

**stichting
mathematisch
centrum**



AFDELING TOEGEPASTE WISKUNDE

TN 83/76

JUNI

H.A. LAUWERIER

POLYMERISATIE EN GELVORMING

2e boerhaavestraat 49 amsterdam

BIBLIOTHEEK MATHEMATISCH CENTRUM
—AMSTERDAM—

Printed at the Mathematical Centre, 49, 2e Boerhaavestraat, Amsterdam.

The Mathematical Centre, founded the 11-th of February 1946, is a non-profit institution aiming at the promotion of pure mathematics and its applications. It is sponsored by the Netherlands Government through the Netherlands Organization for the Advancement of Pure Research (Z.W.O), by the Municipality of Amsterdam, by the University of Amsterdam, by the Free University at Amsterdam, and by industries.

Polymerisatie en gelvorming

door

H.A. Lauwerier

1. INLEIDING

Deze notitie is geschreven naar aanleiding van een voordracht van ir. J.P. Roos (AKZO) over "polymerisatie" in het kader van het Colloquium *Niet-lineaire Analyse* op 7 november 1975. In deze voordracht werd verslag gedaan van recent werk van PIS'MEN & KUCHANOV (1971), waarbij het stelsel reactievergelijkingen dat het proces van polymerisatie beschrijft behandeld werd met behulp van de methode van de genererende functie.

Het is gebleken dat de behandeling van het gestelde probleem door Pis'men en Kuchanov onvolledig is en dat een aantal in hun artikel gegeven beweringen en conclusies onjuist is, of in elk geval correctie behoeft. Met name zijn hun opvattingen over het gedrag van het mathematisch model bij en na het zogenaamde gelpunt onjuist. Het is niet zo dat het model slechts de toestand tot aan het gelpunt t_g beschrijft en dat op dat moment "plotse-ling" gelvorming optreedt. Integendeel laat het model een ondubbelzinnig bepaalde oplossing voor $t > t_g$ toe tijdens welke fase het gel wordt gevormd. Het stelsel reactievergelijkingen is voor $t > t_g$ een zogenaamd open systeem, waarbij de behoudswet niet meer geldt. Het verlies aan massa wordt juist gecompenseerd door de vorming van het gel, een mathematisch oneindig groot molecuul, waarvoor in het mathematisch model geen plaats is.

In deze notitie, die een inleidend karakter draagt, beschouwen we in hoofdzaak het gedrag van het mathematisch model in de beginfase. In §2 beschouwen we het eenvoudigste model, namelijk dat van de polymerisatie van polymeren die elk slechts twee eindgroepen en wel van verschillend type bezitten. We laten zien hoe bij dit overigens zeer bekende model de methode van de genererende functie op eenvoudige wijze snel tot een expliciete

oplossing voert.

In §3 wordt het algemene model beschouwd. Uit het stelsel reactievergelijkingen kunnen formeel eenvoudige vergelijkingen voor $\mu(t)$, het totale aantal polymeren, en $\mu_i(t)$, het totale aantal vrije eindgroepen van het type i ($i = 1, 2$), afgeleid worden, waaruit eenvoudige expliciete voorstellingen voor $\mu(t)$ en $\mu_i(t)$ volgen. Formeel is ook de behoudswet, welke uitdrukt dat het aantal samenstellende eenheden van de reagerende moleculen constant is, uit de reactievergelijkingen afleidbaar.

Deze formele afleidingen kunnen alleen gerechtvaardigd worden voorzover de zogenaamde tweede momenten van de concentratie-verdelingsfunctie begrensd zijn. In het algemeen is er een moment $t = t_g$, het gelpunt, waarop de tweede momenten oneindig worden. Dit betekent slechts dat de a priori gevonden uitdrukkingen voor $\mu(t)$, $\mu_i(t)$ hun geldigheid verliezen en dat de behoudswet niet meer geldt. Maar dit laatste is intuïtief vanzelfsprekend, omdat voor $t > t_g$ gelvorming, de opbouw van een "oneindig groot" molecuul, optreedt en daarvoor materie aan de reagerende polymeren onttrokken moet worden. In §3 wordt de oplossing van het algemene model met behulp van de methode van de genererende functie afgeleid, zonder gebruik te maken van a priori kennis van de momenten μ_1 en μ_2 . De gevonden oplossing beschrijft dan ook de situatie zowel in de beginfase $t < t_g$ als in de fase van gelvorming $t > t_g$. Het probleem is alleen dat de expliciete uitwerking van de oplossing voor $t > t_g$ nog een nadere bepaling van de momenten $\mu_i(t)$ vereist. Op dit probleem zal in een volgende publicatie uitvoerig ingegaan worden, maar in een concreet voorbeeld, dat in de laatste paragraaf besproken wordt, wordt dit probleem nader uitgewerkt. In §3 wordt voor het stoichiometrisch geval een formule voor het gelpunt t_g afgeleid, welke ook in het geciteerde artikel van Pis'men en Kuchanov voorkomt.

