

УДК 541(127+64):542.954

КИНЕТИКА ЦИКЛИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

© 1995 г. Т. Ф. Иржак, Н. И. Перегудов, В. И. Иржак

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

Поступила в редакцию 02.03.94 г.

Численно решены и проанализированы уравнения, описывающие кинетику образования циклов в процессе линейной необратимой поликонденсации в условиях непрерывного ввода исходных компонентов. Показано, как в зависимости от соотношения скоростей подачи реагентов и константы циклизации, а также от степени разбавления системы меняются выход и ММР циклических продуктов. Найдены оптимальные условия проведения процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] мы показали, что при линейной поликонденсации имеется оптимальная степень разбавления системы, позволяющая получать за наименьшее время наибольший выход циклических продуктов. Этот эффект обусловлен действием нескольких конкурирующих факторов. С одной стороны, начальное разбавление системы приводит к падению абсолютной скорости процесса и тем самым увеличивает время, необходимое для накопления достаточного количества целевого продукта. С другой стороны, относительная скорость реакции циклизации увеличивается с разбавлением. Поэтому можно ожидать относительного увеличения выхода циклических молекул. Вместе с тем по ходу процесса растет средняя длина цепи макромолекул, так что абсолютная величина константы скорости реакции циклизации падает.

Проведение реакции в непрерывном режиме приводит к иному соотношению между длиной цепи и разбавлением: постоянный ввод исходных компонентов не позволяет формироваться слишком длинным цепям; при этом можно ожидать, что концентрация функциональных групп будет практически постоянной (стационарной). Поэтому представлялось интересным сопоставить кинетику реакции циклизации в непрерывном и периодическом режимах поликонденсационного процесса. Проведение поликонденсации в непрерывном режиме имеет определенные технологические преимущества, выявление которых также требует специального исследования. Таким образом, в настоящей работе проведен кинетический анализ циклообразования в процессе линейной поликонденсации при непрерывном вводе исходных компонентов.

Анализ кинетики циклизации в условиях непрерывного процесса был проведен в работе [2].

При этом на характер проведения процесса были наложены определенные условия. Во-первых, был ограничен размер системы уравнений, так что предельная длина линейной цепи не могла превышать 48 звеньев. Как было показано [3], такая величина системы позволяет получать решение с достаточно малой ошибкой, поэтому данное ограничение можно считать разумным. Кроме того, полагали объем в ходе процесса постоянным. Указанное предположение привело к тому, что несмотря на достаточно детальное исследование закономерностей циклизации, некоторые аспекты, связанные с эффектом разбавления, остались не изученными. В настоящей работе мы попытались обратить внимание именно на это обстоятельство.

КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Анализируемая кинетическая схема приведена в работах [1, 4]. Рассматриваемая в настоящей работе система дифференциальных уравнений отличается от записанной в работах [1, 4] тем, что учтена непрерывность режима поликонденсационного процесса:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} dR_{i,j}/dt &= \frac{w}{V} \delta(i) - j [R_{ij}] \times \\ &\times \sum l k(i, m) [R_{ml}] - K_c(i) \delta(j-1) [R_{ij}] + \\ &+ 1/2 \sum q(j-q+1) k(p, q) [R_{pq}] [R_{i-p-1, j-q-1}], \quad (1) \\ \frac{1}{V} dC_i/dt &= K_c(i) [R_{i-1, 1}]. \end{aligned}$$

Здесь $R_{i,j}$ и C_i – количество (моли) линейных и циклических макромолекул, причем j может принимать значения 0, 1, 2; i в случае линейных цепей меняется от 0 до бесконечности, а в случае циклических – принимает только четные значения

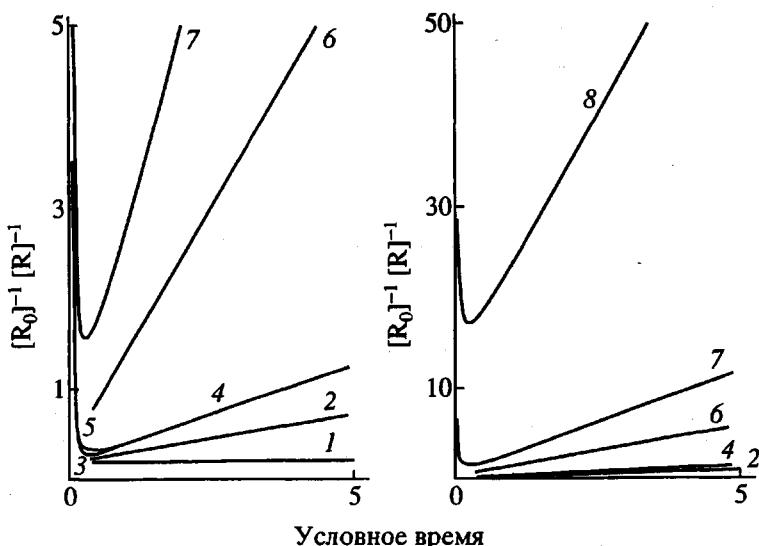


Рис. 1. Зависимость произведения обратных концентраций исходных реагентов и линейных цепей $[R][R_0]$ от времени (уравнение (5)). $w = 10$; $k = 20$ (1, 2, 4, 6 - 8), 1 (3) и 100 (5); $\epsilon = 0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3 - 5); 0.5 (6); 1.0 (7) и 5.0 (8).

(2, 4 и т.д.); V – текущий объем системы; w – скорость ввода исходных реагентов (моли в единицу времени); $\delta(i)$ – функция, равная единице при $i = 0$ и нулю при всех остальных значениях i . Смысл этой функции в том, что она определяет факт ввода в систему исходных реагентов и только их; $[R]$ и $[C]$ – концентрации соответствующих реагентов, т.е. $[R] = R/V$, $[C] = C/V$.

Как и в работах [1, 4], $k(0, m) = \gamma^{1/2}k(0, 0)$; $k(i, m) = \gamma k(0, 0)$. Поскольку мы используем приведенное время, $k(0, 0)$ принимаем за единицу.

Константу циклизации представим в виде $K_c(i) = k\gamma(i)^{-3/2}$.

В принятой схеме проведения реакции реагенты вводят непрерывно со скоростью w . В начальный момент времени концентрации всех олигомеров и макромолекул равны нулю, а объем системы V_0 . Если собственный объем вводимых реагентов равен величине V_p , текущий объем системы будет равен

$$V = V_0 + wV_p t = V_0(1 + \epsilon wt),$$

где $\epsilon = V_p/V_0$. Параметр ϵ показывает, насколько меняется объем системы за счет введения исходных продуктов. При $\epsilon = 0$ это влияние отсутствует, т.е. объем системы можно считать настолько большим, что введение реагентов никакой роли не играет, а система с самого начала весьма разбавлена. Другой способ реализации данного условия предложен в работе [2]: начальный объем равен нулю, реагенты вводят вместе с растворителем, что и определяет постоянную во времени концентрацию системы.

Чем больше величина ϵ , тем сильнее влияние ввода реагентов на объем системы, а следова-

тельно, тем сложнее должны быть кинетические закономерности процесса.

Если все уравнения системы (1) умножить на величину V , получим

$$\begin{aligned} V_0 dR_{ij}/dt &= V_0 w \delta(i) - \\ &- j R_{ij} \sum l k(i, m) R_{m, i} / (1 + \epsilon wt) - \\ &- V_0 K_c(i) \delta(j-1) R_{i,j} + \\ &+ 1/2 \sum q (j-q+1) k(p, q) R_{p, q} R_{i-p-1, j-q+1} \times \\ &\times (1 + \epsilon wt)^{-1}, \\ V_0 \frac{dC_i}{dt} &= V_0 K_c(i) R_{i-1, 1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Как видно, кинетические параметры процесса, w и K_c , умножаются, а время делиится на величину начального объема системы. Поэтому систему (2) можно решать, положив $V_0 = 1$, на закономерностях процесса это не скажется.

Систему (2) с учетом сделанного замечания решали численно с использованием простейшей схемы Эйлера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано в работе [2], при непрерывном введении исходных компонентов в системе довольно быстро устанавливается стационарный режим. Стационарная концентрация всех реагентов (линейных цепей) практически постоянна. Очевидно, что последний результат является прямым следствием предположения о постоянстве объема

