

© 1992 г. С. А. Кондратов, Ю. П. Кудюков, А. В. Савицкая,
В. З. Маслош, Е. В. Литвинова

**РАСЧЕТ ВЕРХНЕЙ И НИЖНЕЙ ТОЧЕК
ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЛИНЕЙНЫЙ
ОЛИГОМЕР – ТРИ- ИЛИ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ
МОНОМЕР МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

В последнее время возрос практический интерес к взаимодействию линейных олигомеров с полифункциональными мономерами, приводящими к образованию сетчатых структур. Для предсказания критических точек гелеобразования использовали моделирование реакции трехмерной поликонденсации методом Монте-Карло. Результаты компьютерных расчетов нижнего и верхнего пределов гелеобразования близки к экспериментальным данным.

Один из способов переработки вторичного ПЭТФ состоит в переэтерификации его различными полиолами. Олигоэфиры, получаемые этим способом, используют в качестве пленкообразователей. Реакция переэтерификации ПЭТФ полиолами трудно контролируема с точки зрения гелеобразования реакционной массы. Для определения точек гелеобразования реакционных систем с использованием полифункциональных мономеров пользуются статистическим методом Флори или уравнением Карозерса. Однако при расчете этими способами степени завершенности реакции в момент гелеобразования не учитываются деструктивные процессы, протекающие при взаимодействии полимера с полиолами.

Поэтому для расчета верхнего и нижнего пределов гелеобразования в системе ПЭТФ – полиол использовали статистическое моделирование поликонденсации методом Монте-Карло, широко применяемым для расчета и моделирования различных свойств полимерных молекул [1, 2]. На практике чаще всего встречаются три- и тетрафункциональные мономеры, относящиеся к группам симметрии C_{2v} (глицерин), C_{3v} (триметилолпропан) и C_{4v} (пентаэритрит). В связи с этим целесообразно исследовать взаимодействие линейного полимера с мономерами указанной симметрии.

В основу модели поликонденсации положены следующие допущения.

1. Совокупность молекул полимеров (исходного и образующегося в процессе протекающих реакций) рассматривается как матрица, строки которой представляют собой описание отдельных молекул. Каждая молекула полимера рассматривается как совокупность структурных элементов, входящих в ее состав, поэтому каждая вектор-строка молекулярной матрицы характеризует количество тех или иных структурных элементов. Возможные структурные элементы для взаимодействия исходного полимера структуры $-B-(A-B)_{n-1}-A-B-$ (B – концевая группа, A – второй, AB – чередующийся фрагмент полимерной цепи) с трифункциональным мономером симметрии C_{2v} (C), C_{2v} ($>C\cdot$) и C_{4v} ($>C<$) представлены в табл. 1 и 2.

2. В силу принципа Флори [3] полагается, что реакционная способность связи $A-B$ одинакова, независимо от положения фрагмента в полимерной цепи, т. е. вероятность взаимодействия для каждого фрагмента одинакова. В соответствии с этим можно формально рассматривать структурные фрагменты внутри молекул как незакрепленные, а химические реакции, протекающие в системе, – как случайное перераспределение структурных элементов между реагирующими молекулами в соответствии с типом реакции (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Реакции в системе линейный полимер—трифункциональный мономер

