

УДК 541.64:542.954

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ
ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Ю. В. Шариков, М. И. Федотова, Л. Б. Соколов

В настоящее время поликонденсация в гетерогенных системах (гетерофазная поликонденсация) находит широкое применение для синтеза новых полимеров; для ряда полимеров поликонденсация в таких системах имеет промышленное значение. Широкое применение гетерофазной поликонденсации связано с ее специфическими особенностями, резко отличающими ее от других способов поликонденсации: возможность получения высокомолекулярных полимеров при неэквимольном исходном соотношении мономеров и (при межфазном варианте) при любом гидродинамическом режиме; возможность получения высокомолекулярных полимеров почти в любом растворителе; меньшее, чем для гомогенных систем, значение чистоты мономеров при синтезе и т. д.

Из многих разновидностей гетерофазной поликонденсации можно четко выделить межфазный и эмульсионный варианты [1].

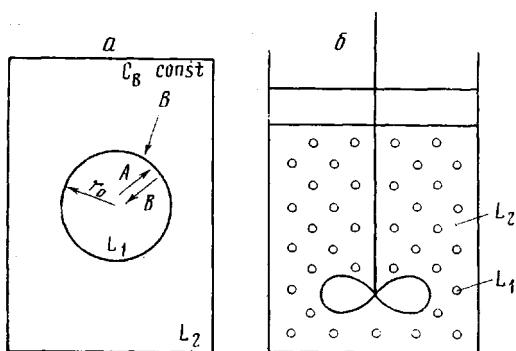
При эмульсионной поликонденсации процесс синтеза полимера проходит целиком в объеме одной из фаз (обычно в дисперсной — органической — фазе) и протекает в кинетической области. При межфазной поликонденсации реакция образования полимеров локализуется на границе раздела фаз. Очевидно, что эти два варианта процесса являются крайними случаями гетерофазной поликонденсации. Могут возникать и промежуточные случаи, когда зона реакции занимает часть объема реакционной фазы.

Область протекания процесса будет зависеть как от адсорбционной способности поверхности слоя, так и от соотношения диффузионных потоков мономеров и скорости основной реакции.

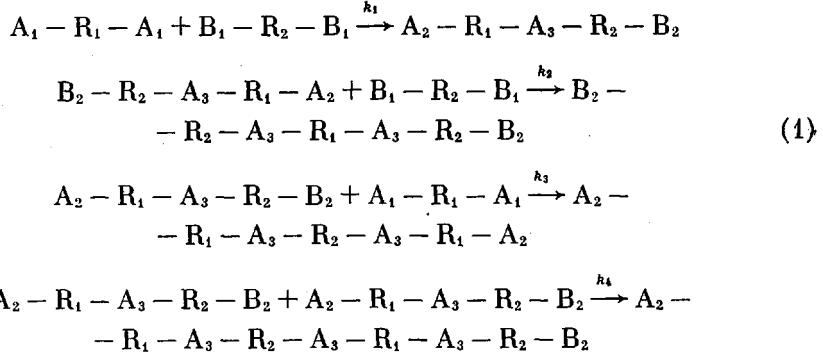
Экспериментальное изучение влияния этих факторов на процесс синтеза полимеров сопряжено со значительными трудностями. Кроме того, не всегда удается выделить влияние интересующего параметра, так как при этом могут неуправляемо изменяться и другие факторы.

Удобным методом исследования процессов гетерофазной поликонденсации может служить метод математического моделирования. В этом случае, построив соответствующую математическую модель, можно четко проследить влияние какого-либо определенного фактора на ход процесса синтеза полимера.

Рассмотрим случай гетерофазной поликонденсации двух бифункциональных мономеров, находящихся в исходном состоянии в различных фазах. Пусть мономер $A_1 - R_1 - A_1(A)$ находится в фазе L_1 , представляющей собой сферическую каплю, окруженную достаточно большим объемом фазы L_2 , в которой находится второй мономер $B_1 - R_2 - B_1(B)$. В сплошной



фазе L_2 осуществляется идеальное перемешивание, и концентрация мономера В поддерживается постоянной в любой точке вдали от поверхности L_1 (рис. 1, a). Мономер А нерастворим в фазе L_2 , в то время как второй мономер В растворим в обеих фазах. Мономер В диффундирует в глубь фазы L_1 , реагируя с мономером А. Можно записать следующие реакции роста полимерной цепи для этого случая:



Здесь A_2 и B_2 обозначают функциональные группы олигомеров, A_3 — образавшуюся связь. Таким образом, предполагается, что реакционная способность концевых групп олигомеров отличается от таковой для мономеров.