In §4 passen we de methode toe op het eenvoudige geval van een symmetrisch mengsel van polymeren met slechts twee eindgroepen van verschillend of gelijk type.

In §5 beschouwen we het interessante geval van een symmetrisch mengsel van polymeren, die ontstaan uit moleculen van het type (1.2) en (2.1). Bij een passende keuze van eenheden zijn de eerste momenten

$$\mu(t) = \frac{2}{3} - \frac{t}{t+1}, \quad t \leq 1,$$

$$\mu_1(t) = \mu_2(t) = \frac{1}{t+1}, \quad t \leq 1,$$

waarbij $t = 1$ het gelpunt is. Uitvoerige analyse van de situatie voor $t > 1$ geeft als resultaat

$$\mu(t) = \frac{1}{3(3t-1)}, \quad t \geq 1,$$

$$\mu_1(t) - \mu_2(t) = \frac{1}{3t-1}, \quad t \geq 1.$$

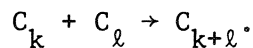
De behoudswet is

$$\begin{cases} M = \frac{2}{3} & \text{voor } t \leq 1, \\ M = \frac{4}{3(3t-1)} & \text{voor } t \geq 1. \end{cases}$$

Dit betekent dat op $t = \frac{5}{3}$ de helft van de polymeren in gel is omgezet.

2. EEN EENVOUDIG VOORBEELD

Als het eenvoudigste voorbeeld van polymerisatie beschouwen we een mengsel waarbij de moleculen opgebouwd zijn uit eenheden van de vorm I - II. Wanneer alleen eindgroepen van verschillend type een binding aangaan bestaat het mengsel uit moleculen met n eenheden en een eindgroep I en een eindgroep II. Het reactiemechanisme is eenvoudig



Is $C_n(t)$ de concentratie van n -voudige moleculen dan zijn de reactievergelijkingen in een passende tijdschaal

$$(2.1) \quad \frac{dC_n}{dt} = -2\mu(t)C_n + \sum_{k+\ell=n} C_k C_\ell, \quad n \geq 1,$$

waarbij

$$(2.2) \quad \mu(t) = \sum_k C_k(t).$$

Het totale aantal eenheden normeren we als 1:

$$(2.3) \quad M = \sum_k k C_k(t) = 1.$$

Dat de behoudswet (2.3) inderdaad compatibel is met (2.1) kan gemakkelijk geverifieerd worden.

Sommatie van het stelsel (2.1) levert een bepaling van $\mu(t)$

$$(2.4) \quad \frac{d\mu}{dt} = -\mu^2,$$

zodat

$$(2.5) \quad \mu(t) = \frac{1}{t+\theta},$$

waarin θ een integratieconstante is. Aan (2.1) voegen we als beginvoorwaarde toe

$$(2.6) \quad \begin{cases} C_1(0) = 1, \\ C_n(0) = 0, \end{cases} \quad \text{voor } n > 1.$$

Uit (2.4) volgt dan

$$(2.7) \quad \mu(t) = \frac{1}{t+1}.$$

Ter oplossing van (2.1) voeren we de volgende genererende functie in

$$(2.8) \quad g(s,t) = \sum_k C_k(t) s^k.$$

In verband met de convergentie van $\mu(t)$ is $g(s,t)$ zeker analytisch voor $|s| < 1$. Vermenigvuldiging van de n -de vergelijking van (2.1) met s^n en de sommatie over n levert de differentiaalvergelijking

$$(2.9) \quad \frac{dg}{dt} = -2\mu g + g^2.$$

Omdat

$$(2.10) \quad g(s,0) = s$$

vinden we na integratie hieruit

$$(2.11) \quad g(s,t) = \frac{s}{(1+t)^2 - st(1+t)}.$$

Ontwikkeling naar s van het rechterlid levert de individuele concentraties

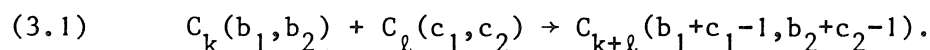
$$(2.12) \quad C_n(t) = \frac{t^{n-1}}{(t+1)^{n+1}}, \quad n \geq 1.$$

