

УДК 541.64:542.954

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ОБРЫВОМ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

© 2002 г. С. А. Кондратов

Филиал Восточно-Украинского Национального университета
39010 Рубежное Луганской обл., ул Ленина, 31

Поступила в редакцию 09.04.2001 г.
Принята в печать 14.08.2001 г.

Предложена математическая модель процесса поликонденсации в растворе, сопровождающаяся прекращением роста цепи за счет образования нерастворимых полимеров. На модели выявлена зависимость периода индукции фазового перехода от степени поликонденсации. Показано, что эту зависимость от исходной концентрации мономеров и катализаторов можно использовать для оценки среднечисленной степени поликонденсации полимера в твердой фазе.

Для описания процессов поликонденсации широко используют модель случайного марковского процесса гибели–размножения с бесконечным числом состояний [1]. Последнее обстоятельство позволяет получать аналитические выражения для молекулярно-массового распределения и других характеристик полимерной системы, которые адекватно описывают экспериментальные данные. Однако подобное рассмотрение заведомо неприменимо к системам, в которых число состояний невелико, например к процессам поликонденсации в растворах с прекращением роста цепи на ранних стадиях за счет образования нерастворимых полимеров. Известно [2], что в твердой фазе поликонденсация, как правило, не протекает.

Цель настоящей работы – обоснование и разработка математической модели процессов поликонденсации с прекращением роста цепи, изучение на ней некоторых закономерностей и сопоставление с экспериментальными данными. Процессы такого типа достаточно распространены. Например, мочевино-формальдегидную поликонденсацию при определенных условиях можно завершить на ранней стадии за счет образования нерастворимой полиметиленмочевины со средней степенью поликонденсации около 10 [3].

E-mail: kondrat@rfvnu.lg.ua (Кондратов Сергей Алексеевич).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерная особенность процессов поликонденсации в растворах, сопровождающейся образованием осадков полимеров – это последовательный переход системы из состояния истинного раствора в коллоидный раствор, из которого далее формируются осаждаемые частицы. Интервал времени перехода системы из первоначально гомогенного состояния в коллоидный раствор (период индукции) может быть надежно зафиксирован и служит воспроизводимой кинетической характеристикой процесса. В связи с этим возникает вопрос, какую информацию о процессе несет данная величина.

Чтобы formalизовать понятие “период индукции”, исследованы особенности кинетических кривых образования коллоидного раствора в реакциях поликонденсации с обрывом цепи. Как модель, использовали процесс образования полиметиленмочевины при взаимодействии мочевины и формальдегида (мольное отношение 1 : 1) в кислой среде.

Нефелометрические исследования процесса показывают, что кривая мутности имеет S-образный характер (рис. 1). Точка перегиба этой кривой плохо выражена; в достаточно протяженной окрестности вокруг нее кривая хорошо аппроксимируется прямолинейной зависимостью с коэффициентом корреляции более 0.99. Этот линейный участок – суть отрезок касательной, которая проведена через точку перегиба. Экстраполируя

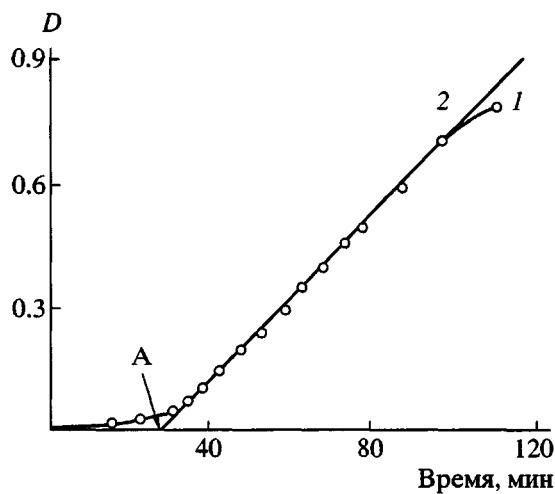


Рис. 1. Изменение мутности (оптической плотности раствора D) от времени взаимодействия мочевины и формальдегида (0.2 моль/л) в присутствии 0.03 моль/л соляной кислоты при 20°C (1) и касательная к точке перегиба (2). А – период индукции, определенный визуально.