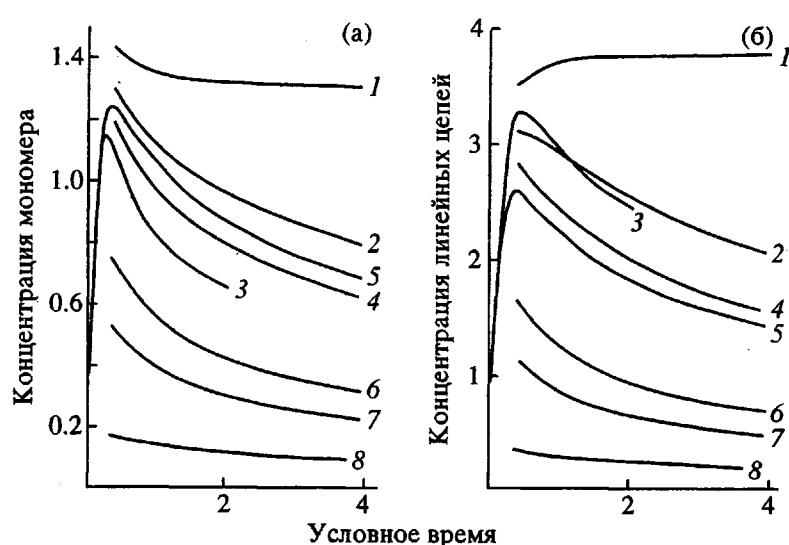


Рис. 2. Изменение концентрации исходных реагентов (а) и линейных цепей (б) во времени. $w = 10$; $k = 20$ ($1, 2, 4, 6 - 8$), 1 (3) и 100 (5); $\varepsilon = 0$ (1); 0.05 (2); 0.1 ($3 - 5$); 0.5 (6); 1.0 (7) и 5.0 (8).

системы. Действительно, из формулы (2) легко получить, что в стационарных условиях при $\varepsilon = 0$

$$(R_{02} + R_{00}) \sum R_{ij} = w. \quad (3)$$

Если учесть сделанное нами допущение о влиянии собственного объема вводимых реагентов на общий объем системы, уравнение (3) следует дополнить множителем $(1 + w\varepsilon t)$, т.е.

$$(R_{02} + R_{00}) \sum R_{ij} = w(1 + w\varepsilon t). \quad (4)$$

В терминах концентраций соответствующих реагентов уравнение (4) имеет вид

$$[R_0][R] = w/(1 + w\varepsilon t). \quad (5)$$

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, соотношение (5) становится справедливым при всех значениях ε и времени $t > \tau$, причем $\tau = \sqrt{2w}$ [2]. Отметим, что с увеличением параметра ε растет величина отсекаемого на оси ординат отрезка, т.е. интенсивность разбавления системы является фактором, сильно возмущающим стационарное состояние. Вместе с тем величина константы циклизации K (рис. 1, кривые 3 - 5) оказывает несущественное влияние на значение стационарной концентрации реагентов.

Очевидно, что основной вывод работы [2] о постоянстве концентраций реагентов в условиях стационарного протекания процесса справедлив только в рамках сделанных автором работы [2] предположений. В условиях меняющегося объема системы этот вывод оказывается неверным. Как видно из результатов, приведенных на рис. 2, концентрации как исходных веществ, так и линейных цепей, падают в ходе процесса, причем интенсивность падения тем выше, чем больше значение параметра ε , т.е. чем больше величина

собственного объема исходных компонентов (или объема раствора, вводимого в систему вместе с ними). Поскольку падение концентрации реагирующих веществ по ходу процесса является одним из важнейших факторов кинетики накопления циклических продуктов, закономерности выхода циклов в ходе поликонденсационного процесса будут иными, отличными от того, что показано в работе [2].

В условиях непрерывного режима ввода в систему исходных реагентов несколько меняется смысл безразмерных параметров, характеризующих выход продуктов реакции. Очевидно, что в этом случае необходимо учитывать накопление вещества за счет его ввода в систему. К моменту t в системе будет wt молей вещества. Следовательно, безразмерный параметр, которым следует характеризовать глубину превращения, получается, если отнести массу интересующего нас продукта к величине wt . Так, отношение массы циклического продукта к общему количеству реагентов, введенному в реакционный объем, представляет собой параметр, аналогичный выходу циклов или глубине превращения по циклическому продукту. Этот параметр (α_c) должен меняться от 0 до 1. Как видно из рис. 3а, α_c растет со временем, приближаясь к некоторому предельному значению, причем величина этого предела зависит от параметра ε немонотонно: оптимальным является значение $\varepsilon = 0.1$.

