

УДК 541.64:542.952:519

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПРОСТЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энтелис С. Г.

Методом математического моделирования исследованы возможности использования катионной полимеризации простых циклических эфиров для преимущественного получения реакционноспособных олигомеров с высоким содержанием функциональных концевых групп и циклических продуктов. Показано, что в первом случае полимеризационный процесс следует вести при минимально возможной концентрации мономера, добавляя его в систему по мере исчерпания. Для преимущественного получения циклических продуктов необходимо поддерживать в системе концентрацию мономера, обеспечивающую максимальную относительную долю растущих катионов со степенью полимеризации, равной четырем. Получено выражение, позволяющее определять оптимальное значение концентрации мономера и ее изменение по мере накопления продуктов, исходя из значений констант скорости реакций, протекающих при катионной полимеризации простых циклических эфиров.

Катионная полимеризация простых циклических эфиров (ПЦЭ) часто используется для получения реакционноспособных олигомеров, которые применяются в качестве преполимеров в производстве полимерных материалов различного назначения [1]. Применение олигомеров в этих целях весьма перспективно, поскольку варьируя их химическое строение, ММ и ММР, можно целенаправленно влиять на гибкость фрагментов сетки, густоту спивок, однородность расстояний между узлами и на другие микрохарактеристики, а тем самым и на весь комплекс свойств самих сеток и изделий из них. Однако при таком подходе предъявляются особые требования к составу реакционноспособных концевых групп олигомеров, так как наличие дефектных групп значительно сказывается на свойствах конечного полимерного материала. Поэтому анализ распределения олигомера по типам функциональности и поиск путей увеличения доли концевых групп заданной функциональности являются одними из основных проблем синтеза реакционноспособных олигомеров.

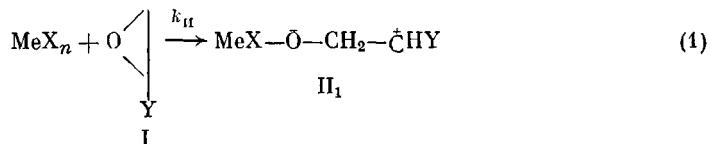
Для катионной полимеризации ПЦЭ характерно многообразие побочных реакций, приводящих к образованию различных концевых групп олигомера и циклических продуктов [2], что несколько ограничивает возможности применения этого метода в указанных целях. Особое место среди этих реакций занимает предпочтительное образование циклического тетрамера (ЦТ) эпоксидов (так, доля ЦТ при гомополимеризации окиси пропилена может доходить до 60 [3], а эпихлоргидрина — до 70% [4]). В больших количествах ЦТ получается и при сополимеризации α -окисей с ТГФ [2, 3, 5]. Необходимо выделить также реакцию взаимодействия растущего катиона с гидроксилсодержащим соединением, специально введенным в реакционную смесь или образовавшимся в ходе полимеризации [2, 6–8]. Эта реакция приводит к присоединению растущей олигомерной цепочки к гидроксилсодержащему соединению с образованием OH-группы на конце и к выделению катализатора, который может проинициировать образование нового растущего катиона. Увеличивая концентрацию гидроксилсодержащего соединения (воды или этиленгликоля) в реакторе, можно увеличить долю продуктов с концевыми OH-группами, уменьшая тем самым относи-

тельный вклад побочных реакций, приводящих к образованию других концевых групп, не изменяя концентрацию активных центров и конечный выход полимера. А поскольку концевые гидроксили — удобный объект для формирования полимерных сеток, они обычно и являются целевыми функциональными группами в производстве преполимера катионной полимеризации ПЦЭ.

