

Разработка и исследование компьютерной модели распределения состава продуктов равновесной конденсационной теломеризации

С. А. Кондратов, Ю. А. Евтушенко, Ю. Е. Кравченко

На основі механізму перебігу поліконденсації складена схема реакції рівноважної конденсаційної теломеризації, як поліконденсаційного процесу з обривом ланцюга монофункціональним телогеном. Виходячи з цієї схеми складені рівняння матеріального балансу за структурними елементами, що містять нескінченну кількість членів. При виконанні принципу Флорі про однакову реакційну здатність кінцевих груп нескінченні суми являють собою геометричні прогресії з однаковим знаменником. Це дозволяє згорнути модель процесу в замкнуту систему з чотирьох нелінійних алгебраїчних рівнянь.

В результаті досліджень властивостей моделі шляхом математичного аналізу і комп'ютерних експериментів встановлено наступне:

– розподіл продуктів теломеризації представляє суперпозицію геометричних розподілів базових структурних компонентів з одним і тим же знаменником прогресії, але різними величинами вихідних концентрацій. Розподіл Флорі для гомополіконденсації можна розглядати, як окремий випадок цього розподілу;

– система рівнянь моделі може мати до 4 дійсних коренів. При одиночному рішенні системи при випадковому виборі початкового наближення в ~74 % випадків виходить помилковий позитивний корінь. Для перевірки істинності кореня розроблений критерій на основі величини знаменника збіжної геометричної прогресії, запропонована процедура комп'ютерного рішення системи, що дозволяє знайти істинний корінь;

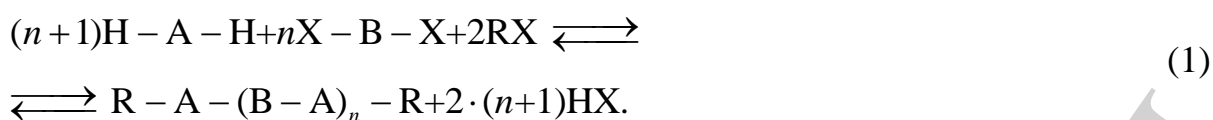
– на моделі виявлені закономірності впливу концентрації реагентів на склад рівноважної суміші при сталості концентрації побічного низькомолекулярного продукту конденсації. Показано, що при прагненні цієї концентрації до нуля склад перестає залежати від значень констант рівноваги.

Розроблена модель дозволяє розраховувати склад рівноважної суміші олігомерів в залежності від співвідношення концентрацій мономерів, телогена і низькомолекулярного продукту конденсації. Це робить її корисною на практиці для попередньої чисельної оцінки складу рівноважних сумішей олігомерів при плануванні синтезів методом конденсаційної теломеризації

Ключові слова: рівноважна конденсаційна теломеризації, нелінійні алгебраїчні рівняння, комп'ютерне моделювання, склад олігомерів

1. Введение

Поликонденсация – один из основных методов получения полимеров. Важной разновидностью поликонденсации является конденсационная теломеризация, протекающая в соответствии с общей схемой:



Конденсационную теломеризацию можно рассматривать как гетерополиконденсацию с обрывом цепи за счет введения в реакцию с бифункциональными мономерами $H-A-H$ и $X-B-X$ монофункционального мономера RX , называемого телогеном [1]. В процессе реакции образуются полимер и низкомолекулярный продукт HX . Этот процесс используется в промышленности для синтеза акриловых олигомеров и олигомерных пластификаторов [1, 2]. Обычно реакции (1) являются обратимыми. Процессы теломеризации проводят в условиях, близких к равновесию. Это достигается отгонкой из массы низкомолекулярного продукта HX (воды, низшего спирта и т.п.) [1, 2].

Процессы конденсационной теломеризации представляют интерес для новых областей применения. В последние годы они используются в биологии и медицине для получения так называемых «умных» полимеров, изменяющих свои характеристики при изменении температуры, pH и других свойств внешней среды. Такие полимеры были получены полимеризацией продуктов теломеризации диметилакрилата [(ϵ -гидроксикапроат)-ко-гликолата] и бутилакрилата [3], короткоцепочечных полиэтиленгликолей и этиленгликоля с эфирами акриловой кислоты [3], этиленгликоля и метилметакрилата [4, 5]. Методы синтеза подобных «умных» полимеров и их применение в биомедицине рассмотрены в обзорах [6, 7].

Несмотря на практическую важность, теоретические аспекты процессов конденсационной теломеризации разработаны недостаточно. Это касается вопросов, связанных с распределением олигомерных продуктов по типам конечных функциональных групп и степени полимеризации, влияние на них начального соотношения реагентов и концентрации низкомолекулярного побочного продукта. Разработка этих вопросов на основе создания и изучения свойств математических моделей актуальна, поэтому может быть использована для получения полимерных смесей с заданными свойствами.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Несмотря на практическую важность равновесной конденсационной теломеризации, математические модели распределения продуктов этого процесса ранее в литературе не рассматривались. Равновесная теломеризация – это случай равновесной линейной поликонденсации с обрывом цепи. Поэтому рассмотрим современные подходы к моделированию процессов поликонденсации в контексте их возможного применения к разработке модели конденсационной теломеризации.

В основе моделей распределения продуктов поликонденсации лежат теория П.Флори и В. Карозерса, основные положения которой заключаются в следующем [8–12]:

а) образование полимера происходит статистически. Для получения полимера с n повторяющимися звеньями используются все возможные комбинации полимеров-предшественников, которые могут взаимодействовать друг с другом с образованием этого продукта;

б) одинаковые концевые функциональные группы полимеров обладают одинаковой реакционной способностью, не зависящей от длины полимерной цепи.

Следствием этого является геометрическое распределение полимеров по степени полимеризации для гомополимеров.

Прямое применение теории Флори-Карозерса к рассматриваемому более сложному процессу (1) с дополнительным участием телогенов оказывается невозможным. Теория должна быть модифицирована с учетом специфики процесса (1). При этом положения а) и б) являются общими и должны быть использованы для разработки модели конденсационной теломеризации.

