

ТЕОРИЯ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.199:542.954

© 1992 г. Н. В. Лукашева

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО СИНТЕЗА
СОПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ НЕРАВНОВЕСНОЙ
СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

С помощью метода Монте-Карло при учете получаемых из кинетических уравнений, описывающих реакцию интербиполиконденсации, вероятностей вступления в реакцию различных функциональных групп разработан алгоритм, позволяющий моделировать синтез молекул сополимеров при неравновесной сополиконденсации. Рассмотрен случай функционально независимых реакционноспособных групп сомономеров и интеркомпонента. Моделировались различные случаи дозировки компонентов. Проведен детальный анализ микроструктуры продуктов синтеза при частичной и полной конверсии компонентов. Наблюдается хорошее согласие между результатами, полученными при моделировании процесса интербиполиконденсации, и данными, известными из решения кинетических уравнений.

Вопрос о микрогетерогенности, т. е. о характере распределения звеньев в линейных макромолекулах поликонденсационных сополимеров изучался как экспериментально [1, 2], так и теоретически [3–6]. В настоящей работе предложен способ моделирования синтеза цепей сополимеров в процессе интербиполиконденсации (по терминологии авторов работы [3]) с помощью метода Монте-Карло. Интербиполиконденсация – это такой случай синтеза, когда исходная смесь состоит из трех компонентов A–R–A, B–S–B и C–I–C, из которых первые два называются сомономерами и между собой непосредственно не реагируют, а поликонденсация осуществляется благодаря тому, что каждый из них взаимодействует с третьим, называемым интеркомпонентом. Образующиеся в процессе интербиполиконденсации цепи имеют такое строение, при котором сомономерные звенья чередуются со звеньями интеркомпонента. Реакционные способности вторых групп интеркомпонента и сомономеров при вступлении первых групп в реакцию конденсации могут меняться. В настоящей работе рассмотрен только случай независимых функциональных групп.

Вероятность образования в формирующейся цепи последовательности I–R (I–S) или вероятность осуществления реакции между группами A и C (B и C) определяется отношением количества функциональных групп A (B), вступающих в реакцию в единицу времени, к суммарному количеству функциональных групп (A и B), вступающих в реакцию в единицу времени

$$P_{I-R} = \frac{d[I-R]}{d[I-R] + d[I-S]} \quad (1)$$

$$P_{I-S} = 1 - P_{I-R}. \quad (2)$$

отношение вероятностей

$$\frac{P_{I-R}}{P_{I-S}} = \frac{d[I-R]}{d[I-S]} \quad (3)$$

Из известных уравнений, описывающих интербинарную конденсацию [3],

$$\frac{d[I-R]}{d[I-S]} = \frac{K_{AB}[A][C]}{K_{AB}[B][C]} = \frac{K_{AC}[A]}{K_{BC}[B]} \quad (4)$$

а, следовательно,

$$\frac{P_{I-R}}{P_{I-S}} = \frac{K_{AC}[A]}{K_{BC}[B]}, \quad (5)$$

где K_{AC} и K_{BC} – константы скорости взаимодействия соответствующих групп, $[A]$ и $[B]$ – концентрации функциональных групп.

В предлагаемой модели берутся два массива: массив чисел, нумерующих молекулы интеркомпонента, и массив чисел, нумерующих молекулы сомономеров, взятые в требуемом соотношении. На каждом шаге случайным образом из заданного массива выбирается молекула интеркомпонента. Затем необходимо определить вероятность формирования последовательности $I-R$ ($I-S$). Для этого подсчитывается количество непрореагировавших на данный момент групп А – пусть оно равно n (и группы $B-m$). Можно определить $[A]=n/(n+m)$ и $[B]=m/(n+m)$. Тогда

$$\frac{P_{I-R}}{P_{I-S}} = \frac{K_{AC}n}{K_{BC}m} = \frac{n}{(1/K)m}, \quad (6)$$

где $K=K_{AC}/K_{BC}$.

Учитывая соотношение (2), получим

$$P_{I-R} = \frac{n}{n + (1/K)m} \quad (7)$$

После выбора какого-либо интеркомпонента и определения величины P_{I-R} на данном этапе выбрасывается случайное число $\xi_i(0-1)$. Если $\xi_i \leq P_{I-R}$, то случайным образом выбирается какая-либо из непрореагировавших групп А и фиксируется образование последовательности I–R. Если $\xi_i > P_{I-R}$, то выбирается какая-либо из непрореагировавших групп В и фиксируется образование последовательности I–S. Из розыгрыша выбирают те интеркомпоненты и сомономеры, у которых прореагировали обе функциональные группы. Возможность замыкания кольца, т. е. взаимодействия функциональных групп, находящихся на концах одной и той же цепочки, исключена. Цепь строится до полного исчерпания всех компонентов исходной смеси. Результаты расчетов во всех случаях приведены для цепочек, содержащих 200 сомономерных звеньев и соответственно 200 звеньев интеркомпонента. Усреднение проводилось по 50 цепочкам. Полученные данные сравнивали с результатами, известными из решения кинетических уравнений [3–6], а также с экспериментальными данными [1, 2].

На практике при проведении синтеза в основном используются следующие способы дозировки сомономеров и интеркомпонентов [5]: одновременная загрузка всех компонентов; постепенное добавление интеркомпонента к смеси сомономеров; постепенное добавление смеси обоих сомономеров к интеркомпоненту; первоначальная конденсация одного из сомономеров с избытком интеркомпонента с последующим добавлением к полученным промежуточным продуктам второго сомономера; получение промежуточных продуктов раздельной поликонденсацией сомономеров

(в одном случае с недостатком, во втором с избытком интеркомпонента) с последующей поликонденсацией этих продуктов между собой.

Наши практические интересы связаны с синтезом полииминидов. Поэтому мы ограничимся рассмотрением первого и второго способов дозировки, а также аналогичного последнему из перечисленных выше трехстадийного способа, но в этом случае промежуточные продукты получаются раздельной поликонденсацией обоих сомономеров с недостатком интеркомпонента.

Более детально остановимся на анализе результатов моделирования синтеза по первому способу дозировки компонентов — при одновременной загрузке всех компонентов. Были получены данные о долях прореагировавших функциональных групп сомономеров и о долях триад $-R-I-R$, $-S-I-S$ и $-R-I-S$ на различных этапах синтеза, о долях триад в синтезированных цепях в зависимости от соотношения констант скоростей реакции функциональных групп сомономеров с функциональными группами интеркомпонента и от исходного состава смеси. В каждом случае определяли коэффициенты микрогетерогенности системы по долям триад

$$K_m = \frac{P_{RIS}}{P_{RIS} + 2P_{RIR}} + \frac{P_{RIS}}{P_{RIS} - 2P_{SIS}} \quad (8)$$

В работе [4] было показано, что ход процесса интербиноликонденсации для случая не меняющихся в течение реакции реакционных способностей всех функциональных групп можно описать одним дифференциальным уравнением с одной переменной. Были, в частности, получены зависимости доли прореагировавших групп одного из сомономеров от степени завершения реакции для различных соотношений констант скоростей. На рис. 1 представлены полученные в результате моделирования и рассчитанные в работе [4] зависимости относительного количества прореагировавших групп первого сомономера (сомономера с большей константой скорости) от степени завершения реакции для ряда значений K (исходный сомономерный состав 50 : 50). Для $K=1$ и уравнение и модельный расчет дадут прямую, совпадающую с осью абсцисс. С ростом K в случае моделируемого синтеза количество функциональных групп сомономера, вступающих в реакцию на начальных и промежуточных стадиях, несколько больше, чем в случае численного решения уравнения, и исчерпание их соответственно происходит раньше. На завершающих этапах синтеза кривые совпадают. Наблюдающееся расхождение обусловлено тем, что мы рассматриваем не очень длинные цепи. Расчет для достаточно длинных цепей требует больших затрат машинного времени. Как будет видно из дальнейшего сопоставления с экспериментальными и теоретическими данными, расчет для таких не слишком длинных цепей дает хорошие результаты.

Коэффициент микрогетерогенности, характеризующий микроструктуру сополимерной цепи, рассчитывают по долям триад (или по средним длинам блоков, но только для бесконечно длинных цепей). Можно проследить за тем, как меняются доли триад на каждой стадии синтеза. На рис. 2 приведены кривые, характеризующие изменения долей триад $R-I-R$, $S-I-S$ и $R-I-S$ на различных стадиях синтеза для значений $K=2$, $K=50$ и исходного сомономерного состава 50 : 50. В случае $K=1$ доли однотипных контактов (триад $R-I-R$, $S-I-S$) на всех стадиях синтеза остаются постоянными и равными 0,25, а доли смешанных контактов (триад $R-I-S$) на всех стадиях синтеза равны 0,5. С увеличением K на начальных этапах синтеза преобладают триады сомономера с большей константой скорости, с завершением синтеза доли однотипных контактов выравниваются.

