

УДК 541(64+127):542.954

## ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О БЛОКАХ СВЯЗЕЙ<sup>1</sup>

© 1994 г. Т. Ф. Иржак\*, Н. И. Перегудов\*, М. Л. Тай\*\*, В. И. Иржак\*

\*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

\*\*Научно-исследовательский институт прикладной математики и кибернетики  
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского  
603005 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 10

Поступила в редакцию 09.08.93 г.

Проведено численное решение систем уравнений, описывающих процесс поликонденсации с произвольными кинетическими константами. Показано, что использование языка блоков связей позволяет проводить точное решение благодаря тому, что в этом случае система дифференциальных уравнений замкнута.

### ВВЕДЕНИЕ

Метод описания кинетики реакций поликонденсации и структуры полимеров на языке блоков связей был предложен около 10 лет назад [1, 2]. Однако этот подход не получил распространения в практике научных исследований, что связано, по-видимому, с необходимостью отказа от привычных представлений, которые хорошо зарекомендовали себя и являются общепринятыми в химической кинетике, а также с неочевидностью его преимуществ по сравнению с традиционным.

Эти преимущества становятся совершенно ясными при обращении к конкретным задачам, решать которые можно только с помощью ЭВМ, т.е. при использовании численного интегрирования бесконечной системы дифференциальных уравнений.

В настоящей работе на простейшем примере линейной поликонденсации проведен сравнительный анализ двух подходов: с использованием концентрации цепей и блоков связей.

### КОНЦЕПЦИЯ БЛОКОВ СВЯЗЕЙ

Хорошо известны методы, позволяющие измерять концентрацию полимерных цепей непосредственно (определение ММР методом ГПХ) или моменты распределения (средние молекулярные массы, общую концентрацию полимера). Это является экспериментальной основой использования кинетических уравнений для концентраций цепей. Кроме того, структуру полимера охарактеризовать гораздо труднее. Современные экспериментальные методы позволяют определить структурные блоки в сополимерах

или последовательности звеньев с определенной конфигурацией сравнительно небольшой длины (ЯМР высокого разрешения [3]). Метод импульсной ЯМР-спектроскопии [4, 5] позволяет выделить некоторые структурные группы в сетчатых полимерах (ветви, узлы, межузловые цепи). Таким образом, экспериментально можно определять концентрации как цепей, так и блоков связей.

Введение концентрации цепей как объекта кинетического описания основывалось на очевидном статфизическом подходе и широко развитых методах описания и исследования кинетики реакций низкомолекулярных соединений. Использование кинетических уравнений, в основе которых лежат концентрации цепей, для расчета таких структурных блоков, даже сравнительно небольших, не позволяет с достаточной точностью получить их концентрацию без использования дополнительных предположений. В качестве примера можно привести представление о туплетах [6], которые по существу есть не что иное, как блоки связей. Однако запись соответствующих кинетических уравнений в этом случае основана не на строгих положениях закона действующих масс, а на предположении о возможности использования идеологии Марковых цепей [7].

Концепция блоков связей [1, 2] дает возможность получить непосредственно кинетические выражения для их концентрации без каких-либо упрощающих предположений. Напомним, что под блоком связей следует понимать определенное структурное образование независимо от того, какой полимерной цепи оно принадлежит.

В конкретном случае линейных цепей гомополимера блок связей длиной  $n$  представляет собой линейную последовательность из  $n + 1$  звеньев,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5679).

соединенных связями. Концентрация блоков связей  $y_n$  определяется простым способом [1, 2]

$$y_n = \sum_{j=n}^{\infty} (j-n)x_j, \quad (1)$$

где  $x_j$  – концентрация цепей, содержащих  $j$  мономерных звеньев.

Множитель  $(j-n)$  представляет собой число способов, которыми блок из  $n$  связей может быть выбран на цепи, состоящей из  $j$  звеньев. Например, на  $j$ -мере может быть расположен только один блок, содержащий  $j-1$  связи, два блока, содержащих  $j-2$  связи и вообще  $s$  блоков, содержащих  $j-s$  связей.