В последнее время интенсивно изучается роль в поликонденсации процессов образования макроциклических продуктов за счет конкурентного внутримолекулярного взаимодействия разнотипных концевых групп. Это связано с наблюдаемым аномальным увеличением степени полидисперсности (СПД) (отношения средневесовой степени полимеризации к среднечисловой) выше предельного значения 2, следующего из теории Флори-Карозерса. [10, 11]. Недавно образование макроциклов различного размера в процессах полиэтерификации было впервые доказано экспериментально с помощью методов элюционной жидкостной хроматографии и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI TOF) [9].

В настоящее время разрабатываются несколько подходов к учету циклизации в модели поликонденсации. Они основаны на введении количественной характеристики – фактора циклизации β' . Этот параметр характеризует долю конверсии конечных групп, которая приводит к циклическим продуктам. При введении предположения о том, что β' не зависит от размера цикла и стерических факторов, авторы [8] модифицировали теорию Флори, что позволило качественно объяснить наличие $СПД > 2$. В [13] сделано допущение, что в процессе циклизации постоянное значение сохраняет не фактор циклизации β' , а константа скорости первого порядка циклизации. Полученное автором [13] уравнение для полидисперсности по форме оказалось идентичным описанному в [8] и также качественно объясняло наличие $СПД > 2$. Однако ввиду отсутствия экспериментальных данных о кинетике циклизации, предположения о величинах β' кажутся недостаточно обоснованными.

В связи с изложенным, возникает вопрос о возможной роли процессов циклизации в процессах равновесной конденсационной теломеризации. Экспериментальные данные о возможности такого процесса отсутствуют. Из общих предположений можно предполагать, что его роль в теломеризации будет незначительной. Это связано с наличием конкурентного маршрута – обрыва цепи телогеном, что препятствует образованию полимеров с высокой степенью полимеризации, склонных к циклообразованию.

Некоторые проблемы, возникающие в теории поликонденсации, должны быть по-иному поставлены для равновесной конденсационной теломеризации. Так, с точки зрения теории поликонденсации большой интерес представляет поведение системы в окрестности гипотетической сингулярной точки, когда достигнуто полное превращение мономера и образовалась одна гигантская полимерная молекула [10, 11, 14]. В [11, 12] предположено, что реальная конверсия в поликонденсации не достигает 100 % и процесс останавливается на более ранних стадиях. В [14] авторы обратили внимание, что в теории Флори предельное значение СПД=2, противоречит тому, что при полном превращении мономера образуется единственная молекула, для которой эта величина должна быть равной 1.

В равновесной конденсационной теломеризации образование одной большой молекулы исключается, и проблема сингулярности должна быть поставлена по-иному. Она заключается в предельном распределении продуктов при удалении из зоны реакции побочного низкомолекулярного продукта НХ (уравнение (1)).

В связи с изложенным, возникает проблема методологии разработки модели. В [12] для разработки модели равновесной гетерополиконденсации был использован системный подход, основанный на классификации типов равновесий, протекающих в процессе, получением уравнений материального баланса для базовых компонентов и их свертки в систему нелинейных уравнений. Такой подход представляется перспективным для разработки модели равновесной конденсационной теломеризации.

Таким образом, модель процесса равновесной конденсационной теломеризации следует разрабатывать на теории модели Флори-Карозерса с использованием системного подхода.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка компьютерной модели распределения продуктов равновесной конденсационной теломеризации, исследование особенностей этой модели, изучение на ней закономерностей теломеризации в условиях контролируемой концентрации низкомолекулярного побочного продукта и в окрестности сингулярной точки.

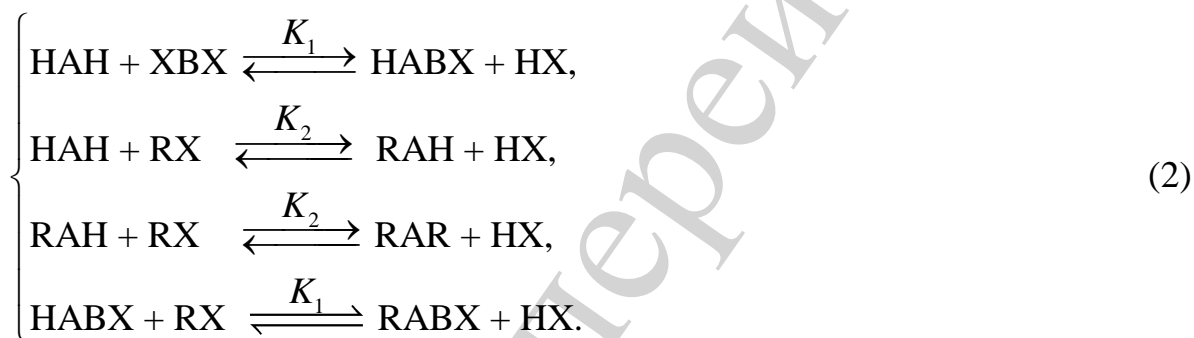
Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- разработать математическую модель теломеризации на основе системного анализа общих закономерностей равновесных поликонденсационных процессов;
- реализовать компьютерную модель и изучить особенности решений;
- исследовать на модели закономерностей распределения продуктов равновесной теломеризации в условиях контролируемой концентрации низкомолекулярного побочного продукта, включая окрестность сингулярной точки.

4. Модель распределения продуктов равновесной конденсационной теломеризации

При разработке модели рассмотрели распределение продуктов равновесной конденсационной теломеризации с позиции общих закономерностей теории поликонденсационных процессов [1, 2, 8–12]. В соответствие с ними равновесная конденсационная теломеризация протекает, как система последовательных равновесий, приводящих к росту и обрыву цепи. В соответствии с принципом Флори [8 – 12] считали, что константы равновесия роста (K_1) и обрыва цепи (K_2) не зависят от длины полимерной цепи. Учитывая, что в системе присутствует компонент RX , способный не только обрывать цепь превращений, но и препятствовать циклизации, считали, что образованием циклов в этих условиях можно пренебречь.

