

3. Ключихин В. Л., Пшежецкий С. Я., Трахтенберг Л. И. Туннельный переход атома от молекулы к радикалу с передачей энергии в колебания комплекса «радикал – молекула». – Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 5, с. 1324.
4. Kirkwood J. G. The Skeletal Modes of Vibration of Long Chain Molecules.— J. Chem. Phys., 1939, v. 7, № 7, p. 506.
5. Клинишонд Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я. Свободные радикалы в облученных дейтерированных полистилене и полипропилене. – Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 1963.
6. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 453.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22.VIII.1980

УДК 541.64:542.952

О НЕПРЕРЫВНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

Битюрин Н. М.

Кинетика полимеризации описывается дифференциально-разностными уравнениями. Стандартным методом решения этих уравнений является метод производящих функций [1]. Однако если уравнение для производящих функций аналитически решить не удается, то получить исчерпывающую информацию, например, о молекуларно-массовом распределении макрорадикалов и полимерных молекул по длинам трудно. Во многих случаях эти уравнения решают в «длинноволновом приближении», т. е. заменяя дискретную переменную непрерывной, а дифференциальную разность – частной производной [1]. Такая непрерывная аналогия содержит в себе многие свойства исходной задачи, но, разумеется, не все. В некоторых случаях, однако, можно найти простое преобразование, переводящее решение уравнения в частных производных в решение дифференциально-разностного уравнения. Ниже рассматривается такое преобразование для уравнений, описывающих линейную радикальную полимеризацию.

$$\frac{d[R_n]}{dt} = -k_p[M]([R_n] - [R_{n-1}]) - k_o[R][R_n] \quad (1)$$

$$\frac{d[R_o]}{dt} = -k_p[M][R_o] - k_o[R][R_o] + I(t) \quad (2)$$

Здесь $[R_n]$ ($n=0, 1, \dots$) – концентрация радикалов, состоящих из n мономеров, $[R]$ – общая концентрация радикалов ($[R]=\sum_{n=0}^{\infty} [R_n]$), $[M]$ – концентрация мономеров, k_p – константа скорости роста, k_o – константа скорости обрыва, $I(t)$ – скорость инициирования. Приращение плотности полимеров за время t описывается выражением

$$[P_n] = k_{op} \int_0^t [R][R_n] dt + k_{op} \int_0^t \sum_{s=0}^n [R_s][R_{n-s}] dt, \quad (3)$$

где k_{op} – константа обрыва диспропорционированием, а k_{op} – рекомбинацией.

Из уравнений (1), (2) следует, что $[R]$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_o[R]^2 + I(t) \quad (4)$$

Начальные условия можно брать нулевыми или при периодической $I(t)$ можно рассматривать, например, периодические решения $[R_n](t+T) = [R_n](t)$, где T – период $I(t)$. Отметим, что константы, входящие в выражения (1)–(3), концентрация мономера, скорость инициирования и сами $[R_n]$, $[P_n]$ могут зависеть от времени и от физических координат x .

Рассмотрим непрерывную аналогию задачи (1), (2)

$$\frac{\partial r(x, t)}{\partial t} = -k_p[M] \frac{\partial r(x, t)}{\partial x} - k_o r(t) r(x, t) \quad (5)$$

$$r(0, t) = \frac{I(t)}{k_p[M]} \quad (6)$$

К задаче (5), (6) от задачи (1), (2) можно перейти, заменив дискретную переменную n непрерывной x , так что $[x] = n+1$, и записав частную

производную по x вместо дискретной по n . Здесь $r(t) = \int_0^\infty r(x, t) dx$. Введем

также непрерывный аналог для распределения концентрации полимеров по длинам

$$p(x, t) = k_{op} \int_0^t r(t) r(x, t) dt + k_{op} \int_0^\infty \int_0^x r(y, t) r(x-y, t) dy dt \quad (7)$$

Проинтегрировав уравнение (5) от 0 до ∞ по x с учетом уравнения (6), получим уравнение для $r(t)$, совпадающее с уравнением (4). При одинаковых начальных условиях $r(t) = [R](t)$ и их можно не различать.

Покажем теперь, что решения задач (1), (2) и (5), (6) связаны преобразованием

$$[R_n](t) = \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^n}{n!} r(x, t) dx \quad (8)$$

Действительно, предположив, что $r(x, t)$ – решение задачи (5), (6), применим к обеим частям равенства (5) преобразование (8), поменяв местами операцию интегрирования по x и дифференцирования по t в левой части и взяв по частям член, содержащий производную по x в правой части

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^n}{n!} \frac{\partial r(x, t)}{\partial x} dx &= \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^n}{n!} r(x, t) dx - \\ - \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^{n-1}}{(n-1)!} r(x, t) dx &= [R_n](t) - [R_{n-1}](t) \quad (n \neq 0) \\ \int_0^\infty e^{-x} \frac{\partial r}{\partial x} dx &= r(0, t) + \int_0^\infty e^{-x} r(x, t) dx = -\frac{I(t)}{k_p[M]} + [R_o](t), \end{aligned}$$

получаем, что $[R_n](t)$ в виде формулы (8) являются решениями задачи (1), (2).

