

С. Е. КОНШТЕЙН, Л. М. ПИСЬМЕН

**КОМПОЗИЦИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И УСЛОВИЯ
ОБРАЗОВАНИЯ ГЕЛЯ В ПРОЦЕССАХ
МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

(Представлено академиком С. С. Медведевым 18 VI 1970)

Известно, что поликонденсация молекул, обладающих более чем двумя реакционноспособными функциональными группами, может приводить к лавинообразному разрастанию ветвистых полимерных цепей, заканчивающемуся выпадением геля. Флори⁽¹⁾ и Стокмайер⁽²⁾, исследуя этот процесс, определили наиболее вероятное молекулярновесовое распределение и условия образования геля для некоторых частных случаев с помощью комбинаторного анализа. Этот метод, хотя и прост по своей идее, чрезвычайно громоздок, и потому не дает возможности получить общие результаты, справедливые при любом составе исходной смеси мономеров. В настоящей работе к исследованию процесса мультифункциональной поликонденсации применяются методы теории ветвящихся случайных процессов. Помимо общности подхода, позволяющего и получить общие формулы для статистических моментов распределения и условий гелеобразования в рассматриваемых процессах при произвольном составе исходной смеси, предлагаемый метод дает возможность найти детальное распределение по количеству мономерных звеньев различного типа в образующихся высокомолекулярных продуктах реакции. Такие распределения мы будем далее называть композиционными. В последней части статьи будет показано, что предлагаемый метод применим к анализу более сложных процессов поликонденсации при неодинаковой реакционноспособности различных функциональных групп.

Как обычно, мы будем предполагать, что⁽²⁾ внутримолекулярная конденсация отсутствует (можно показать, что эта реакция играет пренебрежимо малую роль вплоть до самой точки выпадения геля⁽³⁾) и реакционноспособность всех непрореагировавших функциональных групп (ф.г.) не зависит от размера молекул, которым они принадлежат.

Рассмотрим сначала процесс с участием ф.г. одного типа, реагирующих между собой. Любое мономерное звено, выхваченное наугад из реагирующей смеси, можно рассматривать как «основателя» (нулевое поколение) «генеалогического дерева», которому принадлежат все мономерные звенья, принадлежащие молекуле, к которой присоединено зафиксированное звено. Звенья, соединенные с выбранной частицей, будем считать первым поколением, звенья, соединенные со звеньями первого поколения, и не являющиеся звеном нулевого поколения, будем называть вторым поколением и т. д.

Будем называть частицу (мономерное звено) частицей i -го типа, если она содержит i ф.г. Доля частиц i -го типа в исходной смеси будет обозначаться через α_i . Зная p — долю прореагировавших ф.г. и m — среднее число ф.г. на молекулу в исходной смеси, легко вычислить вероятность $P_{iq}^{n_1, \dots, n_k}$ того, что к частице i -го типа q -го поколения присоединится n_i частиц j -го типа, которые определяют ветвящийся случайный процесс

Гальтона — Ватсона (¹). Очевидно, величина $P_{iq}^{(n_j)}$ не зависит от q при $q \geq 1$. Вероятность P того, что в смеси встретится молекула («дерево»), содержащая n_i частиц i -го типа ($i = 1, 2, \dots, k$), определяет искомое композиционное распределение и связана с величинами $Q_i^{n_1, \dots, n_k}$ (вероятностями того, что фиксированная частица i -го типа принадлежит молекуле данного состава) соотношениями

$$n_i P^{n_1, \dots, n_k} = \alpha_i Q_i^{n_1, \dots, n_k}, \quad P^{n_1, \dots, n_k} = \sum \alpha_i Q_i^{n_1, \dots, n_k} / \sum n_j. \quad (1)$$

Введем производящие функции:

$$f_{i0}(s_1, \dots, s_k) = \sum_{\{n_j\}} P_{i0}^{(n_j)} \prod s_j^{n_j} = [p \sum_j j \alpha_j s_j / m + (1-p)]^i, \quad (2)$$

$$f_{iq}(s_1, \dots, s_k) = \sum_{\{n_j\}} P_{iq}^{(n_j)} \prod s_j^{n_j} = [p \sum_j j \alpha_j s_j / m + (1-p)]^{i-1} (q \geq 1), \quad (3)$$

$$F_i(s_1, \dots, s_k) = \sum_{\{n_j\}} Q_i^{(n_j)} \prod s_j^{n_j}. \quad (4)$$

Тогда (¹)

$$F_i = s_i f_{i0}(\Phi_1, \dots, \Phi_k), \quad (5)$$

где функции $\Phi_i(s_1, \dots, s_k)$ удовлетворяют системе уравнений

$$\Phi_i = s_i f_i(\Phi_1, \dots, \Phi_k). \quad (6)$$

Решив эту систему, можно вычислить производящие функции F_i , разложение которых в ряд Тейлора по s_j дает величины $Q_i^{(n_j)}$, а следовательно, и интересующие нас $P^{(n_j)}$.