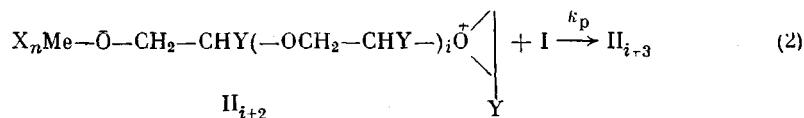
В настоящей работе проведен математический анализ схемы процесса, отражающей основные кинетические закономерности катионной полимеризации ПЦЭ с целью оценки изменения соотношения долей продуктов с различной функциональностью при варьировании состава реакционной смеси и констант скорости отдельных реакций, а также поиск оптимальных условий проведения процесса с максимальным выходом целевых продуктов. При этом рассматривалось два варианта направления синтеза: 1) максимальный выход олигомеров с концевыми OH-группами; 2) максимальный выход циклических олигомеров (последний вариант соответствует применению катионной полимеризации ПЦЭ для получения краун-эфиров, используемых промышленностью в качестве стабилизаторов противоионов в анионной полимеризации).

Кинетическая схема процесса и ее математическое описание. Рассматривались следующие основные реакции, характерные для катионной полимеризации ПЦЭ.

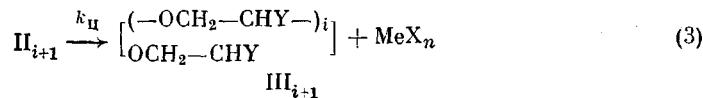
1. Инициирование



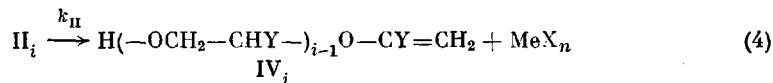
2. Рост цепи



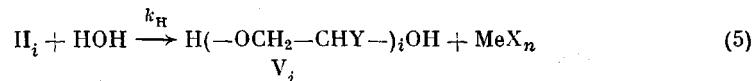
3. Циклизация



4. Передача цепи с образованием концевой связи C=C



5. Передача цепи с участием низкомолекулярного гидроксилсодержащего соединения (образование макродиола)



6. Присоединение растущего макрокатиона к OH-группе продукта реакции (4)



7. Присоединение растущего макрокатиона к OH-группе макродиола



8. Обрыв цепи



где MeX_n – инициатор, $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Y}$ – эпоксид, Y – заместитель в эпоксиде. Константа скорости циклизации предполагалась зависящей от степени полимеризации ($k_{\text{ц}}=0$, $k_{\text{ц}}|_{i \neq i}=k_i$, $k_{\text{ц}}>k_i$, последнее условие соответствует предпочтительному образованию ЦТ).

По этой схеме в полимеризационной системе одновременно присутствуют пять типов макромолекулярных продуктов: растущие макрокатионы R_i^+ , макродиолы D_i , макроциклы C_i , макромолекулы G_i , имеющие на концах $\text{OH}-$ и $\text{C}=\text{C}$ -группы, и продукты обрыва цепи F_i (нижний индекс соответствует степени полимеризации данного продукта). Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику образования, исчезновения и перераспределения по степеням полимеризации этих продуктов в предположении мгновенности инициирования, будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial [R_i^+]}{\partial t} = k_p[\text{M}]([R_{i-1}^+] - [R_i^+]) - (k_h[\text{H}] + k_n + k_dg + 2k_dh + k_{ni} + k_r)[R_i^+] + \delta_{ii}\{(k_h[\text{H}] + k_n + k_dg + 2k_dh + k_n)c - k_n[R_i^+] + (k_{ni} - k_n)[R_{i-1}^+]\} \quad (9)$$

$$\frac{\partial [D_i]}{\partial t} = k_h[\text{H}][R_i^+] - 2k_dc[D_i] + 2k_d \sum_{j=1}^{i-1} [D_j][R_{i-j}^+] \quad (10)$$

$$\frac{\partial [G_i]}{\partial t} = k_n[R_i^+] - k_d[c][G_i] + k_d \sum_{j=1}^{i-1} [G_j][R_{i-j}^+] \quad (11)$$

$$\frac{\partial [C_{i+1}]}{\partial t} = k_{ni+1}[R_{i+1}^+] \quad (12)$$

$$\frac{\partial [F_i]}{\partial t} = k_r[R_i^+], \quad (13)$$

где $i=1, 2, 3, \dots$, M – мономер, H – низкомолекулярное гидроксилсодержащее соединение, $c = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i^+]$ – концентрация активных центров, $h =$

$= \sum_{i=1}^{\infty} [D_i]$ – концентрация макродиолов, $g = \sum_{i=1}^{\infty} [G_i]$ – концентрация макромолекул, имеющих концевую группу $\text{C}=\text{C}$, δ_{ii} – символ Кронекера (значениям нижних индексов, меньшим единицы, соответствуют концентрации, равные нулю).