Рассматривая уравнение материального баланса элементарного сферического слоя по различным компонентам, приведенным в схеме (1), можно получить следующую систему уравнений, представляющих собой математическую модель процесса поликонденсации в капле дисперсной фазы гетерогенной системы

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial x}{\partial \theta} &= D_x^* \left(\frac{\partial^2 x}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial x}{\partial \rho} \right) - xy - k_3^* xu \\
 \frac{\partial y}{\partial \theta} &= D_y^* \left(\frac{\partial^2 y}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial y}{\partial \rho} \right) - xy - k_2^* yz \\
 \frac{\partial z}{\partial \theta} &= D_z^* \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial z}{\partial \rho} \right) + xy - k_2^* zy + k_3^* xu - k_4^* zu \\
 \frac{\partial u}{\partial \theta} &= D_u^* \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial u}{\partial \rho} \right) + xy + k_2^* zy - k_3^* xu - k_4^* zu \\
 \frac{\partial v}{\partial \theta} &= xy + k_2^* yz + k_3^* xu + k_4^* zu
 \end{aligned} \tag{2}$$

с начальным и граничным условиями

$$x(0, \rho) = 1; \quad y(0, \rho) = z(0, \rho) = u(0, \rho) = v(0, \rho) = 0 \tag{3}$$

$$\frac{\partial y(\theta, 1)}{\partial \rho} = -\beta^* (K_p q_0 - y(\theta, 1)) \tag{4}$$

$$\frac{\partial x(\theta, 1)}{\partial \rho} = \frac{\partial z(\theta, 1)}{\partial \rho} = \frac{\partial u(\theta, 1)}{\partial \rho} = \frac{\partial v(\theta, 1)}{\partial \rho} = 0 \tag{5}$$

$$\frac{\partial x(\theta, 0)}{\partial \rho} = \frac{\partial y(\theta, 0)}{\partial \rho} = \frac{\partial z(\theta, 0)}{\partial \rho} = \frac{\partial u(\theta, 0)}{\partial \rho} = \frac{\partial v(\theta, 0)}{\partial \rho} = 0 \tag{6}$$

Здесь $x = c_{A_1} / c_{A_1}^0$ — степень превращения функциональных групп мономера А; $y = c_{B_1} / c_{A_1}^0$ — текущая безразмерная концентрация функциональных групп мономера В в фазе L_1 ; $z = c_{A_2} / c_{A_1}^0$ — текущая безразмерная концентрация функциональных групп A_2 ; $u = c_{B_2} / c_{A_1}^0$ — то же для

групп B_2 ; $v = c_{A_i} / c^0_{A_i}$ — отношение числа образовавшихся связей к начальной концентрации функциональных групп мономера A; $\rho = r / r_0$ — безразмерный радиус капли r_0 , см; $\theta = \tau k_i c^0_{A_i}$ — безразмерное время; $D_i^* = D_i / r_0^2 k_i c^0_{A_i}$ — диффузионный критерий, характеризующий соотношение между скоростью диффузии и химической реакцией для i -го компонента; D_i — коэффициент диффузии i -го компонента ($i = x, y, z, u$), см²/сек; k_i — константа скорости реакции функциональных групп исходных мономеров, см³/моль·сек; $k_i^* = k_i / k_1$ — безразмерная константа скорости функциональных групп олигомеров; $\beta^* = \beta r_0 / D_y$ — диффузионный критерий, учитывающий соотношение между скоростью транспорта мономера B к поверхности раздела фаз и скоростью диффузии его внутри фазы L_1 ; β — коэффициент массоотдачи, см/сек; $q_0 = c^0_{B_1} / c^0_{A_i}$ — отношение начальных мольных концентраций функциональных групп; K_p — коэффициент распределения мономера B между фазами L_1 и L_2 .