При этом

$$y_0 = \sum_{j=1}^{\infty} jx_j.$$

Параметр  $y_0$  есть общая концентрация мономерных единиц (полимер + мономер) и, следовательно, величина, постоянная во времени.

При  $n=1$

$$y_1 = \sum_{j=1}^{\infty} (j-1)x_j,$$

где  $y_1$  – общая концентрация связей в полимере. Очевидно, что при фиксированном  $y_0$  эта величина однозначно определяет глубину превращения  $\alpha$

$$\alpha(t) = y_1(t)/y_0.$$

Поскольку без потери общности можно принять  $y_0 = 1$ , сразу получаем, что  $y_1(t)$  есть глубина превращения процесса поликонденсации. К сожалению, концентрации  $y_n(t)$  при  $n \geq 2$  не так просто связать с обычно используемыми моментами распределения концентраций цепей. Однако, как было уже указано, они сами по себе имеют ясный содержательный смысл.

Из уравнения (1) легко получить обратное соотношение, позволяющее выразить концентрацию цепей  $x_j$  через концентрации блоков связей

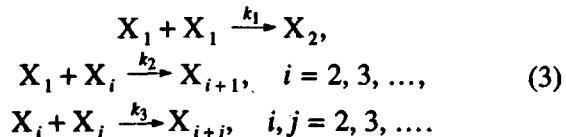
$$x_j = y_{j-1} - 2y_j + y_{j+1}. \quad (2)$$

Таким образом, равенства (1) и (2) определяют взаимную однозначность описания полимерных систем обоими способами, через концентрации цепей и блоков связей. Подчеркнем, что, согласно выражению (1), каждая из концентраций  $y_n$  определяется концентрацией всех цепей  $x_j$  с  $j \geq n$ , т.е. зависит от всей высокомолекулярной части распределения цепей. Поэтому концентрации связей являются макрохарактеристиками, но они настолько тесно связаны с сущностью процесса, что знание всех концентраций  $y_n$  дает полную информацию о процессе, как и ММР полимерных цепей. Таким образом, экспериментальные методы определения концентраций блоков позволя-

ют находить концентрации цепей  $x_j$ , где величина  $j$  определяется "мощностью" метода. В то же время данные по концентрации цепей можно прямо использовать для получения концентрации блоков связей  $y_n$  только в том случае, если известен весь набор концентраций, для всех длин цепей  $j \geq n$ .

## КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА И ЕЕ АНАЛИЗ

Рассмотрим кинетическую схему, описывающую процесс линейной поликонденсации:



Соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= -k_1x_1^2 - k_2x_1 \sum_{j=2}^{\infty} x_j, \\ dx_2/dt &= 1/2 k_1x_1^2 - k_2x_1x_2 - k_3x_2 \sum_{j=2}^{\infty} x_j, \\ dx_i/dt &= k_2x_1x_{i-1} - k_2x_1x_i - k_3x_i \sum_{j=2}^{\infty} x_j + k_3/2 \sum_{j=2}^{\infty} x_j x_{i-j}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $i = 3, 4, \dots$ .

В принципе решение этой системы возможно аналитически для определенного набора констант, в частности когда  $k_1 = k_2 = k_3$ . Однако в общем виде аналитическое решение невозможно.

Введение вспомогательной функции

$$z(t) = \sum_{j=2}^{\infty} x_j \quad (5)$$

позволяет свести бесконечную систему (4) к виду

$$\begin{aligned} dz/dt &= 1/2 (k_1x_1^2 - k_3z^2), \\ dx_1/dt &= -(k_1x_1 - k_2z)x_1, \\ dx_2/dt &= 1/2 k_1x_1^2 - k_2x_1x_2 - k_3x_2z - \dots, \\ dx_i/dt &= k_2(x_{i-1} - x_i) - k_3x_iz + k_3/2 \sum_{j=2}^{i-2} x_j x_{i-j}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь уравнения (6) содержат величины  $x_1$  и  $z$ , а каждая из концентраций  $x_i$  зависит только от предшествующих членов ряда. Таким образом, введение вспомогательной величины  $z$ , имеющей смысл концентрации всех цепей с длиной больше единицы, позволяет решать систему (4) численно, последовательно определяя  $z$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  и т.д. Однако такая переменная введена здесь специально для рассматриваемого случая.