При рассмотрении взаимодействия мономеров HAN и XBX и телогена RX , можно выделить следующие базовые линейно-независимые реакции:



Введем обозначения равновесных концентраций:

$$x_1 = [HX]; \quad x_2 = [RX]; \quad x_3 = [HAN]; \quad x_4 = [XBX].$$

Составим таблицу ступенчатых линейно-независимых равновесий взаимодействия олигомеров ($i = 0, 1, 2, \dots$) с мономерами $H-A-N$, $X-B-X$ и телогеном RX с образованием новых олигомеров и низкомолекулярного продукта HX (табл. 1). Каждый компонент в строке отличается от предыдущего наличием дополнительного группировки $-A-B-$. Будем считать степенью полимеризации k в гетероолигомерах наибольшее количество фрагментов начальных мономеров, входящих в его состав. Данные табл. 1 сгруппированы в виде последовательности строк с одинаковыми значениями степени полимеризации k .

Таблица 1

Компоненты полимерной смеси конденсационной теломеризации

k	Структурные элементы					
1	HAN x_3	XBX x_4	$HAVX$ x_5	RAN x_6	RAR x_7	$RAVX$ x_8
2	$HAVAN$ x_9	$XAVAX$ x_{10}	$H(AB)_2X$ x_{11}	$RAVAN$ x_{12}	$RAVAR$ x_{13}	$R(AB)_2X$ x_{14}

3	H(AB) ₂ АН x ₁₅	XВ(AB) ₂ X x ₁₆	H(AB) ₃ X x ₁₇	R(AB) ₂ А Н x ₁₈	R(AB) ₂ AR x ₁₉	R(AB) ₃ X x ₂₀
...
i	H(AB) _{i-1} АН x _{6(i-1)+3} =x _{6i-3}	XВ(AB) _{i-1} X x _{6(i-1)+4} =x _{6i-2}	H(AB) _i X x _{6(i-1)+5} =x _{6i-1}	R(AB) _{i-1} АН x _{6(i-1)+6} =x _{6i}	R(AB) _{i-1} AR x _{6(i-1)+7} =x _{6i+1}	R(AB) _i X x _{6(i-1)+8} =x _{6i+2}
...

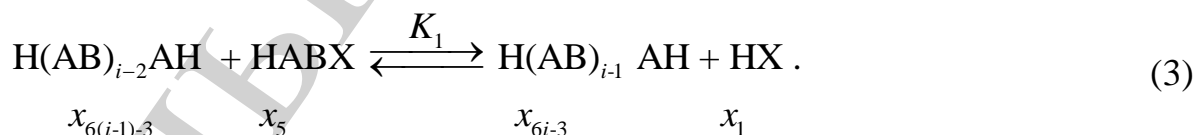
Расчет равновесных концентраций олигомеров с $k=1$ исходя из схемы равновесий (1) приведен в табл. 2.

Таблица 2

Выражения для констант равновесия образования и равновесных концентраций олигомеров со степенью полимеризации $k=1$

Соединение	Константа равновесия	Равновесная концентрация
НАВX	$K_1 = \frac{x_5 \cdot x_1}{x_3 \cdot x_4}$	$x_5 = \frac{K_1 \cdot x_3 \cdot x_4}{x_1}$
РАН	$K_2 = \frac{x_6 \cdot x_1}{x_3 \cdot x_2}$	$x_6 = \frac{K_2 \cdot x_3 \cdot x_2}{x_1}$
RAR	$K_2 = \frac{x_7 \cdot x_1}{x_6 \cdot x_2}$	$x_7 = \frac{K_2 \cdot x_6 \cdot x_2}{x_1} = \frac{K_2^2 \cdot x_3 \cdot x_2^2}{x_1^2}$
RABX	$K_2 = \frac{x_8 \cdot x_1}{x_5 \cdot x_2}$	$x_8 = \frac{K_2 \cdot x_5 \cdot x_2}{x_1} = \frac{K_1 \cdot x_3 \cdot x_2 \cdot x_4}{x_1^2}$

Проведем анализ табл. 1 по столбцам, начиная со столбца НАН и строки со степенью полимеризации $k=1$. Для клетки на пересечении этого столбца и произвольной i -той строки, которая содержит H(AB)_{i-1}Н ($i > 1$), можно записать уравнение образования:



Рассчитаем концентрацию x_{6i-3} и отношение концентраций $x_{6i-3} / x_{6(i-1)-3}$:

$$x_{6i-3} = \frac{K_1 \cdot x_{6(i-1)-3} \cdot x_5}{x_1} = \frac{K_1 \cdot x_{6(i-1)-3}}{x_1} \cdot \left(K_1 \cdot \frac{x_2 \cdot x_4}{x_1} \right); \quad (4)$$

$$\frac{x_{6i-3}}{x_{6(i-1)-3}} = \gamma = K_1^2 \cdot \frac{x_3 \cdot x_4}{x_1^2}. \quad (5)$$

Отношение (5) не зависит от номера строки (степени полимеризации). Это свидетельствует, что концентрации по столбцу образуют геометрическую прогрессию со знаменателем:

$$\gamma = K_1^2 \cdot \frac{x_3 \cdot x_4}{x_1^2}. \quad (6)$$

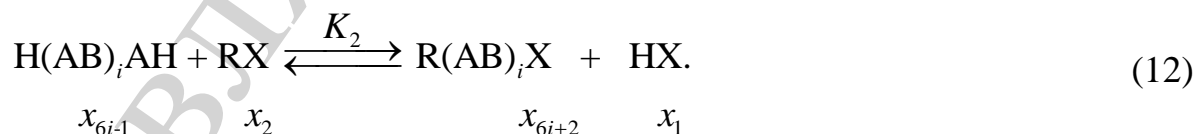
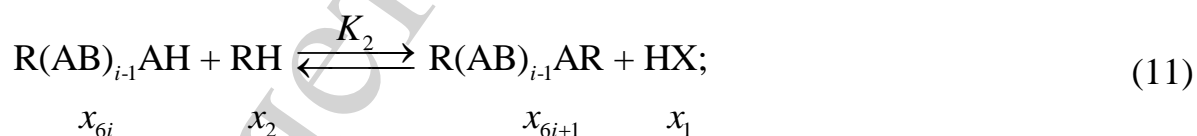
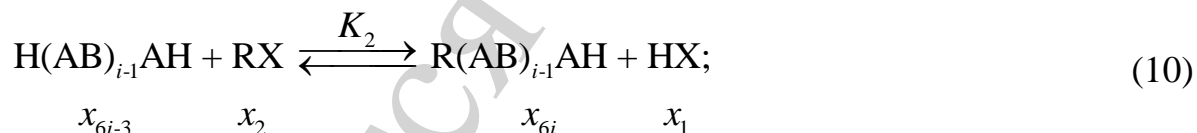
Аналогичные соотношения получены для компонентов НАН, ХВХ, НАВХ, являющихся первыми членами прогрессий:

$$\text{НАН: } \frac{x_{6i-3}}{x_{6(i-1)-3}} = K_1^2 \cdot \frac{x_3 \cdot x_4}{x_1^2} = \gamma; \quad (7)$$

$$\text{ХВХ: } \frac{x_{6i-2}}{x_{6(i-1)-2}} = K_1^2 \cdot \frac{x_3 \cdot x_4}{x_1^2} = \gamma; \quad (8)$$

$$\text{НАВХ: } \frac{x_{6i-1}}{x_{6(i-1)-1}} = K_1^2 \cdot \frac{x_3 \cdot x_4}{x_1^2} = \gamma. \quad (9)$$

Ниже представлены равновесия образования соединений $R(AB)_{i-1}AH$, $R(AB)_{i-1}AR$, $R(AB)_iX$ с участием монофункционального телогена RX :



Исходя из системы равновесий (10)–(12), рассчитали равновесные концентрации этих соединений для $i = 2, 3, \dots$:

$$x_{6i} = \frac{K_2 \cdot x_{6i-3} \cdot x_2}{x_1} = K_2 \cdot \frac{x_2}{x_1} \cdot x_3 \cdot \gamma^{i-1}; \quad (13)$$

$$x_{6i+1} = \frac{K_2 \cdot x_{6i} \cdot x_2}{x_1} = \left(K_2 \cdot \frac{x_2}{x_1} \right)^2 \cdot x_3 \cdot \gamma^{i-1}; \quad (14)$$

$$x_{6i+2} = \frac{K_2 \cdot x_{6i-1} \cdot x_2}{x_1} = K_2 \cdot K_1 \cdot \frac{x_2 \cdot x_3 \cdot x_4}{x_1^2} \cdot \gamma^{i-1}. \quad (15)$$

Таким образом, концентрации всех компонентов системы связаны с базовыми компонентами, приведенными в строке 1 табл. 1 геометрическими прогрессиями с единым знаменателем (6). По аналогии с теорией Флори [9], считаем, что эта прогрессия сходится, то есть, $\gamma < 1$. Отметим, что по величине знаменатель прогрессии совпадает с таковым для модели, описывающей равновесную гетерополиконденсацию [12]. Из этого следует, что в конденсационной теломеризации, как и в поликонденсации, наблюдается геометрическое распределение компонентов системы (распределение Флори). Для теломеризации геометрические прогрессии образуются, исходя из равновесных концентраций базовых мономеров и телогена, которые не обязательно должны быть одинаковыми. Этим распределение продуктов для равновесной теломеризации отличаются от распределения в равновесной гомополиконденсации по теории Флори-Карозерса, где фигурирует концентрация единственного мономера

Составим уравнения материального баланса по фрагментам А, В, R, X в виде системы уравнений с бесконечным количеством членов (соответственно, уравнения (16)–(19)).

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{6i-3} + \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) \cdot x_{6i-2} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{6i-1} + \\ & + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{6i} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{6i+1} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{6i+2} = a_0; \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) \cdot x_{6i-3} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{6i-2} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{6i-1} + \\ & + \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) \cdot x_{6i} + \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) \cdot x_{6i+1} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{6i+2} = b_0; \end{aligned} \quad (17)$$

$$x_2 + \sum_{i=1}^{\infty} x_{6i} + \sum_{i=1}^{\infty} 2 \cdot x_{6i+1} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{6i+2} = r_0; \quad (18)$$

$$2 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} x_{6i-2} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{6i-1} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{6i+2} + x_1 + x_2 = 2 \cdot b_0 + r_0 + [\text{HX}]_0. \quad (19)$$

где $a_0, b_0, r_0, [HX]_0$ – соответственно, суммарная концентрация в системе фрагментов –А–, –В–, –R– и компонента HX . В случае, если в процесс вводят мономеры и телоген, эти величины равны их начальным концентрациям.

Для свертки бесконечных сумм используем следующие равенства для сходящейся геометрической прогрессии:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \gamma^{i-1} = \frac{1}{1-\gamma}; \quad (20)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \gamma^{i-1} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{d}{d\gamma} [\gamma^i] = \frac{d}{d\gamma} \left[\sum_{i=1}^{\infty} \gamma^i \right] = \frac{d}{d\gamma} \left[\frac{1}{1-\gamma} \right] = \frac{1}{(1-\gamma)^2}; \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) \cdot \gamma^{i-1} &= \gamma + 2\gamma^2 + 3\gamma^3 + \dots + k \cdot \gamma^k + \dots = \\ &= \gamma \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \gamma^{i-1} = \frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Подставим в систему (16)–(19) выражения (20)–(22) и выразим в геометрической прогрессии равновесные концентрации компонентов через концентрации мономеров, телогена и HX . В итоге получаем систему нелинейных алгебраических уравнений (23)–(26) для описания равновесного состояния:

$$\begin{aligned} \frac{x_3}{(1-\gamma)^2} + \frac{\gamma \cdot x_4}{(1-\gamma)^2} + \frac{K_1 \cdot x_3 \cdot x_4}{x_1 \cdot (1-\gamma)^2} + \frac{K_2 \cdot x_2 \cdot x_3}{x_1 \cdot (1-\gamma)^2} + \\ + \left(\frac{K_2 \cdot x_2}{x_1} \right)^2 \cdot \frac{x_3}{(1-\gamma)^2} + K_1 \cdot K_2 \cdot \frac{x_2 \cdot x_3 \cdot x_4}{x_1^2 \cdot (1-\gamma)^2} = a_0; \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\gamma \cdot x_3}{(1-\gamma)^2} + \frac{x_4}{(1-\gamma)^2} + \frac{K_1 \cdot x_3 \cdot x_4}{x_1 \cdot (1-\gamma)^2} + \frac{K_2 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \gamma}{x_1 \cdot (1-\gamma)^2} + \\ + \left(\frac{K_2 \cdot x_2}{x_1} \right)^2 \cdot \frac{x_3 \cdot \gamma}{(1-\gamma)^2} + K_1 \cdot K_2 \cdot \frac{x_2 \cdot x_3 \cdot x_4}{x_1^2 \cdot (1-\gamma)^2} = b_0; \end{aligned} \quad (24)$$

$$x_2 + \frac{K_2 \cdot x_2 \cdot x_3}{x_1 \cdot (1-\gamma)^2} + 2 \cdot \left(\frac{K_2 \cdot x_2}{x_1} \right)^2 \cdot \frac{x_3}{1-\gamma} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4}{x_1^2 \cdot (1-\gamma)} = r_0; \quad (25)$$

$$x_1 + \frac{2 \cdot x_4}{1-\gamma} + \frac{K_1 \cdot x_3 \cdot x_4}{x_1 \cdot (1-\gamma)} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4}{x_1^2 \cdot (1-\gamma)} = [HX]_0 + r_0 + 2b_0. \quad (26)$$

В системе (23)–(26) величина γ рассчитывается по уравнению (6).

Эта система позволяет рассчитать равновесные концентрации $НАН$, $ХВ$, $ХВХ$, RX , $НХ$, R и далее, с помощью соотношений (3)–(5), (13)–(15) – равновесные концентрации остальных продуктов с заданной степенью полимеризации.

5. Численное исследование модели системы (23)–(26)

Система уравнений (23)–(26) нелинейная, ее решение возможно только численными методами. При этом возникает вопрос о количестве корней и их физическом смысле.

Численное моделирование проводили в среде пакета прикладной математики Scilab, используя следующий алгоритм:

а) задавали начальные величины: значения констант равновесия K_1 и K_2 , начальные концентрации реагентов;

б) генерировали начальные приближения концентраций базовых реагентов $НХ$, RX , $НАН$, $ХВХ$, как случайные величины, равномерно распределенные между 0 и начальным значением (для $НХ$ – суммарным начальным значением количеством фрагмента X);

в) численно решали систему уравнений модели и запоминали его;

г) по полученным значениям рассчитывали и запоминали знаменатель прогрессии;

д) повторяли расчеты 10000 раз.

По окончании расчетов упорядочивали рассчитанные значения корней, анализировали количество корней и частоту их появления в полученной выборке.

В результате моделирования было выявлено наличие четырех корней системы, которые появляются с разной частотой (табл. 3).

Таблица 3

Корни системы уравнения модели конденсационной теломеризации при $K_1 = K_2 = 10$. Начальные концентрации: $НАН = ХВХ = 1$, $RX = 0,1$, $НХ = 0$

№	x_1	x_2	x_3	x_4	Частота появления	
					Абсолют.	Относ., %
1	2,399	-2,393	-0,059	-5,3400	5	0,05
2	1,4698	-0,138	0,1172	0,1103	109	1,09
3	1,4788	0,0363	0,0896	0,1168	1977	19,77
4	2,4327	0,900	0,1466	2,7015	7909	79,09

Как следует из данных табл. 3, несмотря на то, что все приближения решений были положительными, в некоторых случаях получаются корни, компоненты которых имеют отрицательные значения и, соответственно, являются ложными, не имеющими физического смысла. Они встречаются достаточно редко: один в 0,05 %, а второй в 1 % случаев. Оставшиеся 2 корня имеют только положительные компоненты, и возникает вопрос об их физическом смысле.

Ранее [12] в родственной задаче моделирования равновесной гетерополиконденсации в качестве критерия физического смысла корней использовали ве-

личину знаменателя геометрической прогрессии, которая также описывалась уравнением (6). Поскольку уравнения модели (23)–(26) выведены при допущении, что геометрическая прогрессия – сходящаяся, то есть $\gamma < 1$, то физический смысл может иметь только такое решение, которое делает величину знаменателя меньше 1. В табл. 3 для корня №3 эта величина составляет 0,029, а для корня №4 она составляет 6,7. То есть, из всех корней только один (№ 3, табл. 3) имеет физический смысл и является истинным. Таким образом, в случае равновесной теломеризации значение знаменателя прогрессии (6) также может быть критерием истинности решения.

Отметим, что наличие двух положительных корней создает проблемы при численных расчетах и ставит задачу выбора хорошего начального приближения. Как следует из табл. 3, при случайном выборе случайного приближения из допустимой области его возможных значений в 81 % случаев получаются ложные корни, и только в 19 % случаев получается истинный корень. Ввиду отсутствия информации про «область притяжения» истинного корня получение истинного решения в единичном расчете при случайном выборе начального приближения является маловероятным. Поэтому для получения истинного корня необходимо провести серию расчетов на основе случайного выбора начального приближения, как это сделано в алгоритме, рассмотренном выше. При этом, для сокращения количества расчетов, можно проводить их до тех пор, пока полученные компоненты вектора корня не приведут к величине $\gamma < 1$ (при условии положительных значений всех компонент этого вектора).

6. Моделирование равновесного состава олигомеров в окрестности сингулярной точки

На практике величины констант равновесия K_1 и K_2 обычно невелики, порядка 1–10. Для сдвига равновесия в сторону продуктов из системы процесс проводят в условиях невысокого содержания низкомолекулярного продукта HX , контролируемого путем его отгонки. Как отмечено в разд. 2, состоянию предельному состоянию при содержании HX , равным нулю, отвечает сингулярная точка системы. В этой точке знаменатель выражения (6), определяющего распределение продуктов, обращается в нуль. Поэтому актуальной является задача моделирования состава равновесной смеси при низком содержании HX .