Очевидно, что причиной такого характера процесса являются те же факторы, что и обнаруженные нами ранее [1]. С одной стороны, рост ε приводит к падению концентрации реагирующих веществ в системе. Таким образом, с увеличением ε должна расти относительная вероятность

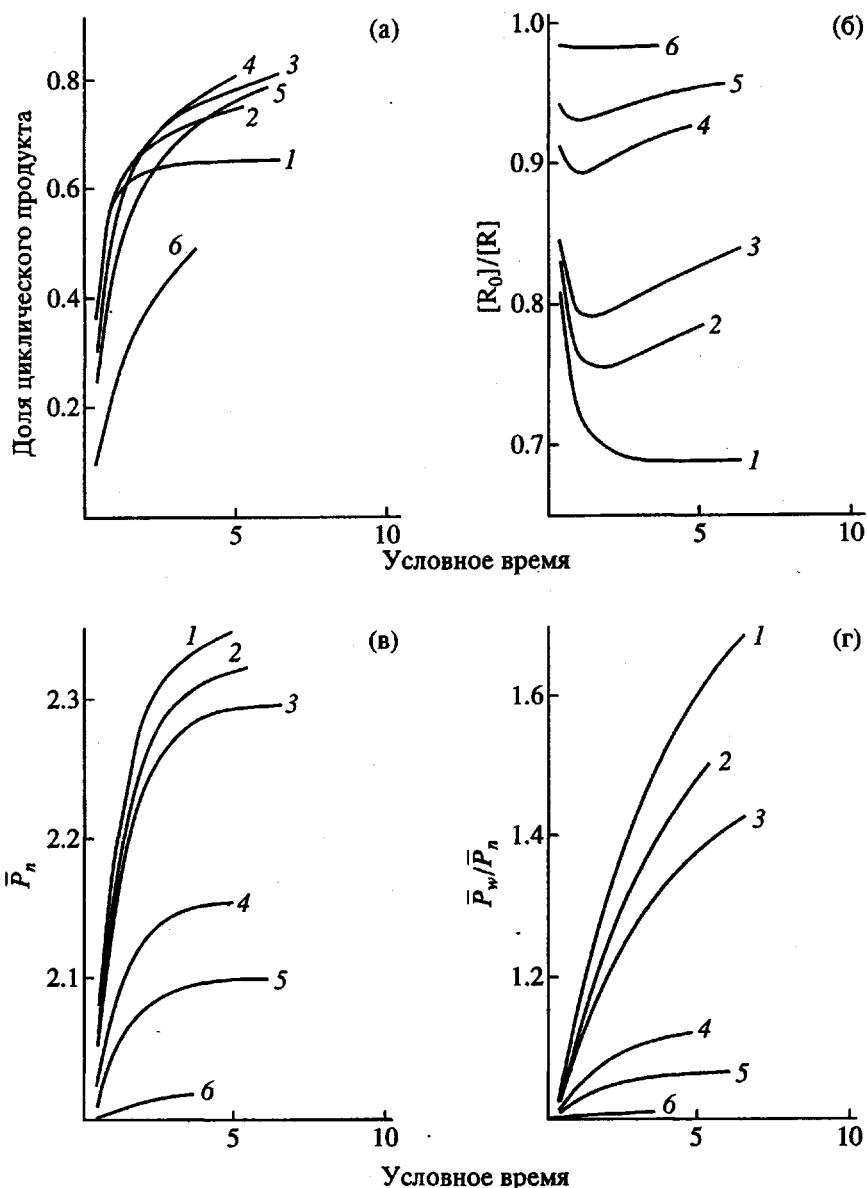


Рис. 3. Влияние величины удельного объема исходных реагентов ϵ на накопление циклических продуктов (а), изменение относительной концентрации мономерных молекул $[R_0]/[R]$ (б), изменение степени полимеризации \bar{P}_n (в) и ММР циклических макромолекул (г). $w = 10$; $k = 20$; $\epsilon = 0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1 (5) и 5 (6).

циклизации. Действительно, как видно из рис. 3б, относительная концентрация линейных цепей минимального размера тем больше, чем больше величина ϵ , причем при $\epsilon = 5$ их доля близка к единице. Это означает, что практически все линейные цепи в таких условиях превращаются в циклические. К этому выводу приводят также данные по ММР циклических продуктов реакции (рис. 3в и 3г): с ростом ϵ средняя длина размера цикла все ближе к двум, а параметр ММР стремится к единице.

