

УДК 541.64+678

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. О. ТОНОЯН, А. И. ПРИХОЖЕНКО, С. П. ДАВТЯН, В. Д. МИЛЬМАН,
Б. А. РОЗЕНБЕРГ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

О СПОСОБЕ РАСЧЕТА ФУНКЦИИ М.В.Р. И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРА М. В. Р. ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

В литературе известно несколько общих методов расчета молекулярно-вещного распределения (м.в.р.). Использование преобразования Лапласа ⁽¹⁾ или метод производящей функции ⁽²⁾ могут быть с успехом применены лишь в тех случаях, когда функцию м.в.р. удастся найти аналитически, поскольку численный расчет обратных преобразований Лапласа (при использовании метода Лапласа) или далеких членов разложения ряда Тейлора (в случае метода производящих функций) является некорректной математической задачей, и возникающие при этом трудности более серьезные, чем в первоначальной задаче (решение большой системы дифференциальных уравнений).

В данной работе предлагается способ нахождения м.в.р., который устраняет указанные трудности при вычислении м.в.р. и может оказаться особенно эффективным при неизотермическом процессе образования полимера. Рассмотрим трехстадийную кинетическую схему радикальной полимеризации, протекающую в адиабатическом режиме и учитывающую распад инициатора, рост цепи и бимолекулярный обрыв.

Система дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации инициатора, мономера и любых «живых» и «мертвых» j -меров, может быть представлена следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -k_i(T)I; \quad \frac{d\mu}{dt} = -k_p(T)RM, \quad (T - T_0) = \frac{Q}{c\rho}(M_0 - M), \\ \frac{dR_0}{dt} &= 2k_i(T)I - k_p(T)MR_0 - [k_t(T) + k'_t(T)IR_0R, \\ \frac{dR_1}{dt} &= \varphi_1(t)(R_0 - R_1) - \varphi_2(t)R_1 + k'_t(T)M^2. \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{dR_j}{dt} = \varphi_1(t)(R_{j-1} - R_j) - \varphi_2(t)R_j, \quad j = 2, 3, 4, \quad (2)$$

$$\frac{dP_j}{dt} = k_t(T) \sum_{\alpha=1}^{j-1} R_j R_{j-\alpha} + k'_t(T)R \cdot R_j, \quad j = 2, 3, 4, \quad (3)$$

где $I, M, R = \sum_{\alpha=1}^{\infty} R_{\alpha}$ — текущая концентрация инициатора, мономера и макрорадикалов соответственно, T_0, T — начальная и текущая температура, Q, c, ρ — тепловой эффект, плотность и теплоемкость полимеризационной массы соответственно, R_j, P_j — «живая» и «мертвая» макромолекула с длиной j , а $k_i(T), k'_t(T), k_p(T), k_t(T), k'_t(T)$ — константы скорости распада инициатора, термического инициирования, роста цепи и бимолекулярного обрыва путем рекомбинации и диспропорционирования соответственно, которые, как обычно, даются в аррениусовской форме $k_{\alpha}(T) = k_{\alpha 0} \exp(-E_{\alpha}/RT)$, а $\varphi_1(t) = k_p(T)M$, $\varphi_2(t) = [k_t(T) + k'_t(T)]R$.

Концентрация макрорадикалов $R(t)$, как следует из (1), (2), удовлетворяет уравнению

$$\frac{dR}{dt} = 2k_i(T)I - [k_t(T) + k'_t(T)]R^2 + k_i(T)M^2. \quad (4)$$

Решением поставленной задачи является нахождение функций $\{P_j(t)\}_0^\infty$ из (3), однако поскольку решения системы (1), (2) тривиально определяют указанные функции, то ниже мы не будем специально заниматься анализом уравнения (3). Здесь заметим также, что решения системы (2), (1) и (4) определяют функции $R_2(t)$, $\varphi_1(t)$, $\varphi_2(t)$.

При достаточно высоких степенях превращения, когда количество существенно ненулевых функций $R(t)$ велико, образование любых j -меров R_j , P_j ($j = 1, 2, \dots$) описывается однотипными уравнениями (за исключением, быть может, небольшого начального участка по j). В случае системы (1) — (3) это рекуррентное описание с коэффициентами, зависящими от нулевого момента м.в.р. Наличие закона сохранения (в сочетании с большой глубиной реакции) показывает, что приращения (по j) $R_j - R_{j-1}$ малы и могут быть аппроксимированы частной производной по j : $\frac{\partial R(j, t)}{\partial j}$. Таким образом, система (2) является конечно-разностной аппроксимацией следующего уравнения в частных производных:

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} + \frac{\varphi_2(t)}{N} \frac{\partial R(x, t)}{\partial x} = \varphi_1(t) R(x, t), \quad x \geq 2/N, \quad (2')$$

где $x = j/N$, а число N связано с выбираемым нами масштабом по оси x (или, что то же, оси j).

Начальные и краевые условия для уравнения (2') следующие:

$$R\left(\frac{2}{N}, t\right) = R_2(t); \quad R(x, 0) = 0; \quad x \geq 2/N.$$

Уравнение (2') решается методом характеристик. Перепишем (2') в виде

$$\frac{dR[x(t, x_0, t_0), t]}{dt} = \varphi_1(t) R[x(t, x_0, t_0), t], \quad (5)$$

где характеристика $x(t, x_0, t_0)$ проходит через точку (x_0, t_0) плоскости (x, t) и задается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\varphi_2(t)}{N}, \quad \text{т. е.} \quad x(t, x_0, t_0) - x_0 = \int_{t_0}^t \frac{\varphi_2(L)}{N} dL. \quad (6)$$

Характеристика $x^0(t) = x\left(t, \frac{2}{N}, 0\right) = \frac{2}{N} + \int_0^t \frac{\varphi_2(L)}{N} dL$ показывает глубину образования полимерной макромолекулы с длиной $Nx^0(t)$: если $j > Nx^0(t)$, то в момент времени t j -мер еще не образован $R_j(t) = 0$.

Вычислим теперь $R(x, t)$ для любого $x_0 \geq 2/N$. Из (6) по заданным x_0 , x и t найдем t_0 и при известном t_0 из (5) получим

$$R(x, t) = R(x_0, t_0) \exp \int_{t_0}^t \varphi_1(L) dL. \quad (7)$$

Выражение (7) можно использовать для последовательного счета функций м.в.р. $R(x, t)$ (по x при фиксированном t , либо по t при фиксированном x) в предположении, что функция $R(x, t)$ в точке (x_0, t_0) уже вычис-

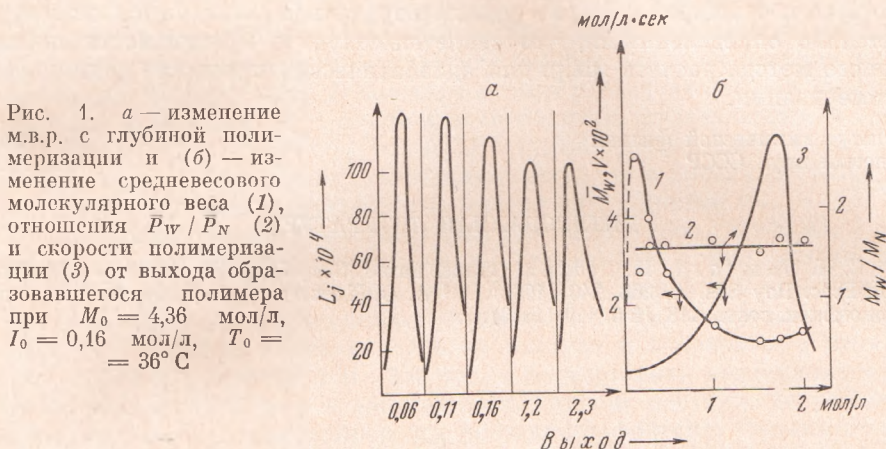
лена (здесь $t_0 < t$, $x_0 < x$). Например, подставляя в (7) $x = 2/N$, получим

$$R(x, t) = R_2(t_0) \exp \int_{t_0}^t \frac{\varphi_1(L)}{N} dL, \text{ где } t_0 \text{ является решением уравнения}$$

$$x = \frac{2}{N} + \int_{t_0}^t \frac{\varphi_2(L)}{N} dL.$$

Таким образом, поставленная задача решена.

