

Modelowanie procesu kopolimeryzacji przemiennej cyklicznych bezwodników z epoksydami

Jaromir B. Lechowicz¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.4.2

Streszczenie: Modelowano proces katalitycznej kopolimeryzacji przemiennej z otwarciem pierścienia bezwodników z epoksydami. Opracowano model teoretyczny, uwzględniający etapy procesu: inicjowanie, propagację i wybrane reakcje uboczne. Wykonano symulacje układów reakcyjnych różniących się udziałem katalizatora. Badano wpływ czynników kinetycznych na powstawanie wiązań eterowych i wartość ciężaru cząsteczkowego produktu. Przebadano też efekty inicjowania układu reakcyjnego kwasem dikarboksylovym obecnym zwykle w bezwodniku. Stwierdzono wyraźny wpływ wszystkich badanych czynników na przebieg symulowanego procesu. Największe ciężary cząsteczkowe wykazywały produkty uzyskane przy możliwie dużym stosunku molowym monomerów do katalizatora i maksymalnie oczyszczonych substratach oraz wysoce selektywnych katalizatorach, co ograniczało możliwość wystąpienia reakcji ubocznych.

Słowa kluczowe: kopolimeryzacja z otwarciem pierścienia, ROCOP, modelowanie Monte Carlo.

Modeling of alternating copolymerization of cyclic anhydrides with epoxides

Abstract: Catalyst-assisted alternating ring-opening copolymerization of anhydrides and epoxides was modeled. A theoretical model was developed, which included initiation, propagation and side reactions. Simulations of reactions systems with different catalyst contents were performed. The effect of kinetic parameters on the formation of ether links and the resulting molecular weight of the polymer product was studied using Monte Carlo methods. Also, the effect of initiation of the reacting system by dicarboxylic acid usually present in the anhydride was investigated. It was found, that all the examined factors influenced the simulated polymerization process. The highest molecular weight of the polymer can be obtained at the highest molar ratio of monomers to catalyst, using carefully purified substrates and highly selective catalysts, thereby limiting the side reactions.

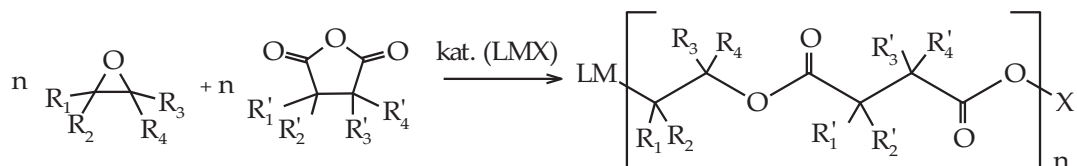
Keywords: ring-opening copolymerization, ROCOP, Monte Carlo modeling.

Poliestry stanowią jedną z ważniejszych i powszechnie stosowanych grup polimerów wykorzystywanych m.in. do aplikacji konstrukcyjnych, włókienniczych i powłokowych. Większość handlowych poliestrów jest produkowana metodą kopolikondensacji glikoli z dikwasami lub ich pochodnymi (bezwodnikami kwasowymi, estrami) [1], dzięki łatwo dostępnej bazie surowcowej. Polikondensacja jest procesem równowagowym, a uzyskanie polimeru o dużym ciężarze cząsteczkowym jest możliwe w warunkach dokładnie stechiometrycznego stosunku reagentów oraz usuwania produktu ubocznego ze środowiska reakcji. Kopoliestryfikacja na ogół przebiega w wysokiej temperaturze, co wpływa zarówno

na koszty produkcji, jak i jakość produktu, ze względu na możliwe reakcje uboczne. W warunkach łagodniejszych biegnie polimeryzacja z otwarciem pierścienia cyklicznych laktonów (*ring-opening polymerization*, ROP). W pewnym stopniu jest też możliwe kontrolowanie ciężaru cząsteczkowego i dyspersyjności zsyntetyzowanego polimeru. Niestety zarówno dostępność, jak i cena laktonów stanowią duże ograniczenia. Alternatywą dla metody ROP może być kopolimeryzacja cyklicznych bezwodników ze związkami epoksydowymi (*ring-opening copolymerization*, ROCOP), w wypadku której wybór dostępnych substratów jest stosunkowo duży, a warunki prowadzenia procesu dość łagodne. Proces ROCOP może być rozszerzony o reakcję wbudowywania ditlenku węgla, co pozwala na częściową eliminację cywilizacyjnego balastu, jakim jest CO₂. Poliesterowęgla alifatyczne, powstające w wyniku terpolimeryzacji bezwodnika, epoksydu i ditlenku węgla, potencjalnie mogą mieć zastosowania biomedyczne – ze względu na ich podatność

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

e-mail: jlechow@prz.rzeszow.pl



Schemat A

na degradację hydrolityczną [2] – lub jako substraty do produkcji poliuretanów [3].

Schemat A przedstawia ogólny typowy przebieg reakcji ROCOP.

LMX to symbolicznie zapisany katalizator reakcji (L – ligand, M – jon metalu, X – zwykle chlorowiec). Po przyłączeniu kompleksu metalu, LM, do cząsteczki monomeru tworzy się centrum aktywne łańcucha polimerowego, a X staje się nieaktywną grupą końcową.