Другой способ заключается в использовании метода производящих функций.

Если определить производящую функцию  $F_x(q)$

$$F_x(q) \equiv \sum_{n=2}^{\infty} q^n x_n,$$

то из выражения (4) получим

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= -x_1 [k_1 x_1 + k_2 F_x(1)], \\ dF_x(q)/dt &= 1/2 k_1 x_1^2 - k_2 x_1 (1-q) F_x(q) + \\ &\quad + k_3/2 F_x(q) [F_x(q) - 2F_x(1)], \\ dF_x(1)/dt &= 1/2 k_1 x_1^2 - k_3/2 F_x(1). \end{aligned} \quad (7)$$

Очевидно, что систему (7) можно решить только численно. Но в этом случае существенным осложнением является необходимость решения для разных значений  $q$ , чтобы извлечь из функции  $F_x(q)$  информацию о концентрации цепей. Таким образом, метод производящих функций оказывается крайне неудобным для решения системы (4) численным способом.

Для решения системы (4) любым из возможных численных способов ее необходимо искусственно ограничить. При этом оказывается, что концентрация каждой из цепей зависит от концентрации всех остальных. Это означает, что ограничение системы приведет к ошибке при вычислении всех неизвестных  $x_i$ .

С другой стороны, использование представлений о блоках связей позволяет обойти указанную трудность. Действительно, из уравнений (2) и (4)

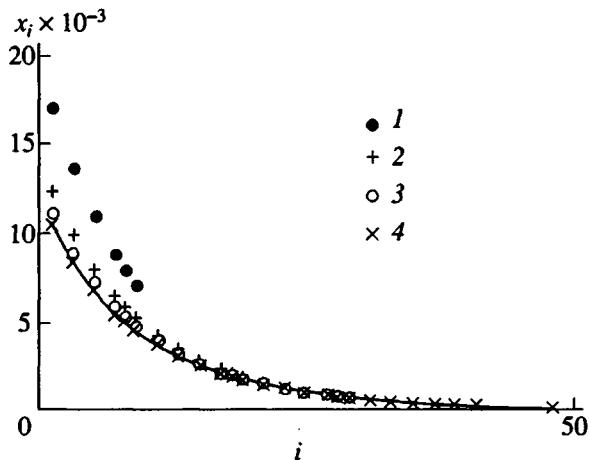


Рис. 1. Распределение цепей по длине ( $k_1 = k_2 = k_3 = 1$ ). Глубина превращения  $\alpha = 0.9$ ; число уравнений в системе (4): I – 9, II – 19, III – 29, IV – решение системы (8) с учетом уравнения (2). Сплошная линия – теоретический расчет по уравнению (9).

получим систему дифференциальных уравнений для концентрации блоков связей

$$\begin{aligned} dy_1/dt &= k_1/2 (y_0 - y_1)^2 + (y_1 - y_2) \{ (k_2 - k_1) \times \\ &\quad \times (y_0 - y_1) + 1/2 (k_1 - 2k_2 + k_3) (y_1 - y_2) \}, \\ dy_i/dt &= (k_2 - k_3) (y_{i-1} - y_i) (y_0 - 2y_1 + y_2) + (8) \\ &\quad + k_3/2 \sum_{j=0}^{i-1} (y_j - y_{j+1}) (y_{i-j-1} - y_{i-j}), \end{aligned}$$

