

Согласно работе [5], можно выделить два механизма разрыва ангармонической цепочки атомов: релаксационный (за счет уменьшения  $N_e$  при  $\Delta\epsilon = \text{const}$ , т. е. за счет дальнейшей локализации деформации (в конечном итоге на одной связи) и соответственно релаксации окружающих связей) и корреляционный (за счет коррелированного движения групп атомов, окружающих разрываемую связь и служащих захватами, растягивающими эту связь).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что механо- и термодеструкция имеют одну и ту же природу и отличаются только степенью участия рассмотренных механизмов. При этом чем меньше внешняя сила, тем больше вклад корреляционного механизма.

Размер области коррелированного движения  $N_p$  в среднем превышает размер флуктуации энергии  $N_e$  в 1,5–2 раза. Поэтому в разрыве связи могут участвовать и атомы, находящиеся за пределами области локализации энергии. Вклад кинетической энергии этих атомов в энергию разрывной флуктуации растет с повышением температуры и при термодеструкции достигает 30% от энергии диссоциации межатомной связи.

Смена механизма изменяет и длительность разрыва. Так, при переходе от механо- к термодеструкции время разрыва связи уменьшается от 4,0 до 1,5 $\tau_0$ , где  $\tau_0$  — период атомных колебаний в недеформированной цепочке. Разрыв межатомной связи длится всего лишь несколько периодов атомных колебаний. Поэтому в него успевает включиться лишь малая доля атомов  $\sim N_p$ . В результате внешняя сила не принимает непосредственного участия в процессе разрыва, который в основном идет за счет внутренних ресурсов разрывной флуктуации. Однако влияя на параметры разрывной флуктуации, внешняя сила определяет вероятность ее появления и, в конечном итоге, долговечность цепочки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981. 440 с.
3. Разумовская И. В., Зайцев М. Г. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 1, с. 248.
4. Кусов А. А. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 10, с. 3095.
5. Мелькер А. И., Михайлин А. И. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 6, с. 1746.
6. Мелькер А. И., Михайлин А. И., Атрошенко Ю. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 12, с. 887.
7. Бартенев Г. М., Савин Е. С., Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1420.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
12.IV.1982

УДК 541(64+515+24)

#### ВЛИЯНИЕ ПРОТОКА РЕАГЕНТОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Жирков П. В.

Расчетам ММР посвящены многочисленные статьи. Этот вопрос рассматривается в ряде монографий [1–3]. Намного менее изучено влияние макрокинетических факторов на ММР. Как правило [4], даже при исследовании полимеризации в конкретном реакторе роль температуры и протока реагентов не анализируется. Ранее исследовали влияние температур-

ного режима полимеризации на ММР [5]. Цель настоящей работы — теоретическое исследование радикальной полимеризации в реакторах идеального смешения периодического (РПД) и непрерывного действия (РНД) и определение влияния протока реагентов на характеристики продуктов полимеризации.

Полимеризация описывается уравнениями материального баланса по мономеру и инициатору для РПД (далее индекс «п») при начальных условиях  $\eta=0$ ,  $i=1$  при  $t=0$

$$\begin{aligned}\frac{d\eta}{dt} &= k_{\text{п}}(1-\eta)^{1/2} \\ \frac{di}{dt} &= -k_{\text{и}}i\end{aligned}\quad (1)$$

( $k_{\text{п}}$  — эффективная константа полимеризации;  $k_{\text{и}}$  — константа реакции инициирования;  $q$  — объемный расход реагентов, отнесенный к единице объема;  $\eta$  — глубина превращения мономера;  $i$  — относительная концентрация инициатора) и для РНД (далее индекс «и»)

$$\begin{aligned}k_{\text{п}}(1-\eta)^{1/2}-q\eta &= 0 \\ -k_{\text{и}}i-q(i-1) &= 0\end{aligned}\quad (2)$$

Системы уравнений (1) и (2) легко интегрируются

$$\eta_{\text{п}}(t) = 1 - \exp \left[ -\frac{2k_{\text{п}}}{k_{\text{и}}} (1 - e^{-\frac{k_{\text{и}}}{2}t}) \right] \quad (3)$$

$$\begin{aligned}i_{\text{п}}(t) &= e^{-k_{\text{и}}t} \\ \eta_{\text{и}} &= \frac{k_{\text{и}}}{k_{\text{п}} + \sqrt{q(q+k_{\text{и}})}} \\ i_{\text{и}} &= \frac{q}{q+k_{\text{и}}}\end{aligned}\quad (4)$$

Для РПД решением являются монотонно изменяющиеся во времени концентрации, для РНД — стационарные концентрации, монотонно меняющиеся в зависимости от расхода.

