

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ
ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

*Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа,
В. И. Голяков*

В настоящее время детально изучена феноменология полимераналогичных реакций [1, 2] и проанализированы некоторые особенности их кинетики [3—9], но крайне мало работ [10] посвящено теоретическому рассмотрению характера продуктов, образующихся при химических превращениях полимеров.

Продукты полимераналогичных реакций представляют собой (если глубина превращения отлична от 100%) сополимеры, состоящие из прореагировавших и непрореагировавших звеньев. Физические и химические свойства сополимеров в значительной мере определяются их композиционной неоднородностью. Можно уменьшить композиционную неоднородность продуктов, если проводить полимераналогичную реакцию в гомогенных условиях. Но даже в этом случае продукты могут быть неоднородными по составу в силу статистической природы химического процесса.

Экспериментальные методы количественного определения неоднородности пока еще недостаточно разработаны. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных превращений [11] методом Монте-Карло, который можно считать промежуточным между теоретическим расчетом и экспериментом.

Неоднородность продуктов должна зависеть от их молекулярного веса, глубины превращения, а также от характера влияния прореагировавших соседних звеньев на реакционную способность данного звена. При этом следует ожидать, что в случае ускоряющего эффекта соседних звеньев неоднородность продуктов должна увеличиваться.

Поскольку, композиционная неоднородность может зависеть еще от целого ряда факторов, учет которых весьма сложен, при построении модели процесса были сделаны некоторые упрощающие допущения.

1. Считали, что реакция протекает в гомогенных условиях при значительном избытке второго, низкомолекулярного реагента (таком, что изменением его концентрации можно пренебречь).

2. Влияние микротактичности, конформации макромолекулы, наличия надмолекулярных структур не учитывали.

3. Учитывали влияние на скорость замещения лишь ближайших соседних групп, т. е. рассматривали три возможных случая для элементарного акта замещения, когда звено имеет 0, 1 и 2 прореагировавших соседа (константы скорости реакции соответственно k_0 , k_1 и k_2).

4. Чтобы не учитывать влияния концевых групп, предполагали, что каждая полимерная цепь замкнута в макроцикл. Процесс моделировали на электронной вычислительной машине М-20.

На первой стадии машинного эксперимента были исследованы два случая: когда константы скорости реакции для звеньев, имеющих 0, 1 и 2 прореагировавших соседа, одинаковы — $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$ и когда они различны — $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ (ускоряющий эффект соседних звеньев).

В машине каждую полимерную цепь, состоящую из r звеньев, моделировали замкнутой последовательностью из r ячеек. Непрореагировавшему состоянию звена соответствовало 0 в данной ячейке. В начальный момент времени все ячейки находились в состоянии 0. Превращение единичного звена моделировалось переходом $0 \rightarrow 1$ в соответствующей ячейке. Вероятности такого перехода для ячеек типа 0, имеющих 0, 1 и 2 соседних ячеек типа 1, определяли в соответствии с отношением констант $k_0 : k_1 : k_2$ и закладывали в машину в качестве исходных данных.

Кроме того, в качестве исходных данных для каждой серии испытаний в машину закладывали длину цепи (или степень полимеризации — r), максимальную конверсию и число испытаний.

Для двух указанных соотношений констант испытывали цепочки в 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 100 и 200 звеньев. Испытание проводили до конверсии 90%, а для коротких цепей (10, 20 и 30 звеньев) до 100%. Каждая серия состояла из нескольких десятков испытаний.

Каждое испытание состояло в последовательных многократных обходах цикла и проверке состояния каждой ячейки (0 или 1). Эту проверку осуществляли с помощью специальной программы выработки псевдослучайных величин, равномерно распределенных на отрезке $(0, 1)$ [12]. При рассмотрении каждого звена некоторое псевдослучайное число сравнивали с одной из заранее заданных вероятностей (p_0 , p_1 или p_2) в зависимости от того 0, 1 или 2 соседних ячеек содержит 1). Если это число оказывалось меньше соответствующей вероятности, то считали, что замещение произошло, и 0 заменили на 1. Такую проверку проводили, конечно, только для ячеек типа 0, ячейки типа 1 автоматически пропускали. За условную единицу времени был выбран один полный обход цикла.