где  $i = 2, 3, \dots$

Система (8) является также бесконечной. Однако в отличие от выражений (4) она замкнута, т.е. концентрация каждого из неизвестных  $y_i$  зависит только от  $y_j$ , где  $j \leq i$ . Таким образом, все концентрации блоков связей  $y_n$  можно вычислить, переходя от  $y_n$  к  $y_{n+1}$ , с достаточной точностью. При этом система ограничивается естественным образом: нет никакого смысла рассчитывать те переменные, концентрацию которых измерить все равно невозможно. Так, если эксперимент позволяет измерять концентрацию последовательностей из пяти звеньев максимум, т.е. блоки из четырех связей, то вся система ограничивается только четырьмя уравнениями. Кроме того, уравнение (2) позволяет получать значение концентраций соответствующих цепей, т.е. использовать для сравнения с расчетом эксперимент, основанный на непосредственном измерении концентрации цепей. Возможности эксперимента и тут диктуют размер анализируемой системы.

### ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Ниже приведены результаты численного решения систем уравнений (4) и (8) с использованием уравнений связи (1) и (2). Число учитываемых при решении уравнений при этом было различным.

На рис. 1 приведены данные по ММР полимера при глубине превращения 90% и равных значениях кинетических констант  $k_1 = k_2 = k_3 = 1$ . Результаты получены двумя способами: с одной стороны, непосредственным интегрированием системы (4), с другой – интегрированием системы (8) с использованием соотношения (2). Второй метод дает идентичные результаты при всех размерах интегрируемой системы, тогда как в первом случае результат зависит от ее размера. Различие в расчетных данных практически исчезает, если при решении учитывается не менее 50 уравнений. Заметим, что при равных значениях кинетических констант системы (4) и (8) интегрируются аналитически, и можно получить аналитическое выражение для  $x_i$ :

$$x_i = (1 - \alpha)^2 \alpha^{i-1}. \quad (9)$$

Результат аналитического решения приведен в виде сплошной кривой. Видно, что численное

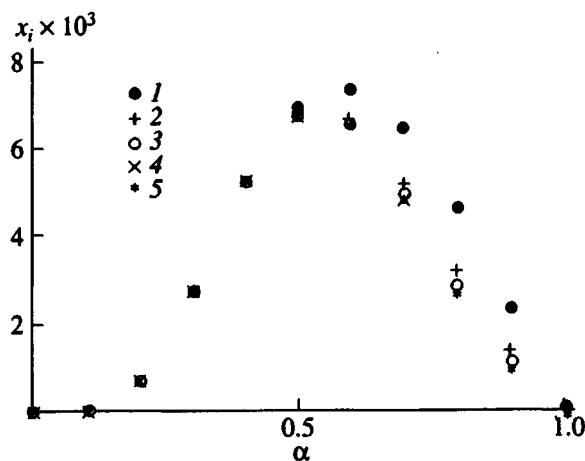


Рис. 2. Изменение концентрации 7-мера с глубиной превращения ( $k_1 = k_2 = 1$ ,  $k_3 = 9$ ). Число уравнений в системе (4): 1 – 9, 2 – 19, 3 – 29, 4 – 49, 5 – решение системы (8) с учетом уравнения (2).

решение при достаточно большой величине интегрируемой системы, а также полученное через концентрации блоков связей дают результат, близкий к полученному аналитическим расчетом.

На рис. 2 приведен пример конверсионной зависимости концентрации цепи. Как видно, разница в расчетах увеличивается с ростом глубины превращения  $\alpha$ . Этот результат представляется вполне естественным, поскольку с глубиной превращения повышается концентрация больших цепей, следовательно, роль недоучета их вклада возрастает.

На рис. 3 представлена зависимость относительной ошибки  $\delta$  от числа учитываемых уравнений

$$\delta = (x_i - x_{ic})/x_{ic}.$$

Здесь  $x_{ic}$  – точное значение величины  $x_i$ .

Наконец, в таблице приведены значения  $x_i/x_{ic}$ , характеризующие также относительную погрешность вычисления для различных значений кинетических параметров. Как видно, в зависимости от условий протекания процесса поликонденсации погрешность при вычислении концентрации цепей меняется и может достигать значительных величин.