We merken hierbij op dat de n -de concentratie maximaal is voor $t = \frac{1}{2}(n-1)$, maar dat voor een vast tijdstip de concentraties een monotoon dalende rij vormen.

Bij dit model is er van gelvorming nog geen sprake.

3. HET ALGEMENE GEVAL

In overeenstemming met Pis'men en Kuchanov beschouwen we in het algemene geval een mengsel dat bestaat uit moleculen, die bestaan uit n elementaire eenheden met a_1 eindgroepen van het type I en a_2 eindgroepen van het type II. Het reactiemechanisme is



De reactievergelijkingen zijn (PK3)

$$(3.2) \quad \begin{aligned} \frac{d}{dt} C_n(a_1, a_2, t) = & - C_n(a_1, a_2, t) \sum (a_1 b_2 + a_2 b_1) C_k(b_1, b_2, t) + \\ & + \frac{1}{2} \sum (b_1 c_2 + b_2 c_1) C_k(b_1, b_2, t) C_\ell(c_1, c_2, t), \end{aligned}$$

waarbij de sommaties zich uitstrekken over alle indices met $b_1 + c_1 = a_1 + 1$, $b_2 + c_2 = a_2 + 1$, $k + l = n$.

We gebruiken de volgende notaties. Het nulde moment van de concentratieverdelingsfunctie

$$(3.3) \quad \mu = \sum_k C_k(a_1, a_2, t),$$

een maat voor het totale aantal moleculen; de eerste momenten

$$(3.4) \quad \mu_i = \sum_k a_i C_k(a_1, a_2, t), \quad i = 1, 2,$$

als maat voor het totale aantal eindgroepen I resp. II; de tweede momenten

$$(3.5) \quad \mu_{ij} = \sum_k a_i a_j C_k(a_1, a_2, t), \quad i, j = 1, 2,$$

als maat voor de breedheid van de verdelingsfunctie. Het totale aantal eenheden wordt gemeten door

$$(3.6) \quad M = \sum_k k C_k(a_1, a_2, t).$$

Zolang het door (3.2) beschreven systeem gesloten is blijft M gedurende de polymerisatie constant.

Vermenigvuldigen we (3.2) met a_1 en voeren we sommatie uit, dan komt er

$$\frac{d\mu_1}{dt} = - (\mu_{11}\mu_2 + \mu_{12}\mu_1) + (\mu_{11}\mu_2 + \mu_{12}\mu_1) - \mu_1\mu_2,$$

of

$$(3.7) \quad \frac{d\mu_1}{dt} = - \mu_1\mu_2.$$

De sommaties zijn echter slechts geldig wanneer de tweede momenten convergeren. Het resultaat (3.7) is dus alleen geldig onder de voorwaarde

$$\mu_{11} < \infty \text{ en } \mu_{12} < \infty.$$

Gemakshalve beperken we ons in deze notitie tot een stoichiometrisch mengsel, dat wil zeggen een mengsel, waarbij er evenveel eindgroepen van

elk type zijn. Dan is

$$\mu_1 = \mu_2$$

en kan (3.7) geïntegreerd worden tot

$$(3.8) \quad \mu_1(t) = \mu_2(t) = \frac{1}{t+\theta},$$

waarbij θ een integratieconstante is. Op analoge wijze blijkt de behoudswet $dM/dt = 0$ eveneens afleidbaar uit (3.2) te zijn, maar weer op voorwaarde dat de tweede momenten begrensd zijn.

Het eventuele tijdstip t_g waarop de tweede momenten oneindig worden en waarbij (3.8) en de behoudswet hun geldigheid verliezen, is het gelpunt dat een fase van gelvorming en voortgezette polymerisatie inluit.