Абсолютные значения вероятностей выбирали так, чтобы число звеньев, реагирующих за один обход цикла, было достаточно мало.

Прореагировавшие ячейки переводили из состояния 0 в состояние 1 по окончании обхода, а иначе была бы нарушена равноправность их соседей в данном обходе. Это допущение вызвано невозможностью сделать условную единицу времени бесконечно малой, что в точности соответствовало бы действительности, так как в случае реакции в гомогенных условиях при избытке второго реагента все звенья полимерной цепи равнодоступны для замещения.

После каждого обхода фиксировали долю прореагировавших звеньев y , а также количество диад 01 и 10 в данной цепи.

По полученным данным для каждой серии испытаний были построены функции композиционного распределения $w(y)$ в моменты времени, соответствующие разным средним значениям состава (т. е. конверсии) образцов \bar{y} (рис. 1).

Так как любой полимерный образец представляет собой смесь макромолекул разных молекулярных весов, интересно было бы исследовать неоднородность полидисперсных образцов. По результатам машинного эксперимента были построены весовые функции композиционного распределения (рис. 2) для полидисперсного образца с наиболее вероятным рас-

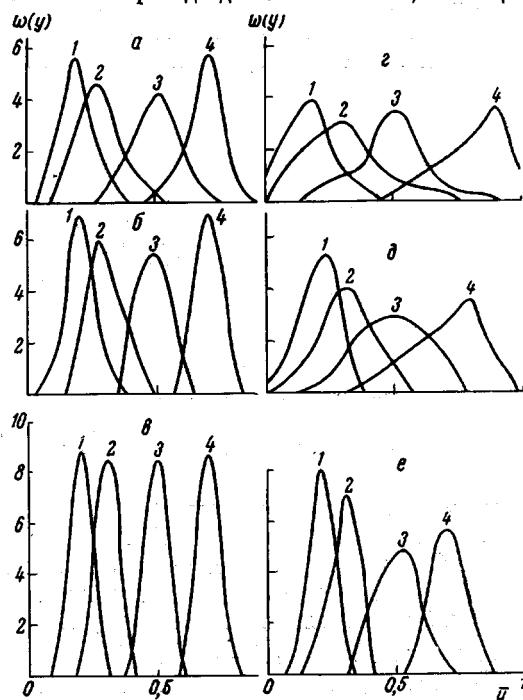


Рис. 1. Композиционное распределение при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$ (а — с) и $1 : 5 : 100$ (г — е) для образцов со степенью полимеризации $r = 30$ (а, г); 50 (б, д) и 100 (с, е) и средним составом $\bar{y} = 0,2$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3) и 0,7 (4)

пределением по r : $w(r) = (r/\bar{r}^2)\exp(-r/\bar{r})$ при среднечисловой степени полимеризации $\bar{r} = 50$.

Кроме исследования композиционной неоднородности на основании данных, полученных в эксперименте, возникла возможность исследования распределения прореагировавших звеньев вдоль цепи. Из данных по количеству диад 01 и 10 находим число последовательностей прореагировавших и непрореагировавших звеньев в расчете на 100 звеньев цепи — так называемое число отрезков — R [13].