Если мы интересуемся не детальным композиционным распределением, а только распределением по общему числу мономерных звеньев $n = \sum n_j$, то достаточно заменить все s_j на s и находить коэффициенты разложения в ряд Тейлора по s . При этом можно существенно упростить уравнения. Положим

$$\Phi = \frac{1}{m} \sum j \alpha_j \Phi_j(s, \dots, s), \quad f(s) = \frac{1}{m} \sum j \alpha_j [ps + (1-p)]^{j-1}.$$

Тогда система (6) заменится уравнением

$$\Phi = sf(\Phi), \quad (7)$$

а производящая функция

$$\Psi(s) = \sum_n P(n) s^n; \quad P(n) = \sum_{\sum n_j = n} P^{(n_j)} \quad (8)$$

будет равна

$$\Psi(s) = \int_0^s f_0(\Phi) ds, \quad (9)$$

где

$$f_0(s) = \sum \alpha_j [ps + (1-p)]^j.$$

Если $\Phi_i(1, \dots, 1) < 1$, то это означает, что вероятность того, что молекула, которой принадлежит данная частица типа i , бесконечно велика, отлична от нуля. Таким образом, наибольшая степень превращения, при которой $\Phi_i(1)$ остаются равными единице, соответствует точке образования геля (гель-точке). В данном случае справедливо следующее утверждение:

(1). Для того чтобы $\Phi(1) = 1$, необходимо и достаточно, чтобы максимальный корень характеристического полинома матрицы

$((\partial t_i / \partial s_j)_{s_1=\dots=s_k=1})$ не превышал единицы ⁽¹⁾. В рассматриваемом случае этот корень равен

$$\rho = \frac{p}{m} \sum_i i(i-1) \alpha_i.$$

Отсюда получаем следующее выражение для критической степени превращения:

$$\sum_i (i-2) \alpha_i = m / (1-p)^{-1} - 1.$$

За исключением самых простых случаев, формулы для распределений оказываются чрезвычайно громоздкими или вообще не могут быть написаны в явном виде. Гораздо удобнее описывать распределение при помощи его моментов

$$M_l = \sum_n P(n) n^l,$$

которые связаны с производными производящей функции $\Psi(s)$ при $s=1$

$$M_1 = \sum_n n P(n) = \Psi'(1) = f_0(\Phi(1)),$$

$$M_2 = \sum_n n^2 P(n) = \Psi''(1) + \Psi'(1) = f_0'(\Phi(1)) \Phi'(1) + f_0(\Phi(1)),$$

легко заметить, что $f_0' = mpf$. Φ' находится при дифференцировании уравнения (7)

$$M_2 = f_0(\Phi(1)) + mp \frac{\Phi^2(1)}{1 - f'(\Phi(1))}.$$

(II). $\Phi(1)$ является наименьшим положительным корнем уравнения

$$\pi = f(\pi)$$

и справедлив следующий факт: $\Phi(1) = 1$ тогда и только тогда, когда

$$\rho^* = f'(1) \leq 1.$$

Несложно проверить, что $\rho^* = \rho$, и поэтому в гель-точке $M_2 = \infty$. Именно благодаря этому обстоятельству находят гель-точку при кинетическом рассмотрении проблемы.

Рассмотрим теперь несколько более сложный случай. Пусть исходная смесь состоит из доли $\alpha_{i_0}, i_1, \dots$ мономеров с i_0 ф.г. типа 0, i_1 ф.г. типа 1, $\dots, i_k$ ф.г. типа K . Пусть возможны только реакции с участием ф.г. 0-го типа, и скорость реакции между 0-ым и j -ым типом ($j=1, 2, \dots, K$) равна κ_j . Пусть известны вероятности p_α ($\alpha=0, \dots, k$) того, что ф.г. α -го типа вступила в реакцию.

Будем говорить, что частица принадлежит типу $(\alpha \setminus i_0; i_1, \dots, i_k)$, если она присоединилась к «предыдущему поколению» с помощью ф.г. типа α и у нее есть еще i_β ф.г. типа β ($\beta=0, 1, \dots, K$).