Границное условие (4) выражает равенство диффузионных потоков

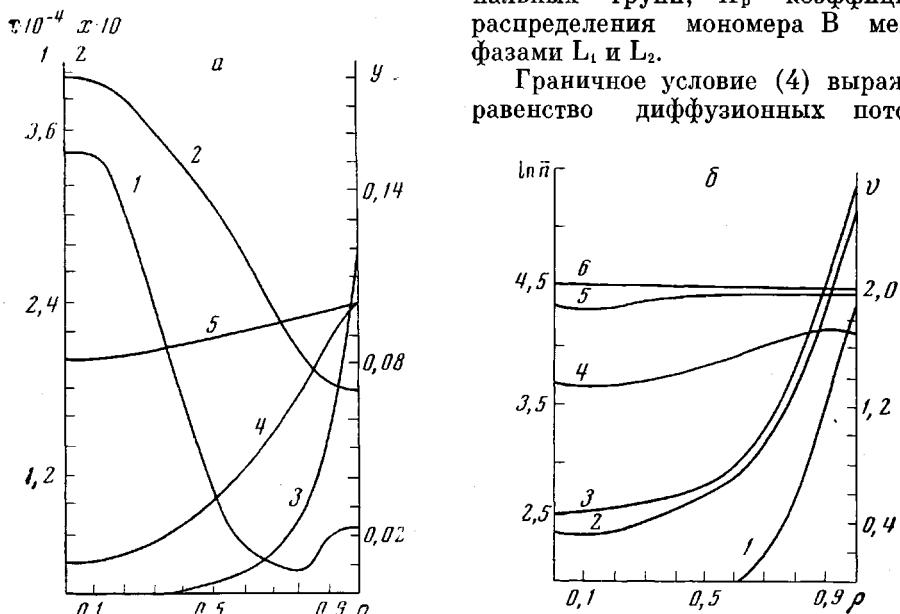


Рис. 2. а — профили изменения концентрации мономеров в различные моменты времени ($D_A < D_B$) при $\theta = 30$ (1, 4); 10 (2); 20 (3) и 40 (5); б — распределение отношения числа образовавшихся связей к степени поликонденсации n (1—3) и начальной концентрации v функциональных групп мономера A (4—6) по радиусу капли при $\theta = 20$ (1, 4); 30 (2, 5); 40 (3) и 60 (6); $V_{L_1} / V_{L_2} \rightarrow 0$; $D_A < D_B$; $r_0 = 0,01$ см; $K_p = 0,1$; $c_{A_i} = 0,1$ моль/л; $\beta = 0,1$ см/сек

мономера из фазы L_2 к поверхности раздела и в глубь фазы L_1 . Условие (5) отражает нерастворимость мономера A и продуктов реакции в фазе L_2 ; условие (6) — изотропность свойств фазы L_1 при сферической симметрии.

Из уравнений (2)–(6) видно, что концентрации компонентов зависят от параметров модели, т. е. от коэффициентов k_i^* , D_i^* , β_i^* , q_0 , r_0 , k_1 , $c^0_{A_i}$. От этих же переменных зависит и степень поликонденсации и ее пространственная неравномерность, вызванная диффузионными факторами. Для изучения влияния отдельных факторов на процесс гетерофазной поликонденсации, сопровождающейся диффузионными потоками мономеров система (2) с начальными (3) и граничными условиями (4)–(6) решалась при различных значениях безразмерных параметров модели. Для решения системы (2) использовался метод прямых [2].

Для этого производные по ρ заменяются разностными отношениями. Полученная система обыкновенных дифференциальных уравнений аппроксимирует исходную систему уравнений (2) с точностью до h^2 (h — шаг по оси ρ , равный 0,1).

Полученную систему решали методом Рунге-Кутта с переменным шагом и модификацией Мерсона. Точность решения задавалась $\epsilon = 10^{-4}$.

Систему решали на интервале от 0 до θ , где θ — момент времени установившегося значения молекулярного веса образующегося полимера. Значения всех остальных искомых переменных фиксировали в момент времени θ . При этом наряду с решением зависимостей $x(\rho, \theta)$, $y(\rho, \theta)$, $z(\rho, \theta)$, $u(\rho, \theta)$ и $v(\rho, \theta)$ вычисляли средние значения соответствующих переменных по формуле

$$c_i(\theta) = \frac{\int_0^{\rho_0} c_i(\rho) 4\pi \rho^2 d\rho}{\frac{4}{3}\pi \rho_0^3} \quad (7)$$

для $c_i = x, y, z, u, v$.

