосылки для эффекта замещения. При использовании концентрации БС, как и при статистическом расчете, оперируют не молярными концентрациями реагентов, а функциональными долями реакционноспособных групп (n_i) и вероятностями реагирования соответствующих групп — глубинами превращения (α_i)

Функциональные доли соответствующих групп n_i , способные реагировать с амином (функциональная доля которого n_A) можно представить в виде

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j},$$

где N_i — молярная концентрация соответствующих групп в данный момент времени (при данной конверсии), причем

$$N_i = im_i,$$

где m — молярная концентрация реагента, содержащего i активных функциональных групп. Условие баланса

$$\sum_i N_i \alpha_i = A \alpha_A,$$

где индекс i относится к эпоксидным реагентам, а индекс A — к амину. Величины α_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. Функциональность узла определяется числом присоединенных к нему олигомерных фрагментов.

В случае системы бифункциональный эпоксидный олигомер–пятифункциональный амин (например, диэтилентриамин (ДЭТА) содержит одну вторичную и две первичных аминогруппы) с самого начала реакции следует различать первичные и вторичные аминогруппы. Если цифрами в скобках обозначить числа первичных (первая цифра) и вторичных (вторая цифра) атомов водорода, то в построении сетки будут принимать участие следующие группы:

A(41) — исходный амин, узел нулевой функциональности;

A(40) — амин с прореагировавшей вторичной аминогруппой, функциональность 1, в сетке — хвостовой фрагмент;

A(22) — продукт реакции одной из первичных аминогрупп, функциональность равна 1, хвостовой фрагмент;

A(21) — функциональность 2, серединный фрагмент;

A(03) — функциональность 2, серединный фрагмент;

A(20) — трехфункциональный узел;

A(02) — трехфункциональный узел;

A(01) — четырехфункциональный узел;

A(00) — пятифункциональный узел.

Если обозначить отношение констант скорости реакции вторичных и первичных аминогрупп через

$$\beta = \frac{k_2}{k_1},$$

то систему уравнений для всех аминогрупп можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= -B\{4A(41) + 4A(40) + 2A(22) + 2A(21) + 2A(20) + \\ &\quad + \beta[A(41) + 2A(22) + A(21) + 3A(03) + \\ &\quad + 2A(02) + A(01)]\}, \\ \frac{dA(41)}{dt} &= -(4 + \beta)BA(41), \\ \frac{dA(40)}{dt} &= [\beta A(41) - 4A(40)]B, \\ \frac{dA(22)}{dt} &= [4A(41) - 2(1 + \beta)A(22)]B, \\ \frac{dA(21)}{dt} &= [4A(40) + 2\beta A(22) - (2 + \beta)A(21)]B, \\ \frac{dA(03)}{dt} &= [2A(22) - 3\beta A(03)]B, \\ \frac{dA(02)}{dt} &= [3\beta A(03) + 2A(21) - 2\beta A(02)]B, \\ \frac{dA(20)}{dt} &= [\beta A(21) - 2A(20)]B, \\ \frac{dA(01)}{dt} &= [2\beta A(02) + 2A(20) - \beta A(01)]B, \\ \frac{dA(00)}{dt} &= \beta A(01)B. \end{aligned} \quad (26)$$

В ходе реакции меняется концентрация узлов различной функциональности (рис. 1). Характерно, что в координатах концентрация–конверсия кривые для разных значений β подобны по виду: максимальное значение концентраций

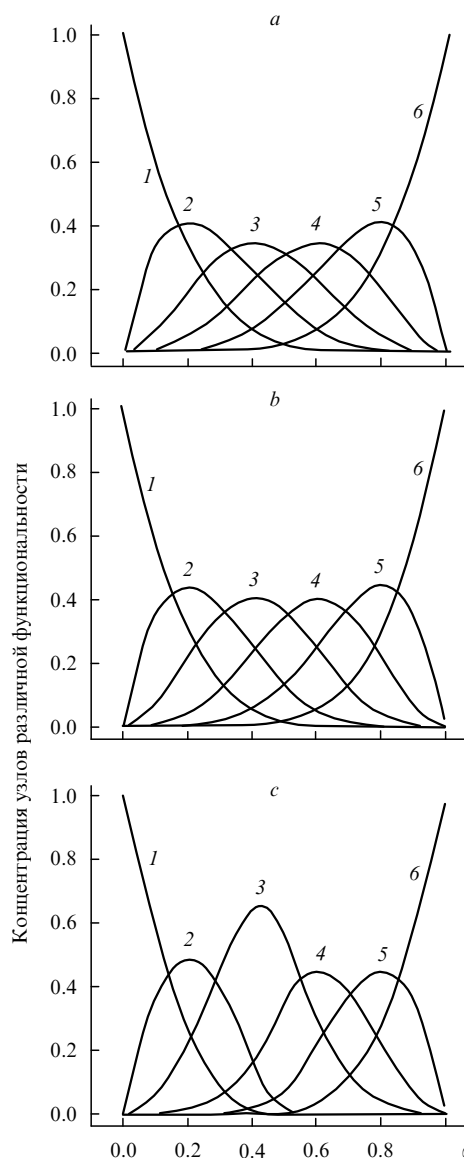


Рис. 1. Зависимости концентрации узлов сетки различной функциональности от конверсии для $\beta = 1$ (a), 0.5 (b), 0.1 (c).⁶⁹ Функциональность узла: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4, 6 — 5.

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 в ходе реакции постоянна, для расчета структуры сетки можно использовать статистический подход, базируясь на вычисленных значениях концентраций узлов.

В соответствии с теорией ветвящихся процессов

$$u(q) = x \left[1 - \alpha + \alpha \sum n_{Ai} u^{i-1}(q) \right], \quad (27)$$

где α — глубина превращения по эпоксидным группам, n_{Ai} — функциональная доля i -функциональных узлов.

Дифференцирование уравнения приводит к выражению для условия гелеобразования

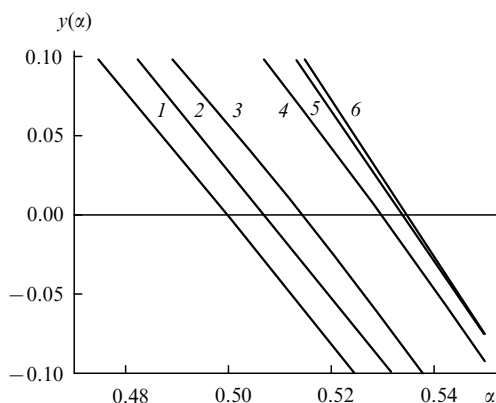


Рис. 2. Графическое решение уравнения для нахождения критической конверсии при $\beta = 1$ (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.2 (4), 0.1 (5), 0.01 (6).⁶⁹

$$\alpha \sum_i (i-1)n_{Ai} = 1. \quad (28)$$

Формально уравнение (28) совпадает с критическим условием при f -функциональной поликонденсации (15) с той, однако, разницей, что средневесовая функциональность $\langle f \rangle_w$ меняется в ходе процесса, т.е. является функцией глубины превращения α .

Графики зависимости

$$y(\alpha) = 1 - \alpha \sum_i (i-1)n_{Ai}$$

для различных значений β приведены на рис. 2. Значение α_c определяется условием $y(\alpha) = 0$. Для системы диэпоксид–ДЭТА значения критической конверсии в зависимости от величины β следующие

β	1.0	0.7	0.5	0.3	0.1	0.01
α_c	0.5	0.507	0.514	0.524	0.535	0.535

Таким образом, результат решения зависит от величины β , что никак не следует из статистической теории. Однако нетрудно показать, что при выполнении условий применимости статистического подхода для зависимости n_{Ai} от конверсии получим известную формулу. Действительно, по статистике

$$A_i = A \frac{f!}{i!(f-i)!} \alpha_A^i (1 - \alpha_A)^{f-i}, \quad (29)$$

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

Поскольку

$$n_{Ai} = \frac{iA_i}{\sum_i iA_i},$$

то подставив уравнение (29) в (28), получим

$$\alpha(f-1)\alpha_A = 1,$$

что совпадает с уравнением (16) для системы 2-функциональный– f -функциональный реагенты.