Schemat B przedstawia uproszczony mechanizm procesu ROCOP [4], gdzie zastosowano uproszczony zapis cząsteczek, pozostawiając w tradycyjnej formie jedynie reaktywne fragmenty.

Przedstawiony proces obejmuje następujące etapy:

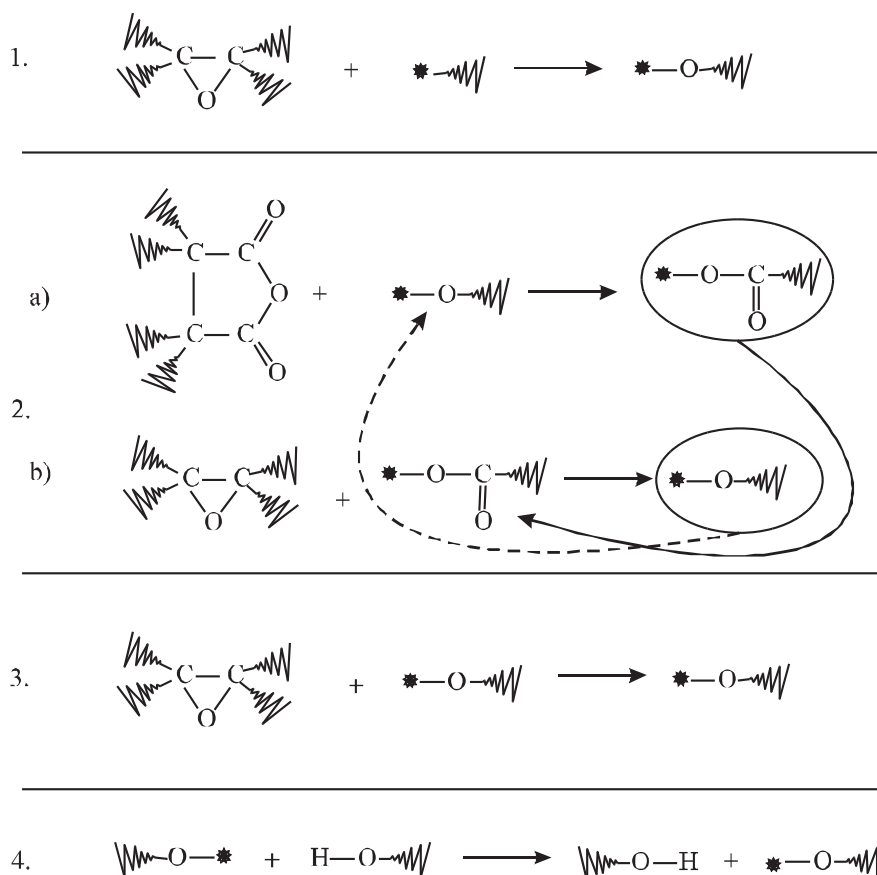
1. Inicjowanie – na pierwszym etapie katalizator reaguje z monomerem epoksydowym i tworzy alkoksylo- we centrum aktywne [5].

2. Propagacja z utworzeniem wiązań estrowych – centrum aktywne, utworzone z epoksydu w procesie inicjowania, jest zdolne do przyłączenia kolejnej cząsteczki monomeru, wydłużenia łańcucha polimeru i utworzenia

nowego centrum aktywnego. Ważne, aby przyłączyła się cząsteczka bezwodnika, ponieważ powstające karboksy- lanowe centrum aktywne może reagować dalej z kolejną cząsteczką monomeru epoksydowego i tworzyć nowe alkoksylo- we centrum aktywne. Cykl powtarza się aż do chwili wyczerpania jednego z monomerów, wystąpienia reakcji ubocznej bądź terminacji.

3. Propagacja w kierunku powstawania grup etero- wych – to reakcja homopolimeryzacji związku epoksy- dowego. Reakcja alkoksyłanu z epoksydem jest niepożą- daną reakcją uboczną, ale w wypadku wcześniejszych, mało selektywnych katalizatorów, mogła przeważać w reakcjach wzrostu makrocząsteczek.

4. Reakcja przeniesienia łańcucha – w praktyce jest możliwe przeniesienie łańcucha reakcyjnego na inny składnik układu. Może to być rozpuszczalnik, celowo wprowadzona substancja (np. alkohol, woda), kokatali- zator lub przypadkowe zanieczyszczenia. Zazwyczaj jest to niekorzystna reakcja uboczna. Na schemacie przedsta- wiono reakcję przeniesienia łańcucha reakcyjnego w wy- niku przeskoku ruchliwego atomu wodoru z alkoholu do



Schemat B

alkoksylanu. W efekcie z alkoholu powstaje nowe centrum aktywne, a z alkoksylanu – cząsteczka alkoholu.

5. Reakcja terminacji. W przebiegu rzeczywistych procesów zakończenie łańcucha reakcyjnego następuje wskutek obecności zanieczyszczeń, bądź celowo dodanej substancji rozkładającej nieodwracalnie centrum aktywne, usunięcia monomeru, schłodzenia. Reakcja terminacji zachodząca w trakcie procesu jest niekorzystna, gdyż uniemożliwia uzyskanie dużych wartości stopnia polimeryzacji.