Известно [6], что для РПД существует предельная (наибольшая) глубина превращения мономера, которая определяется из условия  $i=0$

$$\eta_{\text{пред}} = 1 - e^{-2k_{\text{п}}/k_{\text{и}}}$$

Для РНД глубина превращения изменяется от 0 до 1.

Соотношение текущих концентраций  $\eta$  и  $i$  зависит от величины  $k_{\text{п}}/k_{\text{и}}$ . Граница области, в которой мономер всегда расходуется быстрее, чем инициатор, находится из условия  $1-i=\eta$

$$\begin{aligned}k_{\text{п}}/k_{\text{и}} &= \ln i / 2(\sqrt{i}-1) \quad (\text{для РПД}), \\ k_{\text{п}}/k_{\text{и}} &= 1/\sqrt{i} \quad (\text{для РНД})\end{aligned}$$

Представляет интерес, в каком типе реактора при одной и той же глубине распада инициатора достигается большая глубина превращения мономера. Соответствующей границей служит условие  $\eta_{\text{п}}(i)=\eta_{\text{и}}(i)$ , откуда вычисляется  $i_{*}(k_{\text{п}}/k_{\text{и}})$ .

На рис. 1 представлены все полученные границы областей различного протекания реакции. Видно, что, как правило, мономер расходуется быстрее инициатора и глубина превращения выше в РПД, чем в РНД.

Предполагая отсутствие реакции передачи цепи, выражение для среднечисловой степени полимеризации в РНД можно записать через начальные концентрации мономера  $M_0$  и инициатора  $I_0$  [3]

$$\bar{P}_{nh} = \frac{[M]_0 \eta}{[I]_0 (1 - i_h)} = \frac{[M]_0 k_n (q + k_i)}{k_i [I]_0 [k_n + \sqrt{q(q + k_i)}]} \quad (5)$$

Для РПД выражение мгновенной степени полимеризации  $P_n(t)$  можно выразить через макроскопические величины, если выполняется условие ква-

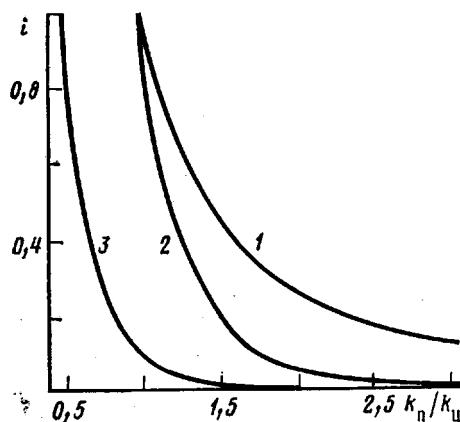


Рис. 1

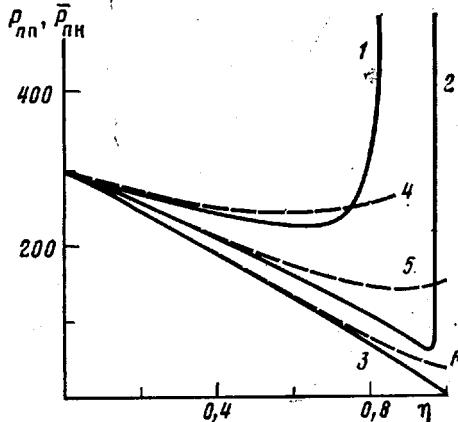


Рис. 2

Рис. 1. Границы областей протекания полимеризации: 1 —  $i_h$ , 2 —  $i_n$ , 3 —  $i$ .

