

УДК 541.64:517.11

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВУХФАЗНОГО СИНТЕЗА

Павлова С.-С. А., Ронова И. А.

Методом машинного эксперимента рассмотрен синтез полимера в растворе, когда реакция идет как в фазе раствора, так и в фазе осадка. Варьируя условия двухфазного синтеза, можно получить полимер с различной шириной ММР. Узкое ММР получается, если в фазе раствора полимер достигает некоторой ММ и выпадает в осадок, где реакция не идет, а в фазе раствора реакция продолжается до достижения критической ММ. Когда в фазе осадка реакция продолжается, ширина ММР увеличивается с ростом скорости реакции.

Как ранее было показано, двухфазная поликонденсация представляет возможности для широкого варьирования ММР [1–3]. Под двухфазной поликонденсацией следует понимать процесс, в котором поликонденсация протекает в двух сосуществующих фазах, и часть высокомолекулярных фракций, образующихся в фазе раствора (фаза I), переходит в фазу осадка (фаза II). В результате такого сочетания поликонденсации и фракционирования ММР представляет собой суперпозицию двух ММР, сформировавшихся в разных условиях в фазах I и II. Основными параметрами процесса следует считать соотношение скоростей поликонденсации в фазах и селективность фазового разделения.

В данной работе использовали метод машинного эксперимента для оценки изменений ММР полимера в фазе II и всего продукта поликонденсации по мере роста степени завершенности реакции ($p=1-\bar{x}_n$), где \bar{x}_n — среднечисленная степень полимеризации. При этом рассматривали две модели реакции — однофазный синтез с образованием второй фазы, в которой реакция не идет, и двухфазный синтез с разным соотношением скоростей реакции: $K=v_1/v_2$, где v_1 и v_2 — скорости в фазе I и II. Для описания селективности распределения по ММ между фазами был использован параметр χ , характеризующий термодинамические свойства системы полимер — растворитель.

В основу построения машинного эксперимента была положена модель фракционирования, развитая в работах [4, 5], дополненная следующими условиями: фазовое разделение наступает после достижения определенной степени завершенности реакции, которое мы назвали исходным; пусть исходное распределение $G_0(x)$ с параметрами \bar{x}_n^0 , \bar{x}_w^0 и условием $\sum G_0(x)=1=P_0$. Каждый раз после отделения i -й фракции распределение в фазе I $G_i(x)$ в ходе реакции восстанавливается до исход-

ного распределения с условием $\left(\sum G_i(x) \right) =P_0=\sum_{j=1}^i \rho_j=P_i^1$, где ρ_i — вес фракций; P_i^1 — количество полимера, оставшееся в растворе, после перехода i -й фракции в осадок. В таком случае восстановившееся распределение будет

$$G_i(x)_i=G_0(x)P_i^1$$

с параметрами \bar{x}_n^0 и \bar{x}_w^0 исходного распределения.

Используемая модель основана на зависимости параметра χ от концентрации. Задаваясь определенным весом фракций и либо варьируя соотношение объемов фаз Q и \bar{x}_n^{11} (способ I), либо варьируя χ (способ II),