W układzie obserwuje się też przebieg innych reakcji, np. reakcji wewnątrzcząsteczkowej transestryfikacji (*backbiting*), której prawdopodobieństwo przebiegu rośnie w warunkach znacznego stopnia przereagowania układu [6]. W pracy [7] stwierdzono, że w reakcji bezwodnika ftalowego (PA) z tlenkiem cykloheksenu (CHO), prowadzonej w obecności chlorku bis(trifenylofosfinoiminowego) (PPNCI), kluczowy wpływ na przebieg polimeryzacji ma czystość bezwodnika. Uzyskiwane ciężary cząsteczkowe produktów były znacznie mniejsze niż obliczone na podstawie stosunku molowego substratów i katalizatora. Uznano, że PPNCI aktywuje kwas ftalowy, obecny w substracie jako zanieczyszczenie, i zasugerowano mechanizm takiego aktywowania. Powstające z kwasu centrum aktywne jest zdolne do reakcji przyłączania monomeru na obu końcach cząsteczki. W układzie reakcyjnym współlistnieją więc dwa rodzaje rosnących łańcuchów. Rozkład ciężarów cząsteczkowych makrocząsteczek w układzie w rzeczywistości miał charakter bimodalny.

Jednym z kluczowych czynników wpływających na przebieg procesu ROCOP jest właściwy dobór katalizatora. Pierwsze próby wykorzystania procesu ROCOP do syntezy poliesterów podjęto w latach 60. ubiegłego wieku, ale nie były one obiecujące [8, 9] ze względu na małe wartości średnich ciężarów cząsteczkowych otrzymywanych polimerów, małą aktywność katalizatorów i przebieg reakcji ubocznych. Pierwsze użyte w procesie katalizatory – sole nieorganiczne, czwartorzędowe aminy, proste związki metaloorganiczne – nie zdały egzaminu. Dużym sukcesem było wykorzystanie w połowie lat 80. ubiegłego wieku porfiryńowych kompleksów glinu jako katalizatora oraz 4-metyloaminopirydyny (DMAP) jako kokatalizatora [10]. W procesie kopolimeryzacji bezwodnika ftalowego z 1,2-epoksypropanem uzyskano produkty o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym w zakresie 2400–3000 i dyspersyjności 1,1. W dalszych pracach nad wykorzystaniem tego typu katalizatorów używano kompleksów różnych metali: chromu, kobaltu, manganu. Coates i wspólnicy [11] wprowadzili nowy katalizator – β -diiminowe kompleksy cynku – zsyntetyzowane polimery wykazywały stosunkowo duży ciężar cząsteczkowy i małą dyspersyjność. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy produktów powstających w różnych układach substratów wynosił 12 000–55 000, a dyspersyjność 1,1–1,5.

Coates i wspólnicy [12] oraz zespół Duchateau [13] opisywali badania, w których wykorzystali w procesie ROCOP

katalizator salenowy zawierający atom chromu. W pracy [12] porównano 6 katalizatorów, z których zastosowaniem uzyskano poliester o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 3000–17 000, przy stosunku substratów: bezwodnik maleinowy : tlenek propylenu : katalizator = 200 : 200 : 1. Udział wiązań eterowych w poliestrze wynosił od niemierzalnego do 86 %. Wartość 86 % uzyskano przy stopniu przereagowania bezwodnika zaledwie 5 %. Z wykorzystaniem katalizatora salenowego zawierającego chrom w układach różnych kombinacji monomerów uzyskano produkty o liczbowo średnich ciężarach cząsteczkowych 21 000–33 000, przy stopniu przereagowania bezwodnika 90–99 %. W produkcie nie stwierdzono też obecności ugrupowań eterowych.

Wpływ rodzaju podstawników w kompleksach salofenowych chromu na przebieg ROCOP analizował ostatnio Bester i wspólnicy [14]. W procesie kopolimeryzacji bezwodnika ftalowego z tlenkiem cykloheksenu uzyskali, w zależności od rodzaju podstawników w katalizatorze, produkty zawierające 40–82 % ugrupowań eterowych przy braku kokatalizatora i od poniżej 1 do 16 % w układach zawierających kokatalizator. Średnie ciężary cząsteczkowe tych ostatnich wynosiły od kilku tysięcy do 13 700.

W niniejszej pracy podjęto próbę teoretycznego modelowania procesu ROCOP metodą Monte Carlo, w celu ogólnego określenia wpływu wartości wybranych stałych szybkości reakcji na zmianę parametrów cząsteczkowych układu podczas symulacji.

MODEL PROCESU

Do analizy procesu kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia wykorzystano tzw. bezkratowy model polimeryzacji. Model taki charakteryzuje się brakiem umocowania cząsteczek monomeru (a także powstającego łańcucha polimerowego) w przestrzeni reakcyjnej. Układ reakcyjny jest traktowany jako graf molekularny, a reakcje między cząsteczkami jako przemiany odpowiednich subgrafów. W modelach tego typu ani szczegóły budowy chemicznej reagentów, ani dokładny mechanizm przebiegu reakcji zazwyczaj nie są istotne. W niniejszej pracy obliczano średnie ciężary cząsteczkowe produktów poliestryfikacji; jako typowe substraty przyjęto monomery ROCOP: bezwodnik ftalowy (PA) oraz tlenek cykloheksenu (CHO). Ponieważ cząsteczki obu substratów są symetryczne, nie było konieczności uwzględniania w modelu efektu podstawienia grup funkcyjnych w cząsteczkach monomerów. Nie sprecyzowano też rodzaju katalizatora. Udział konkretnych reakcji ubocznych w dużej mierze zależy od zastosowanego katalizatora, dlatego zmiana przyjętych do obliczeń symulacyjnych stałych kinetycznych w prosty sposób modeluje zmianę katalizatora.