Значение отношения констант β существенно влияет на гель-точку при неэквивалентном соотношении реагентов (рис. 3).

При построении схемы ветвящегося процесса (статистический этап решения задачи) необходимо учитывать, какова

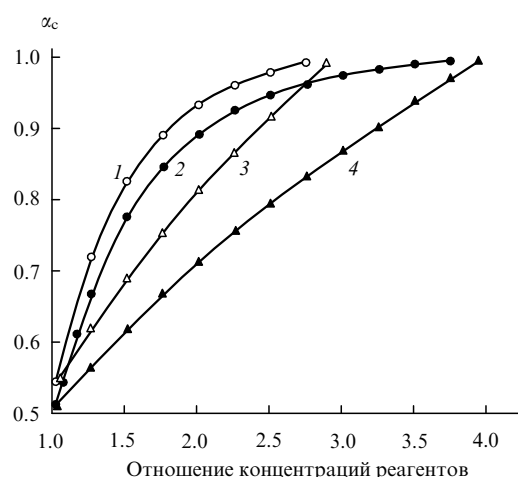


Рис. 3. Зависимость критической конверсии от отношений концентраций амина (А) и эпоксидного олигомера (В) при различных значениях β .⁶⁹
А/В при $\beta = 0.1$ (1), 1 (2); В/А при $\beta = 0.1$ (3), 1 (4).

функциональность образующихся узлов. Наличие монофункциональных реагентов в реакционной смеси сдвигает гель-точку в сторону больших значений конверсии.⁶⁹ Условие гелеобразования в этом случае имеет вид уравнения (28), однако в индексе i (означающем, как и выше, функциональность узла) должно быть учтено наличие монофункционального «обрывателя». Функциональность в этом случае равна числу только присоединенных бифункциональных олигомеров, а не числу прореагировавших атомов водорода.

Сильная зависимость критической конверсии от концентрации монофункционального модификатора обусловлена снижением функциональности узлов (табл. 2, рис. 4). В отличие от кривых изменения концентраций узлов различной функциональности, приведенных на рис. 1, аналогичные кривые на рис. 4 сдвинуты вправо по оси абсцисс тем сильнее, чем больше содержание монофункционального модификатора. Если в первом случае конечное состояние системы не зависело от значения кинетических констант, то во втором наличие монофункционального модификатора сильно влияет на структуру сформированной сетки, так что при некоторой его концентрации гель-точка вообще недостижима.

Таблица 2. Значение критической конверсии при различном содержании монофункционального компонента (n_1) и разных относительных константах скорости реакции модификатора с первичной (k_1) и вторичной (β_2) аминогруппами (β_1 — относительная константа скорости реакции вторичной аминогруппы с эпоксидной группой основного олигомера).⁶⁹

n_1	$k_1 = 1,$ $\beta_1 = \beta_2 = 1$	$k_1 = 5,$ $\beta_1 = \beta_2 = 1$	$k_1 = 1,$ $\beta_1 = \beta_2 = 0.5$	$k_1 = 0.5,$ $\beta_1 = \beta_2 = 1$	$k_1 = 0.5,$ $\beta_1 = \beta_2 = 0.5$
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

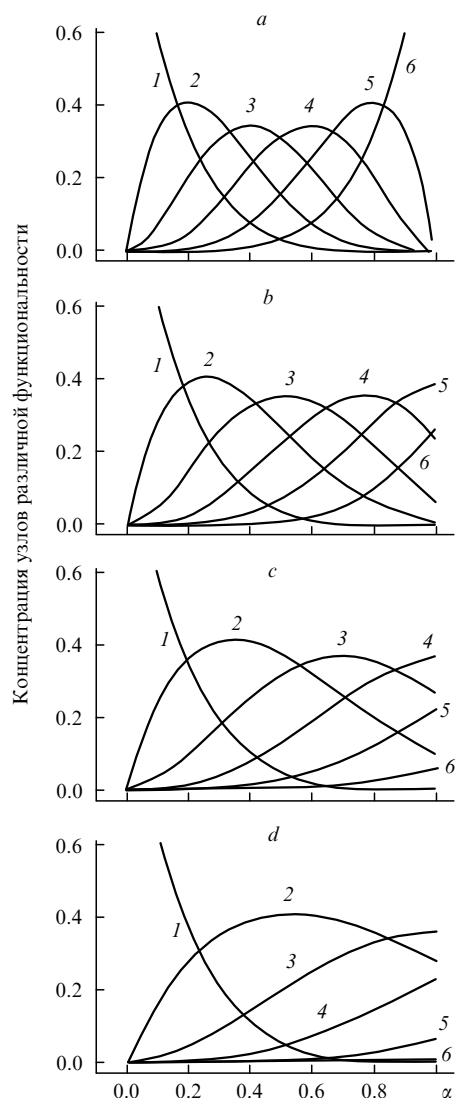


Рис. 4. Зависимости концентрации узлов сетки различной функциональности от конверсии для $\beta = 1$ при $n_1 = 0$ (a), 0.2 (b), 0.4 (c), 0.6 (d). Функциональность узла: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4, 6 — 5.⁶⁹

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 этом случае определяет уравнение

$$(\alpha_b n_b + \alpha_2 n_2) \sum_i (i-1) n_{Ai} = 1, \quad (28a)$$

где индекс b относится к основному олигомеру, а индекс 2 — к модифицирующему,

$$\alpha_b n_b + \alpha_2 n_2 \equiv \alpha_{ef}.$$

Различие констант скоростей реакции эпоксидных групп, относящихся к разным олигомерам, как и относительные концентрации олигомеров, сказываются на значении α_{ef} , но не влияют на гель-точку.

Применение рассмотренного выше подхода к решению задачи о величине критической конверсии для других систем рассмотрено в работах^{69, 70}.

V. Трехмерная полимеризация

Реакцию полимеризации можно рассматривать как процесс с ярко выраженным эффектом замещения. Действительно, в результате взаимодействия активного центра с функциональной группой регенерируется активный центр, т.е. как бы меняется ее реакционная способность. В отсутствие реагента с неизменной реактивностью статистический подход к описанию таких реакций неприменим ни в каком виде (ни абсолютно, ни с использованием концепции БС). Тем не менее предложенный еще Штокмайером статистический подход,^{11, 71} усовершенствованный Гордоном,⁷² широко используют до сих пор.^{18–20, 73–76}

По существу, исходя из положений статистической теории, условие гелеобразования при трехмерной полимеризации сводится к требованию

$$\alpha_c = \frac{1}{\rho(\bar{P}_w - 1)}, \quad (16e)$$

т.е. этот процесс рассматривается как сшивание. Здесь α_c — критическое разветвление, величина, введенная Флори и Штокмайером;^{5, 71} ρ — мольная доля бифункционального мономера, если рассматривается, как это часто бывает, смесь моно- и бифункционального мономеров. Связь между α_c и конверсией устанавливали путем решения кинетических уравнений расхода функциональных групп мономеров.⁷²

Предпринимались попытки решения задачи кинетическим методом. Однако при этом или исходили из не вполне корректных условий,^{77–79} или получали приближенные и частные формулы.⁷

Следует отметить, что вопрос об экспериментальной проверке теоретических выкладок долгое время был неактуален, поскольку известно, что условия их выполнения при трехмерной полимеризации не реализуются:^{7, 8, 50} вследствие быстрого роста цепи при радикальном механизме и низкой концентрации цепей на ранних стадиях процесса реакция внутримолекулярной циклизации протекает достаточно интенсивно.^{8, 80–82} При этом фактором, снижающим эффективную концентрацию межцепных сшивок и тем самым повышающим величину критической конверсии, считают также многократно повторяющееся сшивание в пределах одной и той же пары цепей (образование мультиплетных узлов и «лестничных» макромолекулярных структур). Вследствие этого для радикальной полимеризации типичным является микрогетерогенный характер процесса.^{8, 50, 83, 84}

Однако работы последних лет по «живой» радикальной трехмерной полимеризации (см., например,⁸⁵) показали, что и в этом случае соотношение (16e) не выполняется,⁸⁶ хотя реакция циклизации не играет существенной роли,⁸⁷ и микрогетерогенный характер процесса не проявляется.^{86, 88}