его на ось абсцисс, получаем характерное время процесса, которое однозначно определяется уравнением кинетической кривой. Данную величину мы будем считать периодом индукции процесса. Отметим, что период индукции, определяемый визуально по началу помутнения, оказывается близким к этой величине (рис. 1).

Ранее [4] была рассмотрена упрощенная модель поликонденсации с образованием твердой фазы. Она основана на довольно грубою допуще-

нии, что в растворе образуется полимер со степенью поликонденсации n , переходящий далее в нерастворимое состояние, так что образующийся твердый полимер является монодисперсным. В настоящей работе рассмотрена модель, более полно учитывающая статистический характер процесса. В ее основе лежат следующие допущения. Поликонденсацию рассматриваем, как марковский случайный процесс гибели–размножения с конечным числом состояний, в котором все элементарные реакции второго порядка подчиняются принципу Флори о независимости реакционной способности концевых групп от длины полимерной цепи. В реакциях с участием мономеров А и В образуются “полные” $(AB)_m$ и “неполные” $(B(AB)_m$ и $(AB)_m A$ линейные полимеры. При этом полимеры с $m \leq n$ находятся в растворе, а полимеры с $m > n$, включая $B(AB)_n$ и $(AB)_n A$ – в коллоидной фазе.

Полимеры, находящиеся в растворе, могут накапливаться и расходоваться за счет реакций с другими растворимыми полимерами или исходными мономерами. В коллоидной фазе протекает только накопление полимеров; предельная степень поликонденсации $2n$. В табл. 1 представлена схема образования и расходования олигомеров различных типов

Наибольший интерес представляет случай, когда начальные концентрации исходных мономеров А и В одинаковы. В силу симметрии концентрации “неполных” полимеров $B(AB)_i$ и $A(BA)_i$ будут одинаковыми, поэтому их можно рассматривать как одно состояние [4]. Тогда, если последовательно

Таблица 1. Маршруты образования и расходования олигомеров в поликонденсации с образованием твердой фазы

Тип	Раствор–образование	Раствор–расходование	Тип	Твердая фаза–образование
$(AB)_m$	$(AB)_i + (AB)_j, i + j = m$	$(AB)_m + (AB)_r, (m + r) \in [1, 2n]$ $(AB)_m + A(BA)_r$	$(AB)_m$	$(AB)_i + (AB)_j, i + j = m$
$m \in [0, n]$	$(AB)_i A + B(AB)_j, i + j = m - 1$	$(AB)_m + B(AB)_r, (m + r) \in [1, 2n - 1]$	$m \in (n, 2n]$	$(AB)_i A + B(AB)_j, i + j = m - 1$ $n > \{i, j\}$
$(AB)_m A$	$(AB)_i + (AB)_j A, i + j = m$	$(AB)_m + A(BA)_r$ $(AB)_m + B(AB)_r, (m + r) \in [1, 2n - 1]$	$(AB)_m A$	$(AB)_i + (AB)_j A, i + j = m$ $j < n, i \in [0, n]$
$m \in [0, n - 1]$			$m \in (n, 2n - 1]$	
$B(AB)_m$	$(AB)_i + B(AB)_j, i + j = m$	$B(AB)_m + (AB)_r$ $B(AB)_m + (AB)_r A, (m + r) \in [1, 2n - 1]$	$B(AB)_m$	$(AB)_i + B(AB)_j, i + j = m$ $j < n, i \in [0, n]$
$m \in [0, n - 1]$			$m \in (n, 2n - 1]$	

пронумеровать состояния, то олигомеры $(AB)_m$ будут иметь четные индексы, а $B(AB)_m$ и $A(BA)_m$ – нечетные.