Sommatie van alle vergelijkingen (3.2) geeft zonder problemen

$$(3.9) \quad \frac{d\mu}{dt} = -\mu_1\mu_2.$$

Met (3.8) leidt dit dus tot

$$(3.10) \quad \mu(t) = \mu(0) - \frac{t}{\theta(t+\theta)}.$$

Wanneer (3.8) en (3.10) voor alle waarden van t geldig zouden zijn, zou voor $t \rightarrow \infty$ het volgende moeten gelden:

$$(3.11) \quad \mu(\infty) = \mu(0) - \mu_1(0).$$

Uit (3.3) en (3.4) volgt echter dat $\mu(\infty) < 0$ zou zijn, tenzij we moleculen van alleen het type $C_n(1,1)$, $C_n(2,0)$ en $C_n(0,2)$ hebben. Het geval $C_n(1,1)$ is in de vorige paragraaf behandeld. In elk ander geval bestaat er dus een gelpunt of treedt gelvorming op, omdat $\mu(\infty) < 0$ paradoxaal is.

Overeenkomstig de methode van Pis'men en Kuchanov (PK 14) voeren we de volgende genererende functie in

$$(3.12) \quad g(s, x_1, x_2, t) = \sum_k C_k(a_1, a_2, t) s^k x_1^{a_1} x_2^{a_2}.$$

Convergentie is verzekerd binnen de kubus $|s| < 1$, $|x_1| < 1$, $|x_2| < 1$.
De momenten volgen uit (3.12) als

$$(3.13) \quad \mu = g(1,1,1,t), \quad \mu_i = \frac{\partial g}{\partial x_i}(1,1,1,t).$$

Aan (3.12) voegen we een willekeurige verdeling als beginvoorwaarde toe:

$$(3.14) \quad g(s, x_1, x_2, 0) = h(s, x_1, x_2),$$

waarbij h dus een gegeven polynoom is. Het stelsel (3.2) kan dan vertaald worden in de partiële differentiaalvergelijking

$$(3.15) \quad \frac{\partial g}{\partial t} = -\mu_2 x_1 \frac{\partial g}{\partial x_1} - \mu_1 x_2 \frac{\partial g}{\partial x_2} + \frac{\partial g}{\partial x_1} \frac{\partial g}{\partial x_2}.$$

Bij de integratie hiervan gebruiken we de hulpfunctie

$$(3.16) \quad \sigma_i(t) = \exp - \int_0^t \mu_i(\tau) d\tau,$$

en de nieuwe onafhankelijke variabelen

$$(3.17) \quad u_1 = x_1 \sigma_2, \quad u_2 = x_2 \sigma_1, \quad v = \int_0^t \sigma_1 \sigma_2 d\tau.$$

Met behulp hiervan gaat (3.15) over in

$$(3.18) \quad \frac{\partial g}{\partial v} = \frac{\partial g}{\partial u_1} \frac{\partial g}{\partial u_2}.$$

Wanneer μ_1 en μ_2 door (3.8) gegeven zijn geldt

$$(3.19) \quad \sigma_1(t) = \sigma_2(t) = \frac{\theta}{t+\theta}, \quad v(t) = \frac{\theta t}{t+\theta}.$$

De integratie van (3.18) berust op de methode van de karakteristieke stroken volgens Charpit en Lagrange (cf. COURANT & HILBERT, II, §7). Met de notatie $p_i = \partial g / \partial u_i$ en $q = \partial g / \partial v$ is dan

$$(3.20) \quad \frac{du_1}{p_2} = \frac{du_2}{p_1} = \frac{dv}{-1} = \frac{dg}{q} = \frac{dp_1}{0} = \frac{dp_2}{0} = \frac{dq}{0}.$$

Integratie van de karakteristieke strook geeft

$$(3.21) \quad \begin{cases} p_1 = A_1, & q = B, & u_1 + A_2 v = C_1, \\ p_2 = A_2, & g + Bv = D, & u_2 + A_1 v = C_2. \end{cases}$$