Решать уравнение (6) удобно не в общем виде, а трансформировав его в систему для моментов производящей функции. Дифференцирование (6) по всем q_i с последующим приравнованием их к единице приводит к системе дифференциальных уравнений для моментов производящей функции, а значит — для моментов распределения макромолекул по длине, функциональности цепи и числу активных центров. Очевидно, что все эти величины являются функциями времени: $N = \Phi(1)$ — общая концентрация цепей (нулевой момент);

первые моменты

$$M = \frac{\partial \Phi(1)}{\partial q_1} = \sum_{i,j,l} i R(i,j,l) \text{ — общая концентрация моно-}$$

мерных звеньев в системе;

$$F = \frac{\partial \Phi(1)}{\partial q_2} = \sum_{i,j,l} jR(i,j,l) \text{ — общая концентрация функ-}$$

циональных групп,

$$R = \frac{\partial \Phi(1)}{\partial q_3} = \sum_{i,j,l} lR(i,j,l) \text{ — общая концентрация актив-}$$

ных центров;

вторые моменты

$$\Phi_{ij} \equiv \Phi_{ij}(1) = \frac{\partial^2 \Phi(\bar{q})}{\partial q_i \partial q_j} \text{ при } \mathbf{q} = \mathbf{1}:$$

$$\Phi_{11} = \sum i(i-1)R(i,j,l),$$

$$\Phi_{12} = \sum ijR(i,j,l),$$

$$\Phi_{13} = \sum iR(i,j,l),$$

$$\Phi_{22} = \sum j(j-1)R(i,j,l),$$

$$F_{23} = \sum jR(i,j,l),$$

$$\Phi_{33} = \sum l(l-1)R(i,j,l).$$

Система дифференциальных уравнений для моментов производящей функции имеет вид

$$\frac{dI}{dt} = -k_t I,$$

$$\frac{dN}{dt} = f k_i I - k_p FR - \frac{1}{2} k_t R^2 - k_Y Y,$$

$$\frac{dM}{dt} = 0,$$

$$\frac{dF}{dt} = -k_p FR,$$

$$\frac{dR}{dt} = f k_i I - k_t R^2 - k_Y Y,$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_X XR,$$

$$\frac{d\Phi_{11}}{dt} = 2k_p \Phi_{12} \Phi_{13} + k_t (\Phi_{13})^2, \quad (30)$$

$$\frac{d\Phi_{12}}{dt} = k_p (\Phi_{13} \Phi_{22} + \Phi_{12} \Phi_{23} - R \Phi_{12}) + k_t \Phi_{13} \Phi_{23},$$

$$\frac{d\Phi_{13}}{dt} = k_p (\Phi_{13} \Phi_{23} + \Phi_{12} \Phi_{33} + R \Phi_{12}) - (k_X X + k_Y Y) \Phi_{13} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{13},$$

$$\frac{d\Phi_{22}}{dt} = 2k_p (\Phi_{22} \Phi_{23} - R \Phi_{22}) + k_t (\Phi_{23})^2,$$

$$\frac{d\Phi_{23}}{dt} = k_p [(\Phi_{23})^2 + \Phi_{22} \Phi_{33} - R \Phi_{23} + R \Phi_{22}] - (k_Y Y + k_X X) \Phi_{23} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{23},$$

$$\frac{d\Phi_{33}}{dt} = 2k_p \Phi_{23} (\Phi_{33} + R) - 2(k_Y Y + k_X X) \Phi_{33} + k_t (\Phi_{33} - 2R) \Phi_{33}.$$

Решение такой системы позволяет получить полную информацию о ходе полимеризации, в том числе о величине критической конверсии.

Как отмечено выше, математическим критерием образования сетчатого полимера является обращение в бесконечность второго момента распределения по молекулярным

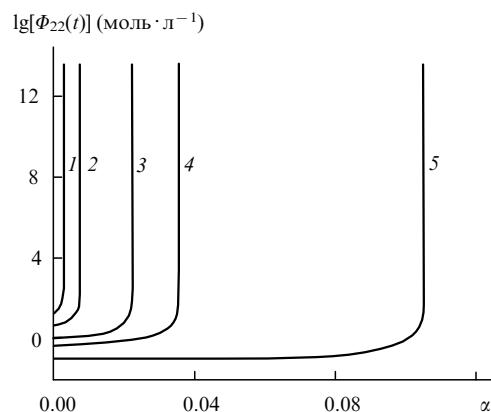


Рис. 5. Кинетические кривые изменения второго момента распределения по функциональности $\Phi_{22}(t)$ при мгновенном иницировании. $I_0 = 10^{-3}$ моль · л $^{-1}$; $\Phi_{22}(0) = 20$ (1), 5 (2), 1 (3), 0.5 (4), 0.1 (5).⁸⁹

массам. Однако при гелеобразовании именно число функциональных групп (так же как и активных центров) обеспечивает скорость роста цепи. Следовательно, определяющим фактором является распределение макромолекул по функциональности. В терминах моментов производящей функции это будет величина второго момента производящей функции по функциональности

$$\Phi_{22}(t) = \sum_{i,j,l} j(j-1)R(i,j,l,t).$$

В цикле работ^{49, 89–92} с использованием рассмотренного метода были изучены процессы трехмерной полимеризации с различными механизмами: живая полимеризация с мгновенным и медленным иницированием, в отсутствие и при наличии передачи цепи; полимеризация с квадратичным и линейным обрывом. Ниже изложены основные результаты этого исследования.

Кривые изменения величины $\Phi_{22}(t)$ в ходе «живой» полимеризации в отсутствие реакций передачи цепи и при условии мгновенного иницирования приведены на рис. 5. Как видно, в крайне узком интервале глубин превращения $\Phi_{22}(t)$ увеличивается на порядки (стремится к бесконечности). Поэтому без существенной ошибки за величину критической конверсии может быть принято то значение, которое отсекается на оси абсцисс асимптотой к кривой $\Phi_{22}(t) - \alpha$. Как показали расчеты,⁸⁹ полученная таким образом величина критической конверсии α_c при выбранном значении концентрации активных центров I_0 является однозначной функцией исходного значения величины $\Phi_{22}(0)$ и не зависит от начальной концентрации функциональных групп $F(0)$.

Зависимость α_c от $\Phi_{22}(0)$ для случая «живой» полимеризации с мгновенным иницированием представлена на рис. 6. Видно, что в этом случае с хорошей точностью выполняется корневой закон, причем прямые, относящиеся к различным значениям концентрации активных центров, параллельны друг другу. Анализ показал, что значение критической конверсии описывается формулой

$$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}(0)}{I_0} = 1. \quad (31)$$

По внешнему виду формулы (31) и (16) подобны. Действительно, если учесть что

$$\frac{\Phi_{22}(0)}{F(0)} = \langle f^2 \rangle_w - 1,$$

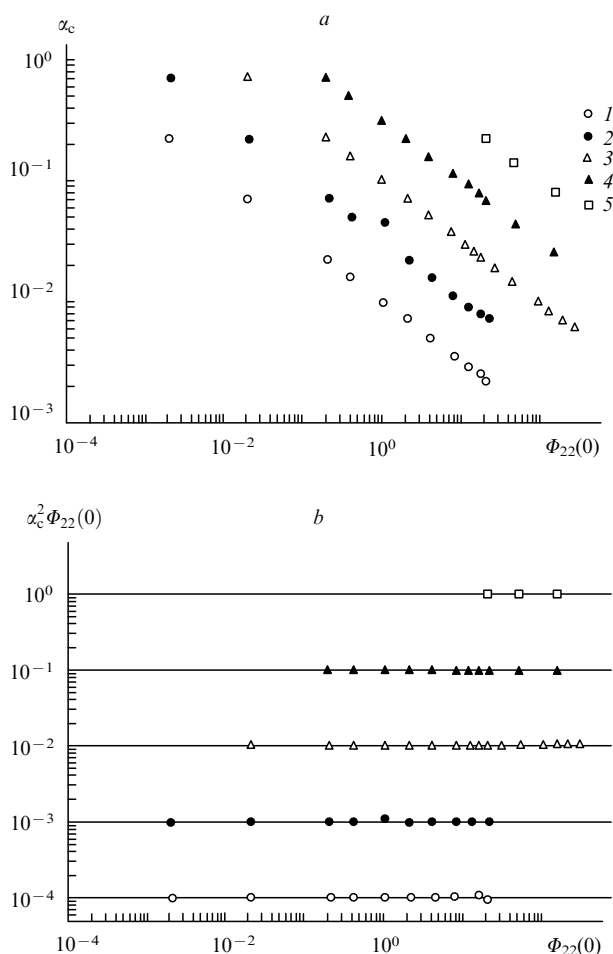


Рис. 6. Зависимости α_c от $\Phi_{22}(0)$ при мгновенном иницировании. $I_0 = 10^{-4}$ (1), 10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 10^{-1} (4), 1 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (5).⁸⁹