Реакция	Вероятность	Матрица структурных изменений						
		A-B-A	A-C-	A-C<	A-C-A	A-C-	A-C-	AB-
1. A-B-A + >C → AC + AB-	4α	-1	1	0	0	0	0	1
2. A-B-A + >C → A-C< + AB-	2β	-1	0	1	0	0	0	1
3. A-B-A + AC → C + AB-	2α	-1	-1	0	1	0	0	1
4. A-B-A + AC → C + AB-	2β	-1	-1	0	0	1	0	1
5. A-B-A + A-C< → C + AB-	4α	-1	0	-1	0	1	0	1
6. A-B-A + A-C-A → A ₂ C + AB-	2α	-1	0	0	0	-1	1	1
7. A-B-A + A-C-A → A ₂ C + AB-	2β	-1	0	0	-1	0	1	1
8. A-C-A + C< → AC + AC'	4α	0	2	0	-1	0	0	0
9. A-C-A + C< → AC + A-C<	2β	0	1	1	-1	0	0	0
10. A-C-A + C< → A-C + A-C<	β	0	1	1	0	-1	0	0
11. A-C-A + C< → A-C + A-C'	2α	0	2	0	0	-1	0	0
12. A-C-A + C< → A-C + A-C<	β	0	0	2	0	-1	0	0
13. A-C-A + C< → A-C + A-C'	2α	0	1	1	0	-1	0	0
14. A-C + C< → C + A-C'	2α	0	1	0	1	0	-1	0
15. A-C + C< → C + A-C<	β	0	0	1	1	0	-1	0
16. A-C + C< → A-C-A + A-C-	4α	0	1	0	0	1	-1	0
17. A-C + C< → A-C-A + A-C<	2β	0	0	1	0	1	-1	0
18. AB- + C< → AC + -B-	2α	0	1	0	0	0	0	-1
19. AB- + C< → A-C + -B-	β	0	-1	0	1	0	0	-1
20. AB- + A-C → A-C-A + -B-	α	0	-1	0	1	0	0	-1
21. AB- + A-C → A-C-A + -B-	β	0	-1	0	0	1	0	-1
22. AB- + A-C< → A-C-A + -B-	2α	0	0	-1	0	1	0	-1
23. AB- + A-C-A → A ₂ C + -B-	β	0	0	0	-1	0	1	-1
24. AB- + A-C-A → A ₂ C + -B-	α	0	0	0	-1	1	1	-1

$$\Sigma 32\alpha + 16\beta$$

Таблица 2

Реакции в системе линейный полимер – тетрафункциональный мономер

Реакция	Вероятность	Матрица структурных изменений					
		A-B-A	A-C-	A,C<	A ₂ C-	A ₃ C	A ₄ B-
1. A-B-A+C → AC- + AB-	8α	-1	1	0	0	0	-1
2. A-B-A+A-C → A ₂ C< + AB-	6α	-1	-1	1	0	0	1
3. A-B-A+A ₂ C <→ A ₃ C- + AB-	4α	-1	0	-1	1	0	1
4. A-B-A+A ₃ C <→ A ₄ C+AB-	2α	-1	0	0	-1	1	1
5. A ₂ C< + C <→ A-C- + A-C-	8α	0	2	-1	0	0	0
6. A ₃ C- + C <→ A-C- + A ₂ C<	12α	0	1	1	-1	0	0
7. A ₄ C+ + C <→ A ₃ C- + A-C-	16α	0	1	0	1	-1	0
8. AB- + C <→ A-C- + B-	4α	0	1	0	0	0	-1
9. AB- + A-C → A ₂ C< + B-	3α	0	-1	1	0	0	-1
10. AB- + A ₂ C <→ A ₃ C- + B-	2α	0	0	-1	1	0	-1
11. AB- + A ₃ C <→ A ₄ C+ + B-	α	0	0	0	-1	1	-1

 $\Sigma 66\alpha$

3. Частота той или иной химической реакции определяется правилами сложения вероятностей. Если α — вероятность взаимодействия $A+C$, а β — вероятность взаимодействия $A+C\cdot$, то, например, вероятность взаимодействия $A+C$ составляет 4α , а $A+C\cdot - 2\beta$. Сумма вероятностей всех реакций в системе (табл. 1 и 2) равна единице, отсюда могут быть найдены α или сумма α и β и соответственно частота каждой реакции. Поскольку вероятность взаимодействия связана с константой скорости, в качестве отношения β/α могут быть использованы экспериментальные данные по константам скоростей реакций по функциональным группам разных типов.

Ниже рассмотрен алгоритм статистического моделирования трехмерной поликонденсации.

1. Задаются исходное количество молекул полимера и их структура, а также количество молекул три- или тетрафункционального мономера и, при необходимости, отношение β/α .