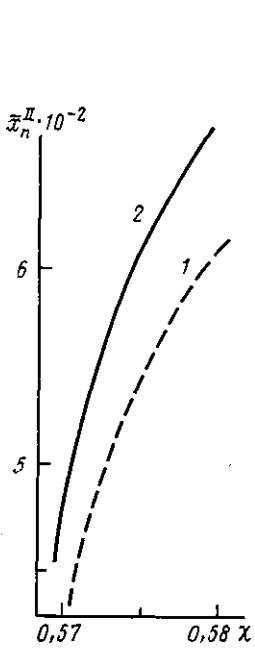


Рис. 1

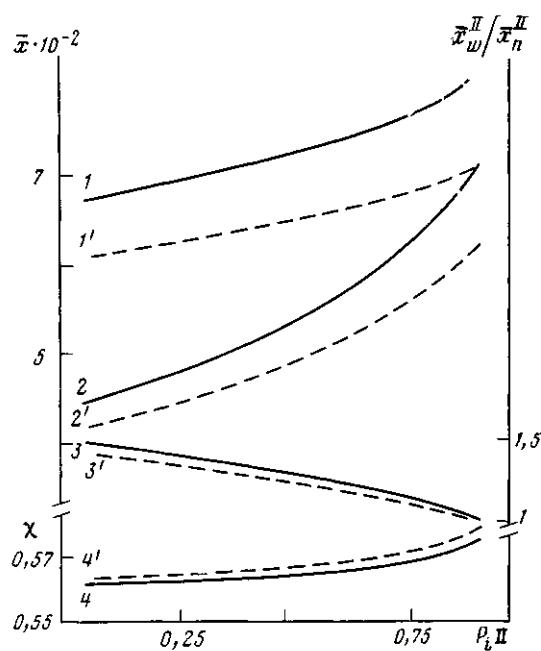


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость среднечисленного коэффициента полимеризации выделяющихся фракций от параметра селективности χ для случая быстрой 1/10 (1) и медленной реакций 1/20 (2)

Рис. 2. Характеристики выделяющихся фракций в зависимости от количества выпавшего полимера в фазу II: 1, 1' – \bar{x}_w^{II} ; 2, 2' – \bar{x}_n^{II} ; 3, 3' – полидисперсность фракций; 4, 4' – кривые зависимости χ от количества полимера в фазе II. Здесь и на рис. 3, 4 сплошные линии – медленная реакция в фазе I (1/20), штриховые – быстрая реакция в фазе II (1/10)

можно определить параметры выпавшей фракции (\bar{x}_n^{II} , \bar{x}_w^{II} и соотношение объемов фаз). Точность определения в обоих случаях определяется точностью, с которой воспроизводится вес фракции при найденных ее характеристиках.

Известно, что параметр зависит от концентрации [6]

$$\chi = \chi_0 (1 + \pi c_p),$$

где χ_0 – константа; π – параметр, характеризующий концентрационную зависимость χ ; c_p – объемная концентрация раствора. Поскольку после

выделения фракции меняется объем системы $V_{0i} = V_0 - \sum_{j=1}^i V_{2j}$ (V_0 – исходный объем системы, V_{2i} – объем фазы II) и количество полимера, остающееся в растворе, то меняется и концентрация раствора, а следовательно, должен меняться параметр χ . После выпадения фракции параметр χ можно записать в виде [4]

$$\chi = \frac{1}{(c_p(2)^2 - c_p(1)^2) + \pi(c_p(2)^3 - c_p(1)^3)} \times \\ \times \left\{ \ln \frac{1 - c_p(1)}{1 - c_p(2)} + c_p(1) - c_p(2) + \frac{1+Q}{V_0 Q} \left[\frac{(1+Q)\rho}{\bar{x}_n^{\text{II}}} - \frac{\sum G_0(x)_i}{\bar{x}_n^0} \right] \right\},$$

где $c_p(1)$ и $c_p(2)$ – объемные концентрации полимера в фазах I и II. В этом случае χ зависит от \bar{x}_n^0 и \bar{x}_n^{II} , поэтому, решая это уравнение относительно \bar{x}_n^{II} , получаем

$$\bar{x}_n^{\text{II}} = [(1+Q)^2 \rho] / \left\{ V_0 Q \left[(c_p(2)^2 - c_p(1)^2) + \pi(c_p(2)^3 - c_p(1)^3) \right] \chi - \right.$$

$$-c_p(1) + c_p(2) - \ln \frac{(1-c_p(1))}{(1-c_p(2))} + \frac{(1+Q) \sum G_0(x_i)}{V_0 Q \bar{x}_n^0} \Big\}$$

Следовательно, меняя χ произвольным образом, можно подобрать такое \bar{x}_n^{II} , чтобы выделить в фазу II заданное количество полимера. Однако на практике это не удалось, χ слабо меняется с концентрацией, и точность определения \bar{x}_n^{II} в этом случае очень низка (рис. 1). Поэтому выделение второй и последующих фракций проводили первым способом [4]. В качестве исходного распределения рассматривалось наиболее вероятное распределение как характерное для многих процессов поликонденсации, в которых реакция идет с бифункциональными мономерами

$$G_0(x) = \frac{1}{\bar{x}_n^{0.2}} x \exp(-x/\bar{x}_n^0),$$

где $\bar{x}_n^0 = 150$, исходное количество полимера $P_0 = 1$, т. е. $\sum G_0(x) = 1$.