то формулу (31) можно преобразовать к виду

$$\alpha_c^2 r(\bar{f}_w - 1) = 1. \quad (31a)$$

Однако сходство в данном случае чисто внешнее, поскольку величина r , представляющая отношение концентраций функциональных групп и активных центров, много больше единицы; в формуле (16) отношение F_{B0}/F_{A0} близко к единице. Кроме того, отсутствует множитель, характеризующий распределение второго реагента (активных центров) по функциональности. Его и не могло быть, учитывая упомянутое выше обстоятельство, что исходные молекулы активных центров монофункциональны ($R(0,0,1)/I_0 = 1$) и не расходятся в процессе реакции полимеризации. По-видимому, происхождение второй степени при α_c в формуле (31) обусловлено тем, что для достижения критической точки необходимо осуществление (в расчете на одну цепь) реакции по крайней мере двух групп, принадлежащих полифункциональным (разветвляющим) мономерам, а не тем, что одновременно реагируют две различные функциональные группы, как в случае уравнения (16).

При решении задачи о радикальной сополимеризации моно- и бифункционального мономеров методом Монте-Карло было получено⁹³ эмпирическое соотношение, близкое по форме к уравнению (31). Зависимость величины критической конверсии p_c от концентрации инициатора C_I , доли незанятых узлов решетки C_V , молярной доли бифункциональных мономеров f_{bif} определялось формулой

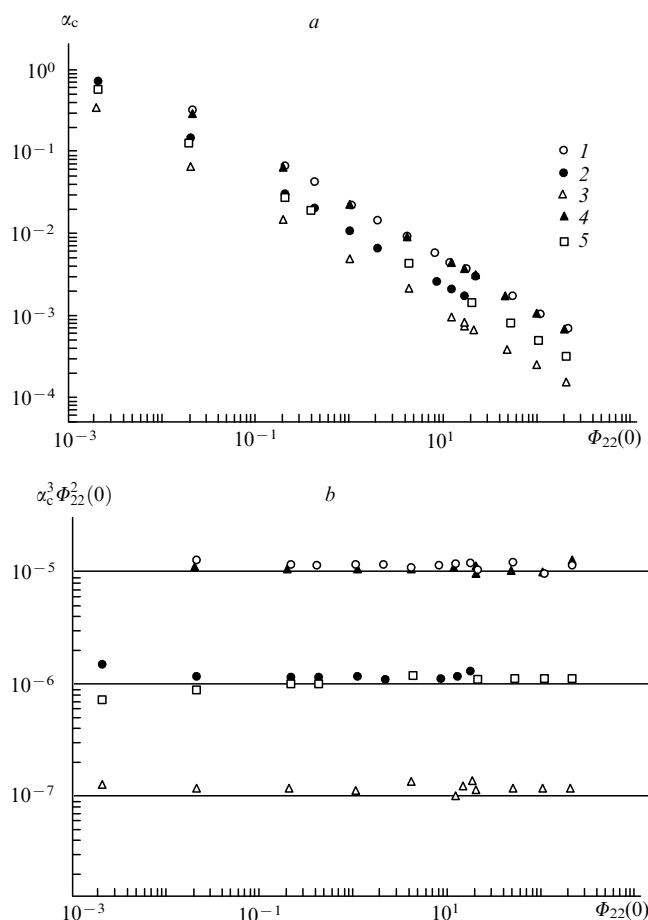


Рис. 7. Зависимости α_c от $\Phi_{22}(0)$ при медленном иницировании. $I_0 = 1$ (1), 10^{-1} (2), 10^{-2} (3, 4), 10^{-3} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (5); $k_i/k_p = 10^{-5}$ (1–3) и 10^{-3} (4, 5).⁸⁹

$$p_c = \frac{C_I^{0.45}}{f_{bif}^{0.47} (1 - C_V)}.$$

Как видно, некоторая разница заключается в том, что показатель степени несколько отличается от 2, а вместо второго момента по функциональности фигурирует относительная концентрация разветвляющего (бифункционального) сомономера. Первое отличие объясняется тем, что при моделировании процесса полимеризации можно учесть реакцию циклизации. Поэтому гель-точка должна сдвигаться в сторону более высоких конверсий по сравнению с вычисляемой аналитически. Что касается молярной доли разветвляющего сомономера, то ее использование ничем не обосновано.

Авторы работы⁹³ пришли к выводу, что полученное соотношение отвечает идеям Флори–Штокмайера. Однако расчет, который приведен в этой работе, наоборот, свидетельствует о том, что согласие отсутствует.

Анализ процессов полимеризации с более сложным механизмом подтверждает последний вывод. Результаты для «живой» полимеризации при условии медленного иницирования приведены на рис. 7. Как видно, в логарифмическом масштабе графики зависимостей между α_c и $\Phi_{22}(0)$ имеют вид параллельных прямых, демонстрируя наличие связи

$$\alpha_c \sim [\Phi_{22}(0)]^{-0.67},$$

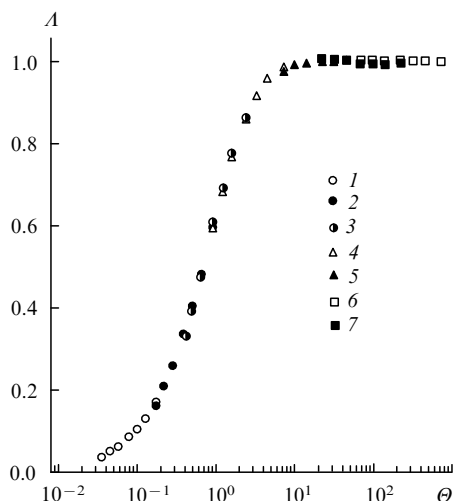


Рис. 8. Зависимость α_c от скорости иницирования в обобщенных координатах $A - \Theta$.⁴⁹

Кривая показывает области выполнения зависимостей (31) и (32).
 $A = \alpha_c^2 \Phi_{22}(0)/I_0$, $\Theta = k_i/k_p \alpha_c \Phi_{22}(0)$; $\lg(k_i/k_p) = -5$ (1), -4 (2), -3 (3), -2 (4), -1 (5), 0 (6), 1 (7).

со сдвигом по оси ординат в зависимости от скорости иницирования. Все результаты с высокой точностью описываются соотношением

$$\alpha_c^3 \frac{k_p \Phi_{22}^2(0)}{k_i I_0} = 1. \quad (32)$$

Очевидно, однако, что этот результат никак не соотносится с формулами, которые дает статистическая теория. Вместе с тем оба уравнения, (31) и (32), увязывают величину критической конверсии со средневесовой функциональностью исходной смеси мономеров, отнесенной к концентрации цепей (уравнение (31)) или к скорости их накопления (уравнение (32)).

Заметим, что формулы (31) и (32) представляют собой некоторые предельные случаи, которые получаются из более общего выражения при $W_i \rightarrow \infty$ (мгновенное иницирование) или $W_i \rightarrow 0$ (медленное иницирование). Примером может быть следующая формула:

$$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}(0)}{I_0} = 1 - \exp \left[- \frac{k_i}{k_p \alpha_c \Phi_{22}(0)} \right] \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{при } k_i \rightarrow \infty \\ \frac{k_i}{k_p \alpha_c \Phi_{22}(0)} & \text{при } k_i \rightarrow 0 \end{cases}.$$

Однако отсутствие аналитического решения системы (30) не дает возможности получить такой результат в явном виде. Численный же расчет (рис. 8) показал, что формула (31) справедлива при условии

$$\frac{k_i}{k_p \alpha_c \Phi_{22}(0)} \geq 6.$$

Если

$$\frac{k_i}{k_p \alpha_c \Phi_{22}(0)} < 1,$$

то величина критической конверсии определяется выражением (32). Термин «мгновенное иницирование» следует относить к случаю, когда $k_i/k_p > 0.1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$.