2. Производится розыгрыш номера реакции. Для этого предварительно строится вектор вероятностей F , компоненты которого определяются по формуле

$$F_i = F_{i-1} + P_i$$

$$F_0 = 0$$

(P_i — вероятность i -й реакции (табл. 1 и 2), $i=1-n$, где n — общее количество реакций). Очевидно, $F_n=1$. Генерируется случайное число ξ в интервале $(0; 1)$ и определяется интервал, внутри которого выполняется неравенство

$$F_{k-1} < \xi \leq F_k$$

Номер этого интервала равен номеру реакции (табл. 1 и 2).

Если выбранному номеру реакции k соответствует взаимодействие с участием три- или тетрафункционального мономера, то проверяется условие

$$M_t > 0$$

Если это условие не выполняется, то следует возвратиться на шаг 2; если оно выполняется — следует перейти на шаг 4.

Производится розыгрыш номера молекулы I по формуле

$$I_i = E(N\xi) + 1,$$

где ξ — случайное число ($0 < \xi < 1$); $E(N\xi)$ — целая часть произведения.

Если в реакции участвуют две молекулы полимера I_1 и I_2 , то разыгрываются номера двух молекул; если они совпадают, розыгрыши повторяются.

Для каждой из «выловленных» на шаге 4 молекул проверяется условие: отлично ли от нуля количество структурных элементов, участвующих в k -реакции. Если их количество равно нулю, производится возврат на шаг 2. Если это количество больше нуля, происходит переход на шаг 6.

Производится моделирование реакций. Процесс взаимодействия молекул I_1 и I_2 , участвующих в k -й реакции, можно рассматривать как первоначальное объединение i -х структурных элементов ($i=1, 2, \dots, P$), с учетом образовавшихся в реакции или израсходованных в ней, что регулируется матрицей, представленной в табл. 1, 2. Затем происходит случайное перераспределение структурных элементов между I_1 и I_2 .

$$\begin{aligned} C(I_1, i) &= E(M_i, \xi); C(I_2, i) = M_i - C(I_1, i) \\ M_i &= C(I_1, i) + C(I_2, i) + S(k, i) \\ (i &= 1, 2, \dots, P) \end{aligned}$$

Если в реакции происходит расходование мономера (табл. 1, реакции 1, 2, 8–17 или табл. 2, реакции 1, 5–8), то M_t уменьшают на единицу, количество молекул полимера увеличивают на единицу, добавляя к молекулярной матрице пустую строку, и присваивают I_2 номер этой строки.

Для реакции 18, 19 (табл. 1) и 8 (табл. 2), в которых расходуется свободный мономер и выделяется свободная молекула В, вторая молекула полимера не участвует

$$C(I_1, i) = C(I_1, i) + S(k, i)$$

В реакциях объединения осколков с выделением В (табл. 1, реакции 20–24 и табл. 2, реакции 9, 11) происходит уменьшение общего количества молекул полимера. Для учета этого после объединения по уравнению

$$C(I_1, i) = C(I_1, i) + C(I_2, i) + S(k, i)$$

содержимое строки с номером I_2 обращается в нуль. Если в процессе реакций выделяется В, то NB увеличивается на единицу.

После проведения распределения структурных элементов производится суммирование их общего количества в молекулах I_1 и I_2 ; сумма помещается в $(P+1)$ -й столбец молекулярной матрицы $\|C\|$.

По окончании моделирования проверяется, нет ли среди строк I_1 и I_2 пустых; при их наличии содержимое N -й строки переносится в нулевую строку, после чего содержимое N -й строки обнуляется, и количество молекул N уменьшается на единицу.

Перед началом розыгрыша запоминается исходное количество молекул полимера.

По окончании цикла розыгрыша из заданного количества повторений шагов 2–7 производится сравнение первоначального и конечного значений. Если эти значения не совпадают, то запоминается полученное значение N и розыгрыш повторяется снова. Если они совпадают, то структура молекулярной матрицы С выводится на печать и оператор на основании ее анализа (есть ли структурные элементы, способные к дальнейшему взаимодействию) принимает решение о продолжении расчетов или их прекращения.