Большое значение имеет способ задания веса фракции, т. е. в нашем случае определение очередного количества полимера достигшего состояния, при котором он выпадает в осадок, M_{kp} . Поскольку параметр χ зависит не только от \bar{x}_n^{II} , но и от концентрации раствора и количества полимера, выпадающего в осадок, то, как показано в работах [4, 7], селективность и ширина фракции сложным образом зависят от веса выделяемой фракции. В то же время помимо селективности нужно ввести скорость процесса восстановления исходного распределения в фазе I. В качестве общего для них параметра выбрали вес фракции ρ_i . За один и тот же промежуток времени чем меньше ρ_i , тем медленнее протекают оба процесса — восстановление исходного распределения и разделение фаз. Таким образом, вводим соотношение скоростей реакции в фазе I и фазового разделения. Условно будем считать его равным $k_1 = \bar{x}_n^0 / \bar{x}_n^I$.

Кроме того, известно, что по мере исчерпания мономера скорость реакции замедляется. Таким образом, постоянная величина ρ_i нам не подходит. Для введения такой зависимости провели три фракционирования, в которых вес фракции менялся в ходе фракционирования как $1/n$, т. е.

$$\rho_i = \left(P_0 - \sum_{j=1}^{i-1} \rho_j \right) / n \quad (n=10, 15, 20)$$

В этом случае мы имеем три равнозамедленных процесса, из которых первый при $n=10$ наиболее быстрый, а третий при $n=20$ наиболее медленный.

Таким образом, вес фракции меняется в ходе фракционирования, постепенно уменьшаясь, как бы вводя зависимость скорости процесса от концентрации полимера в фазе I. Поскольку при таком методе осаждения исчерпать до конца вещество невозможно, задались условием, чтобы в фазе I оставалось не более 6% исходного количества полимера. Поэтому для $n=10$ высажено 27 фракций, для $n=15$ — 40 фракций и для $n=20$ — 55 фракций.

На рис. 2 приведены характеристики выделяющихся фракций, когда в фазе I идет реакция, и вес фракции равен $1/10$ и $1/20$ от оставшегося вещества в растворе. Видно, что при одном и том же количестве полимера, выпавшего в фазу II, \bar{x}_n^{II} , \bar{x}_w^{II} и полидисперсность фракций выше в том случае, когда скорость восстановления исходного распределения ниже ($1/20$), а параметр χ , определяющий селективность разделения фаз, выше при более быстром процессе ($1/10$). То и другое логично оправдывает принятые нами в этой схеме допущение относительно характера изменения ρ_i .

Для процессов, происходящих в фазе II, рассмотрим четыре случая: когда в фазе II реакции нет и фракции полимера просто накапливаются; когда реакция протекает со скоростью меньшей, равной или большей, чем в фазе I.

Поскольку параметры ММР определяются соотношением скоростей процессов, как химических, так и физических, имеющих место в условиях синтеза полимеров, будем считать, что в фазе II в ходе реакции \bar{x}_n^{II} будет увеличиваться пропорционально увеличению \bar{x}_n^I с коэффициентом пропорциональности $K=v_1/v_2$. Пусть в фазе I за промежуток времени от выпадения i -й фракции до выпадения $(i+1)$ -й фракции ММ возрастает от \bar{x}_n^I до \bar{x}_n^0 , т. е. $k_i = \bar{x}_n^0/\bar{x}_n^I$, тогда с учетом соотношения скоростей реакции в фазах I и II, постоянного в ходе всего процесса, ММ осадка должна увеличиться в $k_2 = k_i/K$. Расчеты проводили следующим образом.

Распределение в осадке $G_{II}^{Ioc}(x)$ находим суммированием распределения, находящегося в фазе II к моменту выделения очередной фракции, и распределения этой фракции. Рассчитываем среднечисленную и средневесовую степени полимеризации фазы II до начала реакции в ней

$$\bar{x}_n^{IIoc} = \frac{\sum G_{II}^{Ioc}(x)}{\sum G_{II}^{Ioc}(x)/x}, \quad \bar{x}_w^{IIoc} = \frac{\sum x G_{II}^{Ioc}(x)}{\sum G_{II}^{Ioc}(x)}$$

Умножив \bar{x}_n^{IIoc} на k_2 , получаем \bar{x}_n^p — среднечисленную степень полимеризации фазы II к моменту выпадения уже следующей фракции. Полидисперсность фазы II после прохождения в ней реакции вычисляем по формуле [8]

$$\bar{x}_w^p/\bar{x}_n^p = \frac{\bar{x}_w^{IIoc}}{\bar{x}_n^{IIoc}} \frac{1}{k_2} + 2 \left(1 - \frac{1}{k_2} \right)$$