Zastosowany algorytm i program komputerowy stanowią rozwinięcie wcześniejszych prac autora [15, 16]. Program w języku Delphi wersja 10 napisano z wykorzystaniem wbudowanego w nim generatora liczb pseudo-

losowych, a obliczenia prowadzono pod kontrolą systemu operacyjnego Windows 7. Ze względu na możliwości dokładnego odwzorowania grafu molekularnego w pamięci komputera oraz wygodę operacji na danych graf zapisywano w formie struktur danych zwanych listami dwukierunkowymi [17], w sposób zbliżony do zastosowanego w wypadku realizacji modeli komputerowych rozwijanych przez Sosnowskiego i opisanych w pracy [18]. Pojedyncza symulacja trwała od kilku godzin do kilku dni, w zależności od wartości danych wejściowych, na typowym komputerze wyposażonym w procesor Intel i7 3,4 GHz pierwszej generacji i pamięć 4 GB RAM.

W rozważanym w niniejszej pracy modelu korzystano ze schematu reakcji 1–4 rozszerzonego o możliwość dodatkowych reakcji przeniesienia łańcucha reakcyjnego. W układach rzeczywistych reakcja może zachodzić w obecności związków zawierających aktywny atom wodoru, również innych niż alkohol. W rozpatrywanym w pracy układzie jest więc możliwe, przynajmniej hipotetycznie, przeniesienie centrum aktywnego łańcucha powstałego z bezwodnika lub epoksydu na kwas dikarboksylowy obecny w bezwodniku jako zanieczyszczenie. Centrum aktywne, będące fragmentem katalizatora, może być przeniesione na cząsteczkę kwasu i tworzyć ugrupowanie karboksylanowe zdolne do przyłączenia monomeru epoksydowego. Łańcuch polimerowy uprzednio przyłączony do centrum aktywnego zostaje zakończony aktywnym atomem wodoru i tworzy cząsteczkę alkoholu lub kwasu karboksylowego. W układzie można więc wyróżnić rosnące łańcuchy polimerowe, których liczba wynika z udziału początkowego zarówno katalizatora, jak i kwasu dikarboksylowego. Schemat C przedstawia wszystkie uwzględniane w opracowanym modelu reakcje przeniesienia łańcucha polimeru na cząsteczkę związku zawierającego aktywny atom wodoru (kwas karboksylowy, alkohol itp.). Atom wodoru może być przeniesiony z alkoholu do alkoksylanu (4a) lub karboksylanu (4b) lub też z grupy karboksylowej do alkoksylanu i karboksylanu (4c, 4d, schemat C). W modelowym procesie nie uwzględniano reakcji terminacji, a reakcje prowadzono do chwili uzyskania zadanego stopnia przereagowania surowców. Dla uproszczenia nie uwzględniano też reakcji wewnątrzcząsteczkowej transestryfikacji.

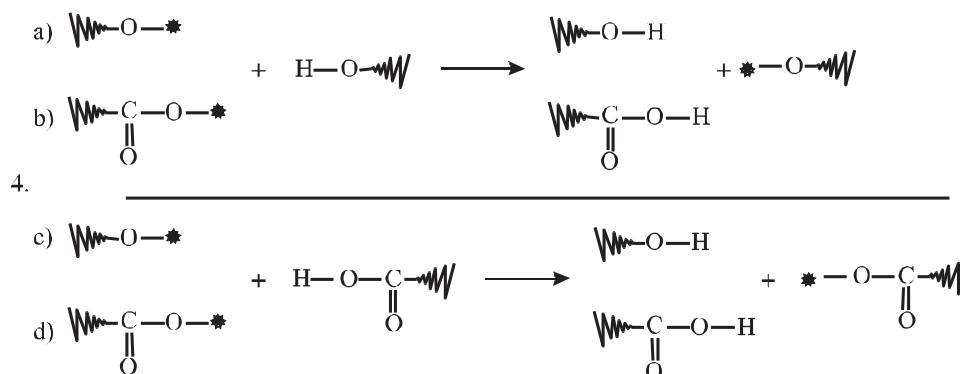
Stałe szybkości przemian związków zdefiniowano następująco:

- reakcja inicjowania (1) – k_{ini} ;
 - reakcja przyłączenia cząsteczki bezwodnika do alkoksylowego centrum aktywnego (2a) – k_{A-E^*} ;
 - reakcja przyłączenia cząsteczki epoksydu do karboksylanu (2b) – k_{E-A^*} ;
 - reakcja uboczna alkoksylanu z epoksydem (3) k_{E-E^*} .
- Dla wygody w obliczeniach wykorzystywano względną stałą szybkości eteryfikacji, $k_E = k_{E-E^*}/k_{A-E^*}$ precyzującą bezpośrednio, ile razy reakcja centrum alkoksylowego z epoksydem jest bardziej prawdopodobna niż analogiczna reakcja z bezwodnikiem;
- reakcje przeniesienia łańcucha kontrolowano na podstawie stałych, odpowiednio: 4a) $k_{RO^*-HOR'}$, 4b) $k_{ROCO^*-HOR'}$, 4c) $k_{RO^*-HOCOR'}$, 4d) $k_{ROCO^*-HOCOR'}$.