Исходя из этой схемы, составлена модель кинетики процессов в виде системы дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_m}{dt} = k \left[\sum_{i \geq j} \alpha_{ij} x_i x_j - \sum_r \alpha_{mr} x_m x_r \right] \text{ (при } i \leq n) \quad (1)$$

$$\frac{dx_m}{dt} = k \left[\sum_{i \geq j} \alpha_{ij} x_i x_j \right] \text{ (при } 2n \geq i > n) \quad (2)$$

Здесь k – константа скорости элементарных реакций, л/моль с; x_i – концентрация олигомеров со степенью поликонденсации i в истинном или коллоидном растворе, моль/л.

Из условия баланса $i + j = m$, $m + r > n$. Значения коэффициентов α_{ij} и α_{mr} определяются следующими правилами [4]. Для накопления (первая сумма в выражении (1))

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} 2 & i, j \text{ – нечетные, } i \geq j \\ 1 & \text{в остальных случаях} \end{cases}$$

Это вытекает из того, что образование полимера $(AB)_i$ может протекать по двум маршрутам:

$$\begin{aligned} (AB)_i &= (AB)_j A + B(AB)_{i-j-1} = \\ &= B(AB)_j + (AB)_{i-j-1} A \end{aligned}$$

Поскольку $(AB)_j A$ и $B(AB)_j$ рассматриваются как одно состояние, в кинетическом уравнении парные произведения концентраций удваиваются. Аналогично можно показать, что во второй сумме в выражении (1) для расхода x_m

$$\alpha_{mr} = \begin{cases} 2 & m \text{ – четное, } r \text{ – нечетное, } i \geq j \\ 1 & \text{в остальных случаях} \end{cases}$$

На этой модели путем численного интегрирования [4], исследована зависимость периода индукции от начальной концентрации мономеров a_0 , величины константы скорости k и степени поликонденсации n , задавая диапазоны изменения a_0 и k в пределах от 0.25 до 2, n – от 2 до 100.

В связи с тем, что реально в процессе поликонденсации образуется смесь твердых олигомеров различной ММ, возникает вопрос о том, как моделировать период индукции образования этой смеси. Мы исследовали путем численного моделирования кинетику накопления твердых полимеров с разной степенью поликонденсации и оп-

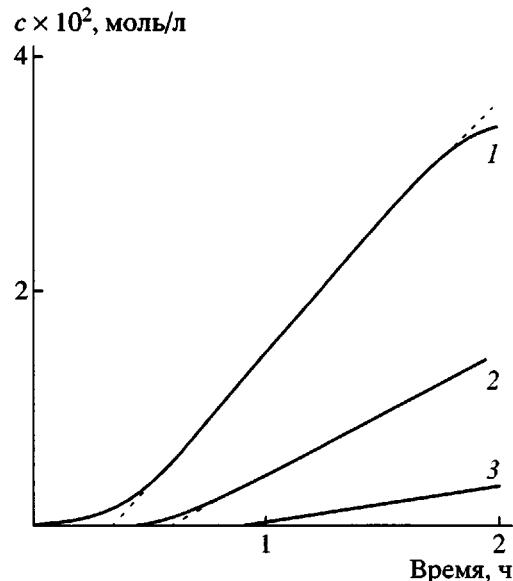


Рис. 2. Кинетические кривые накопления нерастворимых олигомеров со степенью поликонденсации 11 (1), 12 (2), 13 (3). $n = 10$; $k = 1$; $a_0 = 1$. Штрихами показаны касательные к точкам перегиба.

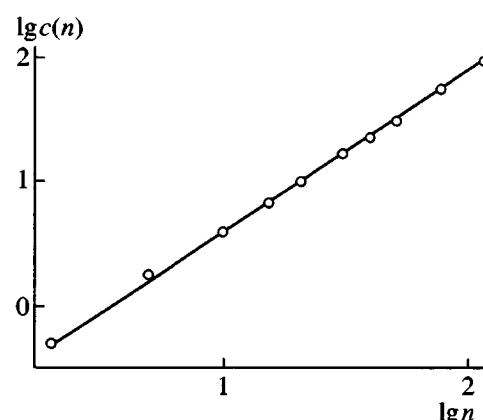


Рис. 3. Зависимость $\lg c(n)$ от $\lg n$.