После прохождения реакции распределение в фазе II уже не будет наиболее вероятным. Рассчитываем его по уравнению Шульца — Зимма

$$G_0^p(x) = \frac{(t+1)^{t+1} \bar{x}^{t+1} \exp \frac{-\bar{x}(t+1)}{\bar{x}_n^p}}{(\bar{x}_n^p)^{t+1} \Gamma(t+1)},$$

$$\text{где } t = \frac{2 - \bar{x}_w^p/\bar{x}_n^p}{\bar{x}_w^p/\bar{x}_n^p - 1}.$$

Это уравнение используем при повторении расчета для определения распределения в фазе II при выпадении следующей фракции до начала реакции в ней и т. д. Такие расчеты проведены для случаев, когда в фазе I 1/20 (реакция самая медленная) и 1/10 (реакция самая быстрая).

На рис. 3 приведены характеристики фазы осадка (т. е. \bar{x}_n) для самой медленной (1/20) и самой быстрой реакции (1/10) восстановления исходного распределения в фазе I. В том случае, когда реакция в фазе II не идет ($k_2=0$), \bar{x}_n^{II} выше для более медленной реакции (1/20). Если скорость реакции в фазе II меньше, чем в фазе I, ($K>1$), \bar{x}_n^p выше для более быстрой реакции (1/10). При равенстве скоростей реакции $K=1$, \bar{x}_n^p выше для более медленной (1/20), и с ростом скорости в фазе II по сравнению с фазой I ($K<1$) это различие возрастает.

На рис. 4 приведены зависимости полидисперсности фазы II от количества выпавшего полимера при разных скоростях реакции в фазе II и при двух разных скоростях реакции в фазе I (сплошные линии для случая 1/20, штриховые для более быстрой реакции 1/10). Кривые I и I' построены для случая, когда реакция в фазе II не идет. Рассмотрим его подробнее. В нашем случае выпадение фракции в осадок происходило тогда, когда статистическая ширина ММР достигала соотношения $\bar{x}_w^p/\bar{x}_n^p = 2$. Ширина ММР осадка в конце реакции была значительно меньше, и чем быстрее восстанавливалось исходное распределение в фазе I (1/10) тем уже получалось ММР осадка. Если же в фазе II реакция продолжалась, то полидисперсность осадка зависела от соотношения скоростей реакций в обеих фазах и превышала два только при $K<1$.

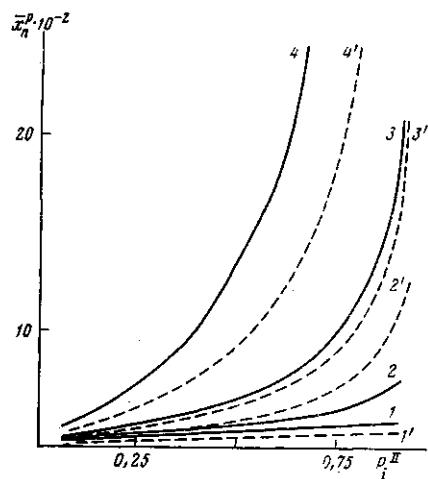


Рис. 3

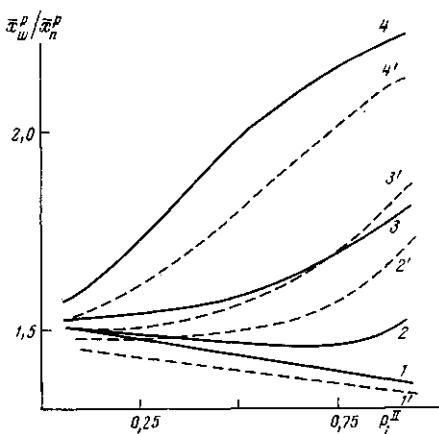


Рис. 4

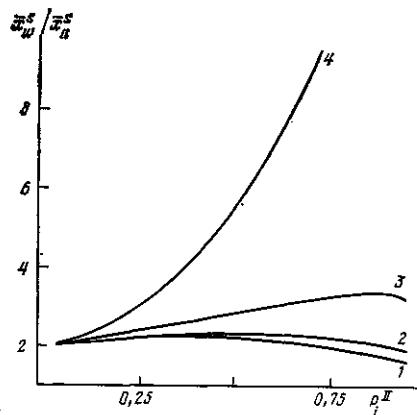


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость среднечисленного коэффициента полимеризации от количества полимера, выпавшего в фазу II, при различном соотношении скоростей реакций в фазах I и II: 1, 1' — реакция в фазе II не идет, $k_2=0$; 2, 2' — $K>1$; 3, 3' — $K=1$; 4, 4' — $K<1$