В результате расчетов можно сделать следующие выводы. Во-первых, в итоге получается одна молекула полимера с большим суммарным количеством структурных элементов («большая молекула») или одна «большая молекула» и несколько осколков (молекул, содержащих 1–10 структурных элементов). Это отвечает возможности трехмерной поликонденсации. Во-вторых, в итоге получается значительное количество осколков и молекул, содержащих не более чем утроенное по сравнению с исходным олигомером суммарное количество элементов. Это отвечает невозможности гелеобразования.

Рассмотрим результаты компьютерных расчетов и их сопоставление с экспериментальными данными.

Учитывая ограниченное количество молекул, которым можно оперировать в методике Монте-Карло, необходимо установить, насколько устойчивы результаты, т. е. насколько сильно они изменяются при повторном проведении расчетов.

Как следует из данных табл. 3, рассмотренные алгоритмы обладают устойчивостью: при повторном проведении расчетов количество $B_{\text{своб}}$, которое должно выделяться, колеблется незначительно. Так же незначительно меняется соотношение $B_{\text{своб}}/B_{\text{связ}}$ при изменении $B_{\text{связ}}$ от 1010 до 5050, при постоянном отношении $M_t/NB_{\text{связ}}$. Следовательно, при расчетах можно варьировать как количество $B_{\text{связ}}$, так и M_t в широких пределах.

Варьируя соотношением $B_{\text{связ}}/M_t$, можно найти верхний и нижний пределы гелеобразования.

Результаты расчетов для трифункциональных мономеров с одинаковой функциональностью (триметилолпропан (ТМП)), с разной функциональностью (глицерин (ГЛ), $\beta/\alpha=0,2$ [4]) и с симметричным трифункциональным мономером (пентаэритрит (ПЭР)) приведены в табл. 4. Как следует из этих данных, верхний предел гелеобразования для всех трифункциональных и тетрафункциональных мономеров практически одинаков и составляет 1,2–1,3 моля мономера на 1 моль связанных группировок B в исходном олигомере. Нижний предел для трифункциональных мономеров с разными величинами β/α (1 и 0,2) также одинаков и составляет 0,15 г·моль мономера на 1 моль связанных группировок B . В отличие от трифункциональных мономеров для тетрафункционального мономера нижний предел значительно меньше, около 0,03 г·моль/моль.

Для проверки расчетных результатов поставлена серия экспериментов по взаимодействию ПЭТФ (количество звеньев 100) с триметилолпропаном, глицерином и пентаэритритом. Соотношения исходных компонентов, условия проведения эксперимента и полученные результаты представлены в табл. 5.

Результаты экспериментального определения выделения низкомолекулярного продукта полипереэтерификации и результаты расчета выделения бифункционального мономера по математической модели, приведенные в табл. 4 и 5, имеют хорошую сходимость, их различие не превышает 5–10%. Меньшее время достижения гелеобразования системой ПЭТФ – ГЛ по сравнению с аналогичной системой ПЭТФ – ТМП, отличающейся более реакционноспособным полиолом – ТМП, можно, по-видимому, объяснить протеканием при температурах выше 513 К реакций

Таблица 3
Проверка устойчивости алгоритмов расчета

Количество молекул полимера	Количество звеньев полимера	Общее количество Всвяз	Мономер	Количество молекул полимера		Итог	
				n	% к Всвяз	количество молекул полимера	количество
						n	% к Всвяз
50	100	5050	-C<	1000	19,8	1 - большая 1 - осколок	873 17,2
50	100	5050		1000	19,8	1 - большая 2 - осколки	874 17,2
50	100	5050		1000	19,8	1 - большая	872 17,2
10	100	1010		200	19,8	1 - осколок	177 17,5
50	100	5050	>C<	2000	19,8	1 - большая	876 17,3
50	100	5050		1000	19,8	1 - большая	879 17,4
10	100	1010		200	19,8	1 - большая	181 17,9
10	100	1010		200	19,8	1 - большая	172 17,0
10	100	1010		200	19,8	1 - большая	172 17,0