ределили период индукции образования каждого из них. Типичная ситуация для $n = 10$ представлена на рис. 2. Как видно, в момент времени, отвечающий периоду индукции олигомера со степенью поликонденсации $n + 1$, можно пренебречь концентрациями олигомеров с более высокими степенями поликонденсации. Иными словами, в начальный период перехода системы в коллоидное состояние образуется исключительно первый нерастворимый олигомер. Это позволяет считать, что в рамках рассмотренной модели период индукции образования коллоидной фазы совпадает с периодом индукции образования первого нерастворимого олигомера.

Таблица 2. Зависимость периода индукции τ от степени поликонденсации n , начальной концентрации мономеров a_0 и константы скорости k

n	a_0 , моль/л	k , моль/л с	τ , с	$c(n) = \tau k a_0$
2	0.25	0.25	7.156	0.447
	0.5	0.25	3.578	0.447
	1	0.5	0.8944	0.447
	2	1	0.2236	0.447
	1.5	2	0.1491	0.447
	0.25	0.25	25.33	1.583
5	0.5	0.5	6.332	1.583
	1	1	1.583	1.583
	1	2	0.7915	1.583
	2	2	0.3958	1.583
	0.25	0.25	59.60	3.725
	0.5	0.25	29.80	3.725
10	1	0.5	7.450	3.725
	2	0.5	3.725	3.725
	1	1	3.725	3.735
	1.5	1	2.483	3.725
	0.5	2	8.972	8.972
	1	1	8.973	8.973
20	2	1	4.486	8.972
	2	2	2.243	8.972

Как следует из табл. 2, при одной и той же степени поликонденсации зависимость периода индукции τ от концентрации можно описать уравнением

$$\tau k a_0 = c(n), \quad (3)$$

где $c(n)$ – константа, зависящая от степени поликонденсации. Эта зависимость наблюдается в широком ряду n (2–100). Зависимость $c(n)$ от n в том же диапазоне n линейна в логарифмических координатах (рис. 3) с коэффициентом корреляции 0.9996 и может быть описана выражением

$$c(n) = 0.175 \times n^{1.33} \quad (4)$$

Объединяя формулы (3) и (4), получим

$$\lg n = \frac{\lg(\tau k a_0)}{0.175} \quad (5)$$

Уравнения (3)–(5) не зависят от природы процессов поликонденсации, и это позволяет использовать их для оценки максимальной степени поликонденсации в растворе. Однако значительно больший практический интерес представляет оценка средней степени поликонденсации олигомеров в твердой фазе. Для выявления зависимости между этой величиной и n использовали статистическое моделирование по методу Монте-Карло [1, 5].

В основе лежит простейшая модель процесса поликонденсации рассматриваемого типа. Каждое состояние системы, характеризующееся своим значением степени поликонденсации (от 1 до $2n$), рассматривается, как емкость, заполненная шарами, количество которых равно количеству молекул в этом состоянии. При реакциях осуществляется перераспределение шаров в соответствии с марковской схемой гибели–размножения. Был использован следующий алгоритм единичного розыгрыша: случайным образом выбирались две непустые емкости с номерами i и j ($\{i, j\} \in [1, n]$). Выбор осуществляется с учетом количества шаров в емкостях; содержимое каждой из емкостей (i, j) уменьшали на 1, а содержимое емкости с номером $i + j$ – увеличивали на 1.

В начале моделирования задавали значение n и в емкость с номером 1 (мономер) помещали “шары” в количестве 100000–400000. Розыгрыши проводили до тех пор, пока емкости с номерами от 1 до n , имитирующие олигомеры в растворе, не становились пустыми или пока среди них не оставалась лишь одна емкость, содержащая 1 “шар”. Тогда содержимое емкостей с номерами от $n + 1$ до $2n$ давало распределение олигомеров в твердом состоянии после завершения процесса, а усреднение по приведенной ниже формуле – среднечисленную степень поликонденсации:

$$N_s = \frac{\sum_{i=n+1}^{2n} m_i i}{\sum_{i=n+1}^{2n} m_i} \quad (6)$$

(m_i – количество молекул-шаров в i -й емкости).