Из уравнений (10)–(13), суммируя каждое из них по i сначала со статистическим весом 1, а затем i , можно получить выражения, определяющие концентрации и среднечисленные степени полимеризации четырех типов «мертвых» макромолекул через текущие значения среднечисленной степени полимеризации растущих катионов и концентраций R_i^+ и R_{i-1}^+ .

$$h = k_h \int_0^t [\text{H}] c dt = [\text{H}]_0 \left[1 - \exp \left\{ - \frac{k_h c_0}{k_r} (1 - e^{-k_r t}) \right\} \right] \quad (14)$$

$$\bar{P}_n^h = \frac{1}{h} \int_0^t (k_h[\text{H}] + 2k_dh) \bar{P}_n^* c_0 e^{-k_r t} dt \quad (15)$$

$$g = \int_0^t k_n c dt = \frac{k_n c_0}{k_r} (1 - e^{-k_r t}) \quad (16)$$

$$\bar{P}_n^s = \frac{1}{g} \int_0^t (k_n + k_d g) \bar{P}_n^s c_0 e^{-k_r t} dt \quad (17)$$

$$\begin{aligned} r &= \int_0^t \{k_n(c - [R_i^*] - [R_i]) + k_{n4}[R_i]\} dt = \\ &= \frac{k_n c_0}{k_r} (1 - e^{-k_r t}) + (k_{n4} - k_n) \int_0^t [R_i] dt - k_n \int_0^t [R_i^*] dt \end{aligned} \quad (18)$$

$$\bar{P}_n^r = \frac{1}{r} \int_0^t \{4(k_{n4} - k_n)[R_i^*] - k_n[R_i] + k_n \bar{P}_n^s c_0 e^{-k_r t}\} dt \quad (19)$$

$$f = \int_0^t k_r c dt = c_0 (1 - e^{-k_r t}) \quad (20)$$

$$\bar{P}_n^f = \frac{1}{f} \int_0^t k_r c_0 \bar{P}_n^s e^{-k_r t} dt, \quad (21)$$

где $[H]_0$ и c_0 — исходные концентрации гидроксилсодержащего соединения

и активных центров, $r = \sum_{i=2}^{\infty} [C_i]$ и $f = \sum_{i=1}^{\infty} [F_i]$ — концентрации макро-

циклов и продуктов гибели активных центров, \bar{P}_n^* , \bar{P}_n^h , \bar{P}_n^s , \bar{P}_n^r и \bar{P}_n^f — среднечисленные степени полимеризации растущих макрокатионов, макродиолов, макромолекул, имеющих концевую группу $C=C$, макроциклов и продуктов обрыва цепи соответственно (константы скорости всех реакций, кроме циклизации, предполагаются не зависящими от степени полимеризации участвующих в них макромолекул). При выводе уравнений (14)–(21) принимали $c = c_0 \cdot \exp(-k_r t)$ (это следует из решения дифференциального уравнения, описывающего кинетику изменения концентрации растущих макрокатионов в ходе полимеризации).

Чтобы получить формулы для расчета \bar{P}_n^* и концентраций макрокатионов со степенью полимеризации 1 и 4, обратимся к уравнениям (9). После замены $[R_i^*]$ на cN_i (N_i — нормированное распределение растущих

макрокатионов по степеням полимеризации: $\sum_{i=1}^{\infty} N_i = 1$) и соответствующих преобразований эти уравнения примут следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_i}{\partial t} &= k_p[M](N_{i-1} - N_i) - (k_n[H] + k_n + k_d g + 2k_d h + k_{n4})N_i + \delta_{ii}\{k_n[H] + \\ &+ k_n + k_d g + 2k_d h + k_{n4}(1 - N_i) + (k_{n4} - k_n)N_i\}, \end{aligned} \quad (22)$$