Нетрудно показать, что аналогичная связь справедлива и для концентрации полимеров в виде формулы (3), (7), т. е.

$$[P_n](t) = \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^n}{n!} p(x, t) dx \quad (9)$$

Покажем это, например для рекомбинационного члена, т. е. докажем, что

$$\int_0^\infty \frac{e^{-x} x^n}{n!} \int_0^\infty r(y, t) r(x-y, t) dy dx = \sum_{s=0}^n [R_s](t) [R_{n-s}](t), \quad (10)$$

где $[R_s]$ выражается через $r(x, t)$ из уравнения (8)

$$\begin{aligned} \sum_{s=0}^n R_s R_{n-s} &= \sum_{s=0}^n \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^s}{s!} \cdot \frac{e^{-y} y^{n-s}}{(n-s)!} r(x, t) r(y, t) dx dy = \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{e^{-(x+y)} (x+y)^n}{n!} r(x, t) r(y, t) dx dy, \end{aligned}$$

сделав замену переменных $x+y=z, y=y$

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \int_0^\infty \frac{e^{-(x+y)} (x+y)^n}{n!} r(x, t) r(y, t) dx dy = \\ &= \int_0^\infty \frac{e^{-z} z^n}{n!} \int_0^z r(y, t) r(z-y, t) dy dz, \end{aligned}$$

т. е. получаем уравнение (10).

Таким образом, в задаче о кинетике полимеризации удается до конца проследить простую связь с непрерывной аналогией. Преобразование (7) описывает расплывание решения задачи (5), (6) за счет производных высших порядков, содержащихся в дискретной производной. Действительно, функция $f(x) = \frac{e^{-x} x^n}{n!}$ представляет собой колокол с единичной площадью с максимумом при $x=n$ и характерной шириной $\sim \sqrt{n}$.

Отметим, что преобразование (8) можно применять при переходе к непрерывной аналогии и в задачах с определенным видом дискретных производных более высокого порядка. Это следует из того факта, что

$$\int_0^\infty \frac{e^{-x} x^m}{m!} \frac{\partial^n r}{\partial x^n} dx = \sum_{k=0}^n (-1)^k C_n^k \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^{m-k}}{(m-k)!} r(x) dx \quad (11)$$

Преобразование (8), переводящее решение непрерывного уравнения в решение дискретного, позволяет по-новому взглянуть на уравнения (1) и (2). Это преобразование может быть применено для оценки эффектов дискретности в случае, когда уравнения, описывающие кинетику полимеризации, решаются на ЭВМ с использованием непрерывной аналогии¹, а также может быть использовано для получения методов приближенного решения уравнений (1) и (2) в случае зависимости k_0 от длины радикалов [2, 3].

¹⁾ Уравнения (5) и (6) в простейшем случае с произвольной $I(t)$ легко выражаются через $[R](t)$ методом характеристик.

Отметим, что для изложенных выше результатов несущественна выполнимость квазистационарного приближения, т. е. их можно использовать для описания «быстрого» инициирования, когда характерное время изменения скорости инициирования меньше времени жизни радикалов [4, 5], где эффекты дискретности наиболее существенны.

В заключение автор благодарит С. И. Кучанова и В. Н. Генкина за обсуждение работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Кучанов С. И., Повоюцкая Е. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 5, с. 1147.
3. Cardenas J. N., O'Driscoll K. F. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 883.
4. Генкин В. Н., Соколов В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 94.
5. Александров А. П., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25.VIII.1980

УДК 541(64+183.12):547.538

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛБЕНЗИЛАМИНА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Рафиков С. Р.,
Мухитдинова Б. А.

В последние годы возрос интерес к фосфорсодержащим ионитам. Это обусловлено их высокой сорбционной способностью, селективностью, устойчивостью в агрессивных средах и термостойкостью. Для введения таких групп в полимеры часто используют реакцию Филдса — Кабачника [1—3]. В качестве исходного продукта используют аминосополимеры пространственной структуры, которые получают нитрованием макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) смесью концентрированных азотной и серной кислот с последующим восстановлением гидросульфидом натрия или металлическим оловом в концентрированной соляной кислоте при 100° в течение 10—14 ч [4].

Как известно [5], жесткие условия синтеза аминосополимера приводят к понижению физико-механических и сорбционных характеристик конечного продукта. Применение сильношпинных полимеров понижает доступность активных групп для дальнейших превращений из-за стерических затруднений. Кроме того, наличие сопряжения первичной аминогруппы с ароматическим кольцом уменьшает основность азота и, следовательно, способность его к реакциям нуклеофильного замещения. Поэтому такие сополимеры вступают в реакции замещения с трудом: фосфорилирование их протекает при высокой температуре (120°) в течение 8—10 ч [3].

Для устранения указанных недостатков нами использованы сополимеры винилбензиламина и ДВБ, содержащие реакционноспособные первичные аминогруппы. Наличие метиленового мостика, препятствующего сопряжению аминогрупп с ароматическим кольцом, обеспечивает высокую подвижность водородных атомов, а также быстрое и полное протекание процесса по следующей схеме:

