

УДК 541.64 : 539.107

**РАСЧЕТ ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

*М. И. Силинг, В. Н. Кривсунов, О. С. Матюхина,
Я. Г. Урман, Э. И. Мазор, С. Г. Алексеева*

Методом Монте-Карло проведен расчет изомерного состава фенолформальдегидных новолачных полимеров. Показано хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными.

Полимеры, макромолекулы которых отличаются друг от друга не только длиной цепи, но и строением, Штаудингер назвал «полимерными изомерами» [1]. Изомерный состав таких полимеров существенно влияет на их свойства. Так, скорость отверждения фенолформальдегидных полимеров определяется в значительной степени изомерным составом этих продуктов [2].

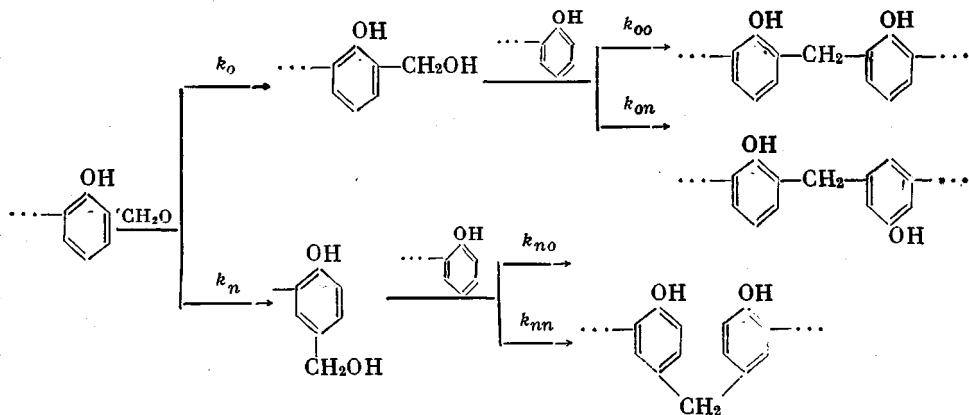
В случае поликонденсационных полимеров изомерия может быть обусловлена двумя причинами: 1) если в поликонденсации участвует хотя бы один мономер с функциональностью более двух, то наряду с линейными могут образовываться и разветвленные макромолекулы; 2) образование макромолекул различного строения возможно и в том случае, когда функциональные группы по крайней мере одного из мономеров являются неравноценными. Неравноценными функциональными группами мы называем однотипные функциональные группы мономера, отличающиеся друг от друга по способности реагировать с функциональными группами другого мономера. Примерами неравноценных функциональных групп могут служить водородные атомы в орто- и пара- положениях фенола, в β - и γ - положениях реорцина, карбоксильные группы метиладипиновой кислоты, первичные и вторичные гидроксильные группы в молекуле глицерина и т. п.

Изомерный состав полимера может быть определен различными методами, наиболее эффективными среди которых являются спектральные. Кроме того, изомерный состав можно найти и расчетным путем, исходя из данных о реакционной способности неравноценных функциональных групп и определенных предположений о механизме поликонденсации. Сопоставление экспериментальных и расчетных величин дает возможность оценить достоверность сделанных предположений. В общем случае при расчете такого рода характеристик полимера, как МВР или изомерный состав, по данным о кинетике процесса синтеза возникают значительные вычислительные трудности. Одним из способов их преодоления может быть использование для расчетов метода Монте-Карло. Этот метод в последнее время начинает применяться в науке о полимерах в основном для решения проблем, связанных с конфигурацией цепей и конформацией макромолекул, а также для определения состава сополимеров [3–5]. В настоящей работе на примере фенолформальдегидных новолачных полимеров (ФФНП) рассмотрено применение метода Монте-Карло для расчета изомерного состава полимеров.

Изомерия в ряду новолачных смол выражается в том, что ароматиче-

ские кольца в молекуле полимера могут быть связаны между собой метиленовыми мостиками трех типов: *o*, *o*; *o*, *n* и *n*, *n*, (*o* – орто, *n* – пара). Ранее [6] было показано, что наиболее полные данные об изомерном составе ФФНП получаются при использовании метода ЯМР. Соотношение между интенсивностями пиков, относящихся к протонам *o,o*-, *o,n*- и *n,n*-метиленовых связей, дает непосредственно характеристику изомерного состава полимера. В работе [6] снимали спектры ЯМР растворов ФФНП в ацетоне. В этом случае при расчете изомерного состава возникали определенные трудности, обусловленные недостаточно хорошим разрешением пиков. Недавно [7] было обнаружено, что лучшего разрешения можно достичь, применяя растворы полимера в пиридине. Использование этого растворителя позволило нам уточнить данные об изомерном составе ФФНП. Спектры ЯМР 20%-ных растворов ФФНП в пиридине снимали при комнатной температуре на спектрометре JNM-C-60-HL (60 МГц). Сигнал протонов метиленовых мостиков состоял из трех пиков с химическими сдвигами, близкими к указанным в [7]. Было найдено, что обычные новолачные смолы, получаемые в кислой среде, имеют следующий изомерный состав: содержание *o,o*-связей – 10–20%, *o,n* – 50–60 и *n,n* – 25–30%.