Для каждой серии испытаний была построена зависимость среднего значения \bar{R} от \bar{y} — средней конверсии (рис. 3). Эта зависимость может

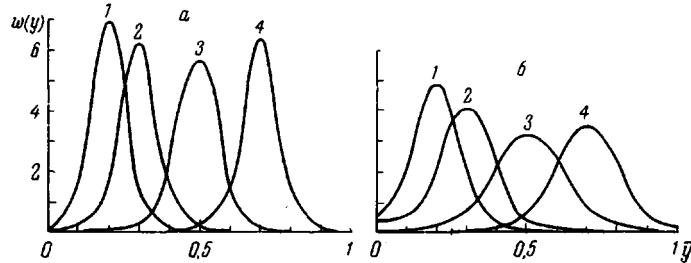


Рис. 2. Композиционное распределение полидисперсных образцов при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$ (а) и $1 : 5 : 100$ (б) для среднего состава $\bar{y} = 0,2$ (1); 0,3 (2), 0,5 (3) и 0,7 (4)

быть рассчитана теоретически по уравнениям, выведенным в работах [8, 9] на основе соотношений Харвуда [13], и по данным, приведенным в [4]. Оба расчета относятся к бесконечной цепи. Результаты теоретического расчета также представлены на рис. 3.

Ошибка метода Монте-Карло, как известно, определяется неравенством: $\delta \leqslant 1/N$, где δ — относительная ошибка, N — число испытаний.

Но эта оценка заведомо завышена. При решении практических задач ошибка составляет 0,01—0,001 от максимального значения. Более точно ошибка метода Монте-Карло определяется, как ошибка физического эксперимента, по степени расхождения результатов. Если оценивать ошибку по результатам исследования зависимости \bar{R} от \bar{y} (рис. 3), то ее максимальное значение составляет $\sim 5\%$.

Для кривых, представленных на рис. 1, 2, были рассчитаны дисперсии σ^2 , которые приведены в таблице.

Дисперсии композиционного распределения полимерных образцов $\sigma^2 \cdot 10^3$

Образцы	Отношение констант скоростей							
	$k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$				$k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$			
	Средний состав (мольные доли)							
	0,2	0,3	0,5	0,7	0,2	0,3	0,5	0,7
$r = 30$	4,0	6,7	7,6	4,7	10,1	21,7	22,2	21,3
$r = 50$	2,5	4,5	4,9	2,7	5,5	11,6	19,5	22,0
$r = 200$	2,0	2,1	2,1	1,8	2,3	3,5	5,3	4,5
$\bar{r} = 50$	4,2	4,7	5,7	5,0	7,1	10,8	16,6	12,8

Из представленных данных видно, что композиционная неоднородность с изменением конверсии проходит через максимум, расположенный при данном соотношении констант в большинстве случаев вблизи $\bar{y} = 0,5$.

Если рассматривать образцы, имеющие макромолекулы разной длины, можно отметить, что неоднородность значительно возрастает с уменьшением длины цепи.

Ускоряющий эффект соседних звеньев ведет к существенному увеличению неоднородности. При переходе от $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$ к соотношению $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ максимальная дисперсия возрастает в 3—4 раза. Следует отметить, что так как ускоряющий эффект определяется в первую очередь отношением $k_0 : k_1$, нами рассмотрен случай сравнительно малого ускорения ($k_0 : k_1 = 1 : 5$; экспериментально наблюдали вели-