Разработанную модель для этого случая можно упростить, если принять, что содержание HX в системе поддерживается на постоянном уровне $x_1 = d = \text{const}$. В этом случае в системе уравнений (23)–(26) можно исключить последнее уравнение, оставив уравнения (23)–(25).

При моделировании с использованием системы (23)–(25) рассчитывали молекулярно-массовое распределение и видимую среднечисловую степень полимеризации \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{N_0}{N}, \quad (27)$$

где $N_0 = N_{\text{НАН}}^0 + N_{\text{ХВХ}}^0 + N_{\text{RX}}^0$ – общее число молей олигомеров и телогена, введенных в реакцию; N – общее количество молей в равновесной смеси.

Величину N можно рассчитать, исходя из количества базовых компонентов с $i=1$ (табл. 1), руководствуясь тем, количества молей соединения каждого столбца образуют геометрическую прогрессию с одинаковым знаменателем. К полученным суммам следует добавить количество молей $RX(x_2)$ и $HX(d)$ в конечной равновесной смеси:

$$N = \frac{x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8}{1 - \gamma} + x_2 + d, \quad (28)$$

где, в соответствии с изложенным выше:

$$x_5 = \frac{K_1 \cdot x_3 \cdot x_4}{d}; \quad x_6 = \frac{K_2 \cdot x_2 \cdot x_3}{d}; \quad x_7 = \frac{K_2 \cdot x_2 \cdot x_6}{d}; \quad x_8 = \frac{K_2 \cdot x_2 \cdot x_3}{d}.$$

На практике [1] для расчета средней степени полимеризации в равновесной конденсационной поликонденсации в условиях полного превращения мономеров $ХВХ$ и RX и полного отсутствия в системе HX используют формулу:

$$\bar{n} = \frac{1 + q' + r}{1 + q' - r} = \frac{N_{\text{ХВХ}}^0 + N_{\text{RX}}^0 + N_{\text{НАН}}^0}{N_{\text{ХВХ}}^0 + N_{\text{RX}}^0 - N_{\text{НАН}}^0}, \quad (29)$$

где

$$q' = \frac{N_{\text{RX}}^0}{N_{\text{ХВХ}}^0}; \quad r = \frac{N_{\text{НАН}}^0}{N_{\text{ХВХ}}^0}.$$

Формула (29) по смыслу является предельной и не зависит от констант равновесия K_1 и K_2 . С этой точки зрения целесообразно исследовать асимптотические свойства модели (23)–(25) при $d \rightarrow 0$, то есть в окрестности сингулярной точки. Для этого проведены расчеты \bar{n} и состава равновесной смеси с содержанием HX от 10 до 0,0001 моль на 100 моль $ХВХ$ при константах равновесия $K_1 = K_2 = 1, 10, 100$ (рис. 1).

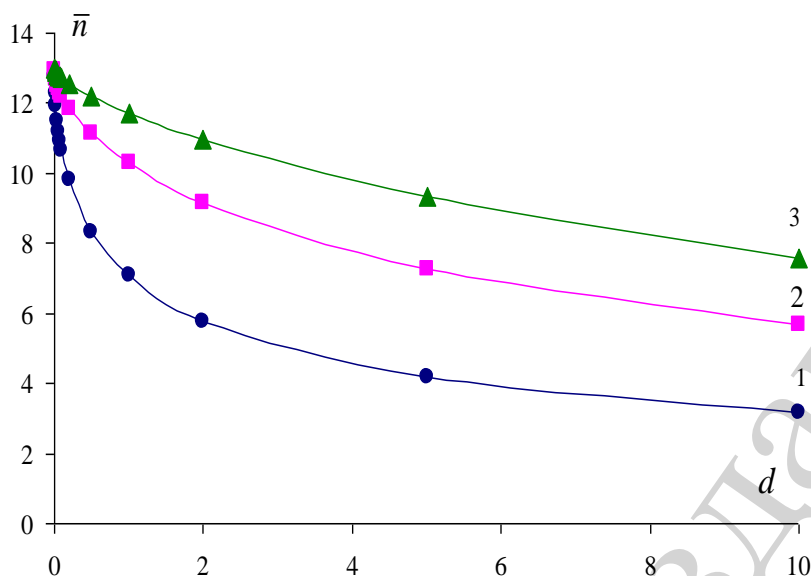


Рис. 1. Зависимость средней степени полимеризации от содержания HX в равновесной смеси (d , моль/100 моль XBX). Мольное соотношение

$$N_{XBX}^0 : N_{HAX}^0 : N_{RX}^0 = 1:1,2:0,4. \text{ Константы равновесия:}$$

$$1 - K_1=K_2=1; 2 - K_1=K_2=10; 3 - K_1=K_2=100$$

Как видно из рис. 1, при высоком содержании HX в системе величина \bar{n} существенно зависит от величины констант равновесия: с их возрастанием средняя степень полимеризации при фиксированных значениях d увеличивается. При стремлении этой величины к 0 в сингулярной точке значение \bar{n} также стремится к пределу, который не зависит от констант равновесия: кривые для разных значений K_1 и K_2 сходятся в одной точке. Эта граничное значение \bar{n} , полученное при очень низком содержании HX ($d = 0,001$), практически совпадает с величиной, рассчитанной по формуле (29) (табл. 4).

Таблица 4

Сравнение величины \bar{n} , рассчитанной по формуле (29) и по модели (23)–(25) при $d = 0,0001$ в зависимости от соотношения $N_{XBX}^0 : N_{HAX}^0 : N_{RX}^0$

$N_{XBX}^0 : N_{HAX}^0 : N_{RX}^0$	1:1,1:0,2	1:1,2:0,4	1:1,3:0,6
\bar{n} по (29)	23	13	9,66
\bar{n} по модели (23)–(25)	22,9	12,9	9,65

Полученные результаты показывают, что, действительно, формулу (29) можно рассматривать, как предельный случай модели (23)–(25). При этом, в окрестности сингулярной точки происходит постепенное сближение кривых зависимости средней степени полимеризации от содержания HX для различных значений констант равновесия и их пересечение в сингулярной точке.