Образование метиленовых связей в процессе поликонденсации происходит в две стадии, как это показано на следующей схеме:



Присоединение формальдегида к фенольному ядру ведет к образованию *o*- или *n*-метилольной группы. Затем в результате реакции *o*-метилольной группы с *o*- или *n*-водородным атомом кольца образуется *o,o*- или *o,n*-метиленовая связь соответственно. Аналогично *n*-метилольная группа может дать *o,n*- или *n,n*-метиленовый мостик.

Расчет проводили на ЭВМ «Минск-22» следующим образом. Было принято обычное для синтеза ФФНП соотношение мономеров: на *N* молекул фенола 0,8 *N* молекул формальдегида. Каждую молекулу формальдегида в результате двух разыгрываний превращали в метиленовый мостик определенного типа. Первое разыгрывание определяло, какая метилольная группа образуется из данной молекулы формальдегида. Для этого использовали формулу [1]:

$$\frac{W_o}{W_n} = \frac{k_o H_o}{k_n H_n}, \quad (1)$$

где *W_o* и *W_n* – вероятности образования *o*- и *n*-метилольной группы, *k_o* и *k_n* – константы скорости реакций образования этих групп, *H_o* и *H_n* – число свободных *o*- и *n*-положений перед данным разыгрыванием. Второе разыгрывание определяло тип метиленового мостика, образующегося из данной

Изомерный состав ФФНП, рассчитанный по методу Монте-Карло

Расчет, №	$N/10^3$	Доли метиленовых связей, %		
		<i>o, o</i>	<i>o, n</i>	<i>n, n</i>
1	95	19,76	52,11	28,10
2	97	19,56	52,19	23,23
3	99	19,64	51,91	28,45
4	100	19,70	52,13	28,16
5	102	19,65	52,11	28,24
6	105	19,69	52,09	28,21
7	200	19,72	52,08	28,20
Среднее значение		19,68	52,09	28,23

метилольной группы. Для разыгрывания превращения *o*-метилольной группы использовали формулу (2), а *n*-метилольной группы — формулу (3)

$$\frac{W_{oo}}{W_{on}} = \frac{k_{oo}H_o}{k_{on}H_n} \quad (2)$$

$$\frac{W_{on}}{W_{nn}} = \frac{k_{no}H_o}{k_{nn}H_n}, \quad (3)$$

где W_{oo} , W_{on} , W_{nn} — вероятности образования соответствующих метиленовых мостиков; k_{oo} , k_{on} , k_{no} , k_{nn} — константы скорости реакций их образования (схема). После каждого разыгрывания в зависимости от его результата число свободных *o*- или *n*-положений уменьшалось на единицу.

По данным [8–11], полученным при изучении кинетики реакций образования *o*- и *n*-метилолфенолов и конденсации этих соединений с фенолом,

можно найти отношения констант скоростей, входящие в уравнения (1)–(3). Для обычных условий поликонденсации ($pH=1$, 100°) средние значения этих величин равны $k_o/k_n=0,450$, $k_{oo}/k_{on}=0,115$, $k_{no}/k_{nn}=0,105$. Полагая, что реакционная способность функциональных групп существенно не зависит от длины макромолекулы, можно использовать приведенные данные для расчета изомерного состава продукта поликонденсации фенола с формальдегидом (таблица).

Видно, что увеличение N сверх 95 000 практически не сказывается на результатах расчета, что указывает на достаточность использованной выборки. Отклонения результатов отдельных расчетов от средних значений не превышают 1 %. Данные об изомерном составе ФФНП, полученные расчетным и экспериментальным путем, хорошо согласуются между собой.

Изменение изомерного состава ФФНП в ходе поликонденсации: 1 — *o, n*, 2 — *n, n*, 3 — *o, o*

таков от средних значений не превышают 1 %. Данные об изомерном составе ФФНП, полученные расчетным и экспериментальным путем, хорошо согласуются между собой.

Для определения того, как меняется изомерный состав ФФНП в ходе поликонденсации, были проведены расчеты при различных степенях пре-

вращения формальдегида. С целью обеспечения достаточной величины выборки при невысоких степенях превращения расчет выполнялся с N , равным 200 000. Полученные результаты (рисунок) показывают, что в ходе поликонденсации происходит рост содержания o,o - и o,p -связей, в то время как доля n,n -мостиков снижается.

Научно-исследовательский
институт пластических
масс

Поступила в редакцию
8 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, Makromolek. Chem., 1, 7, 1947.
2. A. A. Whitehouse, E. Pritchett, G. Barnett, Phenolic Resins, London, 1967.
3. A. K. Крон, Высокомолек. соед., 7, 1228, 1965.
4. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Высокомолек. соед., A11, 2204, 1969.
5. Makrof chains and Monte-Carlo Calculations in Polymer Science, Ed. G. Lowry, N. Y., 1970.
6. M. И. Силинг, О. С. Матюхина, О. А. Мочалова, В. П. Ишеницына, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., A11, 1943, 1969.
7. T. Yoshikawa, J. Kumanotani, Makromolek. Chem., 131, 273, 1970.
8. Р. Иноуэ, Т. Минами, Т. Андо, Когё кагаку дзасси, 61, 1340, 1958.
9. L. M. Yeddanapalli, A. K. Kuriakose, J. Scient. and Industr. Res., B18, 467, 1959.
10. Х. Хориутти, Когё кагаку дзасси, 66, 1379, 1963.
11. М. И. Силинг, Б. Я. Аксельрод, И. В. Адорова, Реакцион. способн. органич. соед., 7, 888, 1970.