В работе⁹⁴ приведено кинетическое решение задачи для случая живой полимеризации с медленным иницированием. Показано, что предлагаемый подход дает результаты, отличающиеся от результатов статистического расчета. Вычисления, проведенные с использованием системы (30) (с учетом того, что иницирование протекает при взаимодействии инициатора с функциональной группой), также дают несколько иной результат (табл. 3).

При низкой концентрации инициатора и небольшой константе иницирования разница в величинах критической конверсии невелика, однако с ростом этих параметров она увеличивается. По-видимому, причина несовпадения результатов кинетических расчетов в том, что авторы работы⁹⁴ были не до конца последовательны в применении кинетического подхода: для учета взаимодействия активных центров с «повешенными» функциональными группами они построили ветвящийся процесс и получили в результате производящую функцию вероятностей $G_1(z_a)$ (см. уравнения (14)–(16) в работе⁹⁴). Однако оба варианта приводят к величинам критической конверсии, сильно отличающимся от тех, что получены с применением статистического подхода.

Резкое отличие полученных результатов от статистических выводов проявляется и в случае, когда концентрация цепей определяется более сложным механизмом, реакцией передачи или обрыва цепи.^{89,90}

Связь между величинами α_c , $\Phi_{22}(0)$ и скоростью реакции передачи цепи для мгновенного и медленного иницирования иллюстрирует рис. 9. В обоих случаях по оси ординат отложены инварианты, характерные для процессов в отсутствие передачи цепи. Выбор подходящих координат для оси абсцисс позволяет «вывести» всю массу «экспериментальных» данных на обобщенные кривые. Левые ветви таких кривых соответствуют зависимости

$$\alpha_c \approx \frac{1}{2} \frac{k_X X_0}{k_p \Phi_{22}(0)}, \quad (33)$$

т.е. критическая конверсия определяется отношением скорости передачи цепи к скорости роста на функциональных

Таблица 3. Результаты кинетических (I, II) и статистических (III) расчетов критической конверсии.

I_0/m_0	$k_i/k_p = 0.01$			$k_i/k_p = 0.1$			$k_i/k_p = 1.0$			$k_i/k_p = 10$		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0.001	0.020	0.020	0.015	0.030	0.031	0.022	0.032	0.033	0.023	0.032	0.033	0.023
0.01	0.046	0.048	0.036	0.083	0.089	0.063	0.100	0.108	0.075	0.105	0.109	0.076
0.1	0.102	0.112	0.081	0.204	0.236	0.168	0.316	0.367	0.257	0.332	0.385	0.279
0.5	0.177	0.204	0.146	0.375	0.448	0.324	0.707	0.758	0.643	0.864	0.855	0.809

Примечание. I, III — данные работы⁹⁴, II — расчет по системе (30); $F(0) = 10$, $\Phi_{22}(0) = 20$, концентрация мономера $m_0 = 5$ моль $\cdot$ л $^{-1}$.

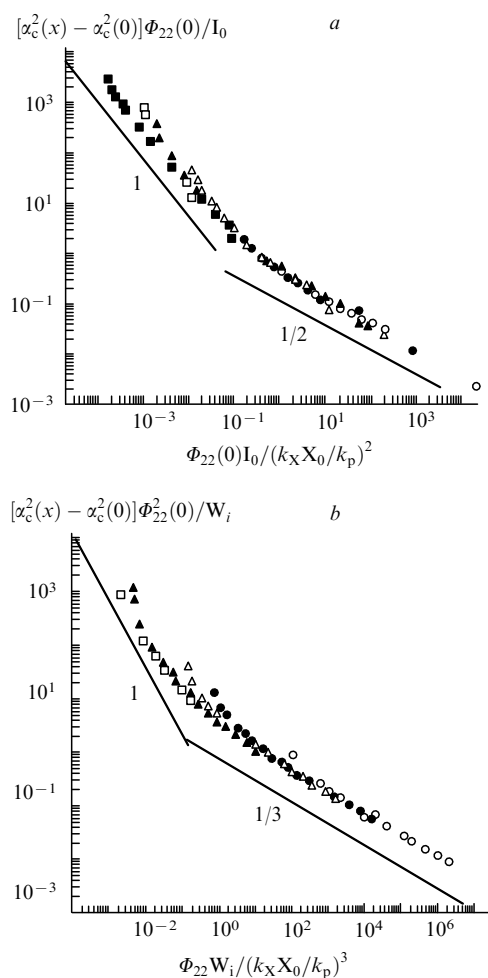


Рис. 9. Зависимости величины α_c от $\Phi_{22}(0)$ при мгновенном (а) и медленном (б) инициировании и передаче цепи.⁸³ $I_0 = 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$: а: $X_0 = 0$ (1), 1 (2–4, 6); 10^{-1} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (5); $k_X/k_P = 10^{-3}$ (1, 2), 10^{-2} (3), 10^{-1} (4–6); б: $W_i = 10^{-4}$ (моль $\cdot$ л $^{-1}$)² (см.³). $X_0 = 0$ (1), 1 (2–4), 10^{-1} (5); $k_X/k_P = 10^{-3}$ (1, 2), 10^{-2} (3), 10^{-1} (4, 5). Числа у графиков — значения тангенса угла наклона прямых.

группах, принадлежащих полифункциональным (разветвляющим) мономерам.

Правые ветви кривых для мгновенного и медленного инициирования подчиняются соотношениям (31) и (32) соответственно. Точки кроссовера описываются следующими соотношениями:

$$\frac{k_P \Phi_{22}(0)}{k_X X_0} \approx \begin{cases} \frac{k_X X_0}{k_P I_0} & \text{(мгновенное инициирование)} \\ \frac{(k_X X_0)^2}{k_P k_i I_0} & \text{(медленное инициирование).} \end{cases} \quad (34)$$

Поэтому, если $k_X/k_P \approx 1$ и $X_0 \approx I_0$, необходимо использовать формулу (33) при $\Phi_{22}(0) < X_0$ и соотношения (31) и (32) при $\Phi_{22}(0) > X_0$. Однако очевидно, что если $\Phi_{22}(0) < X_0$, то α_c будет превышать 1, т.е. гель-точка будет недостижима. Это означает, что для практически значимых условий полимеризации имеют смысл именно формулы (31) и (32), т.е. реакция передачи цепи и, соответственно, реальная длина полимерной цепи для определения величины критической конверсии

† Скорость инициирования отнесена к константе роста цепи, поэтому получилась размерность (моль $\cdot$ л $^{-1}$)².

Таблица 4. Формулы для вычисления критической конверсии.^{89–92}

Процесс	Φ_{22} мала	Φ_{22} велика	Критериальные условия
«Живая» полимеризация, мгновенное инициирование	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{I_0} \approx 1$	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{I_0} \approx 1$	$\frac{k_i}{k_p} > \sqrt{I_0 \Phi_{22}}$
То же + передача цепи	$\alpha_c \approx \frac{1}{2} \frac{k_X X_0}{k_P \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}}{I_0} \approx 1$	$\Phi_{22} > \frac{(k_X X_0)^2}{k_P^2 I_0}$
«Живая» полимеризация, медленное инициирование	$\frac{\alpha_c^3 \Phi_{22}^2}{W_i} \approx 1$	$\frac{\alpha_c^3 \Phi_{22}^2}{W_i} \approx 1$	$\frac{k_i}{k_p} < \sqrt{I_0 \Phi_{22}}$
То же + передача цепи	$\alpha_c \approx \frac{1}{2} \frac{k_X X_0}{k_P \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^3 \Phi_{22}^2}{W_i} \approx 1$	$\Phi_{22} > \frac{(k_X X_0)^3}{k_P k_i^2 I_0}$
Медленное инициирование, обрыв рекомбинацией	$\alpha_c \approx 0.33 \frac{k_t R}{k_P \Phi_{22}}$	$\frac{\alpha_c^3 \Phi_{22}^2}{W_i} \approx 1$	$\Phi_{22} > \frac{\sqrt{k_i^3 W_i}}{k_P^2}$
Медленное инициирование, линейный обрыв	$\alpha_c \approx \frac{1}{2} \frac{k_t Y}{k_P \Phi_{22}(0)}$	—	—
«Эффект замещения», обрыв диспропорционированием	$\alpha_c \approx \frac{1}{2} \frac{\sqrt{k_t W_i}}{k_{p2} Z_{22}}$	—	$\frac{k_{p1} Z_{22}}{\sqrt{k_t W_i}} < \frac{k_t}{k_{p2}}$

роли не играют. Другими словами, концентрация активных центров в первом случае и скорость инициирования во втором имеют значение не как факторы, задающие длину цепи, а определяют концентрацию второго реагента, участвующего в формировании макромолекулы — активного центра.