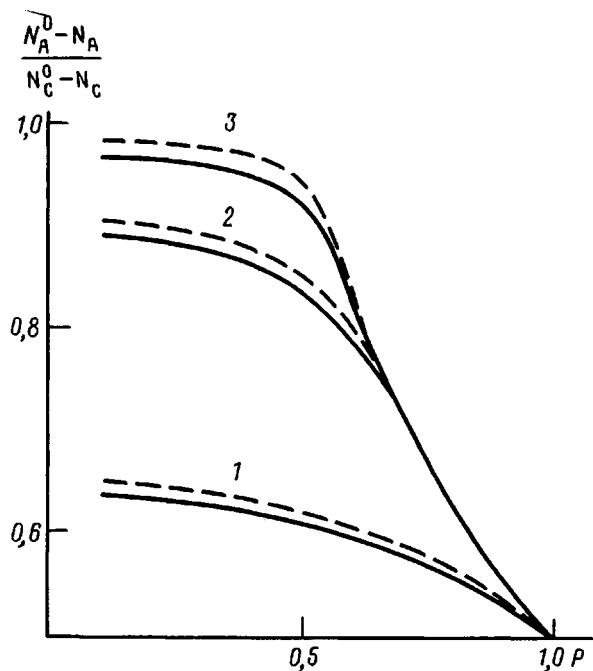


Рис. 1. Зависимости относительного количества прореагировавших групп наиболее активного сомономера $(N_A^0 - N_A)/(N_C^0 - N_C)$ (N_A , N_C – количество непрореагировавших функциональных групп А и С, N_A^0 , N_C^0 – их исходное количество) от степени завершения реакции p ($p=1 - N_C/N_C^0$) для $K=2$ (1), $K=10$ (2) и $K=50$ (3). Сплошные линии – результаты, полученные из кинетического уравнения [4], штриховые – результаты моделирования синтеза

Известно [3, 6], что при условии независимости функциональных групп интеркомпонента, и в частности при условии независимости функциональных групп всех компонентов, распределение звеньев в сополимере всегда будет статистическим, т. е. K_m всегда равно единице. Это означает, что для исходного состава 50 : 50 доли однотипных контактов в синтезированной цепочке должны составлять 0.25, а доли смешанных контактов 0.5 независимо от K (средняя длина блоков должна быть равна двум). В моделируемом синтезе для больших значений K ($K>10$) получаются несколько завышенные величины для долей триад R-I-R и S-I-S (≈ 0.3) и соответственно заниженные для доли триад R-I-S (≈ 0.4). Оценка K_m дает величины 0.8 ($K=10$) и 0.77 ($K=50$) и средние длины блоков ≈ 2.5 ($K=10$) и 2.6 ($K=50$). Как уже отмечалось, причина расхождения модельных и теоретических результатов в том, что моделируется синтез не очень длинных цепей.

Для цепей полимеров со статистическим распределением звеньев зависимости долей триад –R-I-R–, –S-I-S– и –R-I-S– от исходного сомономерного состава должны для любого соотношения констант скоростей реакций представлять собой кривые типа распределения Бернулли, причем для всех K они должны совпадать. На рис. 3 приведены такие зависимости для случаев моделируемого синтеза с $K=1$ и $K=50$. Для больших K ($K=50$) наблюдается, как этого и можно было ожидать, некоторое качественное расхождение со случаем $K=1$, причина которого отмечалась выше.

Таким образом, из анализа результатов моделирования процесса интерниполиконденсации, проводимого при одновременной загрузке всех