откуда для первых четырех членов распределения N_i получим дифференциальные уравнения

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = -k_p[M]N_1 + (k_n[H] + k_n + k_d g + 2k_d h + k_{n4})(1 - N_1) + (k_{n4} - k_n)N_1 \quad (23)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = k_p[M](N_1 - N_2) - (k_n[H] + k_n + k_d g + 2k_d h + k_{n4})N_2 \quad (24)$$

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = k_p[M](N_2 - N_3) - (k_n[H] + k_n + k_d g + 2k_d h + k_{n4})N_3 \quad (25)$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = k_p [M] (N_3 - N_4) - (k_n [H] + k_n + k_d g + 2k_d h + k_{n4}) N_4 \quad (26)$$

Далее поскольку $\bar{P}_n^* = \sum_{i=1}^{\infty} i N_i$, умножая каждое i -тое уравнение системы

(22) на i и суммируя их по i , получим

$$\frac{\partial \bar{P}_n^*}{\partial t} = k_p [M] - (k_n [H] + k_n + k_d g + 2k_d h + k_n) (\bar{P}_n^* - 1) - 3(k_{n4} - k_n) N_4 \quad (27)$$

Уравнения (23)–(27) совместно с соотношениями (14)–(21) полностью определяют численные и весовые выходы всех пяти типов продуктов полимеризации для кинетической схемы, отражающей основные характеристики особенностей катионной полимеризации ПЦЭ, и удобны для расчетов кинетики изменения доли олигоэфиров с различной функциональностью в ходе реакции.

Вычисления проводили на ЭВМ. Текущее значение концентрации мономера при проведении процесса в замкнутой системе определяли по формуле

$$[M] = [M]_0 - \int_0^t \{k_p [M] + k_n [H] + k_n + k_d g + 2k_d h + k_d (1 - N_1 - N_4) + k_{n4} N_4\} c_0 e^{-k_f t} dt \quad (28)$$

Систему дифференциальных уравнений (23)–(27) интегрировали методом Эйлера [9]. Шаг интегрирования выбирали так, чтобы приращения всех функций не превышали 1%. С этим же шагом проводили интегрирование в уравнениях (15), (17)–(19), (21) и (28). При этом ошибка вычислений для всех определяемых функций не превышала 5% вплоть до конечной конверсии мономера. Результаты расчета выводили в виде зависимостей численных и весовых долей бифункциональных, монофункциональных и безфункциональных по гидроксилу продуктов от конверсии мономера (в случае полимеризации в замкнутой системе) или от отношения выхода полимера к концентрации мономера (в случае постоянства $[M]$ в ходе полимеризации). К бифункциональным продуктам кроме макродиолов относились и растворимые макрокатионы, которые при обрыве полимеризации водой гидролизуются в макродиолы. Монофункциональные продукты – продукты реакций (3) и (6), а также реакции обрыва цепи (концевая OH-группа образуется на них при гидролизе связи $\text{MeX}_{n-1}-\text{O}-$). К безфункциональным относились макроцикли.

Результаты расчета и их обсуждение. Прежде всего исследовалось влияние исходной концентрации гидроксилсодержащего соединения на выход бифункционального олигомера при полимеризации в замкнутой системе и зависимость выхода (в процентном отношении) от степени конверсии мономера. При этом имитировались условия проведения процесса в массе мономера ($[M]_0 = 10$ моль/л) и использовались усредненные значения соотношений констант скорости реакций к константе скорости роста цепи, полученных для катионной полимеризации различных ПЦЭ [4, 6, 10]: $k_n/k_p = 3$, $k_d/k_p = 1$ (меньшим значением k_d по сравнению с k_n имитировалось уменьшение константы скорости реакций (6) и (7) с увеличением длины макродиола [8]), $k_n/k_p = 0,15$ моль/л, $k_{n4} = 50 k_n$, $k_a/k_p = 0,15$ моль/л, $k_c/k_p = 0,01$ моль/л. Концентрация инициатора полагалась равной 0,01 моль/л. Результаты расчета для соотношений исходных концентраций гидроксилсодержащего соединения и инициатора, равных 0,5, 10 и 50, представлены на рис. 1. Как видно, численная и весовая доли бифункционального олигомера во всех случаях уменьшаются в ходе полимеризации. Это связано с понижением доли «живых» цепей за счет образования продуктов реакций всех видов передачи цепи и гибели активных центров. Образование макродиолов не компенсирует этого уменьшения. Весовая доля бифункционального олигомера во всех рассмотренных случаях превышает численную, что соответствует более высокой степени полимеризации по сравнению с другими продуктами.