Aanpassing aan de beginvoorwaarde (3.14) vereist

$$(3.22) \quad \begin{cases} D = h(s, C_1, C_2), \\ A_i = h_i(s, C_1, C_2), \end{cases}$$

waarbij $h_i = \partial h / \partial u_i$. De oplossing van (3.18) verschijnt dan in parameter-vorm als (cf. PK 21,22)

$$(3.23) \quad \begin{cases} g(s, u_1, u_2, v) = h(s, C_1, C_2) - v h_1(s, C_1, C_2) h_2(s, C_1, C_2), \\ u_1 = C_1 - v h_2(s, C_1, C_2), \\ u_2 = C_2 - v h_1(s, C_1, C_2). \end{cases}$$

Het resultaat (3.23) is verkregen zonder van de expliciete vorm van μ_1 en μ_2 gebruik te maken. In feite zijn μ_1 en μ_2 juist impliciet bepaald door (3.23), door via (3.13) uit g weer μ_1 en μ_2 af te leiden. Voor de beginfase $t < t_g$, waarbij (3.8) en (3.19) gelden, is er geen probleem. De bepaling van μ_1 en μ_2 in de fase van gelvorming $t > t_g$ zal in een volgende notitie uitgewerkt worden. Hier beperken we ons tot de bepaling van het gelpunt t_g . Dit moment wordt bepaald door het oneindig worden van bijvoorbeeld μ_{11}^g of van $\partial^2 g / \partial u_1^2$ voor $s = x_1 = x_2 = 1$. De berekening vereist de bepaling van de afgeleiden $\partial C_i / \partial u_j$ uit de tweede en derde vergelijking van (3.23). Schrijven we

$$h_{ij} = \frac{\partial^2 h}{\partial u_i \partial u_j},$$

dan geldt bijvoorbeeld

$$(3.24) \quad \begin{cases} 1 = (1-vh_{21}) \frac{\partial C_1}{\partial u_1} - vh_{22} \frac{\partial C_2}{\partial u_1}, \\ 0 = -vh_{11} \frac{\partial C_1}{\partial u_1} + (1-vh_{12}) \frac{\partial C_2}{\partial u_1}. \end{cases}$$

Het oneindig worden van de tweede momenten hangt derhalve samen met het nul worden van de determinant van dit stelsel:

$$v^2 h_{11} h_{22} = (1-vh_{12})^2.$$

Hieruit volgt dan

$$(3.25) \quad v(t_g) = (h_{12} + \sqrt{h_{11}h_{22}})^{-1},$$

of met behulp van (3.19)

$$(3.26) \quad t_g = \frac{\theta}{\theta(h_{12} + \sqrt{h_{11}h_{22}}) - 1}.$$

We moeten nog wel nagaan hoe de waarden van h_{ij} in deze formule berekend moeten worden, immers hij hangt van C_1, C_2 af die op hun beurt weer door (3.23) met $s = x_1 = x_2 = 1$ bepaald zijn. De tweede en derde vergelijking van (3.23) gaan voor $s = x_1 = x_2 = 1$ over in

$$(3.27) \quad \begin{cases} \sigma_2 = C_1 - vh_2(1, C_1, C_2), \\ \sigma_1 = C_2 - vh_1(1, C_1, C_2). \end{cases}$$

Hieraan is voldaan door

$$(3.28) \quad C_1 = C_2 = 1.$$

Immers

$$1 - vh_i(1, 1, 1) = 1 - v\mu_i(0) = 1 - \frac{t}{t+\theta} = \sigma_i,$$

wegens (3.19). Het gelpunt t_g kan dus eenvoudig uit (3.26) berekend worden door h_{ij} voor $s = C_1 = C_2 = 1$ te nemen.

4. POLYMERISATIE VAN LINEAIRE MOLECULEN

Als eerste toepassing beschouwen we de polymerisatie van een symmetrisch mengsel dat aanvankelijk uit moleculen van gelijke of verschillende lengte en met twee eindgroepen bestaat. We hebben dus

$$(4.1) \quad h(x_1, x_2, s) = \frac{1}{2}\alpha(s)x_1^2 + \beta(s)x_1x_2 + \frac{1}{2}\alpha(s)x_2^2,$$

waarbij $\alpha(s)$ en $\beta(s)$ gegeven polynomen zijn. Normeren we $\alpha + \beta = 1$ voor $s = 1$, dan volgt uit (3.8) en (3.10) dat $\theta = 1$ en dat

$$(4.2) \quad \mu(t) = \mu_1(t) = \mu_2(t) = \frac{1}{t+1}.$$

Uit (3.23) volgt

$$(4.3) \quad \begin{cases} u_1 = (1-\beta v)C_1 - \alpha v C_2, \\ u_2 = -\alpha v C_1 + (1-\beta v)C_2. \end{cases}$$

Voor de determinant geldt

$$(4.4) \quad J = (1-\beta v)^2 - \alpha^2 v^2.$$

Wegens $\alpha(s) + \beta(s) \leq \alpha(1) + \beta(1) = 1$ en $v < 1$ is $J > 0$. Het stelsel (4.3) is dus steeds inverteerbaar. Overigens geeft (3.26) $t_g = \infty$. Er is dus geen gelvorming.