Интеграл (7) вычисляли методом Симпсона [3]; усреднение по формуле (7) соответствует усреднению концентрации при равномерном перемешивании по всему объему капли, что всегда имеет место при измерениях в капле.

Некоторые результаты расчетов, выполненных на ЦВМ «Раздан-2», приведены на рис. 2–4.

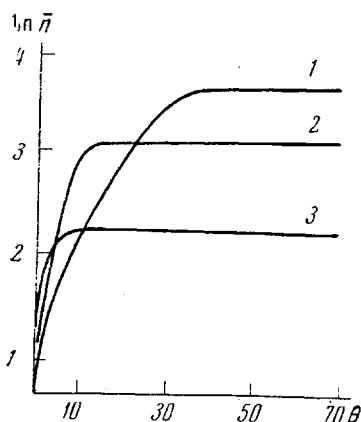


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени поликонденсации n от безразмерного времени θ для значений $k_A^* = 100$ (1); 10 (2) и 1 (3); $1 - D_A < D_B$; $2 - D_A = 0,2 \cdot 10^{-4}$; $3 - D_B = 0,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек; $r_0 = 0,01$ см; $K_p = 0,1$; $c_{A_0} = 0,1$ моль/л; $\beta = 0,1$ см/сек

Рис. 4. Зависимость степени поликонденсации n от соотношения концентраций исходных мономеров. $V_{L_1} / V_{L_2} = 0$ (1), 1 (2, 4) и 2 (3); $D_A < D_B$ (1–3) и $D_A = D_B$ (4)

Рис. 2 иллюстрирует постепенное распространение зоны реакции от границы раздела фаз в глубь капли для случая, когда $D_x < D_y$.

На рисунке приведены также профили изменения концентраций по радиусу капли для различных моментов времени. Видно, что зона реакции, сосредоточенная в начале процесса в узкой приграничной области, постепенно распространяется в глубь капли, охватывая почти весь объем.

Однако, как видно из рис. 2, б, наиболее высокомолекулярный полимер образуется вблизи границы раздела фаз. Интересно отметить, что при выводе математической модели не учитывали какие-либо особые, например

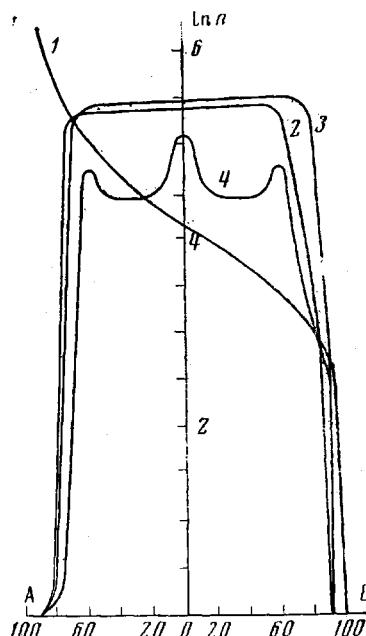


Рис. 4

адсорбционные, свойства поверхностного слоя. Из полученных результатов следует, что для образования полимера с высоким молекулярным весом необходимы встречные потоки мономеров при достаточно больших скоростях реакции.

На рис. 3 приведены результаты, показывающие влияние константы скорости реакции функциональных групп мономеров на величину степени поликонденсации. Видно, что чем больше k_1^* , тем больше конечное значение степени поликонденсации, хотя предельное значение достигается в этом случае медленнее. Это можно объяснить тем, что вначале мономер В расходуется преимущественно на реакцию с мономером А, а функциональные группы олигомеров реагируют между собой, приводя к большим значениям молекулярного веса. В этом случае реакция более длительное время происходит вблизи границы раздела фаз, где образуются олигомеры.

Из рис. 4 видно, что в условиях постоянной скорости массоотдачи из фазы L_2 к поверхности раздела фаз, высокая степень поликонденсации получается при избытке мономера А в зоне реакции.

Модель в виде уравнений (2)–(6) отражает такую ситуацию, когда объем сплошной фазы V_{L_1} настолько больше объема дисперсной фазы V_{L_2} , что убылью концентрации мономера в сплошной фазе можно пренебречь.