Отметим некоторые возможности качественного исследования функции м.в.р. в процессе образования полимера, которые возникают при указанном способе решения. Крутизна характеристики $x(t)$ указывает характер зависимости образовавшегося j -мера ($j = Nx$) от j при $j \leq Nx$. Например, при $\Delta = Nx / \varphi_2(t) \ll 1$ и $\Delta \varphi_1(t) \ll 1$ имеем $R(x, t) \simeq R_2(t)$.



Средневесовой молекулярный вес ($\bar{P}_w$) и отношение $\bar{P}_w / \bar{P}_n$, вычисленные по указанному способу на ЭВМ при значениях констант скоростей

$$k_1 = 10^{12} \exp \left(-\frac{2600}{RT} \right) \text{сек}^{-1}, \quad k_p = 10^7 \exp \left(-\frac{7300}{RT} \right) \text{л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

$$k_t = 7 \cdot 10^8 \exp \left(-\frac{1500}{RT} \right) \text{л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

и начальных условиях $M_0 = 4,36 \text{ мол} \cdot \text{л}^{-1}$, $I_0 = 0,16 \text{ мол} \cdot \text{л}^{-1}$, $T_0 = 36^\circ \text{C}$, представлены на рис. 1, 1, 2.

При этих же начальных условиях нами был проведен эксперимент по определению характера м.в.р. при адиабатической полимеризации стирола. Методика эксперимента описана в работе (3). Результаты эксперимента даны на рис. 1б, 1, 2.

Изменение скорости полимеризации с глубиной превращения представлено на кривой 3. Изменение как скорости полимеризации, так и молекулярного веса с глубиной превращения весьма характерно для адиабатической полимеризации и в отличие от изотермической полимеризации связано с полным «выгоранием» инициатора. При малых глубинах превращения из-за низкой скорости распада инициатора концентрация растущих цепей мала, вследствие чего наблюдается повышение молекулярного веса. Время достижения максимальной скорости полимеризации соответствует максимуму концентрации макрорадикалов, поэтому как максимальная скорость, так и минимальное значение средневесового молекулярного веса достигаются при одной и той же глубине полимеризации, соответствующей примерно 1,6 мол/л. Дальнейшее падение скорости полимеризации

приводит к уменьшению времени жизни растущих активных цепей, а также и к увеличению молекулярного веса.

Характер изменения м.в.р. образовавшегося полистирола представлен на кривой 2. Как видно, отношение $\bar{P}_w / \bar{P}_n$ остается примерно равным 1,5 до конца полимеризации. Незначительное расширение полидисперсности, по-видимому, связано с изменением механизма бимолекулярного обрыва макроцепей, а именно, повышение температуры приводит к увеличению скорости обрыва путем диспропорционирования.

Тот факт, что отношение $\bar{P}_w / \bar{P}_n$ остается близким к 1,5, можно объяснить тем, что адиабатическое повышение температуры, с одной стороны, приводит к увеличению скорости распада инициатора, а с другой стороны, — к увеличению скорости роста цепей. Такое симбатное повышение скоростей образования макрорадикалов и полимеризации может компенсировать влияние температуры на значение отношения $\bar{P}_w / \bar{P}_n$.

Как видно из рис. 1, теоретически вычисленные значения молекулярного веса и отношения $\bar{P}_w / \bar{P}_n$ удовлетворительно согласуются с экспериментально определенными, что свидетельствует о правильности предложенного метода расчета м.в.р. для адиабатических процессов радикальной полимеризации.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ C. H. Bamford, H. Tompa, Trans. Farad. Soc., **50**, 1097 (1954). ² M. Cordon, Proc. Roy. Soc. A, **268**, 240 (1962). ³ А. О. Тоноян, А. Д. Лейкин и др., Высокомолек. соед., **A13**, № 6, 119 (1973).