

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ

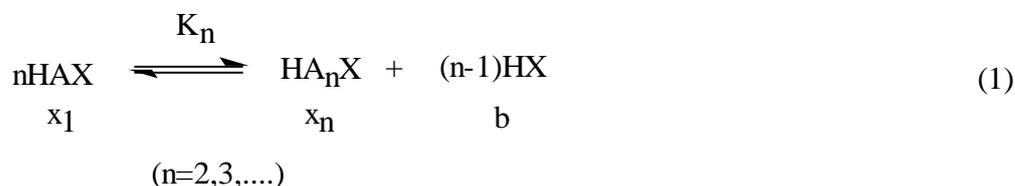
Олейник В.М., Кондратов С.А.

Институт химических технологий (г.Рубежное) ВНУ им. В.Даля, kondratov@rune.lg.ua

В настоящее время в связи с загрязнением окружающей среды актуальная проблема – рекуперация отработанных полимерных материалов. Проблема особенно актуальна в отношении полиэтилентерефталата (ПЭТФ), из которого изготавливаются пластиковые бутылки для напитков. В настоящее время, наряду с методами повторной механической переработки вторичных полимеров в изделия, значительный интерес представляет химическая деструкция (деполимеризация), в результате которой получается смесь олигомеров, являющаяся потенциальным сырьем для получения полимерных композитных материалов [1].

В настоящей работе рассмотрена математическая модель равновесной деполимеризации (деконденсации), как процесса, обратного поликонденсации. Пусть в начальный момент система содержит a_1, a_2, \dots, a_m молей полимеров со степенями полимеризации от 1 до m и b_0 моль низкокипящего побочного продукта НХ. В результате установления равновесия в системе содержатся x_1, x_2, \dots моль олигомеров (индекс указывает степень полимеризации) и b моль НХ.

Процессы, протекающие при установлении равновесия, в соответствие с [2], можно представить в виде бесконечной системы линейно независимых уравнений равновесий:



Будем считать, что в системе выполняется принцип Флори о независимости реакционной способности концевых групп от длины полимерной цепи. В соответствие с [2] это означает, что:

$$K_n = \frac{x_n \cdot b^{n-1}}{x_1^n} = K_2^{n-1} \quad (2)$$

В этом случае модель равновесной поликонденсации-деконденсации может быть представлена в виде бесконечной системы нелинейных уравнений, которая состоит из уравнений равновесий:

$$x_n = K_2^{n-1} \cdot \frac{x_1^{n-1}}{b^n} \quad (n=2,3,\dots) \quad (3)$$

и двух уравнений материального баланса: по фрагменту А и по фрагменту НХ

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_i = \sum_{i=1}^m i \cdot a_i \\ \sum_{i=1}^{\infty} x_i + b = \sum_{i=1}^m a_i + b_0 \end{cases} \quad (4)$$

Система замкнута для любого конечного n . Подставив (3) в (4), получаем систему (5,6), в которой левая часть (6) – геометрическая прогрессия со знаменателем $\gamma = K_2 \cdot x_1 / b$, а левая часть (5) – производная от этой прогрессии. Допуская, что прогрессия сходится ($\gamma \in (0;1)$), получаем систему (7)

$$x_1 \cdot \left(1 + 2 \cdot K_2 \cdot \frac{x_1}{b} + 3 \cdot K_2^2 \cdot \frac{x_1^2}{b^2} + \dots + i \cdot K_2^{i-1} \cdot \frac{x_1^{i-1}}{b^{i-1}} + \dots \right) = \sum_{i=1}^m i \cdot a_i \quad (5)$$

$$x_1 \cdot \left(1 + K_2 \cdot \frac{x_1}{b} + K_2^2 \cdot \frac{x_1^2}{b^2} + \dots + K_2^i \cdot \frac{x_1^i}{b^i} + \dots \right) + b = \sum_{i=1}^m a_i + b_0 \quad (6)$$

$$\begin{cases} \frac{x_1}{\left(1 - K_2 \cdot \frac{x_1}{b}\right)^2} = \sum_{i=1}^m i \cdot a_i \\ \frac{x_1}{\left(1 - K_2 \cdot \frac{x_1}{b}\right)} + b = \sum_{i=1}^m a_i + b_0 \end{cases} \quad (7)$$

Если расчеты относить к $\sum a_i = 1$, то $\sum_{i=1}^n i \cdot a_i = \bar{N}_a$ – среднечисловой степени

полимеризации исходной смеси. Это указывает, что молекулярно-массовое распределение олигомеров зависит только от константы равновесия K_2 , относительного количества легколетучего компонента b_0 , среднечисловой степени полимеризации и не зависит от молекулярно-массового распределения исходной смеси.

Аналитическое решение с помощью пакета wxMAXIMA показало, что система (7) имеет 2 корня. При $K_2 \in (0;1)$ одна группа корней положительна, а другая отрицательна, что позволяет дискриминировать корни, не имеющие физического смысла. При $K_2 > 1$ обе группы корней положительны, однако только для одной группы выполняется условие сходимости геометрической прогрессии $\gamma = K_2 \cdot x_1 / b < 1$. Для выделения корней, имеющих физический смысл, целесообразно использовать предварительно полученное аналитическое решение, несмотря на его громоздкостью Численное решение системы (7) чувствительно к выбору начального приближения и может привести к получению решений, не имеющих смысла. Среднечисловая степень полимеризации конечной смеси:

$$\bar{N}_x = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^{\infty} x_i} = \frac{x_1 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \gamma^{i-1}}{x_1 \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \gamma^i} = \frac{1 / (1-\gamma)^2}{1 / (1-\gamma)} = \frac{1}{1-\gamma} \quad (8)$$

Проанализированы условия адекватности моделирования равновесной полимеризации-деполимеризации методом Монте-Карло. Показано, что условием получения результатов (функции распределения и ее параметров, средней степени полимеризации) является конструирование алгоритма моделирования, подобного превращениям, описываемым схемой (1), с учетом прямых и обратных реакций. Учитываются только превращения последовательного наращивания и разрушения полимерной цепи на одну единицу. Эти превращения образуют систему линейно независимых равновесных процессов. Элементарная вероятность процесса пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Вероятность выбора процесса равна отношению элементарной вероятности к сумме элементарных вероятностей. При этом отношение коэффициентов пропорциональности для прямых и обратных процессов интерпретируется, как константа равновесия.

1. Вторичная переработка пластмасс / Ф.Ла Мантиа (ред.); пер. с англ. под ред. Г.Е.Заикова – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
2. Силинг М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование – М.: Химия, 1988 – 256 с.