Рассмотрим теперь случай, когда объемы обеих фаз соизмеримы. Схема такого процесса приведена на рис. 1, б.

Считая, что дисперсная фаза распределена в сплошной в виде капель одинакового радиуса r_0 , можно получить число всех капель, равное

$$N = V_{L_1} / 4/3\pi r_0^3 \quad (8)$$

Площадь поверхности одной капли равна $F_1 = 4\pi r_0^2$; тогда общая поверхность всех капель

$$F_{\text{общ}} = NF_1 = 3V_{L_1} / r_0 \quad (9)$$

Удельная поверхность контакта фаз, приходящаяся на единицу объема сплошной фазы, равна

$$F_{\text{уд}} = F_{\text{общ}} / V_{L_2} = 3V_{L_1} / r_0 V_{L_2} \quad (10)$$

Тогда концентрация мономера В в дисперсной фазе будет изменяться в соответствии с уравнением (11)

$$\frac{dq}{d\theta} = -\beta_1^* \frac{V_{L_1}}{V_{L_2}} \left(q - \frac{y(\theta, 1)}{K_p} \right) \quad (11)$$

$$q(0) = q_0; \quad \beta_1^* = 3\beta / r_0 k_1 c^0_A$$

Дополнив уравнением (11) систему (2)–(6), получим математическую модель гетерофазной поликонденсации в реакторе идеального перемешивания при соизмеримых объемах фаз.

На рис. 4 приведены результаты, показывающие влияние соотношения концентраций мономеров при соизмеримом объеме фаз. Из рисунка следует, что при соизмеримых объемах фаз существует область, в которой предельная степень поликонденсации не зависит от соотношения концентрации исходных мономеров. При этом она наиболее отчетливо проявляется при различных подвижностях мономеров.

Независимость молекулярного веса полимера от исходного соотношения мономеров достаточно часто наблюдается при гетерофазном синтезе полиамидов (из диаминов и дихлорангидридов) и никогда не наблюдается при гетерофазном синтезе полиарилатов из бисфенолов и дихлорангидридов). Это свидетельствует о том, что гетерофазный синтез полиарилатов не лимитируется диффузионными факторами, что отмечено в [1].

Из рис. 4 следует также еще один очень интересный вывод. При эквимольном соотношении исходных мономеров получается полимер с некоторым предельным молекулярным весом при отсутствии побочных реакций

в системе. Следовательно, ограниченное значение степени поликонденсации может обуславливаться не только реакциями обрыва цепи, но и влиянием диффузионного торможения; асимметричность кривой, выражающей зависимость молекулярного веса от соотношений концентраций исходных мономеров, зависит от соотношения объемов фаз. Форма кривой зависит от соотношения подвижностей мономеров в зоне реакции. Поскольку точное равенство коэффициентов диффузии мономеров $D_A = D_B$ маловероятно, то на практике, по-видимому, могут встречаться только кривые вида 2 и 3 (рис. 4).

Выводы

1. Получена математическая модель гетерофазной поликонденсации и показано, что для достижения высокой степени поликонденсации необходимы встречные потоки мономеров и высокая скорость реакции их функциональных групп.

2. Установлено, что причиной получения ограниченной степени поликонденсации при эквимольном соотношении мономеров может являться диффузионное торможение в процессе гетерофазной поликонденсации.

Владimirский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
22 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
2. И. С. Березин, Н. П. Жидков, Методы вычислений, т. II, Физматгиз, 1959.
3. Б. П. Демидович, И. А. Маров, Основы вычислительной математики, Физматгиз, 1970.

MATHEMATICAL MODEL OF HETEROPHASE POLYCONDENSATION

Yu. V. Sharikov, M. I. Fedotova, L. B. Sokolov

Summary

A mathematical model of the polycondensation process has been obtained for the case of the starting monomers dissolved in immiscible liquids and the reaction occurring in one of the phases. The model takes account of the mass transfer between the phases and the reagents transport within the limits of the disperse phase. The cases of an infinite excess of one of the phases and of commensurable phase volumes are considered. The model has been used to study the influence of various parameters on the degree of polycondensation. It has been found that counterflows of monomers and a high reaction rate are necessary to obtain a polymer with a high polycondensation degree. In the presence of diffusional deceleration, a polymer with a limited polycondensation degree is obtained even if there are no chain termination reactions.