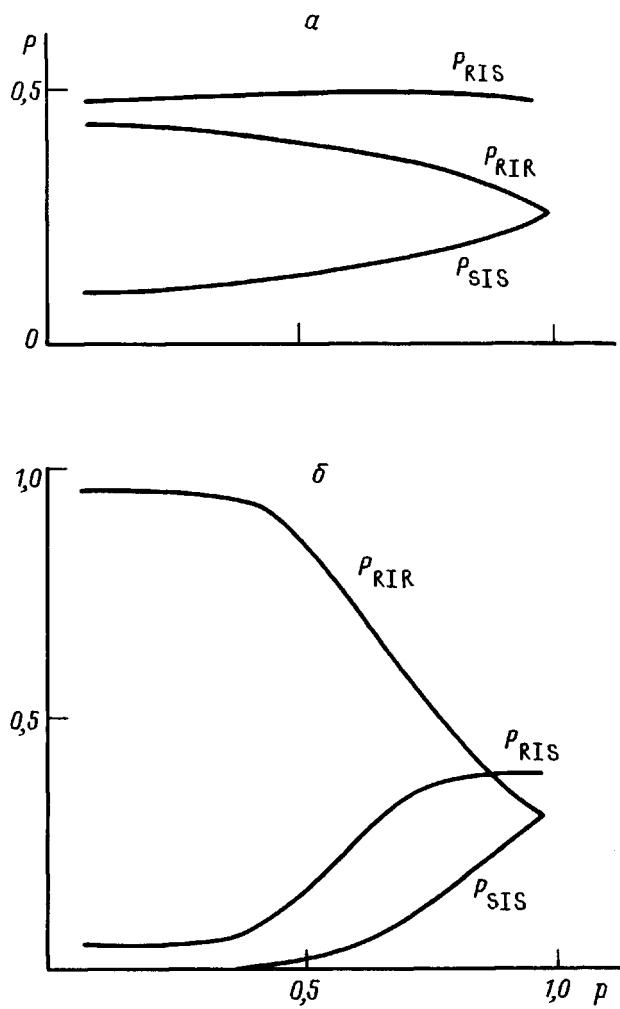


Рис. 2. Зависимости долей групп P_{RIR} , P_{SIS} , P_{RIS} от степени завершения реакции p для $K=2$ (а) и $K=50$ (б)

компонентов, можно сделать вывод, что предложенный способ моделирования правильно описывает синтез и позволяет получать характеристики микроструктуры цепи и промежуточных продуктов на любых этапах синтеза.

Рассмотрим второй способ дозировки, когда синтез сополимерной цепи проводится при постепенном добавлении интеркомпонента к смеси сомономеров. Скорость добавления интеркомпонента такова, что все функциональные группы интеркомпонента успевают прореагировать. В табл. 1 представлены данные, полученные в результате моделирования синтеза при постепенном добавлении интеркомпонента в реакционную смесь — доли звеньев обоих (R, S) сомономеров, находящихся либо на концах олигомеров, либо внутри олигомерных цепочек, на различных этапах синтеза. Приведены данные для случаев $K=10$ и $K=50$ и исходного сомономерного состава 50 : 50. Для $K=10$ уже на ранних стадиях синтеза кроме концевых звеньев менее активного сомономера S появляются также звенья этого сомономера, находящиеся внутри олигомерных

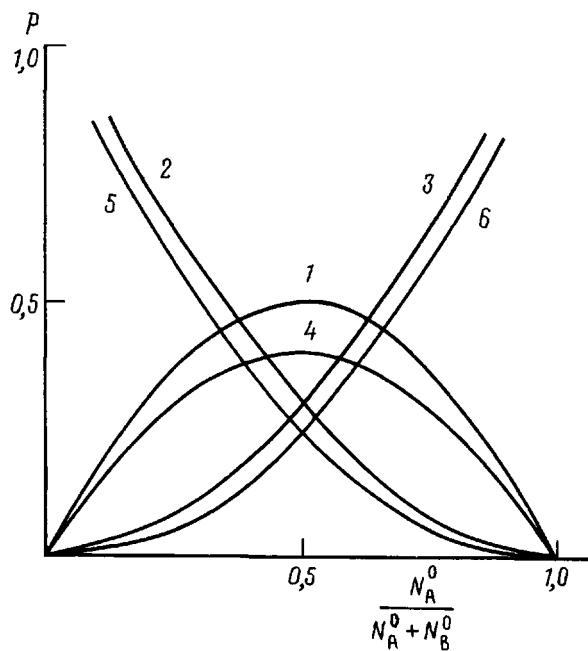


Рис. 3. Зависимости долей триад P_{RIR} (1, 4), P_{SIS} (2, 5) и P_{RIS} (3, 6) в синтезированных цепях от исходного сомономерного состава для $K=1$ (1-3) и $K=50$ (4-6)