Na początku procesu układ reakcyjny był złożony z losowo rozmieszczonych cząsteczek obu monomerów w ilościach zgodnych z danymi wejściowymi. Pewną część cząsteczek bezwodnika zastępowano odpowiednim kwasem dikarboksylowym. Następnie, w wyniku reakcji inicjowania, część cząsteczek monomeru epoksydowego tworzyła z cząsteczkami katalizatora alkoksylowe centra aktywne, zdolne do reakcji propagacji. Taka procedura inicjowania układu podczas symulacji oznaczałaby, że dla układów rzeczywistych stała inicjacji k_{ini} jest o wiele rzędów wielkości większa niż wartości stałych odpowiadających za propagację. Takie założenie przyjęto głównie w celu uproszczenia programu i przyspieszenia jego pracy.

W trakcie procesu cyklicznie losowano w układzie 2 mery i sprawdzano ich zdolność do reakcji (etapów 2–5). Kryterium oceny stanowiły stan przereagowania tych merów oraz wartość prawdopodobieństwa reakcji, wyznaczona na podstawie wartości elementarnych stałych szybkości reakcji zawartych w danych wejściowych. Jeżeli stwierdzono, że wylosowane substraty mogą ulec przemianom, to przeprowadzano taką reakcję, a następnie aktualizowano wartości parametrów molekularnych układu i zmiennych pomocniczych. Symulację kończono w chwili uzyskania zadanego stopnia przereagowania.

W symulacjach komputerowych badano układ złożony łącznie z 2 000 000 cząsteczek monomerów: bezwodnika ftalowego i tlenku cykloheksenu, w ilościach równomo-



Schemat C

lowych. Typowe, modelowe reakcje ROCOP prowadzi się w laboratoriach przy równomolowym stosunku monomerów i w 100–1000-krotnym nadmiarze wobec katalizatora. Wartości z podanego zakresu wybrano do badań wpływu ilości dodanego katalizatora na przebieg procesu. W pozostałych badaniach stosunek liczby moli cząsteczek monomerów i katalizatora był równy PA : CHO : katalizator = 1000 : 1000 : 1. Przyjęto jednakowe wartości stałych szybkości, odpowiadających za przemianę reakcję epoksydu z bezwodnikiem $k_{A-E^*} = k_{E-A^*} = 1$. Stała k_{E-E^*} opisująca powstawanie wiązań eterowych, była równa zero, z wyjątkiem badań odnoszących się do wpływu wartości tej stałej na przebieg procesu. Podobnie, udział kwasu dikarboxyloвого standardowo był równy zero, z wyjątkiem symulacji badających wpływ jego obecności na przebieg procesu.

Przyjęto też, że możliwe do realizacji reakcje przeniesienia łańcucha przebiegają z dużo większą szybkością niż reakcje propagacji. Każda reakcja propagacji była więc poprzedzona znaczną liczbą reakcji przeniesienia łańcucha. W danym układzie reakcyjnym, w szczególności w obecności kwasu karboxylowego, należało ograniczyć liczbę reakcji przeniesienia łańcucha. Uznano, że są możliwe jedynie przeniesienia protonu od kwasu do alkoholu oraz od kwasu do karboksylanu. W obliczeniach przyjęto więc wartości stałych szybkości reakcji $k_{RO^*-HOR} = k_{ROCO^*-HOR} = 0$. W wypadku pozostałych stałych szybkości przeniesienia łańcucha przyjęto wartość 100.

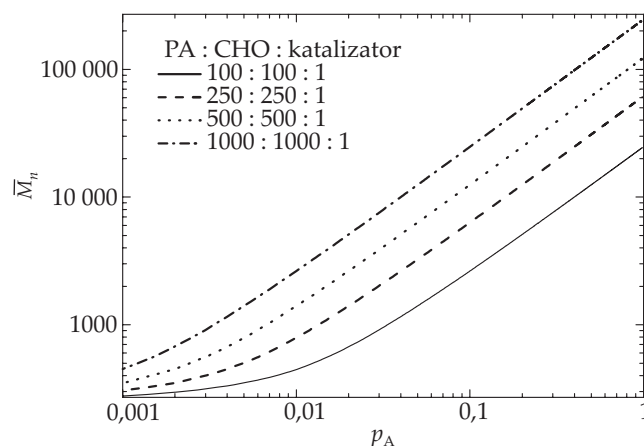
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na rys. 1 przedstawiono zależność wartości liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego (\bar{M}_n) od stopnia przereagowania bezwodnika (p_A), określanego jako udział przereagowanych cząsteczek bezwodnika ftalowego, dla różnych wartości stosunków ilościowych monomerów do katalizatora, gdy w układzie nie obserwuje się reakcji ubocznych. Oczekiwany ciężar cząsteczkowy polimeru w takim układzie można łatwo obliczyć na podstawie stechiometrii reakcji. Dla danego układu zależy wprost od liczby rosnących łańcuchów polimeru. Wyniki symulacji są zgodne z obliczeniami i wskazują, że wraz ze zwiększaniem się liczby rosnących łańcuchów polimerowych zmniejsza się wartość liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego produktu.