Доля монофункциональных продуктов растет в ходе полимеризации, причем основное ее приращение происходит на ранних стадиях процесса. Среднечисленная ММ монофункционального олигомера при малом соотношении $[H]_0/c_0$ выше \bar{M}_n всего олигомера, а при $[H]_0/c_0 = 50$ становится сравнимой с ней. Увеличение исходной концентрации гидроксилсодержащего соединения до 50-кратного его избытка по отношению к c_0 приводит

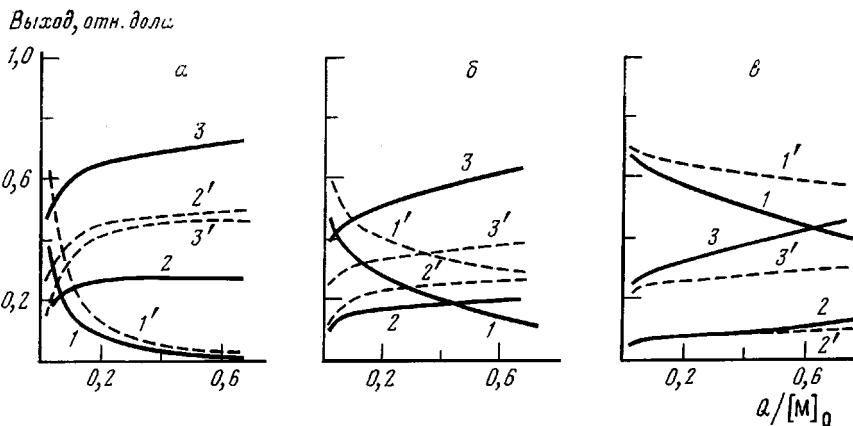


Рис. 1. Изменение численных ($1-3$) и весовых долей ($1'-3'$) выхода би- ($1, 1'$), моно- ($2, 2'$) и бесфункциональных ($3, 3'$) олигомеров с конверсией мономера в замкнутой системе. $[H]_0/c_0=0,5$ (а), 10 (б) и 50 (с). $[M]_0=10$, $c_0=10^{-2}$ моль/л

к уменьшению как численной, так и весовой доли монофункциональных продуктов до $\sim 10\%$.

При всех исследованных соотношениях $[H]_0/c_0$ очень велика доля циклических продуктов олигомеризации, причем численная доля циклов (в основном ЦТ) превышает численную долю бифункциональных олигомеров в конце процесса даже при 50-кратном избытке гидроксилсодержащего соединения по отношению к инициатору. Это значит, что подавить образование циклических продуктов введением в реакционную смесь больших количеств гидроксилсодержащего соединения при полимеризации в массе мономера в замкнутой системе не удается (далее повышение концентрации гидроксилсодержащего соединения ограничено его участием в дезактивации активного центра при больших избытках по отношению к катализатору).

С целью изучения возможностей повышения выхода бифункционального олигомера путем выбора системы мономер — инициатор и температуры процесса, при которых можно значительно уменьшить константы скорости реакций (3), (4) и (8), был проведен аналогичный расчет при 50-кратном уменьшении этих констант (что значительно превышает реальные возможности такого пути). Как видно из результатов расчета полимеризации при 10-кратном избытке $[H]_0$ по сравнению с c_0 , представленных на рис. 2, даже в этом (маловероятном для практического осуществления) случае численная доля макродиолов в конце процесса не превышает 70% в основном из-за образования больших количеств циклических олигомеров.