Параметром, определяемым состояние равновесия, является знаменатель геометрической прогрессии (6), зависящий от комбинации равновесных концентраций $НАН$, $ХВХ$ и $НХ$. Представляет интерес рассмотреть, как изменится этот параметр в сингулярной точке. Для этого исследована зависимость величины знаменателя прогрессии от равновесного количества $НХ$. Экстраполяцией ее на 0 рассчитали предельное значение знаменателя прогрессии в сингулярной точке (γ_0) и исследовали зависимость этой величины от констант равновесия и равновесных соотношениях реагентов. Были выявлены следующие закономерности:

а) величина γ_0 не зависит от значений констант равновесия K_1 и K_2 и соотношения количеств $РН : ХВХ$;

б) величина γ_0 зависит только от соотношения количеств $ХВХ : НАН$ и совпадает с этим отношением (табл. 5):

Таблица 5.

Зависимость величины γ_0 от соотношения количеств $ХВХ:НАН$ (b)

b	0,909	0,833	0,769	0,714	0,667	0,625
γ_0	0,909	0,833	0,769	0,714	0,667	0,625

Рассчитав по модели (23)–(25) равновесные количества базовых соединений в равновесной смеси, можно рассчитать суммарные количества соединений каждого типа в зависимости от равновесного содержания компонента $НХ$. Для этого можно воспользоваться формулой для суммы геометрической прогрессии:

$$x_i^s = \frac{x_i^0}{1 - \gamma}, \quad (30)$$

где x_i^0 и x_i^s – соответственно, равновесное количество i -го базового продукта и всех полимеров на его основе.

Как следует из табл. 6, по мере уменьшения равновесной концентрации $НХ$ молярные количества продуктов каждого типа, кроме $РАР$, резко уменьшаются. Одновременно происходит увеличение количества продуктов на основе $РАР$ и знаменателя геометрической прогрессии.

Таблица 6

Зависимость от равновесного количества $НХ$ (d) знаменателя прогрессии (γ) и суммарного молярного количества соединений базовых типов в равновесной конденсационной теломеризации. Начальные количества $ХВХ$ 100 моль, $НАН$ 110 моль, $РН$ 20 моль, константы равновесия: $K_1=K_2=10$

d	Базовые типы						γ
	$НАН$	$ХВХ$	$НАВХ$	$РАН$	$РАР$	$РАВХ$	
10	4,10	3,87	3,52	4,60	5,16	3,95	0,779

1	0,75	0,70	0,68	2,38	7,57	2,15	0,871
0,1	$9,75 \cdot 10^{-2}$	$9,03 \cdot 10^{-2}$	$8,89 \cdot 10^{-2}$	0,939	9,05	0,857	0,899
$1 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$9,71 \cdot 10^{-3}$	$9,66 \cdot 10^{-3}$	0,320	9,68	0,292	0,906
$1 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$9,91 \cdot 10^{-4}$	$9,89 \cdot 10^{-4}$	0,104	9,90	$9,44 \cdot 10^{-2}$	0,908
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$9,98 \cdot 10^{-5}$	$9,98 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-2}$	9,97	$3,01 \cdot 10^{-2}$	0,909

7. Обсуждение результатов исследований модели теломеризации

В рамках поставленных задач системный подход, предложенный ранее в [18] при разработке модели линейной равновесной гетерополиконденсации, развит для разработки модели равновесной конденсационной теломеризации. Этот подход, основанный на классификации типов компонентов смеси и равновесий их образования, позволил построить модель в виде системы нелинейных алгебраических уравнений. При построении модели выявлена общая закономерность, которую можно назвать обобщенным распределением Флори: каждый тип компонентов оказывается распределенным по закону геометрической прогрессии с одинаковым знаменателем. Отличия заключаются в первых членах прогрессии, определяемых концентрацией базовых компонентов, которые отвечают соответствующему типу. Исходя из этого, классическое распределение Флори для гомополиконденсации можно рассматривать, как частный случай обобщенного распределения, когда имеется только один тип продукта.

Особенностью численного решения модели является наличие в ней, наряду с истинным, нескольких ложных корней, не имеющих физического смысла. Последние, в зависимости от случайного выбора начального приближения из допустимой области концентраций, появляются значительно чаще, чем истинный корень. Поэтому для поиска истинного корня недостаточно единичного решения уравнений системы. Для нахождения истинного корня разработана процедура, основанная на сочетании метода Монте-Карло выбора начального приближения с решением системы и анализом корня. Критерием получения истинного корня служит величина знаменателя прогрессии, рассчитанного по уравнению (6): она должна быть строго меньше 1.

Численное компьютерное решение системы уравнений модели позволяет рассчитать равновесные концентрации мономеров и далее – концентрации всех компонентов смеси. Тем самым, рассмотренный подход позволяет рассчитать полный состав равновесной смеси при любом соотношении мономеров, телогена и низкомолекулярного продукта в исходной смеси, определить среднюю степень полимеризации и другие характеристики.

Наибольший практический интерес представляет случай окрестности сингулярной точки, когда из системы удаляется низкомолекулярный продукт НХ. При решении системы уравнений модели нельзя формально задавать нулевое значение равновесного количества этого продукта в смеси, так как при этом

знаменатель прогрессии (6) принимает недопустимое значение. Поэтому оценку предельной средней степени полимеризации и знаменателя прогрессии получали путем экстраполяции.

В отличие от существующего метода [1], разработанная модель позволяет рассчитывать не только среднюю степень полимеризации, но также состав равновесной смеси по типам соединений в широком диапазоне содержания низкомолекулярного продукта, вплоть до сингулярной точки. Выявление состава равновесной смеси в окрестности сингулярной точки позволяет выявить отличия теломеризации от поликонденсации. В теломеризации в сингулярной точке имеется большое количество молекул типа $R - (AB)_{i-1} - A - R$, распределенных по закону геометрической прогрессии. В то же время в поликонденсации сингулярной точке отвечает одна гигантская молекула.