Тогда, аналогично (2) и (3),

$$f_{i_0; i_1, \dots, i_k}^0 = \prod_{\beta} \left[\frac{p_\beta}{m_0} \sum_{\{i'\}} s_{0|i_0'; i_1', \dots, i_k'} (i_0' + 1) \alpha_{i_0'+1, i_1', \dots, i_k'} + (1 - p_\beta) \right]^{i_\beta} \times \\ \times \left[\sum_{\{i'\}} \sum_{\beta \neq 0} \sum_{\gamma \neq 0} \frac{p_\gamma}{m_0} s_{\beta|i_0'; \dots, i_k'} (i_\gamma' + 1) \alpha_{i_0'; \dots, i_\gamma'+1, \dots, i_k'} + (1 - p_0) \right]^{i_0} \\ f_{\beta|i_0; i_1, \dots, i_k} \equiv f_{i_0; i_1, \dots, i_k}^0,$$

где m_i — среднее число ф.г. типа i на одну частицу исходной смеси. Аналогично (5), (6), $F_{i_0; i_1, \dots, i_k}(s_{\alpha|i_0; i_1, \dots, i_k})$ равны

$$F_{\{i\}} = s_{\{i\}} f_{\{i\}}^0(\Phi_{\alpha|i_0; i_1, \dots, i_k}),$$

причем $s_{\alpha|i_0; \dots, i_k}$ заменяется на $s_{\dots i_{\alpha}+1}$ и тогда $F_{i_0; i_1, \dots, i_k}$ — производящая функция, аналогичная (4). $\Phi_{\alpha|i_0; i_1, \dots, i_k}(s_{\alpha \gamma(i)})$ удовлетворяют системе уравнений

$$\Phi_{\alpha|\{i\}} = s_{\alpha|\{i\}} f_{\alpha|\{i\}}(\Phi_{\alpha'|\{i'\}}).$$

Аналогично (I), гель-точка соответствует той степени превращения, при которой ρ , равное в данном случае

$$\rho = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{p_{\alpha}}{m_0} \sigma_{\alpha 0} + \frac{1}{m_0} \sqrt{\sigma_{00}} \left(\sum_{\alpha, \beta \neq 0} p_{\alpha} p_{\beta} \sigma_{\alpha \beta} \right)^{1/2} \quad (10)$$

становится равным единице. Здесь величины $\sigma_{\mu\nu}$ равны

$$\sigma_{\mu\mu} = \sum_{\{i\}} i_{\mu} (i_{\mu} - 1) \alpha_{\{i\}}, \quad \sigma_{\mu\nu} = \sum_{\{i\}} i_{\mu} i_{\nu} \alpha_{\{i\}} \quad \mu \neq \nu. \quad (11)$$

Аналогично предыдущему случаю можно найти моменты распределения; p_{α} определяются из кинетических уравнений

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= m_i \kappa_i (1 - p_i) (1 - p_0) \quad i \neq 0, \\ \dot{p}_0 &= (1 - p_0) [\sum \kappa_i m_i (1 - p_i)] \quad p_{\alpha}(0) = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Пример. Пусть реакция идет в стехиометрической смеси глицерина и двухосновной кислоты. Будем называть кислотную группу нулевым типом, крайние ф.г. глицерина 1-м, и средние ф.г. глицерина — 2-м типом.

Тогда

$$\alpha_{2; 0, 0} = 3/5; \quad \alpha_{0; 2, 1} = 2/5; \quad m_0 = 6/5$$

(11) станет равным:

$$\sigma_{10} = \sigma_{20} = \sigma_{22} = 0,$$

$$\sigma_{00} = 6/5; \quad \sigma_{11} = 4/5; \quad \sigma_{12} = \sigma_{21} = 4/5.$$

(10) примет вид:

$$\rho = \sqrt[5]{6} \sqrt[5]{4/5} \sqrt[4]{5} p_1^2 + 2 \sqrt[4]{5} p_1 p_2$$

(12) дает, что

$$p_2 = 1 - (1 - p_1)^{\kappa_2/\kappa_1}.$$

Таким образом, гель-точка достигается при p_1 таком, что

$$p_1 [p_1 - 2(1 - p_1)^{\kappa_2/\kappa_1} + 2] = 3/2.$$

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Харрис, Теория случайных ветвящихся процессов, М., 1966. ² W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, № 2 (1943); 12, № 1 (1944). ³ P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.