Из сказанного выше следует, что основным препятствием на пути получения преполимеров с большим содержанием гидроксильных групп методом катионной полимеризации ПЦЭ является сопутствующее целевым реакциям образование циклических продуктов, причем основную их долю ($>90\%$) составляют ЦТ. Учитывая, что ЦТ образуются из макрокатионов со степенью полимеризации, равной четырем, и из-

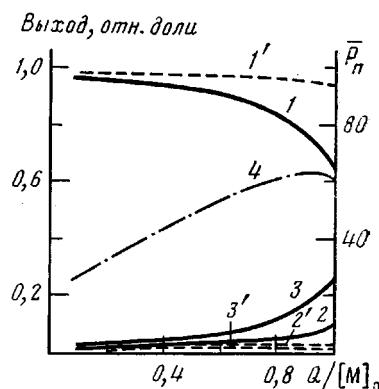


Рис. 2. Изменение численных ($1-3$) и весовых долей ($1'-3'$) выхода би- ($1, 1'$), моно- ($2, 2'$) и бесфункциональных ($3, 3'$) олигомеров, а также степени полимеризации суммарного продукта (4) с конверсией мономера в замкнутой системе при 50-кратном занижении констант скорости реакций образования моно- и бесфункциональных продуктов. $[M]_0=10$, $c_0=10^{-2}$ моль/л; $[H]_0/c_0=10$

меняя ММР макрокатионов так, чтобы уменьшить долю их тетramerов, можно снизить и скорость накопления ЦТ. Единственный путь, позволяющий модифицировать ММР макрокатионов в этом направлении,— понижение концентрации мономера до значений, при которых \bar{P}_n^* близко к единице (повышение $[M]_0$ с целью увеличения \bar{P}_n^* , а за счет этого — уменьшения доли катиона-тетрамера, ограничено значением концентрации мономера в массе; изменение концентрации инициатора в рассматриваемых условиях никак не влияет на ММР макрокатионов). Действительно, результаты расчетов кинетической схемы, соответствующей гомополимеризации эпихлоргидрина на BF_3 в замкнутой системе ($k_{\text{ц}}/k_{\text{р}} = 0,05$ моль/л, $k_{\text{ц}} = 40$ л/с, $k_{\text{н}}/k_{\text{р}} = k_{\text{в}}/k_{\text{р}} \approx 0,001$ моль/л) при $[M]_0 = 1$, $c_0 = 0,01$ и $[\text{H}]_0 = 0,5$ моль/л, представленные на рис. 3, а, показывают, что в таких условиях выход бифункционального олигомера может быть существенно увеличен. Как видно из рисунка, низкий выход циклов обусловлен невысокими значениями среднечисленной степени полимеризации растущих катионов. При $\bar{P}_n^* < 1,5$ доля растущих катионов со степенью полимеризации выше трех составляет не более 2% от общего числа, и образование ЦТ идет с незначительной скоростью. Однако низкие значения \bar{P}_n^* приводят и к небольшим величинам среднечисленной степени полимеризации бифункционального олигомера. Так, в рассмотренном случае \bar{P}_n диолов в конце процесса едва превышает 2. Следовательно, увеличение выхода бифункционального олигомера при полимеризации в замкнутой системе может быть осуществлено только ценой значительного понижения его ММ. С другой стороны, образовавшиеся олигодиолы могут, участвуя в реакции (7), продолжать расти, если в систему добавить низкомолекулярные растущие катионы, т. е. повторно ввести в реактор мономер и инициатор. В результате повторной полимеризации мы получим олигодиолы с большей ММ. Повторяя эту процедуру несколько раз, можно добиться большого выхода бифункционального олигомера с желаемой степенью полимеризации.

В качестве иллюстрации последнего предположения рассмотрим полимеризацию в реакторе, где поддерживается постоянная концентрация мономера. Результаты расчета такого процесса при $[M] = \text{const} = 1$ моль/л представлены на рис. 3, б. Как видно из рисунка, средняя степень полимеризации бифункционального олигомера непрерывно растет по мере накопления продуктов. Однако при этом увеличивается и доля макроциклов. Последнее обстоятельство, как нетрудно заметить, сравнивая рис. 3, а и б, связано с большими значениями \bar{P}_n^* в случае постоянства концентрации мономера. Уменьшение $[M]$ еще в 3 раза (рис. 3, в) позволяет снизить численную долю макроциклов при одинаковых степенях полимеризации макродиолов более чем в 5 раз (\bar{P}_n^* нигде не превышает значения 1,3).