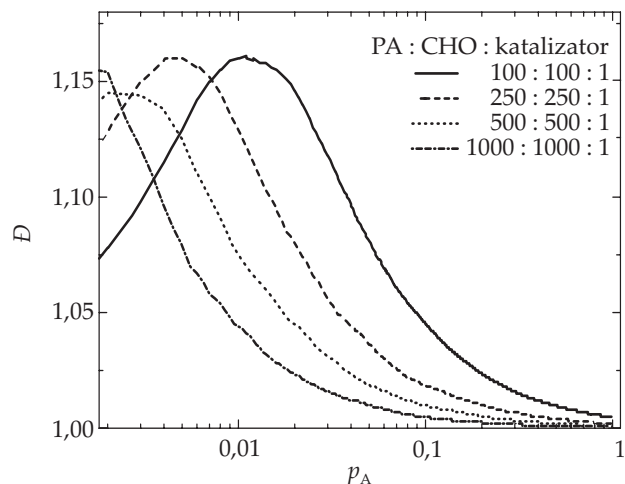
Na rys. 2 przedstawiono zmiany dyspersyjności produktów procesu ROCOP ($D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$, gdzie: \bar{M}_w – wagowo średni ciężar cząsteczkowy, \bar{M}_n – liczbowo średni ciężar cząsteczkowy) dla różnych stosunków molowych monomerów do katalizatora. Dyspersyjność uzyskiwanego polimeru w trakcie całego procesu nie przekracza wartości 1,2.

Eteryfikacja

Na rys. 3 przedstawiono zależność liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru otrzymanego w układzie PA : CHO : katalizator = 1000 : 1000 : 1 od stopnia przereagowania epoksydu w układach, w któ-

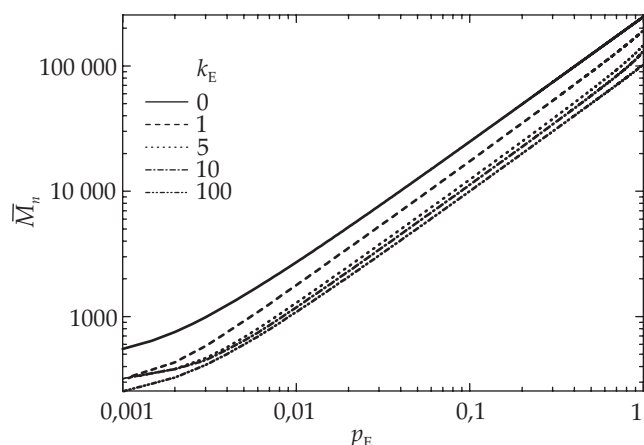


Rys. 1. Zależność liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego (\bar{M}_n) od stopnia przereagowania bezwodnika (p_A), w odniesieniu do wybranych stosunków ilościowych PA : CHO : katalizator
Fig. 1. Number average molecular weight (\bar{M}_n) vs. conversion degree of anhydride (p_A) for selected PA : CHO : catalyst ratios



Rys. 2. Zależność dyspersyjności (D) produktu polimeryzacji od stopnia przereagowania bezwodnika (p_A), w odniesieniu do wybranych stosunków ilościowych PA : CHO : katalizator
Fig. 2. Changes of polymer dispersity with conversion degree of anhydride (p_A) for selected PA : CHO : catalyst ratios

rych w różnym stopniu była preferowana reakcja eteryfikacji. Zgodnie z przypuszczeniem, zwiększenie wartości względnej stałej szybkości eteryfikacji k_E odpowiadało mniejszym ciężarom cząsteczkowym uzyskiwanego polimeru. Jednak dalsze zwiększanie wartości k_E do ponad 100 wpływało na wartość \bar{M}_n już tylko w stopniu znikomym (graniczna wartość \bar{M}_n czystego polieteru wynosiła 98 140). Wartość stopnia przereagowania bezwodnika, odpowiadająca całkowitemu przereagowaniu monomeru epoksydowego, malała wraz ze wzrostem stosunku stałych kinetycznych, od wartości 1, gdy stała k_E była równa 0, do wartości 0,005, gdy stosunek był równy 1000. Udział grup eterowych wynosił wtedy 99 %. Istotny udział ugrupowań eterowych, wynoszący 50 %, obserwowano w układzie, w którym założono stosunkowo małą wartość $k_E = 2$. Dyspersyjność makrocząsteczek polimeru we



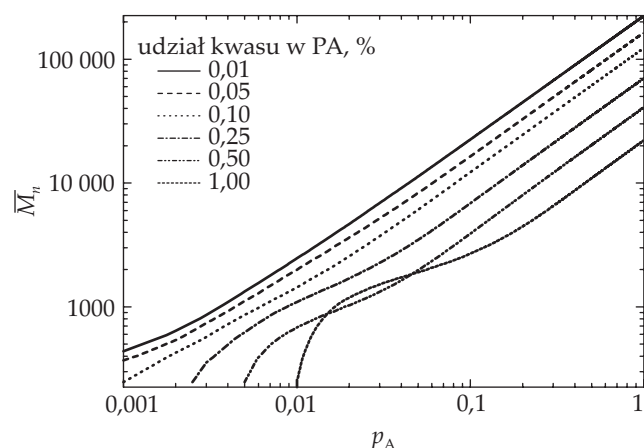
Rys. 3. Zależność liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru otrzymanego w wyniku polimeryzacji układu: PA : CHO : katalizator = 1000 : 1000 : 1 od stopnia przereagowania cząsteczek epoksydu (p_E), w odniesieniu do różnych wartości względnej stałej szybkości eteryfikacji (k_E)

Fig. 3. Number-average molecular weight of polymer obtained by polymerization at PA : CHO : catalyst ratio of 1000 : 1000 : 1 vs. conversion degree of epoxide (p_E) for different values of etherification rate constant (k_E)

wszystkich badanych układach zmieniała się podczas przebiegu procesu w zakresie 1–1,15.