De volledige oplossing is bepaald door

$$(4.5) \quad J(s, t)g(s, u_1, u_2, v) = \frac{1}{2}\alpha(u_1^2 + u_2^2) + \{\beta + (\alpha^2 - \beta^2)v\}u_1u_2.$$

Uit (3.17) en (3.19) volgt

$$(4.6) \quad u_1 = \frac{x_1}{t+1}, \quad u_2 = \frac{x_2}{t+1}, \quad v = \frac{t}{t+1},$$

zodat

$$(4.7) \quad \{(1+t-\beta t)^2 - \alpha^2 t^2\} g(s, x_1, x_2, t) = \frac{1}{2} \alpha (x_1^2 + x_2^2) + \left\{ \beta + \frac{(\alpha^2 - \beta^2)t}{t+1} \right\} x_1 x_2.$$

Ter illustratie nemen we het speciale geval

$$(4.8) \quad \alpha(s) = as, \quad \beta(s) = bs, \quad a + b = 1.$$

Uit (4.4) volgt

$$J = (1+t-st)(1+t-st(b-a))$$

en dus

$$\begin{aligned} \frac{1}{J} &= \frac{1}{2ast} \left(\frac{1}{1+t-st} - \frac{1}{1+t-st(b-a)} \right) = \\ &= \frac{1}{2ast} \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(st)^k}{(1+t)^{k+1}} - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(st(b-a))^k}{(1+t)^{k+1}} \right). \end{aligned}$$

Dit toepassend op (4.7) komt er

$$(4.9) \quad g = \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{4} (x_1 + x_2)^2 - \frac{1}{4} (b-a)^k (x_1 - x_2)^2 \right\} \frac{t^{k-1}}{(t+1)^{k+1}} s^k,$$

waaruit het verloop van de individuele concentraties onmiddellijk af te lezen is.

5. POLYMERISATIE VAN TRIFUNCTIONELE MOLECULEN

Als tweede toepassing beschouwen we de polymerisatie van een symmetrisch mengsel dat aanvankelijk uit moleculen van het type $C_1(2,1)$ en $C_1(1,2)$ bestaat, dat wil zeggen

$$(5.1) \quad h(x_1, x_2, s) = \frac{1}{3}s(x_1^2 x_2 + x_1 x_2^2).$$

Uit (3.8) en (3.19) volgt meteen dat

$$(5.2) \quad \begin{cases} \mu_1(t) = \mu_2(t) = \sigma_1(t) = \sigma_2(t) = \frac{1}{t+1}, \\ v(t) = \frac{t}{t+1}. \end{cases}$$

Uit (3.10) volgt

$$(5.3) \quad \mu(t) = \frac{2}{3} - \frac{t}{t+1}.$$

Omdat $\mu(t)$ op den duur negatief wordt moet er wel gelvorming optreden. De betrekkingen (5.2) en (5.3) gelden slechts voor $t \leq t_g$, waarbij het gelpunt uit (3.26) volgt als

$$(5.4) \quad t_g = 1.$$

De oplossing (3.23) levert

$$(5.5) \quad g = \frac{1}{3}s(C_1^2 C_2 + C_1 C_2^2) - \frac{1}{v}(C_1 - u_1)(C_2 - u_2),$$

met

$$(5.6) \quad \begin{cases} u_1 = C_1 - \frac{1}{3}sv(2C_1 C_2 + C_1^2), \\ u_2 = C_2 - \frac{1}{3}sv(2C_1 C_2 + C_2^2). \end{cases}$$