Таблица 4

Расчетные значения верхнего и нижнего пределов гелеобразования в системе линейный полимер – три (тетра)функциональный мономер

Количество молекул полимера	Количество Всвяз	Мономер	Отношение количества звеньев полимера к количеству молекул мономера	Итог	
				количество – характер полученных молекул	количество
				n	% к Всвяз
50	5050	ТМП (>C-)	6,67 : 1	1 - полимер 3 - осколки	659 13,05
50	5050	ТМП	7,14 : 1	23 - осколки и олигомеры	633 12,5
20	1020	ТМП	0,77 : 1	1 - полимер 25 - осколки и олигомеры	994 97,5
20	1020	ТМП	0,74 : 1	65 - осколки и олигомеры	1020 100
50	5050	ГЛ (>C-)	6,67 : 1	1 - полимер	676 13,4
50	5050	ГЛ	7,14 : 1	55 - осколки и олигомеры	601 11,9
20	1020	ГЛ	0,77 : 1	1 - полимер 39 - осколки и олигомеры	997 97,7
20	1020	ГЛ	0,74 : 1	64 - осколки и олигомеры	1020 100
50	5050	ПЭР (>C<)	33,3 : 1	1 - полимер 7 - осколки и олигомеры	179 3,5
50	5050	ПЭР	40,0 : 1	30 - осколки и олигомеры	140 2,8
10	1010	ПЭР	0,83 : 1	1 - полимер	934 92,5
10	1010	ПЭР	0,77 : 1	33 - осколки и олигомеры	973 96,3

Таблица

Экспериментальные значения верхнего и нижнего пределов гелеобразования в системе линейный олигомер – три(тетра)функциональный мономер

Отношение количества звеньев полимера и молекул мономера	Мономер	Количество выделившегося, эг		Время достижения гелеобразования, ч
		г	% к связанному	
6,67 : 1	ТМП	2,64	11,60	12 ч 40 мин
7,14 : 1	»	2,57	11,20	—
0,77 : 1	»	11,54	87,65	14 ч 20 мин
0,74 : 1	»	11,42	91,36	—
6,67 : 1	ГЛ	2,95	12,60	7 ч 35 мин
7,14 : 1	»	2,39	10,14	—
0,77 : 1	»	13,99	89,49	9 ч 10 мин
0,74 : 1	»	13,56	91,13	—
33,3 : 1	ПЭР	0,77	3,16	5 ч 20 мин
40,0 : 1	»	0,62	2,50	—
0,83 : 1	»	11,57	84,71	6 ч 10 мин
0,77 : 1	»	11,31	86,47	—

дегидратации глицерина [5], в результате которых возможно образование глицидолов, акролеина и других соединений с высокой реакционной способностью; поэтому происходит более быстрое гелеобразование реакционной системы, не отражающееся на общем объеме выделяющегося этиленгликоля.

Таким образом, проведенные исследования зависимости гелеобразования от количества полиола показали, что гелеобразование системы наступает при массовом соотношении ПЭТФ: полиол в пределах 1,0/(0,1–0,9) в случае ТМП; 1,0/(0,07–0,6) в случае ГЛ; 1,0/(0,02–0,83) в случае ПЭР. При этом из системы выделяется от 11,6 до 91,3% (ТМП), от 12,6 до 89,49% (ГЛ), от 3,16 до 84,7% (ПЭР).

Проведенные экспериментальные исследования и математическое моделирование реакций позволили разработать метод контроля процесса полипицератификации с определением условий образования геля по выделяющемуся этиленгликолю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Озоль-Калинин В. Г., Кохоревич А. Г., Гравитис Я. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 964.
2. Galbraith M. N., Solomon D. H., Suprling J. H. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 3. P. 675.
3. Панченков Г. М., Лебедев П. В. Химическая кинетика и катализ. М., 1985. 590 с.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В. Гетероцепные полизифы. М., 1958. 403 с.
5. Соломон Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Под ред. Гуля В. Е. М., 1971. 319 с.

Рубежанский филиал Днепропетровского химико-технологического института

Поступила в редакцию
19.07.94