Таким образом, как следует из проведенных расчетов, для получения максимально возможного выхода бифункционального олигомера с желаемой ММ методом катионной полимеризации ПЦЭ необходимо проводить процесс при минимально возможной концентрации мономера, добавляя его в реактор по мере расходования. Наблюдаемое в этих системах падение реакционной способности макродиола (с точки зрения участия в реакции (7)) с увеличением его длины [8], ограничивающее диапазон ММ, по-видимому, можно в некоторой степени компенсировать повышением температуры реактора. Что же касается ММР получаемого олигодиола, то, как показано в работе [11], при неоднократном участии продуктов реакции (5) в реакции (7) следует ожидать высокой их однородности по степеням полимеризации. Индекс полидисперсности олигодиолов должен быть близок к единице.

При применении катионной полимеризации ПЦЭ для получения циклических олигомеров, наоборот, процесс надо вести в максимально сухих условиях так, чтобы концентрация растущих катионов-тетрамеров в системе была максимальной. Очевидно, что при полимеризации в замкнутой системе ММР макрокатионов меняется в ходе всего процесса и потому может быть близко к оптимальному лишь в незначительном промежутке времени.

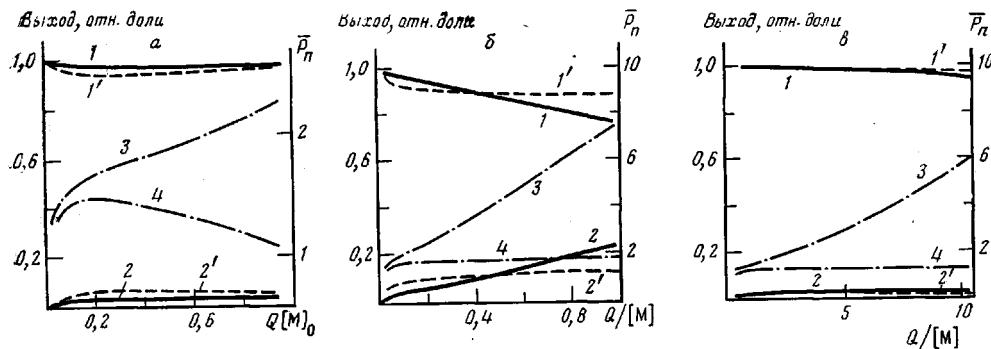


Рис. 3. Изменение численных (1, 2) и весовых долей (1', 2') выхода бифункциональных олигомеров (1, 1') и макроциклов (2, 2'), а также среднечисленных степеней полимеризации макродиолов (3) и растущих макрокатионов (4) по мере накопления полимера; *a* – замкнутая система, *b*, *c* – полимеризация при постоянной концентрации мономера. $[M]_0=1$ (*a*, *b*) и $0,3$ моль/л (*c*); $c_0=10^{-2}$ моль/л; $[H]/c_0=50$

Для оценки оптимальной концентрации мономера и ее зависимости от времени полимеризации обратимся к уравнению (22). Из этого уравнения при условии установления в системе равновесного ММР макрокатионов получим

$$N_2=aN_1, \quad N_3=aN_2, \quad N_4=bN_3, \quad N_5=aN_4 \quad \text{и т. д.}, \quad (29)$$

где $a=k_p[M]/(k_p[M]+k_n[H]+k_n+k_d(g+2h)+k_{n4})$, $b=k_p[M]/(k_p[M]+k_n[H]+k_n+k_d(g+2h)+k_{n4})$. Если выразить N_i из уравнений (29) через N_1 , просуммировать N_i по *i* от единицы до бесконечности и определить