Het verband tussen (u_1, u_2) en (C_1, C_2) kan wat eenvoudiger onderzocht worden door de variabelen door sv te delen. Stellen we

$$(5.7) \quad z_i = svu_i, \quad y_i = svC_i, \quad i = 1, 2,$$

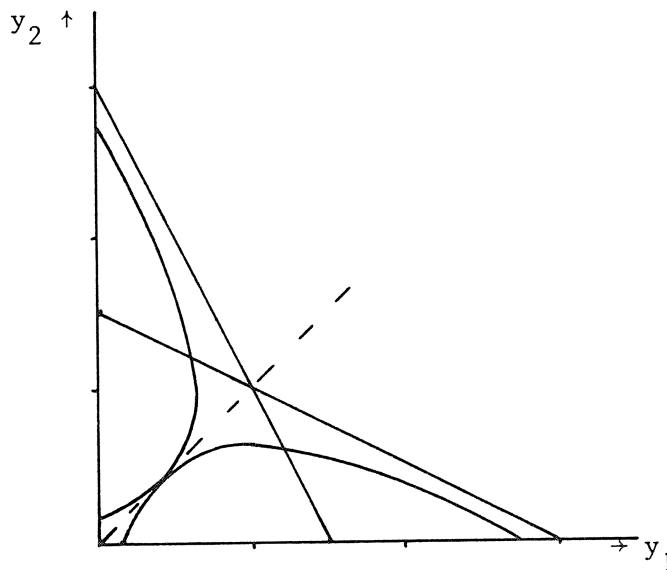
dan is dus

$$(5.8) \quad \begin{cases} z_1 = y_1 - \frac{1}{3}(2y_1y_2 + y_1^2), \\ z_2 = y_2 - \frac{1}{3}(2y_1y_2 + y_2^2). \end{cases}$$

Omdat $z_i = (st/(t+1)^2)x_i$ en $t/(t+1)^2 \leq \frac{1}{4}$ moeten we nagaan met welk gebied in het y_1y_2 -vlak het vierkant $0 \leq z_i \leq \frac{1}{4}$ correspondeert. Rechten $z_i = \text{constant}$ bepalen hyperbolen in het y_1y_2 -vlak. De grenslijnen $z_i = 0$ corresponderen met $y_i = 0$, de rechten $z_i = \frac{1}{4}$ geven hyperboolbogen

$$(5.9) \quad y_1(3-y_1-2y_2) = \frac{3}{4}, \quad y_2(3-y_2-2y_1) = \frac{3}{4},$$

die elkaar in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ raken (zie onderstaande figuur).



De door (5.8) bepaalde afbeelding laat ook een tweede gebied toe dat in het y_1y_2 -vlak met het vierkant $0 \leq z_i \leq \frac{1}{4}$ correspondeert en wel een gebied dat begrensd wordt door hyperboolbogen (5.9) en de eveneens met $z_i = 0$ corresponderende rechten

$$y_1 + 2y_2 = 3, \quad 2y_1 + y_2 = 3,$$

maar daarbij correspondeert $z_1 = z_2 = 0$ met $y_1 = y_2 = 1$. De afbeelding ont-aardt kennelijk in het grenspunt $y_1 = y_2 = \frac{1}{2}$. Daarbij is ook de Jacobiaan van het stelsel (5.8) nul:

$$(1 - \frac{2}{3}y_1 - \frac{2}{3}y_2)^2 - \frac{4}{9}y_1y_2 = 0.$$

De singulariteit $y_1 = y_2 = \frac{1}{2}$ of $z_1 = z_2 = \frac{1}{4}$ treedt op voor $s = x_1 = x_2 = 1$ en $t = 1$, dat wil zeggen bij het gelpunt zoals te verwachten was.

Voor de fase van gelvorming $t > 1$ gelden (5.2) en (5.3) niet meer. De juiste vorm van $\mu_i(t)$ moet nu uit (5.5) en (5.6) afgeleid worden. Vanwege de symmetrie blijven μ_1 en μ_2 gelijk, zodat we alleen de index 1 behoeven neer te schrijven. Uit (3.13) volgt algemeen

$$(5.10) \quad \mu_1(t) = \frac{\partial g}{\partial u_1}(1, \sigma_1, \sigma_2, v) \sigma_2(t).$$