К аналогичным выводам приводит анализ реакций полимеризации с обрывом цепи.^{90, 92} Соответствующие формулы представлены в табл. 4.

Обычным для трехмерной радикальной полимеризации является образование на ранних стадиях разбавленного раствора первичных макромолекул в собственном мономере. Звенья цепи несут на себе функциональные («подвешенные») группы, дальнейшее превращение которых определяется двумя факторами. С одной стороны, локальная концентрация таких групп вблизи активного конца макромолекулы может быть существенно выше средней по объему, что приводит к их повышенному расходу с образованием внутриветвистых сшивок вместо межцепных. Вследствие этого возрастает кажущаяся реакционная способность «подвешенных» групп, а критическая конверсия увеличивается.⁸ С другой стороны, экранирование «подвешенных» групп самой полимерной цепью, особенно если имеет место процесс агрегирования, ведет к понижению реакционной способности вследствие влияния стерического фактора. Наконец, может проявляться собственно эффект замещения, т.е. изменение реакционной способности двойной связи в зависимости от того, принадлежит ли она молекуле мономера или мономерному звену макромолекулы. Совместное действие всех этих факторов затрудняет выяснение истинного механизма образования сшивок при трехмерной радикальной полимеризации.

Действительно, в работах^{88, 95–97} по кинетике трехмерной радикальной полимеризации раздельно наблюдали общую конверсию двойных связей (α_1) и «подвешенных» групп (α_p). Оказалось, что на начальных стадиях реакции, когда α_1 близка к нулю, α_p достигает 0.2–0.4. В пересчете на

относительную реакционную способность ε ($\varepsilon = k_{p2}/k_{p1}$, где k_{p1} и k_{p2} — константы скорости реакции роста цепи на исходных и «подвешенных» двойных связях) это дает $\varepsilon \gg 1$.

В качестве сополимеризационной системы в работах^{88, 98–100} использовали смесь стирола с 0.2–2 мол.% дивинилбисфенола, в работе⁹⁸ — смесь ММА с 1–2% диметакрилата этиленгликоля. В обоих случаях нет никаких оснований предполагать, что реакционная способность винильных групп может возрасти при их «подвешивании» к полимерной цепи. Очевидно, в обоих случаях определяющим фактором является увеличение локальной концентрации «подвешенных» групп вблизи активного конца макрорадикала.

При проведении трехмерной радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей^{86, 88} $k_{p2}/k_{p1} \approx 0.3$. Это означает, что в самом начале реакции концентрация макромолекул велика, а длины цепей малы, поэтому эффект локального концентрирования «подвешенных» групп пропадает и наблюдается их пониженная реакционная способность по сравнению с исходным мономером. По-видимому, в указанной системе решающими оказываются стерические ограничения.

Вместе с тем очевидно, что эффект замещения может проявляться при трехмерной радикальной полимеризации диеновых мономеров. И в первую очередь это должно сказаться на структуре сетчатого полимера:¹⁰¹ снижение реакционной способности подвешенных групп по сравнению с исходными функциональными группами ведет к образованию «рыхлых» взаимопроникающих кластеров, повышение — к образованию компактных плотноупакованных «зерен».

Изменения реакционной способности функциональных групп в рамках предлагаемой схемы расчета были учтены в работе⁹¹. Показано, что из общего числа полимерных цепей необходимо выделить исходные (мономерные) реагенты и ввести для них свою производящую функцию

$$Z(q) = \sum_i q_1 q_2^i m_i$$

(m_i — концентрация i -функционального мономера). Так, в случае бифункциональных олигомеров (например, диметакрилатов)

$$Z(q) = q_1 q_2^2 m_2.$$

Кинетическая схема расхода m_i , выражаемая уравнением

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_{p1} i m_i R$$

(k_{p1} — константа скорости роста на функциональных группах, принадлежащих мономерам), приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению в частных производных для производящей функции

$$\frac{\partial Z(q)}{\partial t} = -k_{p1} q_2 \frac{\partial Z(q)}{\partial q_2} R, \quad (35)$$

решение которого методом характеристик дает

$$Z(q) = \sum_i q_1 (q_2 e^{-k_{p1} \tau})^i m_i(0), \quad (36)$$

где

$$\tau = \int_0^t R(\xi) d\xi$$

(ξ — переменная интегрирования); $m_i(0)$ — начальная концентрация i -функционального мономера.

Уравнение (35) может быть представлено в виде системы для моментов, учитывающих распределение по функциональным группам (индекс 2)

$$\begin{aligned} \frac{dZ}{dt} &= -k_{p1} R Z_2, \\ \frac{dZ_2}{dt} &= -k_{p1} R (Z_2 + Z_{22}), \\ \frac{dZ_{22}}{dt} &= -k_{p1} R (2Z_{22} + Z_{222}), \\ \frac{dZ_{222}}{dt} &= -k_{p1} R (3Z_{222} + Z_{2222}), \end{aligned} \quad (37)$$

и т.д.

Получающаяся система является незамкнутой.

Однако необходимо учитывать, что исходная реакционная смесь состоит из мономерных молекул ограниченной функциональности. Это обстоятельство позволяет обрезать систему уравнений. Действительно, поскольку

$$\begin{aligned} Z_2(q) &= q_1 \sum_{i=1}^n i q_2^{i-1} m_i, \\ Z_{22}(q) &= q_1 \sum_{i=1}^n i(i-1) q_2^{i-2} m_i, \\ Z_{222}(q) &= q_1 \sum_{i=1}^n i(i-1)(i-2) q_2^{i-3} m_i \end{aligned} \quad (38)$$

и т.д.,

то $Z_{22}(1) = 0$ для линейной полимеризации, $Z_{222}(1) = 0$, если функциональность не больше двух ($n \leq 2$), $Z_{2222} = 0$, если n не больше трех.

Естественно, схема, описывающая процесс радикальной полимеризации, усложняется по сравнению со схемой (1). Соответственно изменяется система дифференциальных уравнений для концентраций макромолекул и моментов производящих функций. При этом меняются и начальные условия: при $t = 0$ $m(1, i, 0) = m_i(0)$, все $R(i, j, l) = 0$.

Расчеты показали,⁹¹ что полученный выше результат выполняется с достаточно высокой степенью точности, а именно, что величина критической конверсии зависит только от второго момента распределения исходных молекул по функциональности $Z_{22}(0)$. При этом для «живой» полимеризации оказываются справедливыми формулы типа (31) и (32). Результаты расчета радикальной (с обрывом цепи) полимеризации представлены в табл. 4.

Как было отмечено выше, сопоставление теоретических выводов с данными эксперимента для процессов полимеризации весьма затруднительно. Из-за высокой степени неоднородности распределения активных макромолекул в реакционном объеме на ранних стадиях весьма вероятны внутрицепные реакции циклизации и агрегация полимерных клубков. Поэтому для оценки справедливости тех или иных формул неоднородность распределения макромолекул необходимо свести к минимуму. Этого можно добиться, максимально снизив степень полимеризации за счет увеличения скорости реакции передачи или обрыва цепи. При полимеризации в режиме «живых» цепей стационарная концентрация активных центров понижается на несколько порядков по сравнению с аналогичной величиной при полимеризации в обычных условиях.^{85, 102} Вследствие этого концентрация цепей уже на малых глубинах превращения достаточно велика. Поэтому и в этом случае вероятность циклизации существенно уменьшается.⁸⁷ При значительном снижении в составе реакционной смеси содержания разветвляющего сомономера также можно ожидать, что реакция циклизации будет вносить минимальный вклад в процесс полимеризации.