С точки зрения практики, разработанная модель может быть полезной для решения прикладной задачи априорной оценки состава смеси олигомеров при проектировании условий синтеза в зависимости от соотношения компонентов и значениях констант равновесия.

Недостатком модели является сравнительная сложность вычислений и необходимость тщательного исследования решения с точки зрения исключения ложных корней.

Разработанная модель имеет ограничения. Поскольку отправной точкой модели служит принцип Флори о независимости реакционной способности концевых групп от длины полимерной цепи, в системах, где этот принцип не выполняется, модель применять нельзя. Также данная модель не учитывает возможность циклообразования и других равновесных процессов, которые могут протекать в системе. В этом случае, однако, настоящая модель может быть модифицирована. Например, в случае циклизации, при допущении, что константа равновесия циклизации не зависит от величины макроцикла, можно, используя описанный подход, ввести в рассмотрение еще один тип продуктов – макроциклы и добавить в систему еще одно уравнение баланса по циклическим продуктам. При этом, по аналогии с изложенным, можно ожидать, что концентрации макроциклов в этих условиях также будут иметь геометрическое распределение. Это указывает на потенциальную возможность расширения сферы применения описанного подхода для разработки моделей поликонденсационных процессов.

8. Выводы

1. На основе представлений о механизме поликонденсационных процессов получена математическая модель равновесной конденсационной теломеризации в виде системы из 4-х уравнений баланса и равновесий с бесконечным количеством членов. При анализе этой системы выделено 6 базовых структурных составляющих системы. При выполнении принципа Флори о независимости реакционной способности концевых групп полимеров от длины цепи модель удастся свернуть в замкнутую систему из 4 нелинейных алгебраических уравнений относительно концентраций базовых компонентов.

2. Путем компьютерного моделирования выявлено наличие у системы уравнений модели до 4 корней. Разработаны критерии выявления истинного значения корня по значению геометрической прогрессии и знаков коэффициентов и алгоритм метода поиска решения и расчетов молекулярно-массового распределения на его основе.

3. При моделировании установлено, что в окрестности сингулярной точки предельное значение знаменателя геометрической прогрессии, характеризующей распределение соединений по типам, не зависит от значений констант равновесия роста и обрыва цепи и концентрации телогена и численно равен отношению количеств бифункциональных мономеров, введенных в реакцию. Выявлена зависимость состава равновесной смеси олигомеров от содержания в ней низкомолекулярного продукта поликонденсации.

4. Разработанная модель может быть полезной для априорной оценки состава смеси олигомеров при планировании условий синтеза

Литература

1. Акриловые олигомеры и материалы на их основе: монография / Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Москва: Химия, 1983. 232 с.
2. Барштейн Р. С., Кириллович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров: монография. Москва: Химия, 1982. 200 с.
3. Vancoillie G., Frank D., Hoogenboom R. Thermoresponsive poly (oligo ethylene glycol acrylates) // *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39, Issue 6. P. 1074–1095. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.02.005>
4. Hu Z., Cai T., Chi C. Thermoresponsive oligo (ethylene glycol)-methacrylate- based polymers and microgels // *Soft Matter*. 2010. Vol. 6, Issue 10. P. 2115. doi: <https://doi.org/10.1039/b921150k>
5. Lutz J.-F. Polymerization of oligo (ethylene glycol) (meth) acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol. 46, Issue 11. P. 3459–3470. doi: <https://doi.org/10.1002/pola.22706>
6. Stimuli-responsive polymers and their applications in drug delivery / Bawa P., Pillay V., Choonara Y. E., du Toit L. C. // *Biomedical Materials*. 2009. Vol. 4, Issue 2. P. 022001. doi: <https://doi.org/10.1088/1748-6041/4/2/022001>
7. Stimuli-responsive polymers and their applications / Wei M., Gao Y., Li X., Serpe M. J. // *Polymer Chemistry*. 2017. Vol. 8, Issue 1. P. 127–143. doi: <https://doi.org/10.1039/c6py01585a>
8. Wutz C., Kricheldorf H. R. Molecular Weight Distribution of Linear Chains in Step-Growth Polymerization Under the Influence of Cyclization Reactions // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2012. Vol. 21, Issue 4. P. 266–271. doi: <https://doi.org/10.1002/mats.201100084>
9. Kricheldorf H. R., Weidner S. M., Scheliga F. Cyclization and Dispersity of Polyesters // *Macromolecular Symposia*. 2017. Vol. 375, Issue 1. P. 1600169. doi: <https://doi.org/10.1002/masy.201600169>

10. Mizerovskii L. N., Padokhin, V. A. Molecular-weight distribution of linear polycondensation polymers. Flory theory // *Fibre Chemistry*. 2013. Vol. 44, Issue 6. P. 337–355. doi: <https://doi.org/10.1007/s10692-013-9458-4>
11. Mizerovskii L. N. Flory theory applied to polycondensation polymers with a finite number of fractions // *Fibre Chemistry*. 2013. Vol. 45, Issue 1. P. 9–16. doi: <https://doi.org/10.1007/s10692-013-9472-6>
12. Кондратов С. А., Олейник В. В. Об особенностях уравнений закона действующих масс для равновесной поликонденсации // *Вопросы химии и химической технологии*. 2012. № 1. С. 51–58.
13. Szymanski R. The Molar Mass Distribution of Polymers in Step-Growth Polymerization is Influenced by Cyclization Reactions. The Simplified Case of Irreversible Reactions with Cyclizations is Independent of the Ring Size // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2013. Vol. 22, Issue 6. P. 335–343. doi: <https://doi.org/10.1002/mats.201300102>
14. Kéki S., Zsuga M., Kuki Á. Theoretical Size Distribution in Linear Step-Growth Polymerization for a Small Number of Reacting Species // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2013. Vol. 117, Issue 15. P. 4151–4155. doi: <https://doi.org/10.1021/jp401238m>