Рис. 2. Характер изменения мгновенной (1-3) и средней (4-6) степеней полимеризации в РПД и РНД соответственно в зависимости от  $\eta$ .  $k_n/k_i = 1$  (1, 4), 2 (2, 5), 8 (3, 6)

зистационарности по концентрации радикалов, что контролируется по критерию, полученному в работе [7]. Тогда [3]

$$P_{nh}(t) = \frac{d[M]_0/dt}{d[I]_0/dt} = \frac{k_n [M]_0}{k_i [I]_0} \exp \left[ \frac{k_i}{2} t - \frac{2k_n}{k_i} (1 - e^{-\frac{k_i}{2} t}) \right] \quad (6)$$

Исследование выражений (5), (6) показывает, что возможен минимум степени полимеризации (при  $k_0/k_i > 1/2$ ) в РПД и в РНД

$$\begin{aligned} t_{\min} &= \frac{2}{k_i} \ln \frac{2k_n}{k_i}, & q_{\min} &= \frac{k_i^3}{4k_n^2 - k_i^2} \\ P_{nh, \min} &= \frac{k_n [M]_0}{k_i [I]_0} \cdot \frac{2k_n}{k_i} \exp \left( 1 - \frac{2k_n}{k_i} \right) \\ \bar{P}_{nh, \min} &= \frac{k_n [M]_0}{k_i [I]_0} \cdot \frac{4k_n k_i}{4k_n^2 + k_i^2} \end{aligned}$$

Изменение степени полимеризации определяется расходованием мономера и инициатора, т. е. отношением констант  $k_n/k_i$ . На рис. 2 представлены кривые, описывающие изменение мгновенной (РПД) и средней (РНД) степеней полимеризации в ходе реакции. В расчетах принималось, что степень полимеризации в начале реакции  $P(0) = \frac{k_n [M]_0}{k_i [I]_0} = 300$ .

Резкий рост  $P_{nh}(t)$  при завершении полимеризации объясняется израсходованием инициатора; когда инициатора остается очень мало по сравнению с мономером, полимеризация идет с образованием макромолекул большой длины. При этом условие квазистационарности по радикалам

нарушается. Отсутствие роста  $P_{n\pi}$  для кривой 3 (рис. 2) объясняется сильным падением степени полимеризации, когда  $P_{n\pi}=1$ .

Следует отметить, что соответствие предлагаемой модели процессу полимеризации ухудшается с увеличением глубины превращения. При приближении к  $\eta_{\text{пред}}$  ошибка резко возрастает, условие квазистационарности нарушается [7]. Задачу при этом нужно решать в нестационарной постановке.

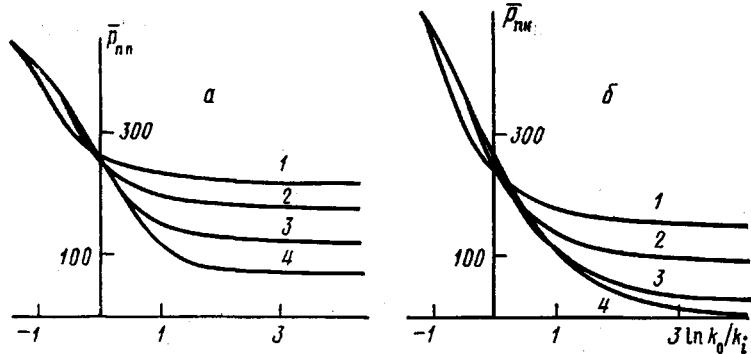


Рис. 3. Зависимость средних степеней полимеризации от отношения  $k_n/k_i$  при  $\eta=0,5$  (1), 0,7 (2), 0,9 (3), 1,0 (4) при РПД (а) и РНД (б)

Если предположить, что обрыв цепи осуществляется только диспропорционированием, то ММР описывается распределением Флори

$$G_w(j) = \frac{1}{P_{n\pi}^2(t)} \exp[-j/P_{n\pi}(t)] \quad (7)$$

Интегрируя выражение (7) по глубине превращения мономера, получим ММР для РПД

$$G_w(j) = \frac{1}{\eta_k} \int_0^{\eta_k} \frac{1}{P_{n\pi}^2(\eta)} \exp[-j/P_{n\pi}(\eta)] d\eta \quad (8)$$

Отношение моментов распределения (8) дает среднечисленную  $\bar{P}_n$  и средневесовую  $\bar{P}_w$  — степени полимеризации [3]