Uit (3.21) volgt dat steeds

$$(5.11) \quad \frac{\partial g}{\partial u_1} = p_1 = A_1 = h_1,$$

zodat

$$(5.12) \quad \mu_1 = \sigma_2 \left(\frac{2}{3} C_1 C_2 + \frac{1}{3} C_1^2 \right),$$

maar omdat ook

$$\sigma_2 = \sigma_1, \quad C_2 = C_1,$$

kunnen we dit vervangen door

$$(5.13) \quad \mu_1 = \sigma_1 C_1^2.$$

Daarnaast geldt wegens (3.23)

$$(5.14) \quad \sigma_1 = C_1 - v C_1^2.$$

Differentiatie naar de tijd geeft

$$\dot{\sigma}_1 = -\dot{v}C_1^2 + (1-2vC_1)\dot{C}_1,$$

maar omdat wegens (5.13)

$$\dot{\sigma}_1 + \dot{v}C_1^2 = -\mu_1\sigma_1 + \sigma_1^2C_1^2 = 0,$$

reduceert de laatste vergelijking zich tot

$$(5.15) \quad (1-2vC_1)\dot{C}_1 = 0.$$

De ontaarding van deze vergelijking correspondeert precies met het gedrag voor en na het gelpunt. De oplossing $C_1 = \text{constant}$, in feite $C_1 = 1$, $\mu_1 = \sigma_1$, behoort bij de beginfase $t < 1$. De tweede fase is dus bepaald door

$$(5.16) \quad C_1 = \frac{1}{2v}.$$

Uit (5.14) en (5.13) volgt dan

$$(5.17) \quad \sigma_1 = \sigma_2 = \frac{1}{4v},$$

en

$$(5.18) \quad \mu_1 = \mu_2 = \frac{1}{16v^3}.$$

De juiste tijdschaal vinden we door integratie van

$$(5.19) \quad \dot{v} = \sigma_1\sigma_2 = \frac{1}{16v^2}.$$

Hieruit volgt

$$(5.20) \quad v^3 = \frac{1}{16}(3t-1), \quad t > 1,$$

waarbij de integratieconstante zo gekozen was dat $v = \frac{1}{2}$ voor $t = 1$. Er resulteert het verrassende resultaat

$$(5.21) \quad \mu_1(t) = \mu_2(t) = \frac{1}{t+1} \quad \text{voor } t \leq 1,$$

en

$$(5.22) \quad \mu_1(t) = \mu_2(t) = \frac{1}{3t-1} \quad \text{voor } t \geq 1.$$

Het nulde moment $\mu(t)$ volgt uit (3.13) en (5.5) als

$$\mu(t) = \frac{2}{3}C_1^3 - \frac{1}{v}(C_1 - \sigma)^2,$$

zodat

$$(5.23) \quad \mu(t) = \frac{1}{3(3t-1)}, \quad t \geq 1.$$

Tenslotte bepalen we het totale aantal eenheden M . Voor $t < 1$ is M constant en door de begintoestand bepaald als

$$(5.24) \quad M = \frac{2}{3}, \quad t \leq 1.$$

Voor $t \geq 1$ is M bepaald door

$$(5.25) \quad M = \frac{\partial}{\partial s} g(1, \sigma_2, \sigma_1, v).$$

Uit (5.5) en $C_2 = C_1$ volgt voor $s = x_1 = x_2 = 1$

$$(5.26) \quad \frac{\partial g}{\partial s} = \frac{2}{3}C_1^3 + \frac{2}{v}(vC_1^2 - C_1 + \sigma_1) \frac{dC_1}{ds},$$

maar omdat wegens (5.6)

$$vC_1^2 - C_1 + \sigma_1 = 0,$$

is

$$(5.27) \quad M = \frac{2}{3}C_1^2.$$

Gebruikmakend van (5.16) en (5.20) komt er

$$(5.28) \quad M = \frac{4}{3(3t-1)} \quad \text{voor } t \geq 1.$$

We constateren bijvoorbeeld dat op $t = \frac{5}{3}$ de helft van het materiaal in gel is omgezet.

LITERATUUR

PIS'MEN, L.M. & S.I. KUCHANOV, *Multifunctional polycondensation and gelation*, Polymer Science, U.S.S.R., 13 (4)(1971), 890-903.

COURANT, R. & D. HILBERT, *Methods of Mathematical Physics, Volume II*, Interscience, New York, 1962.

ONTVANGEN 28 JUNI 1976