Таким образом, очевидно, что ограничение системы приводит к появлению значительной ошибки при вычислении, причем ошибка растет с глубиной превращения и длиной цепи. Вместе с тем использование уравнений (2) и (8) позволяет получить точные значения концентраций цепей

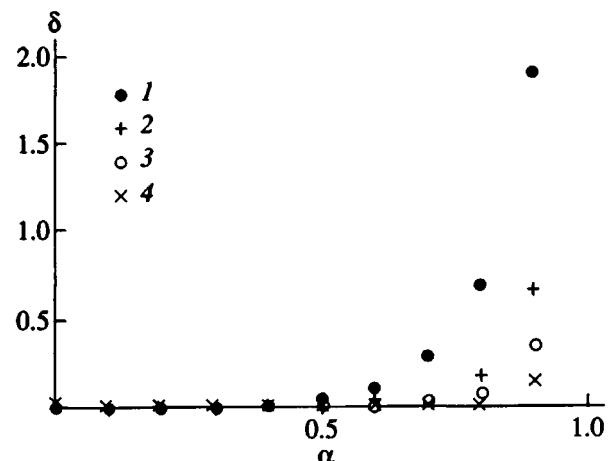


Рис. 3. Конверсионная зависимость относительной ошибки вычисления концентрации цепей  $\delta = (x_i - x_{ic})/x_{ic}$ . Число уравнений в системе (4): 1 – 9, 2 – 19, 3 – 29, 4 – 49.

вне зависимости от кинетических характеристик системы и глубины превращения.

Этот пример показывает, что, используя язык блоков связей, можно исследовать достаточно

Влияние величины кинетических констант на точность расчета концентраций цепей ( $x_i/x_{ic}$ ,  $k_1 = 1$ )

$i$	$k_2$	$k_3$	$n = 9$	$n = 19$	$n = 29$	$n = 49$
1	1	1	1.191	1.047	1.014	1.001
	1	9	1.060	1.031	1.019	1.020
	3	9	1.192	1.078	1.041	1.013
	9	9	1.521	1.123	1.044	1.007
	3	1	1.225	1.052	1.015	1.001
		9	1.680	1.321	1.195	1.105
		3	1.770	1.284	1.138	1.042
	5	9	1.534	1.123	1.042	1.007
		1	1.260	1.055	1.015	1.002
		9	2.333	1.524	1.298	1.117
7	3	9	2.110	1.349	1.161	1.048
	9	9	1.578	1.129	1.045	1.006
	9	1	1.294	1.059	1.016	1.002
		9	2.896	1.652	1.344	1.132
		3	2.350	1.378	1.176	1.050
9	9	9	1.671	1.140	1.048	1.009
	1	1	–	1.063	1.016	1.000
	1	9	–	1.731	1.361	1.139
	3	9	–	1.414	1.180	1.048
	9	9	–	1.151	1.050	1.007

сложные кинетические задачи гомополиконденсации без привлечения каких-либо упрощающих предположений. Очевидно, такой подход даст еще больший эффект при рассмотрении процессов сополиконденсации, реакций с ветвлением цепей и т.д.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тай М.Л., Иржак В.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 856.
2. Тай М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2305.
3. Andreis M., Koenig J.L. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 89. № 1. P. 71.
4. Закиров И.И., Ланцов В.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 915.
5. Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // Progr. in Colloid. Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 194.
6. McQuarrie D.A. // J. Appl. Prob. 1967. V. 4. № 2. P. 413.
7. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.

## Description of the Kinetics of Polycondensation Using the Concept of Bond Blocks

T. F. Irzhak\*, N. I. Peregudov\*, M. L. Tai\*\*, and V. I. Irzhak\*

\*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moskovskaya oblast', 142432 Russia

\*\*Research Institute of Applied Mathematics and Cybernetics, Nizhnii Novgorod State University,  
ul. Ulyanova 10, Nizhnii Novgorod, 603005 Russia

**Abstract –** Numeric solution of the set of equations describing polycondensation are made for arbitrary values of rate constants. The use of the concept of bond blocks is shown to enable obtaining of an exact solution due to the closeness of the set of equations in this case.