

зания кинетических и термодинамических параметров подтверждена сравнением расчетных и литературных данных.

Так как МВП относится к мономерам, имеющим  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения электронов винильной группы с заместителями, он должен быть близок к  $p$ -замещенным стиролам, химическое строение которых меняется постепенно. Исходя из этого, по ряду основных показателей реакционной способности МВП коррелирует в ряду производных стирола, как было показано выше, и имеет константы, близкие к стиролу. В пользу сказанного свидетельствуют также химические сдвиги этих мономеров. Например, в шкале  $H_c$  они равны 5,11.

Технический МВП очищали перегонкой в вакууме, отбирая фракцию с т. кип.  $62^\circ/7$  мм и  $n_{D}^{20}$  1,5450. Толуол очищали по методике [6]. ДАК, перекристаллизованный дважды из этанола, имел т. пл.  $102-103^\circ$ .

Полимеризацию МВП проводили в стеклянных ампулах, которые заполняли раствором ДАК в толуоле и мономером в соответствующих пропорциях и продували аргоном в течение 15 мин, после чего запаивали. Ампулы устанавливали в термостат и через определенные интервалы времени извлекали, их содержимое высаживали в пятикратный объем петролейного эфира или гексана. Выпавший полимер отфильтровывали, сушили и взвешивали.

Для определения скорости инициирования в систему добавляли ДФПГ. Через равные интервалы времени измеряли оптическую плотность на приборе ФЭК-М, строили график зависимости оптической плотности от времени и определяли индукционный период аналогично [7]. Зная индукционный период и концентрацию ингибитора, рассчитали скорость реакции инициирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1968.
2. Островерхов В. Г., Вакарчук И. С., Синявский В. Г. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 8, с. 1197.
3. Зеличенко Ж. Х. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Днепропетровск: Днепропетровский химико-технологический ин-т им. Ф. Э. Дзержинского, 1979. 6 с.
4. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1966, с. 116.
5. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 609.
6. Вайсбергер А. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 287.
7. Гладышев Г. П., Гибов К. М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968, с. 113.

Томский политехнический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
30.VII.1981

УДК 541(64+61)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Булыгин А. Н., Виноградов Е. Л., Воробьев В. П.,  
Поздышев В. К.*

Растворение полимеров является составной частью многих технологических процессов (приготовления лакокрасочных материалов, клеев, создания полимерных покрытий, в том числе на сорбционных материалах и т. п.). Известно, что кинетика растворения зависит от природы полимера и растворителя, формы полимерного образца и условий растворения. Однако эти зависимости недостаточно изучены в теоретическом плане.

Цель настоящего исследования — разработка численного метода расчета кинетики растворения полимерных образцов различной формы с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Разработка

включала в себя следующие этапы: 1) формирование физических представлений о процессе растворения; 2) математическую постановку задачи; 3) разработку алгоритма и программы для ЭВМ; 4) экспериментальную проверку модели процесса растворения.

Для исследования были выбраны три полимера: ПВС с  $M=7 \cdot 10^4$ , полиэтиленгликоль (ПЭГ) с  $M=6 \cdot 10^3$  и декстран с  $M=5 \cdot 10^5$ . В качестве растворителя использовали воду (дистиллят). Из растворов полимеров в воде путем испарения растворителя готовили пленки толщиной 100 мкм, которые затем зажимали между двух стекол. В зазор, образованный стеклами, подавали воду и наблюдали за перемещением границы полимер – вода; при этом с точностью до 10 мкм регистрировали положение границы в последовательные моменты времени, для чего использовали оптический микроскоп MWM (Польша). Концентрационную зависимость коэффициента взаимодиффузии изучали интерференционным микрометодом с применением обработки данных по Матано – Больцману [1]. Для анализа интерферограмм использовали концентрационные зависимости показателей преломления растворов полимеров, полученные при помощи рефрактометра RL-2 (Польша).

**Теоретическая модель растворения полимеров.** Твердый полимер, помещенный в растворитель, набухает в нем, в результате чего концентрация полимера в поверхностном слое понижается до некоторого критического значения  $c_*$  (рис. 1), при котором возможен переход молекул полимера в раствор. Концентрация  $c_*$  для конкретной пары полимер – растворитель зависит от температуры и ММ полимера [2].