N_1 из условия нормировки $\left(\sum_{i=1}^{\infty} N_i=1\right)$, то можно определить N_1 как функцию параметров *a* и *b*

$$N_1=\frac{ba^2(1-a)}{1-a^3+ba^2} \quad (30)$$

Дифференцируя правую часть этого соотношения по $[M]$, приравнивая ее нулю и решая получившееся уравнение относительно $[M]$, получим значение концентрации мономера, соответствующее максимальному значению N_1 .

$$[M]_{\text{опт}}=3 \frac{k_n[H]+k_n+k_d(g+2h)+k_{n4}}{k_p \left\{ \sqrt{4 + \frac{3(k_{n4}-k_n)}{k_n[H]+k_n+k_d(g+2h)+k_{n4}}} - 1 \right\}} \quad (31)$$

Изменения концентраций *h* и *g* в ходе полимеризации определяются уравнениями (14) и (16), а $[H]=[H]_0-h$.

Поскольку при применении кационной полимеризации ПЦЭ для получения циклических олигомеров концентрация гидроксилсодержащего соединения (а следовательно, и олигодиолов) в системе мала, $[M]_{\text{опт}}$ в основном определяется соотношением констант скорости циклизации и передачи цепи. $[M]_{\text{опт}}$ меняется в ходе полимеризации за счет участия продуктов передачи цепи в реакции (6), которое приводит к уменьшению соотношения скоростей целевой (в данном случае циклизации) и паразитных реакций. Так, значение $[M]_{\text{опт}}$ в случае, рассмотренном в первом примере при $[H]_0=c_0$ изменяется от 3,22 (в начале полимеризации) до 3,96 моль/л (в конце). Это изменение связано с накоплением в системе продуктов реакции (4) и с их участием в реакции (6).

Подытожив сказанное выше, можно заметить, что максимальный выход циклических продуктов при кационной полимеризации ПЦЭ следует ожидать при постоянном добавлении мономера в реактор в ходе полиме-

ризации с целью обеспечить $[M]$, близкую к $[M]_{\text{опт}}$. При этом численная доля циклического продукта не будет меняться по мере полимеризации (участие продуктов передачи цепи в реакции (6) не влияет на их численную концентрацию), в то время как весовая будет несколько уменьшаться.

Таким образом, результаты проведенного анализа показывают, что, учитывая своеобразие катионной полимеризации ПЦЭ, выражающееся в предпочтительном образовании ЦТ и в способности макродиолов присоединять макрокатионы, можно управлять процессом с целью повышения выхода желаемых продуктов — бифункциональных по гидроксилу олигоЭфиров или циклических олигомеров. При этом основным в работе является не расчет абсолютных значений соотношений долей различных продуктов (они могут довольно значительно меняться при переходе от одной системы к другой), а определение оптимальных условий проведения полимеризации в том или ином направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саундерс Д. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
2. Entelis S. G., Korovina G. V. Makromolek. Chem., 1974, v. 175, № 4, p. 1253.
3. Коровина Г. В., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 597.
4. Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1244.
5. Кузнецов А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 995.
6. Коровина Г. В., Россина Д. Я., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1274.
7. Кузнецов А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Миронцева Г. А., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 443.
8. Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 57.
9. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1973, с. 701.
10. Комратов Г. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981, с. 125.
11. Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1567.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.VII.1983

DISTRIBUTION ACCORDING TO TYPES OF FUNCTIONALITY OF OLIGOMERS SYNTHESIZED BY CATIONIC POLYMERIZATION OF CYCLIC ETHERS. MATHEMATICAL SIMULATION

Taganov N. G., Korovina G. V., Entelis S. G.

Summary

The possibilities of using of cationic polymerization of cyclic ethers for presumable preparation of reactive oligomers with high content of functional end groups and cyclic products have been studied by mathematic simulation method. In the first case the polymerization should be performed at minimal possible concentration of a monomer with its addition into the system after its exhaustion. For presumable synthesis of cyclic monomers the concentration of a monomer should be constant providing the maximal relative fraction of propagating cations with the degree of polymerization being equal to four. The expression for calculation of the optimal value of monomer concentration and its change during reaction from values of rate constants of reactions proceeding during cationic polymerization of cyclic ethers is derived.