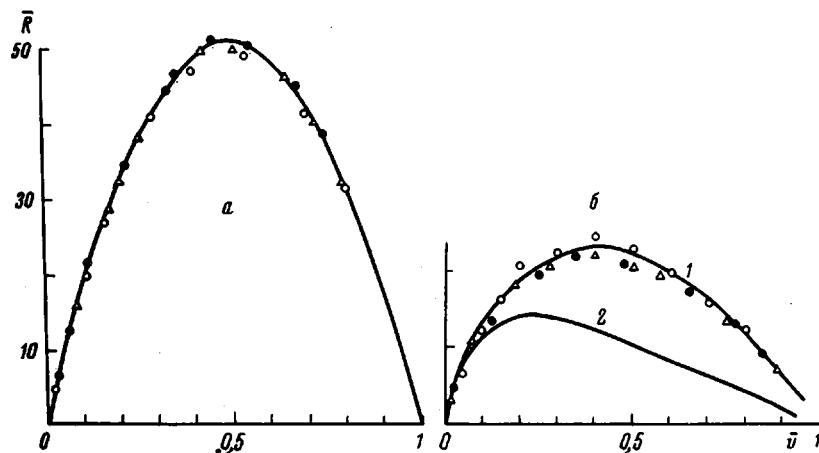


Рис. 3. Зависимость среднего числа отрезков \bar{R} от среднего состава \bar{y} для образцов со степенью полимеризации $r = 30$ (\circ), 50 (\bullet) и 200 (Δ):
 $a - k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$; кривая рассчитана по [4, 9]; $b - k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$;
 1 — рассчитано по [4]; 2 — по [9]

чины $k_0 : k_1 = 1 : 10^5 — 10^6$ [1]). При больших отношениях $k_1 : k_0$ ускоряющий эффект соседних прореагировавших звеньев, очевидно, приведет к еще более значительному увеличению неоднородности.

Рассматривая зависимости \bar{R} от \bar{y} (рис. 3) и сравнивая их с зависимостями, рассчитанными в теоретических работах [4, 9] для бесконечной цепи, можно, во-первых, сделать вывод о том, что при данном соотношении констант при фиксированном \bar{y} \bar{R} почти не зависит от длины цепи. Это, очевидно, не всегда верно (неверно при очень больших отношениях $k_1 : k_0$).

Для соотношения констант $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$ экспериментальные данные хорошо совпадают с результатами обоих расчетов. В случае же $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ результаты математического эксперимента совпадают с расчетом по [4], но сильно расходятся с расчетом по [9]. Расхождение между результатами двух расчетов для одного и того же отношения $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$ уже было отмечено в работе [9]. Выяснение причин этого расхождения требует специального исследования.

Из полученных в настоящей работе данных можно сделать вывод о возможности (при рассмотренных соотношениях констант скоростей) нахождения параметров строения цепи продуктов химических превращений полимеров даже малых молекулярных весов ($r = 20$) с помощью расчетов, предложенных в работах [3—7] для бесконечной цепи.

Так как очевидно, что из всех полученных данных по изменению композиционной неоднородности наибольший интерес представляет ее возрастание в случае автокатализа, на второй стадии машинного эксперимента этот случай был изучен более подробно. Были проведены серии испытаний для различных соотношений констант скоростей при условии $k_0 <$

$k_1 \leq k_2$. Исследовали следующие соотношения констант $k_0 : k_1 : k_2$: $1:5:100; 1:10:100; 1:20:100; 1:50:100; 1:100:100; 1:50:50; 1:20:20; 1:10:10; 1:5:5; 1:5:25; 1:5:50$.

Кроме того, исследовали два случая замедления: $k_0 : k_1 : k_2 = 1:0,2:0,2$ и $k_0 : k_1 : k_2 = 1:0,2:0,01$.

Выходными данными для этой серии испытаний служили средние значения \bar{y} , \bar{R} и дисперсии σ^2 для заданных моментов времени. Эксперимент проводили для цепей одной длины $r = 100$.

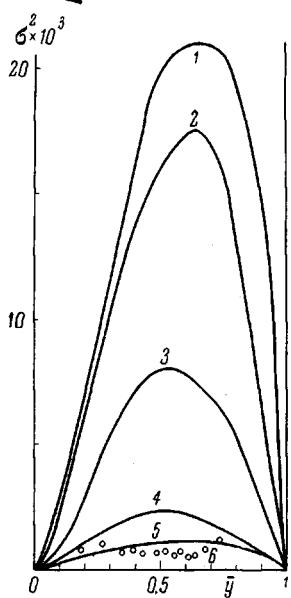


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость дисперсии композиционного распределения σ^2 от среднего состава \bar{y} для образцов со степенью полимеризации $r = 100$ при следующих соотношениях $k_0 : k_1 : k_2$:

1 — $1:100:100$; 2 — $1:50:50$; 3 — $1:5:100$; 4 — $1:1:1$; 5 — $1:0,2:0,2$; 6 — $1:0,2:0,01$

