

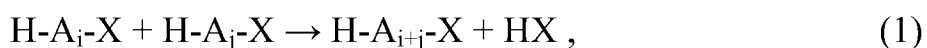
## МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВОГО РОЗПОДІЛУ В СТУПІНЧАСТІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Кондратов С. О.

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля, kondratovsa@gmail.com

Сучасною тенденцією в хімії та технології полімерів є широке використання реакційноздатних олігомерів – полімерів з невисоким ступенем полімеризації, що містять активні кінцеві функціональні групи. Вони є будівельними блоками для побудови складних полімерних матеріалів і композитів. Основним методом синтезу олігомерів є процеси ступінчастої полімеризації. У них утворюється суміш продуктів із широким молекулярно-масовим розподілом (ММР), що має геометричний розподіл (розподіл Флорі) [1, 2]. Для синтезу також можна використовувати низькомолекулярні олігомери в чистому вигляді (якщо такі продукти доступні) або в сумішах. Варіювання складом вихідних речовин може бути перспективним методом управління ММР, найважливішого фактору, що визначає споживчі властивості олігомерів та полімерів з них [3]. Оптимальним шляхом розв'язання задачі спрямованого синтезу олігомерів із заданим комплексом властивостей може бути поєднання методів математичного моделювання з проведенням на їх основі експериментальних досліджень. Метою роботи є розробка методу опису ММР олігомерів із заданим середнім ступенем полімеризації, виходячи з суміші низькомолекулярних олігомерів із свавільним розподілом.

Розроблено ймовірнісний підхід до моделювання функції розподілу складу олігомерів у процесі необоротної ступінчастої гомополімеризації суміші олігомерів довільного складу:



де Н, Х – термінальні функціональних груп, що реагують; А – ядро мономеру, що повторюється; НХ – молекула низькомолекулярного продукту, що утворюється під час елементарних реакцій зростання ланцюга.

Підхід ґрунтується на розгляді ймовірностей процесів у системі, виходячи з принципу Флорі про незалежність реакційної здатності термінальних функціональних груп полімерів від довжини ланцюга [3]. На цій основі отримана нескінченна система диференціальних рівнянь, що описує залежність у полімерній суміші мольних часток  $z_i$  полімерів зі ступенем полімеризації  $i = 1, 2, \dots$  від відносного ступеню перетворення  $x$ :

$$\frac{dz_i}{dx} = (1 - x)^{-1} \left[ \sum_{j=1}^{i-1} z_{i-j} z_j - z_i \right]. \quad (2)$$

Початкові умови – мольні частки олігомерів у суміші в початковий момент процесу при  $x = 0$ :  $z_i(x = 0) = z_i^0$ .

Методами математичного аналізу було встановлено такі властивості моделі (2) [4]:

- система (2) є рекурентною, довільне  $i$ -те рівняння містить тільки невідомі з номерами від 1 до  $i$  й не містить невідомих з вищими номерами. Тому кожен окремий розв'язок містить початкові умови тільки для невідомих з номерами, що не перевищують  $i$ ;

- будь-яке рівняння системи (2) інтегрується у квадратурах і може бути розв'язане аналітично. При цьому будь-який з коренів системи може бути представлений у вигляді полінома, коефіцієнти якого є комбінаціями початкових умов;

- нескінченна послідовність розв'язків  $z_i \geq 0$  системи (2) утворює числовий ряд, що сходиться, із сумою, що дорівнює 1;

- якщо олігомери мають початковий геометричний розподіл (розподіл Флорі), то при подальшій взаємодії цей закон зберігається. Зокрема, якщо вихідна суміш – це чистий мономер, то розв'язок (2) призводить до розподілу Флорі. Це вказує, що геометричний розподіл (розподіл Флорі) є окремим випадком розподілу, який описується системою (2).

На основі моделі (2) розроблено наближений чисельний метод знаходження величини  $x$ , при якій середня ступінь полімеризації дорівнює заданій при заданому початковому складі суміші олігомерів, а також молекулярно-масовий розподіл продуктів. Метод оснований на апроксимації «хвоста» розподілу геометричною прогресією за даними останніх 10–15 точок для скінченного ступеня полімеризації з подальшою екстраполяцією на нескінченність й розрахунком на цій основі середнього ступеню полімеризації при заданому значення  $x$ . Далі методом дихотомії підбирали таке значення  $x$ , при якому розрахункове значення середнього ступеню полімеризації відрізнялось від заданого не більше, ніж на  $10^{-4}$ .

Наведені приклади молекулярно-масового розподілу при різних початкових складах суміші олігомерів, показано суттєва різниця розподілу продуктів з розподілом Флорі.

1. P. J. Flory. Principles of polymer chemistry, Cornell University Press), 1953, P. 69–104.

2. S. Kuchanov. Principles of Statistical Chemistry as Applied to Kinetic Modeling of Polymer-Obtaining Processes. In Advances in Chemical Engineering. Academic Press, vol. 39 (2010). P. 165–199. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(10\)39004-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(10)39004-1).

3. D. T. Gentekos, R. J. Sifri, B.P. Fors, Gentekos, D. T., Sifri, R. J., & Fors, B. P. (2019). Controlling polymer properties through the shape of the molecular-weight distribution. Nature Reviews Materials, vol. 4(12) (2019). P. 761–774.

4. S. Kondratov Molecular Weight Distribution Modeling in Step Growth Polymerization of Oligomers. ArXiv preprint. ArXiv:2402.10713. – 2024. URL: <https://arxiv.org/abs/2402.10713>.