Таблица 5. Критическая конверсия в процессе трехмерной живой полимеризации.⁸⁶

f_2	I_0/m_1	$\langle P \rangle_w$	α_c		
			эксперимент	расчет по формуле	
				(16e)	(31) ^a
0.01	1/200	132	0.55	0.76	0.70
0.016	1/170	101	0.50	0.62	0.60
0.02	1/200	96	0.40	0.52	0.495

^a Формула (31) в данном случае имеет вид

$$\alpha_c = \sqrt{\frac{I_0(1-f_2)}{f_2}}$$

Таблица 6. Критическая конверсия в процессе трехмерной сополимеризации стирола и *m*-дивинилбензола (ДВБ).⁷⁵

[ДВБ], мол. %	$\langle P \rangle_w \cdot 10^{-3}$	$\Phi_{22}(0)$	α_c		
			эксперимент	расчет по формуле	
				(16e)	см. ^a
1	1.19	0.154	0.215	0.0425	0.032
0.5	0.79	0.077	0.333	0.133	0.065
0.25	0.74	0.039	0.488	0.271	0.128
0.17	0.67	0.026	0.549	0.435	0.192

^a Расчет по формуле, приведенной в табл. 4.

Именно эти приемы были использованы авторами исследований^{75, 86, 87, 90, 98, 103} для определения величины критической конверсии в процессах трехмерной полимеризации.

В работе⁸⁶ радикальную сополимеризацию стирола с некоторыми бифункциональными мономерами проводили в присутствии стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидинил-1-оксида, что обеспечивало режим «живой» полимеризации. Содержание бифункционального агента

$$f_2 = \frac{m_2}{m_2 + m_1}$$

в исходной смеси не превышало двух мольных процентов. Выше отмечено, что оба фактора (режим «живой» полимеризации и малость f_2) содействуют тому, что реакция внутрицепной циклизации будет играть ничтожную роль. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 5.

Тот факт, что результат расчета по формуле (16e) превышает экспериментально полученное значение критической конверсии, свидетельствует о дефектности этого расчета, а завышенные значения, полученные по формуле (31), могут быть обусловлены неточностью определения числа цепей, которое, вполне возможно, меньше I_0 . Таким образом, результаты эксперимента можно рассматривать как свидетельство справедливости формулы (31).

Использование додекантиола как передатчика цепи при полимеризации неопентилдиметакрилата⁹⁸ привело к снижению средневесовой степени полимеризации. По мере уменьшения этой величины от 142 до 49 значение критической конверсии растет, но остается более высоким, чем дает расчет по формуле (16e). Поскольку расчет по формуле (33) дает еще более низкие значения, оценить правильность предлагаемого подхода не удастся. По-видимому, благодаря тому, что содержание разветвляющего агента в цепи велико, вероятность циклизации остается значительной даже при таких сравнительно небольших значениях длин цепей.

Влияние числа разветвляющих звеньев в цепи на величину критической конверсии иллюстрируют данные, представленные в табл. 6.

Расчет в обоих вариантах дает меньшие значения критической конверсии. Это указывает на то, что реакция циклизации имеет место при таком низком содержании дивинильного мономера. Действительно, в рассмотренных выше экспериментах по «живой» полимеризации мольная доля мономера была на порядок ниже, этим и обусловлено отсутствие циклизации.

Заметим, что статистический расчет дает завышенные оценки геле-точки. Это может вводить исследователей в заблуждение при оценке вкладов реакции циклизации в полимеризационный процесс. Например, при полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля в присутствии бензохинона как ингибитора⁹⁰ экспериментально полученное значение геле-точки составило 0.19 при концентрации бензохинона 0.05 моль·л⁻¹. Статистический расчет дал существенно более высокое значение — 0.72, что физически неразумно. Расчет с использованием формул, представленных в табл. 4, дал величину 0.18, очень близкую к экспериментальной. При концентрации ингибитора 0.01 моль·л⁻¹ соответствующие значения следующие: 0.135; 0.14; 0.036. То есть, если судить по результатам статистического расчета, циклизация отсутствует. Однако точный расчет по формулам, представленным в табл. 4, свидетельствует об обратном.

Таким образом, статистический подход нельзя использовать при анализе процессов трехмерной полимеризации.

VI. Заключение

Подводя итоги изложенному выше, подчеркнем, что расчет значений критической конверсии при формировании сетчатых полимеров можно рассматривать как частное решение более общей проблемы — определения параметров молекулярно-массового распределения полимеров или, точнее, распределения макромолекул по функциональности. Для этого предложено достаточно много подходов, однако только в некоторых случаях дается их физическое обоснование. В настоящем обзоре предпринята попытка определить условия применения того или иного способа решения в зависимости от механизма процесса формирования полимера. Расчет молекулярно-массового распределения представляет собой актуальную задачу для технологии получения полимерных материалов, поэтому сформулированные критерии представляются весьма значимыми.

В данном обзоре подведены итоги в области разработки методов расчета критической точки перехода золь–гель при формировании полимера. Можно с уверенностью сказать, что принципы, лежащие в основе этих методов, применимы и к процессам формирования физических гелей.¹⁰⁴ В частности, обсуждаемая в работе¹⁰⁵ связь между температурой и концентрацией перехода растворов биополимеров в гелеобразное состояние по существу определяется общими закономерностями формирования сетчатой структуры, хотя природа узлов в этом случае достаточно специфична: последние образуются не в результате химической реакции, а вследствие фазового разделения.

Литература

1. Л.З.Роговина, Г.Л.Слонимской. *Высокомолекулярные соединения*, **39B**, 1543 (1997)
2. F.Chambon, H.H.Winter. *Polym. Bull. (Berlin)*, **13**, 499 (1985)
3. M.Baumgaertel, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **28**, 511 (1989)
4. A.B.Rodd, J.Cooper-White, D.E.Dustan, D.V.Boger. *Polymer*, **42**, 185 (2001)

5. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaka, 1953
6. W.H.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
7. С.И.Кучанов. *Методы кинетических расчетов в химии полимеров*. Химия, Москва, 1978
8. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
9. М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **25A**, 2305 (1983)
10. H.Galina. *Europhys. Lett.*, **3**, 1155 (1987)
11. W.H.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **13**, 199 (1945)
12. H.Tobita. *J. Polym. Sci., Part B*, **36**, 2423 (1998)
13. H.Tobita. *Macromolecules*, **26**, 836 (1993)
14. H.Tobita. *Macromolecules*, **29**, 693 (1996)
15. H.Tobita. *Macromol. Theory Simul.*, **7**, 225 (1998)
16. A.E.Hamielec, J.W.Hodgins, K.Tebbens. *AIChE J.*, **13**, 1087 (1967)
17. A.E.Hamielec, J.F.MacGregor, A.Penlidis. *Macromol. Symp.*, **10–11**, 521 (1987)
18. H.Tobita, A.E.Hamielec. *Macromolecules*, **22**, 3098 (1989)
19. T.Xie, A.E.Hamielec. *Macromol. Theory Simul.*, **2**, 455 (1993)
20. S.Fiorentino, A.Ghielmi, G.Storti, M.Morbidelli. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1283 (1997)
21. C.H.Bamford, A.D.Jenkins. *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 907 (1960)
22. R.Zeman, N.R.Amundson. *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 331 (1965)
23. R.Zeman, N.R.Amundson. *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 637 (1965)
24. D.J.Coyle, T.J.Tulig, M.Tirell. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 343 (1985)
25. M.F.Ellis, T.W.Taylor, V.Gonzalez, K.F.Jensen. *AIChE J.*, **34**, 1341 (1988)
26. P.E.Bailagou, D.S.Soong. *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 87 (1985)
27. V.M.Gonzalez-Romero, B.E.Rodriguez. *Chem. Eng. Commun.*, **59**, 185 (1987)
28. M.Chaimberg, Y.Cohen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1152 (1990)
29. K.Nagasubramanian, W.W.Graessley. *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1549 (1970)
30. L.Blavier, J.Villermeaux. *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 101 (1984)
31. H.Tobita, K.Ito. *Polym. React. Eng.*, **1**, 407 (1992/1993)
32. T.J.Crowley, K.Y.Choi. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1419 (1997)
33. P.Pladis, C.Kiparissides. *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 3315 (1998)
34. W.J.Yoon, J.H.Ryu, C.Cheong, K.Y.Choi. *Macromol. Theory Simul.*, **7**, 327 (1998)
35. P.D.Iedema, H.C.J.Hoefsloot. *Macromol. Theory Simul.*, **11**, 410 (2002)
36. W.H.Ray. *Macromolecules*, **4**, 162 (1971)
37. W.H.Ray, T.L.Douglas, E.W.Godsolve. *Macromolecules*, **4**, 166 (1971)
38. P.L.Mills. *Comput. Chem. Eng.*, **10**, 399 (1986)
39. H.Nordhus, O.Moen, P.Singstad. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **34A**, 1017 (1997)
40. U.Budde, M.Wulkow. *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 497 (1991)
41. P.Canu, W.H.Ray. *Comput. Chem. Eng.*, **15**, 549 (1991)
42. M.Wulkow. *Macromol. Theory Simul.*, **5**, 393 (1996)
43. F.Teymour, J.D.Campbell. *Macromolecules*, **27**, 2460 (1994)
44. A.Batte, A.Ghielmi, G.Storti, M.Morbidelli. *Macromol. Theory Simul.*, **8**, 498 (1999)
45. G.Papavasiliou, I.Birol, F.Teymour. *Macromol. Theory Simul.*, **11**, 533 (2002)
46. S.Kumar, D.Ramkrishna. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 4659 (1997)
47. A.Batte, G.Storti, M.Morbidelli. *Macromol. Theory Simul.*, **11**, 37 (2002)
48. С.И.Кучанов, Е.С.Паволоцкая. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 2190 (1982)
49. Т.Ф.Иржак, Г.В.Королев, В.И.Иржак. *Хим. физика*, **21**, 58 (2002)
50. Г.В.Королев, М.М.Могилевич, И.В.Голиков. *Сетчатые полиакрилаты. Структурная микростерогенность, физические сетки, деформационные и прочностные свойства*. Химия, Москва, 1995
51. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **66**, 598 (1997)
52. S.I.Kuchanov. *Adv. Polym. Sci.*, **152**, 157 (2000)
53. K.Dusek. *Polym. Bull. (Berlin)*, **1**, 523 (1979)
54. P.J.Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083, (1941)
55. I.J.Good. *Proc. Cambr. Philos. Soc.*, **56**, 367 (1960)
56. M.Gordon. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **268**, 240 (1962)
57. А.Т.Баруча-Рид. *Элементы теории марковских процессов и их приложения*. Наука, Москва, 1969
58. E.Girard-Reydet, C.C.Riccardi, H.Sautereau, J.-P.Pascualt. *Macromolecules*, **28**, 7599 (1995)
59. H.Galina, K.Kaczmariski, B.Sanecka. *Macromol. Theory Simul.*, **1**, 37 (1992)
60. M.Gordon, G.R.Scantlebury. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **292**, 380 (1966)
61. H.Galina, J.Lechowicz, B.Paka, B.Sanecka. *Polimery-tworz. Wielcoszasteczk.*, **39**, 429 (1994)
62. С.И.Кучанов. *Докл. АН СССР*, **249**, 899 (1979)
63. М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Докл. АН СССР*, **259**, 856 (1981)
64. M.Gordon, G.R.Scantlebury. *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 604 (1964)
65. H.Tobita. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **36**, 2423 (1998)
66. T.Nakao, F.Tanaka, S.Kohjiya. *Macromolecules*, **35**, 5649 (2002)
67. V.I.Irzhak, M.L.Tai, N.I.Peregudov, T.F.Irzhak. *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 523 (1994)
68. E.T.Hsieh, J.C.Randall. *Macromolecules*, **15**, 353 (1982)
69. Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Р.Я.Дебердеев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **46A**, 412 (2004)
70. Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Р.Я.Дебердеев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **393**, 209 (2003)
71. W.Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **12**, 125 (1944)
72. M.Gordon. *J. Chem. Phys.*, **22**, 610 (1954)
73. C.W.Macoscio, D.R.Miller. *Macromolecules*, **9**, 199 (1976)
74. D.Durand, C.M.Bruneau. *Makromol. Chem.*, **183**, 1007 (1982)
75. A.Matsumoto, Y.Kitaguchi. *Macromolecules*, **32**, 8336 (1999)
76. A.Matsumoto, S.Asai, S.Shimizu, H.Aota. *Eur. Polym. J.*, **38**, 863 (2002)
77. Н.Н.Творогов. *Высокомолекулярные соединения*, **18A**, 1919 (1976)
78. Н.Н.Творогов, А.А.Берлин. *Высокомолекулярные соединения*, **19A**, 1274 (1977)
79. Н.Н.Творогов, А.Г.Кондратьева. *Высокомолекулярные соединения*, **20A**, 1550 (1978)
80. H.Galina, K.Dusek. *Polymer*, **17**, 185 (1980)
81. K.S.Anseth, Ch.N.Bowman. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 1769 (1995)
82. J.E.Elliott, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **32**, 8621 (1999)
83. O.Okay, M.Kurz, K.Lutz, W.Funke. *Macromolecules*, **28**, 2728 (1995)
84. X.Sun, Y.Y.Chui, J.Lee. *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 1343 (1997)
85. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000)
86. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **32**, 95 (1999)
87. J.H.Ward, N.A.Peppas. *Macromolecules*, **33**, 5137 (2000)
88. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **30**, 4268 (1997)
89. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **43A**, 970 (2001)
90. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **43A**, 2106 (2001)
91. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **44A**, 5 (2002)
92. V.I.Irzhak, T.F.Irzhak, G.V.Korolev. *Macromol. Symp.*, **171**, 11 (2001)
93. R.Bansil, H.J.Herrmann, D.Stauffer. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **73**, 175 (1985)
94. K.Dusek, J.Somvarsky. *Polym. Bull. (Berlin)*, **13**, 313 (1985)
95. J.Holdway, R.N.Haward, W.Parsons. *Makromol. Chem.*, **179**, 1939 (1978)
96. L.Mrkvichkova, P.Kratochvil. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1675 (1981)
97. D.T.Landlin, C.W.Macoscio. *Macromolecules*, **21**, 846 (1988)
98. D.Mitomi, A.Matsumoto, H.Aota, J.Ikeda. *Polymer*, **41**, 1321 (2000)
99. A.Matsumoto, Y.Yamashita, M.Oiwa. *Netsukokasci Yushi (J. Thermoset. Plast. Jpn.)*, **14**, 139 (1993)
100. B.Soper, R.N.Haward, E.F.T.White. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 2545 (1972)
101. В.А.Сальников, Н.М.Большит. *Высокомолекулярные соединения*, **30A**, 2551 (1985)

102. Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомогл. соединения*, **42А**, 2137 (2000)
103. A.Matsumoto, S.Okuno, H.Aota. *Angew. Makromol. Chem.*, **240**, 275 (1996)
104. K.Te Nijenhuis. *Adv. Polym. Sci.*, **130**, 1 (1997)
105. Ю.И.Матвеев. *Высокомогл. соединения*, **45Б**, 841 (2003)

METHODS OF CALCULATION OF THE CRITICAL CONVERSION IN THE FORMATION OF CROSS-LINKED POLYMERS

V.I.Irzhak

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)514–3244

Mathematical methods of calculation of the critical conversion (gel point) in the formation of cross-linked polymers by polycondensation, cross-linking of macromolecules and three-dimensional polymerisation are considered. The results obtained using the statistical approach («ideal» polycondensation), the concept of blocks (non-ideal polycondensation) and kinetic calculations that allowed determination of the gel point in three-dimensional polymerisation processes are discussed.

Bibliography — 105 references.

Received 4th November 2003