Большое количество молекул исходного мономера обусловило устойчивость результатов: в параллельных расчетах значения N_s отличались менее, чем на 1%. Как следует из табл. 3, между

Таблица 3. Зависимость среднечисленной степени поликонденсации в твердой фазе N_s от максимальной степени поликонденсации в растворе n

n	N_s	N_s/n	n	N_s	N_s/n
5	6.99	1.40	60	76.5	1.28
10	13.2	1.32	60	88.8	1.27
20	26.0	1.30	80	102.1	1.28
30	38.6	1.29	90	114.4	1.27
40	51.1	1.28	100	126.6	1.27
50	63.9	1.28			

значениями N_s и n в диапазоне $n = 1\text{--}100$ наблюдается прямо пропорциональная зависимость. Это позволяет оценивать среднечисленную степень поликонденсации по величине периода индукции: максимальную степень поликонденсации в растворе следует умножить на 1.27 – средневзвешенный коэффициент пропорциональности.

Мы использовали описанный метод для оценки степени поликонденсации твердой полиметиленмочевины. Константа скорости второго порядка роста полимерной цепи для мочевино-формальдегидных полимеров пропорциональна концентрации катализатора (кислоты) [6]. Значение каталитической константы скорости k_k при 20°C, пересчитанное из энергии активации [6], составляет $0.22 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ с}$. Как следует из табл. 4, произведение $[\text{H}^+]a_0\tau$ практически не зависит от концентраций мономеров и кислоты. Исходя из среднего значения этого произведения, с помощью описанного метода получили оценку средней степени поликонденсации в твердой фазе $N_s = 11$, что находится в неплохом согласии с величиной $N_s = 10$, определенной экспериментально [3]. Это указывает на работоспособ-

Таблица 4. Значения $\gamma = ba_0\tau$ (моль $^2 \text{ л}^{-2} \text{ с}$) для образования полиметиленмочевины при взаимодействии равномольных количеств a_0 мочевины и формальдегида в присутствии HCl (b) при 20°C

a_0 , моль/л	τ , мин	γ	τ , мин	γ	τ , мин	γ
	$b =$ $= 0.011 \text{ моль/л}$		$b =$ $= 0.038 \text{ моль/л}$		$b =$ $= 0.057 \text{ моль/л}$	
0.2	97	13	29	13	18.5	13
0.3	68.5	14	19.5	13	13.6	14
0.4	53	14	16.5	15	11.2	15
0.5	47.5	16	13.3	15	9.4	16
0.6	43	17	12.5	17	8	16

ность метода и позволяет оценивать среднюю степень поликонденсации в твердом состоянии даже в тех случаях, когда другие экспериментальные методы использовать затруднительно.

Автор выражает признательность Б.А. Розенбергу и Р.П. Тигеру за дискуссию и ценные замечания по настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кучанов С.И. Кинетические методы в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
- Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
- Staudinger H., Wagner H. // Makromol. Chem., 1954. B. 12. № 3. S. 168.
- Кондратов С.А. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 10. С. 1715.
- Соболь И.М. Метод Монте-Карло. М.: Наука, 1980.
- Барштейн Р.С., Сорокина И.А. Каталитическая поликонденсация. М.: Химия, 1988.

Simulation of Polycondensation with Polymer Chain Termination

S. A. Kondratov

East Ukrainian State University, Rubezhnoe Branch,
ul. Lenina 31, Rubezhnoe, Lugansk oblast, 39010 Ukraine

Abstract—A mathematical model is proposed for the solution polycondensation process accompanied by chain termination due to the formation of insoluble polymers. Using the model, the induction period of the phase transition was related to the degree of polycondensation. It was shown that this dependence on the initial monomer and catalyst concentrations could be used to determine the number-average degree of polycondensation for a polymer in the solid phase.