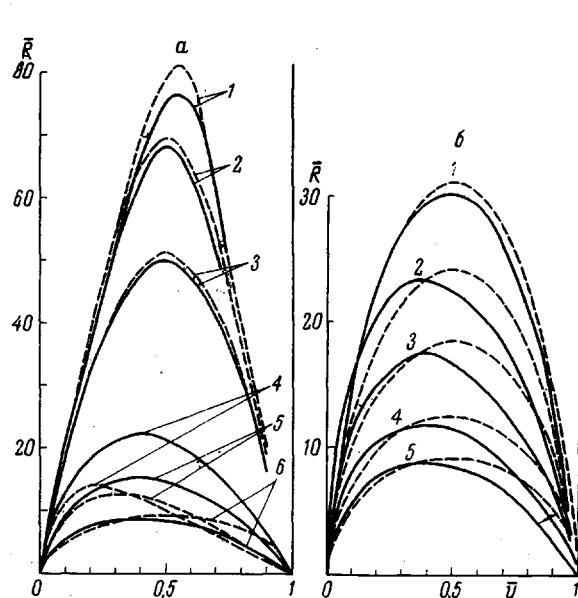


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость среднего числа отрезков \bar{R} от среднего состава \bar{y} для образцов со степенью полимеризации $r = 100$ при следующих соотношениях $k_0 : k_1 : k_2$:

а: 1 — $1:0,2:0,01$; 2 — $1:0,2:0,2$; 3 — $1:1:1$; 4 — $1:5:100$; 5 — $1:20:100$; 6 — $1:100:100$; б: 1 — $1:5:5$; 2 — $1:10:10$; 3 — $1:20:20$; 4 — $1:50:50$; 5 — $1:100:100$; пунктир — расчет по [9]

На рис. 4 показано, как меняется дисперсия композиционного распределения с увеличением конверсии для разных соотношений констант скоростей.

Как видно из рисунка, неоднородность заметно возрастает с увеличением ускоряющего влияния прореагировавшего соседа. Если сравнить случаи $k_0 : k_1 : k_2 = 1:5:5$ и $k_0 : k_1 : k_2 = 1:100:100$, то максимальная неоднородность возрастает почти в 5 раз. Интересно отметить, что кривые зависимости дисперсии σ^2 от средней конверсии \bar{y} при достаточно больших отношениях $k_1 : k_0$ несимметричны; максимум несколько смещен в сторону значений $\bar{y} > 0,5$, и наклон при больших конверсиях значительно больше, чем при малых (так для $k_0 : k_1 : k_2 = 1:100:100$ σ^2 при $\bar{y} = 0,9$ примерно в 5 раз больше, чем при $\bar{y} = 0,1$).

В случае замедления композиционная неоднородность очень мала (примерно в 2 раза меньше, чем при $k_0 : k_1 : k_2 = 1:1:1$) и мало зависит от конверсии. Как видно из рис. 4, при соотношении $k_0 : k_1 : k_2 = 1:0,2:0,01$ наблюдается значительный разброс в результатах испытаний. Это объясняется тем, что для экономии машинного времени вероятность p_0 сразу была выбрана довольно большой, и таким образом было нарушено усло-

вие о малом количестве звеньев, реагирующих за один обход.

На рис. 5 представлены кривые зависимости \bar{R} от \bar{y} для разных соотношений констант. Как и на рис. 3, они сравниваются с кривыми, рассчитанными по [9] (в работе [4] для автокатализа рассчитан только случай $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 100$).

Как видно из рис. 5, а, при замедляющем действии соседних пропа-тировавших групп ($k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,2 : 0,2$; $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,2 : 0,01$) расхождение результатов машинного эксперимента с данными, полученными по уравнениям (9), — как и при соотношении $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$ — очень мало. Это же было отмечено в [9] при сравнении расчетов по соотношениям Харвуда с расчетом, данным в [4] для $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,2 : 0,01$.