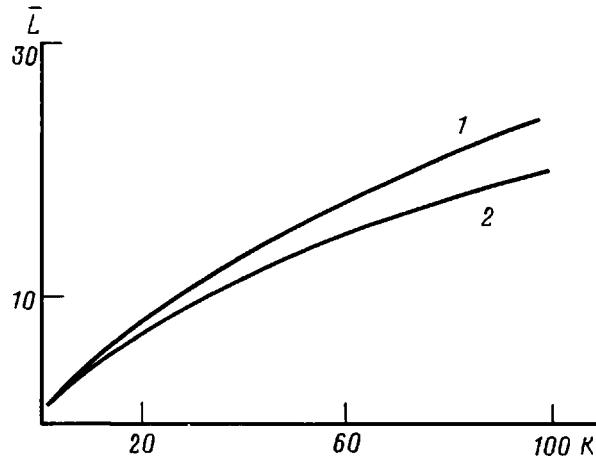


Рис. 4. Зависимости средних длин блоков \bar{L}_R (1) и \bar{L}_S (2) от K при постепенном добавлении интеркомпонента (равными порциями по 5%) к смеси сомономеров

цепочек. Можно сделать вывод о том, что цепочка формируется так, что в ней образуется большое число разнотипных контактов и, следовательно, средняя длина блоков должна быть невелика. В случае $K=50$ внутри олигомерных цепочек звенья менее активного сомономера начинают появляться практически только после полного исчерпания звеньев более активного сомономера R , следовательно, в цепи должны формироваться длинные блоки.

На рис. 4 показано, как изменяется средняя длина блоков в зависимости от величины K . Действительно, средняя длина блоков с увели-

Таблица 1

Доля (в %) сомономерных звеньев, находящихся на концах и внутри олигомерных цепочек, формирующихся на различных этапах добавления интеркомпонента в реакционную смесь

С—I—С, %	A—R	B—S	R	S	A—R	B—S	R	S
	концевые		внутренние		концевые		внутренние	
	$K = 10$				$K = 50$			
10	26,4	3,1	5,2	0,0	27,3	0,3	6,3	0,0
20	36,2	6,9	18,3	0,1	36,4	1,1	21,3	0,0
30	36,5	11,2	35,7	0,5	36,1	2,2	41,3	0,1
40	29,5	15,8	56,0	1,4	24,2	3,6	65,9	0,12
50	16,9	21,1	77,6	3,4	6,1	7,5	92,9	0,3
60	4,3	30,0	94,8	8,0	0,0	28,6	100,0	5,7
70	0,2	37,2	99,8	21,5	0,0	37,4	100,0	21,3
80	0	36,0	100,0	42,0	0,0	34,4	100,0	42,8
90	0	23,3	100,0	68,4	0,0	22,3	100,0	68,9

чением K растет, а величина K_m соответственно падает (рис. 5). Сравнение с результатами численного решения кинетических уравнений для второго способа дозировки [5] показывает (рис. 5), что предлагаемый способ моделирования дает результаты, правильно характеризующие микроструктуру синтезируемой сополимерной цепи.

При проведении трехстадийного синтеза сначала (на первой стадии) к первому сомономеру добавляется некоторое количество интеркомпонента, затем ко второму сомономеру добавляется такое же количество интеркомпонента и на третьей стадии продукты, полученные на предыдущих стадиях, взаимодействуют с остатком интеркомпонента. В табл. 2 представлены результаты, характеризующие микроструктуру сополимерных цепей, полученных при моделировании синтеза по третьему способу — средние размеры блоков и значения K_m при варьировании доз интеркомпонента и для различных значений K . Из анализа результатов, приведенных в табл. 2, видно, что такой способ дозировки, как и второй способ, позволяет менять размеры блоков, но в этом случае зависимость от K слабая, все определяется количеством добавляемого к сомономерам интеркомпонента. Кинетические уравнения для такого способа дозиров-

Таблица 2

Средние размеры блоков и значения коэффициента микрогетерогенности для различных доз интеркомпонента и разных значений K (трехстадийный синтез)

С—I—С, % (по стадиям)	K	\bar{L}_R	\bar{L}_S	K_m
20, 20, 60	1	3,3	3,1	0,6
	10	4,13	4,0	0,5
	30	4,45	4,32	0,46
	100	4,4	4,28	0,46
30, 30, 40	1	5,0	4,93	0,4
	10	6,18	5,92	0,33
	30	6,61	6,31	0,31
	100	6,58	6,26	0,31
45, 45, 10	1	18,2	17,9	0,1
	10	23,0	22,0	0,08
	100	23,9	21,6	0,08