Przeniesienie łańcucha na kwas dikarboksylowy

Na rys. 4 przedstawiono zmiany wartości liczbowo średnich ciężarów cząsteczkowych produktów otrzy-



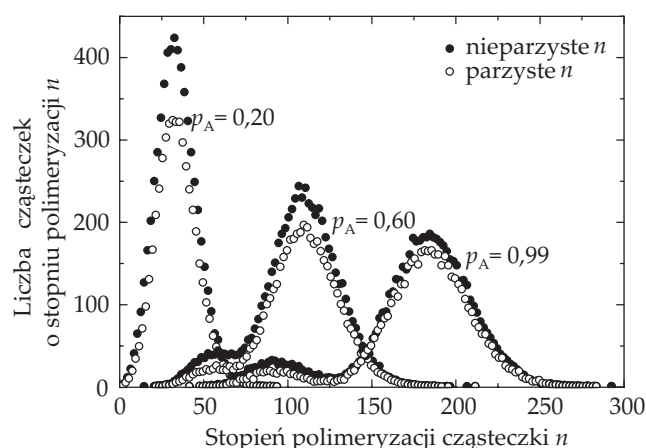
Rys. 4. Zależność liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru otrzymanego w układzie: PA : CHO : katalizator = 1000 : 1000 : 1 od stopnia przereagowania cząsteczek bezwodnika (p_A), w odniesieniu do różnych wartości udziału kwasu ftalowego w bezwodniku

Fig. 4. Changes of number-average molecular weight of polymer obtained using PA : CHO : catalyst ratio of 1000 : 1000 : 1 vs. conversion degree of anhydride (p_A) for different contents of phthalic acid in anhydride

many w układach różniących się udziałem wolnego kwasu dikarboksylowego w bezwodniku. Stosunek substratów wynosił PA : CHO : katalizator = 1000 : 1000 : 1. Stałe szybkości reakcji przeniesienia łańcucha $k_{RO^* \cdot HOR} = k_{ROCO^* \cdot HOR} = 0$, $k_{RO^* \cdot HOCOR} = k_{ROCO^* \cdot HOCOR} = 100$.

Wpływ ilości kwasu *o*-ftalowego obecnego w bezwodniku na przebieg procesu jest bardzo istotny i należy go uwzględnić w analizie syntez rzeczywistych. W wypadku użycia typowego bezwodnika odczynnikowego, zawierającego tylko 1 % zanieczyszczenia w postaci kwasu *o*-ftalowego, wartość ciężaru cząsteczkowego uzyskanego polimeru zmniejsza się 10-krotnie. Liczba centrów aktywnych powstających z kwasu znacznie przeważała liczbę centrów aktywnych powstałych z katalizatora (obecnego w badanym układzie w ilości ledwie 0,1 %). Dyspersyjność makrocząsteczek polimeru w badanych tu układach zmieniała się podczas przebiegu procesu w zakresie 1–1,75, a po zakończeniu procesu wynosiła ok. 1,1 w odniesieniu do każdego z wariantów. Ponieważ powstający z bezwodnika łańcuch polimerowy rośnie w obu kierunkach, to uzyskany rozkład wielkości cząsteczek zgodnie z oczekiwaniem był bimodalny (rys. 5). Stosunek substratów wynosił PA : CHO : katalizator = 1000 : 1000 : 1, udział kwasu *o*-ftalowego = 1 %. Stała szybkości reakcji przeniesienia łańcucha $k_{RO^* \cdot HOR} = k_{ROCO^* \cdot HOR} = 0$, $k_{RO^* \cdot HOCOR} = k_{ROCO^* \cdot HOCOR} = 100$.

Na krzywych opisujących rozkład wielkości cząsteczek polimeru, odnoszących się do stopnia przereagowania układu większego niż 0,2, można zaobserwować wyraźne 2 maksima. Drugie maksimum odpowiada prawie dwukrotnie większej wartości stopnia polimeryzacji



Rys. 5. Rozkłady wielkości cząsteczek polimeru wytworzonego podczas symulowanego procesu ROCOP przy stopniach przereagowania bezwodnika $p_A = 0,2$; 0,6 i 0,99 (uśrednione wartości z 10 symulacji); liczba cząsteczek monomeru podczas symulacji $N = 2 \cdot 10^6$, stosunek PA : CHO : katalizator = 1000 : 1000 : 1, czystość bezwodnika ftalowego 99 %

Fig. 5. Molecular size distribution of polymers obtained during simulated ROCOP process at anhydride conversions $p_A = 0,2$; 0,6 and 0,99 (averaged values from 10 simulations); the number of monomer molecules during simulation $N = 2 \cdot 10^6$, PA : CHO : catalyst ratio of 1000 : 1000 : 1, purity of phthalic anhydride 99 %

niż pierwsze, osiąga też większe wartości wynikające ze znacznie większej liczby łańcuchów polimerowych rosnących z obu stron i pochodzących od kwasu karboksylowego niż liczba łańcuchów powstałych z inicjatora reakcji. Można również zauważyć, że liczba cząsteczek nieparzystych jest większa, co wynika z tego, że prawdopodobieństwo zakończenia łańcucha każdym z monomerów przy stosunku równomolowym jest jednakowe.