Из рис. 5, а видно, как меняется степень расхождения результатов эксперимента с расчетными данными [9] с изменением соотношения констант при сохранении условия $k_0 < k_1 \leq k_2$. Степень расхождения уменьшается с уменьшением отношения $k_2 : k_1$. При $k_2 = k_1$ расхождение минимально. Кривые, представленные на рис. 5, б, демонстрируют, что при сохранении условия $k_2 = k_1$ степень расхождения расчетов по [9] с машинным экспериментом не зависит от отношения $k_1 : k_0$.

Таким образом, результаты, полученные в этой работе, подтвердили расхождение между двумя типами расчета, отмеченное в работе [9], и позволили определить область, в которой применим расчет по соотношениям Харвуда. Эта область включает те соотношения констант, для которых выполняются условия: $k_0 \geq k_1 \geq k_2$ или $k_0 < k_1 = k_2$.

Полученные результаты позволяют также предсказать композиционную неоднородность продуктов полимераналогичных превращений для конкретных систем, если известны соответствующие константы скоростей.

Выводы

1. Методом Монте-Карло исследована композиционная неоднородность продуктов полимераналогичных превращений.

2. Показано, что композиционная неоднородность меняется с конверсией, проходя через максимум при средних конверсиях, возрастает с уменьшением длины цепи и зависит от характера влияния соседних звеньев, существенно возрастаая в случае автокатализа и уменьшаясь при замедляющем действии соседних групп.

3. При исследовании зависимости числа отрезков \bar{R} от конверсии \bar{y} оказалось, что на эту зависимость почти не влияет длина цепи, что расчеты по работам [4—7] достаточно точно описывают распределения звеньев в цепи и что расчет по соотношениям Харвуда [8—9, 13] применим лишь в определенной области соотношения констант скоростей.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Химические реакции полимеров, под редакцией Е. Феттеса, изд-во «Мир», 1967.
- В. А. Каргин, Н. А. Платэ, ЖВХО им Д. И. Менделеева, 9, 654, 1964.
- J. B. Keller, J. Chem. Phys., 37, 2584, 1962.
- T. Alfrey, W. G. Lloyd, J. Chem. Phys., 38, 318, 1963.
- C. B. Arends, J. Chem. Phys., 38, 322, 1963.
- J. B. Keller, J. Chem. Phys., 38, 325, 1963.
- L. Lazare, J. Chem. Phys., 39, 727, 1963.
- А. Д. Литманович, Докл. АН СССР, 165, 354, 1965.
- Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., Б9, 175, 1967.
- A. Sippel, E. Neim, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 185, 97, 1962.
- А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Междуна-

- родная конференция по химическим превращениям полимеров, Братислава, 1968,
доклад Р-41.
12. В. Ф. Ляшенико, Программирование для электронной цифровой вычислительной машины М-20, изд-во «Советское радио», стр. 252, 1963.
13. H. J. Harwood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., B2, 601, 1964.

COMPOSITION NONHOMOGENEITY IN PRODUCTS OF POLYMERANALOGOUS
REACTION AS STUDIED WITH MONTE-CARLO METHOD

N. A. Plate, A. D. Litmanovich, O. V. Noa, V. I. Golyakov

S u m m a r y

Composition nonhomogeneity in the products of polymeranalogous reaction has been studied with computer calculations by Monte-Carlo method. Nonhomogeneity is varied with conversion (\bar{y}) being the highest at medium conversions, grows for lower molecular weights of the sample and depends on the character of the neighbouring group effects on the reactivity of the functional groups being much higher for the autocatalytic and lower for the retarding neighbouring effect. Chain length practically does not effect the dependence of the average number of segments \bar{R} (characterizing distribution of the reacted units in the macromolecule) on \bar{y} . Theoretical calculation are shown to describe precisely enough the dependence of \bar{R} on y but the calculations based on Harwood's equation are applicable only in the certain interval of ratios of the reaction velocity constants.