Вместе с тем увеличение объема системы приводит к уменьшению концентрации исходных компонентов, т.е. к замедлению всего процесса

поликонденсации. По существу данные рис. 3б свидетельствуют об этом: реакция между исходными компонентами становится лимитирующей, происходит накопление их относительной концентрации при существенном падении (более чем в 10 раз) абсолютной концентрации (рис. 2а). Именно это обстоятельство и определяет экстремальность зависимости выхода циклических продуктов реакции.

Рост константы циклизации приводит, как и следует ожидать, к монотонному увеличению предельного выхода α_c (рис. 4а), понижению степени полимеризации (рис. 4б) и параметра ММР (рис. 4в) циклического продукта.

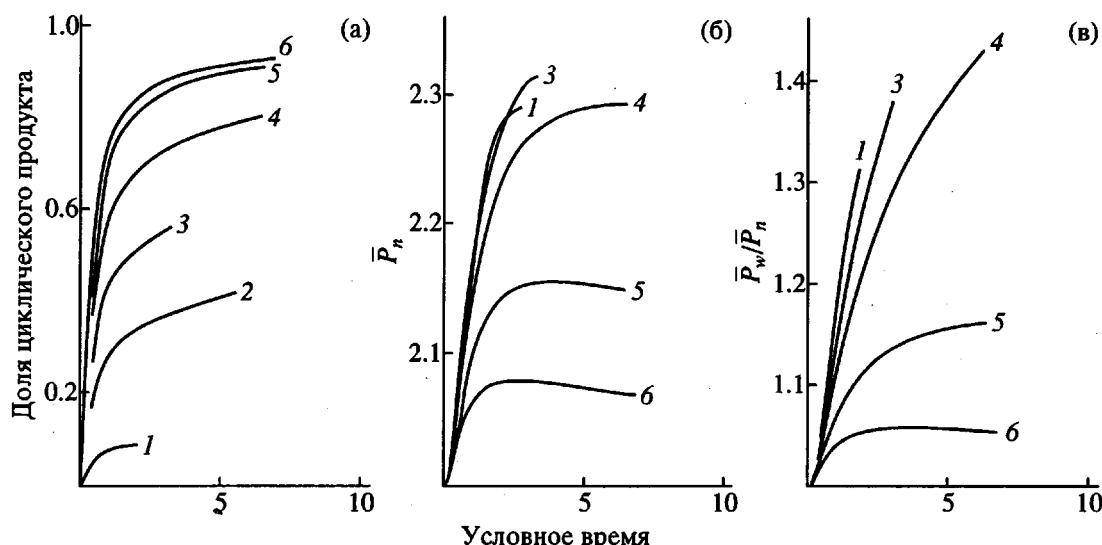


Рис. 4. Влияние величины константы циклизации k на накопление циклических продуктов (а), изменение степени полимеризации (б) и ММР (в) циклических макромолекул. $w = 10$; $\varepsilon = 0.1$; $k = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5) и 100 (6).

Таким образом, непрерывный ввод исходных реагентов обуславливает некоторые специфические черты кинетики накопления циклических продуктов поликонденсационного процесса: во-первых, стационарный режим, во-вторых, зависимость кинетических закономерностей от удельного объема мономерных компонентов (точнее, их отношения к исходному объему системы). И, следовательно, начальный объем может служить средством управления закономерностями поликонденсационного процесса. Отметим, что как управляющий параметр удельный объем является столь же существенным фактором, как и скорость ввода реагентов: как показано в работе [2], w определяет не только время выхода на стацио-

нарный режим, но и кинетику накопления циклов в условиях стационара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 905.
2. Fastrez J. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 6. P. 2635.
3. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Тай М.Л., Иржак В.И. Высокомолек. соед. А. Т. 36. № 6. С. 917.
4. Иржак Т.Ф., Перегудов Н.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1554.

The Kinetics of Cyclization in the Course of Continuous Linear Polycondensation

T. F. Irzhak, N. I. Peregudov, and V. I. Irzhak

*Chernogolovka Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142434 Russia*

Abstract – The kinetics of formation of the cycles in the process of irreversible linear polycondensation under conditions of continuous supply of fresh initial reactants is studied by numerical solution of the system of kinetic equations. It is shown that the yield and molecular mass distribution of the cyclic products vary, depending on the interrelation of supply rate and the kinetic constant of cyclization. The optimum conditions for the reaction are found.