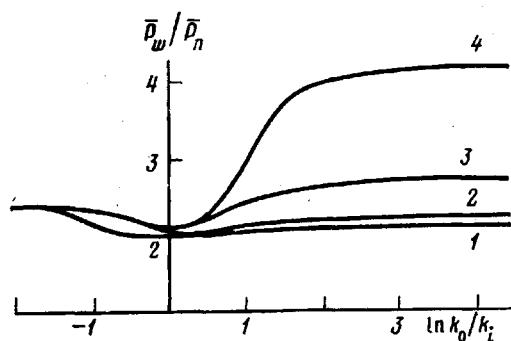


Рис. 4. Зависимость ширины ММР от отношения  $k_n/k_i$  при  $\eta=0,5$  (1), 0,7 (2), 0,9 (3), 1,0 (4)

вало ожидать, степень полимеризации падает с ростом конечной глубины превращения (в области рис. 1 правее кривых  $1-i=\eta$ ). Характерно быстрое запределивание величины  $\bar{P}_n$  с ростом отношения констант  $k_n/k_i$ . Во всех реальных условиях степень полимеризации выше в РПД. При боль-

шом отношении  $k_n/k_i$  степень полимеризации падает, а в РНД — остается постоянной.

$$\bar{P}_{n\pi} = \int_0^\infty G_w dj / \int_0^\infty \frac{G_w}{j} dj$$

$$\bar{P}_{w\pi} = \int_0^\infty j G_w dj / \int_0^\infty G_w dj$$

ших глубинах превращения мономера в РПД степень полимеризации намного (на порядок и больше) ниже начальной  $P(0) = \frac{k_n[M]_0}{k_i[I]_0}$ . Этот вывод имеет большое значение для практики.

При протекании полимеризации в РНД молекулярно-массовое распределение является стационарным и наиболее узким, так как условия реакции не меняются во времени. В РПД молекулярно-массовое распределение неизбежно расширяется вследствие изменения концентраций в ходе полимеризации. Ширина ММР характеризуется отношением  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ .

На рис. 4 показано изменение ширины ММР в РПД. Как и ожидали, вблизи значения  $k_n/k_i=1$  отсутствует минимум ширины ММР: расходование инициатора и мономера идет симбатно. Величина  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ , как и степень полимеризации, быстро запределяется с ростом отношения констант. Таким образом, с ростом  $k_n/k_i$  при  $k_n/k_i > 10-20$  ММР существенно не изменяется. Этот вывод также представляет интерес для практики.

Автор благодарит С. П. Давтяна за полезное обсуждение работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 210 с.
2. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965. 267 с.
3. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимерационных процессов. М.: Химия, 1978. 320 с.
4. Берлин А. А., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Ошмян В. Г., Сеинухов А. Г., Кириллов А. П., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 566.
5. Жирков П. В. Хим. физика, 1982, № 5, с. 657.
6. Максимов Э. И. Теорет. основы хим. технологии, 1973, т. 7, № 3, с. 380.
7. Давтян С. П., Гельман Е. А., Карапетян А. А., Тоноян А. О., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 2, с. 380.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
17.IV.1982

УДК 541(64+24)

## ОБ ЭКСПОНЕНТЕ В СООТНОШЕНИИ МАРКА — КУНА ДЛЯ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Коломиец И. П., Цветков В. Н.*

Эмпирическое соотношение Марка — Куна, связывающее характеристическую вязкость  $[\eta]$  с ММ полимера имеет вид

$$[\eta] = K_n M^a \quad (1)$$

Значения констант  $K_n$  и  $a$ , полученные для конкретной системы полимер — растворитель, в случае гибкоцепных полимеров являются постоянными в широком интервале  $M$ , что позволяет использовать соотношение (1) для аппроксимации экспериментальных зависимостей  $[\eta]$  от  $M$  и определения  $M$  из измерений  $[\eta]$  [1].

Применение формулы (1) к жесткоцепным полимерам требует осторожности, так как в этом случае экспонента  $a$  становится достаточно сильной функцией  $M$ . Это связано с тем, что конформация полимеров с большой длиной сегмента Куна  $A$  нередко является промежуточной между гауссовым клубком и слабоизогнутым стержнем [2].

В настоящее время созданы теории, основанные на модели червеобразного цилиндра [3, 4], в которых получены соотношения между  $[\eta]$  и