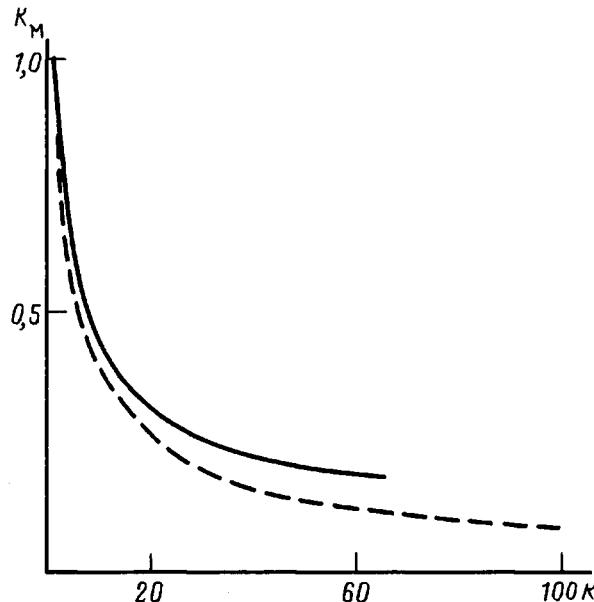


Рис. 5. Зависимость коэффициента микрогетерогенности K_m от K при постепенном добавлении (равными порциями по 5%) интеркомпонента к смеси сомономеров. Сплошная линия – результаты численного решения кинетических уравнений [5], штриховая – результаты моделирования

ки не рассматривались. Можно сравнить полученные нами результаты с экспериментальными данными. В работе [2] микрогетерогенность сополимеров, полученных трехстадийным способом на основе пиromеллитового диангидрида и смесей двух диаминов (*n*-фенилендиамина и бензидина), оценивали по спектрам ПМР. Для случая исходного сомономерного состава 50 : 50 и поэтапного добавления интеркомпонента 30–40–40% анализ спектров показал, что сополимер содержит блоки со средней длиной ≈ 6 звеньев. Наши оценки средних длин блоков для такой же дозировки интеркомпонента дают близкие результаты (табл. 2).

Таким образом, из анализа результатов моделирования синтеза цепей сополимеров при неравновесной интербиполиконденсации, проводимого при различных способах загрузки компонентов и при условии функциональной независимости реакционноспособных групп сомономеров и интеркомпонента, можно сделать вывод о том, что предложенный в этой работе способ моделирования синтеза сополимерных цепей позволяет получить характеристики правильно описывающие микроструктуру цепей, а также состав и микроструктуру промежуточных продуктов на любых стадиях синтеза. Моделирование процесса интербиполиконденсации для случаев функционально зависимых активных групп интеркомпонента и сомономеров будут рассмотрены в дальнейших работах.

Автор выражает благодарность В. М. Денисову за полезное обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S., Nagiev Z. M., Urtman Ya. G., Alekseeva S. G., Slonim I. Ya. // Makromolek. Chem. 1983, V. 184, № 2, S. 235.
2. Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Лаврентьев В. К., Кравобоков В. В., Склизкова В. П., Кожурникова Н. Д., Кудрявцев В. В., Лукашева Н. В., Денисов В. М., Смирнова В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990, Т. 32, № 5, С. 1107.

3. Кучанов С. И. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2140.
4. Boriniec S. // Acta Polymerica. 1988. V. 39. № 10. P. 545.
5. Кучанов С. И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1125.
6. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 136.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
25.04.91

N. V. Lukasheva

**MONTE CARLO SIMULATION OF SYNTHESIS OF COPOLYMER
CHAINS IN NONEQUILIBRIUM COPOLYCONDENSATION**

S u m m a r y

The algorithm of simulation of synthesis of copolymer molecules as a result of nonequilibrium copolycondensation has been proposed using the probabilities of the reaction of various functional groups obtained from kinetic equations of interbipolycondensation process. The case of functionally independent reactive groups of comonomers and intercomponent is described. Various components ratios are considered. Microstructure of the synthesis products is analysed in details for the partial and full conversion of components. Results of Monte Carlo simulation of the interbipolycondensation process coincide well with those obtained from the solution of kinetic equations.