Рис. 4. Полидисперсность фазы II в зависимости от количества полимера, выпавшего в фазу II при различном соотношении скоростей реакций в фазах I и II: 1, 1' — $k_2=0$; 2, 2' — $K>1$; 3, 3' — $K=1$; 4, 4' — $K<1$

Рис. 5. Полидисперсность системы в целом в зависимости от количества полимера в фазе II при различном соотношении скоростей реакций в фазах I и II для самой медленной реакции (1/20): 1 — $k_2=0$; 2 — $K>1$; 3 — $K=1$; 4 — $K<1$

Интересно рассмотреть полидисперсность всей системы в целом (фазы I и II) в зависимости от количества выпавшего в осадок полимера. \bar{x}_n^s и \bar{x}_w^s системы вычисляются по формулам

$$\bar{x}_{n_i}^s = \left[\frac{P_i^I}{\bar{x}_{n_i}^0} - \frac{P_i^{II}}{\bar{x}_{n_i}^p} \right]^{-1}, \quad \bar{x}_w^s = P_i^I \bar{x}_{w_i}^0 + P_i^{II} \bar{x}_{w_i}^p,$$

где P_i^I — количество полимера в данный момент в фазе I; P_i^{II} — в фазе II.

На рис. 5 представлены характеристики полидисперсности всей системы в зависимости от количества выпавшего в осадок полимера при разных соотношениях скоростей реакции в фазах I и II для случая равнозамедленной реакции 1/20 (реакция самая медленная). Как видно из рисунка, полидисперсность изменяется в широких пределах. Этот случай легко моделировать в эксперименте. Остановив реакцию в любой момент времени и измерив количество полимера в фазе II, \bar{x}_n^s и \bar{x}_w^s системы, можно в координатах этого рисунка судить о соотношении скоростей процесса.

Таким образом, принятый метод учета соотношения скоростей реакции и селективности осаждения позволил в принципе решить вопрос о характере изменения ММР в процессе двухфазной поликонденсации и показать, что она представляет уникальную возможность выбором соответствующей среды для проведения реакции целенаправленно и с легко достижимой воспроизводимостью менять ММР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травников А. П., Раубах Х. Х., Хайн Д. // Изв. АН Каз. ССР Сер. хим. 1981. № 6. С. 52.
2. Korsak V. V., Pavlova S. S. A., Timofeeva G. I., Krojan S. A., Kronegauz E. S., Travnikova A. P., Raubach H., Schulz G., Gnauck R. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 1. P. 22.
3. Blagodatskikh I. V., Bragina T. P., Dubrovina L. V., Pavlova S. S. A., Korsak V. V. // Acta Polymerica. 1986. V. 37. № 3. S. 156.
4. Kamide K., Sugamiya K. // Makromolek. Chem. 1970. B. 139. № 1. S. 197.
5. Ронова И. А., Гладкова Е. А., Дубровина Л. В., Павлова С.-С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 571.
6. Kamide K., Sugamiya K., Kawai T., Miyazaki Y. // Polymer J. 1980. V. 12. № 1. S. 67.
7. Kamide K., Miyazaki Y., Yamaguchi K. // Makromolek. Chem. 1973. B. 173. № 1. S. 157.
8. Kilkson H. // Industr. Engng Chem. 1964. V. 3. № 2. P. 281.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
9.IX.1987

MATHEMATICAL MODEL OF TWO-PHASE SYNTHESIS

Pavlova S.-S. A., Ronova I. A.

Summary

The synthesis of a polymer in solution has been simulated with computer for the case of the reaction proceeding both in solution and precipitate phases. The variation of conditions of such two-phase synthesis permits to obtain a polymer having the MMD of various width. The narrow MMD corresponds to the case when the polymerization in solution proceeds up to some critical MM, then a polymer precipitates and in the precipitate phase the reaction does not proceed. When the reaction continues in the precipitate phase the width of MMD is increased with increase of the rate of the reaction.