WNIOSKI

Zaproponowano prosty model reakcji kopolimeryzacji z otwarciem pierścieni epoksydu i bezwodnika. Nie porównywano ich z konkretnymi procesami rzeczywistymi, charakter zmian zależności podstawowych parametrów molekularnych układu od stopni przereagowania monomerów jest jednak zgodny z otrzymanymi w doświadczeniach. W badaniach symulacyjnych potwierdzono, że zsyntetyzowanie polimeru o dużym ciężarze cząsteczkowym i małej dyspersyjności jest możliwe w reakcji ROCOP w warunkach jak najmniejszej liczby współrosnących łańcuchów polimerowych i ograniczenia reakcji ubocznych. Pierwszy warunek można osiągnąć na drodze zapewnienia możliwie dużej wartości stosunku molowego monomerów do katalizatora, jednak w rzeczywistości w takim wypadku obserwuje się przebieg ograniczonej liczby cykli katalitycznych.

Potwierdzono także, że w realizacji ROCOP szczególnie istotne jest używanie absolutnie czystych substratów oraz zachowanie warunków uniemożliwiających dostanie się do układu innych reagentów (np. wody), powodujących powstawanie większej liczby rosnących łańcuchów polimerowych. Obecność dwufunkcyjnych zanieczyszczeń może być jednym z czynników, które skutkują uzyskaniem bimodalnego rozkładu wielkości makrocząsteczek.

Z tego względu oraz z konieczności ograniczenia reakcji eteryfikacji, w praktyce ważne jest poszukiwanie aktywniejszych i bardziej selektywnych układów katalitycznych procesu.

W dalszych pracach jest planowane rozbudowanie modelu o reakcje wynikające z opisywanych w najnowszych publikacjach mechanizmów oraz weryfikacja modelu z wykorzystaniem danych doświadczalnych, a także estymacja wybranych parametrów molekularnych na podstawie wyników rzeczywistych syntez. Pozwoliłoby to na oszacowanie wartości, m.in. pozornej stałej szybkości reakcji oraz stałych szybkości reakcji ubocznych, jak również powiązanie stopnia przereagowania układu ze zmienną czasową.

LITERATURA

- [1] Odian G.: "Principles of polymerization", Wiley Interscience, New Jersey 2004, wyd. 4, str. 118.
<http://dx.doi.org/10.1002/047147875X>
- [2] Liu Y.F., Huang K.L., Peng D.M., Wu H.: *Polymer* **2006**, 47, 8453.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.024>
- [3] Langanke J., Wolf A., Hofmann J. i in.: *Green Chemistry* **2014**, 16, 1865.
<http://dx.doi.org/10.1039/c3gc41788c>
- [4] Paul S., Zhu Y., Romain C. i in.: *Chemical Communications* **2015**, 51, 6459.
<http://dx.doi.org/10.1039/c4cc10113h>
- [5] Longo J.M., Sanford M.J., Coates G.W.: *Chemical Reviews* **2016**, 116, 15 167.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00553>
- [6] Harrold N.D., Li Y., Chisholm M.H.: *Macromolecules* **2013**, 46, 692.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma302492p>
- [7] Hošťálek Z., Trhlíková O., Walterová Z. i in.: *European Polymer Journal* **2017**, 88, 433.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.002>
- [8] Fischer R.F.: *Journal of Polymer Science* **1960**, 44, 155.
<http://dx.doi.org/10.1002/pol.1960.1204414314>
- [9] Tsuruta T., Matsuura K., Inoue S.: *Makromolekulare Chemie* **1964**, 75, 211.
- [10] Aida T., Inoue S.: *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 1358.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja00291a041>
- [11] Jeske R.C., DiCiccio A.M., Coates G.W.: *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 11 330.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja0737568>
- [12] DiCiccio A.M., Coates G.W.: *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 10 724.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja203520p>
- [13] Huijser S., Nejad E.H., Sablong R. i in.: *Macromolecules* **2011**, 44, 1132.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma102238u>
- [14] Bester K., Bukowska A., Myśliwiec B. i in.: *Polymer Chemistry* **2018**, 9, 2147.
<http://dx.doi.org/10.1039/C8PY00048D>
- [15] Galina H., Lechowicz J.B.: *Polimery* **2001**, 46, 840.
- [16] Lechowicz J.B., Galina H.: *e-Polymers* **2010**, 039, 1.
<http://dx.doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.399>
- [17] Wirth N.: „Algorytmy + Struktury Danych = Programy”, WNT, Warszawa 1999.
- [18] Sosnowski S.: *Polimery* **2011**, 56, 549.

Otrzymano 19 VII 2018 r.