В области взаимодиффузии макромолекул и молекул растворителя (рис. 1) можно наблюдать две границы: наружную  $r_*$ , отделяющую набухший полимер (гель) от раствора, и внутреннюю  $r_\gamma$  – между набухшим слоем и твердым полимером с малым содержанием растворителя. Обе границы при растворении перемещаются; движение внутренней границы всегда направлено в сторону твердого полимера, а направление перемещения наружной границы определяется соотношением между скоростями набухания полимерного образца и переноса макромолекул в раствор.

Для моделирования процесса растворения были приняты следующие допущения: при смешении полимера с растворителем не происходит изменения объемов; коэффициенты взаимодиффузии зависят только от локальной концентрации полимера; диффузия является доминирующим процессом при растворении.

Уравнение, описывающее нестационарную диффузию в двухкомпонентной среде с переменными коэффициентами взаимодиффузии  $D_v(c)$ , имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^\gamma} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^\gamma D_v(c) \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (1)$$

где  $c(r, t)$  – объемная доля полимера,  $t$  – время,  $r$  – координата (рис. 1),  $\gamma=0, 1$  или  $2$  для растворяющихся пластин, цилиндров или сфер соответственно.

Уравнение (1) решали отдельно для области полимера и области раствора (рис. 1, зоны I, II и зона III). Границные условия для области полимера имеют вид

$$c(r_*(t)) = c_* \quad (\text{условие на движущейся границе}) \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{условие симметрии образца}) \quad (3)$$

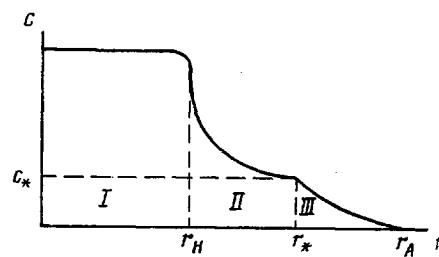


Рис. 1. Профиль концентрации полимера в зоне растворения: I – твердый полимер, II – набухший полимер, III – раствор полимера

Для области раствора одно из граничных условий записывается следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=r_A} = 0, \quad (4)$$

где  $r_A$  — координата границы объема раствора. Второе условие может быть двух типов:

$$I_{\max} = -D_v(c) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=r_*^+} \quad \text{при } c(r_*^+) < c_*, \quad (5)$$

$$D_v(c_*^-) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=r_*^-} = D_v(c_*^+) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=r_*^+} \quad \text{при } c(r_*^+) = c_*, \quad (6)$$

где  $I_{\max}$  — предельно допустимый поток [3]. Индексы «+» и «-» соответствуют значениям параметров со стороны растворителя или полимера.

При решении уравнения (1) для рассмотренных областей необходимо знать перемещение границы их раздела  $r_*(t)$ . От начала растворения до

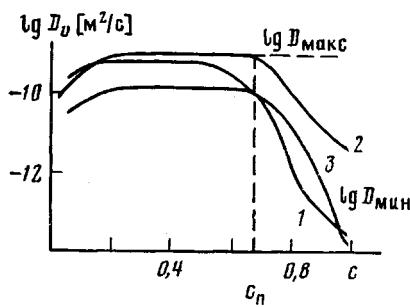


Рис. 2

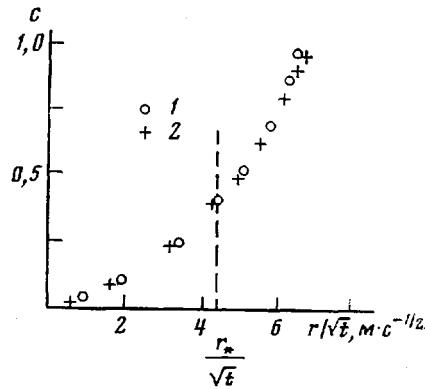


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости коэффициентов взаимодиффузии от концентрации полимера: 1 — дексран, 2 — ПЭГ, 3 — ПВС

Рис. 3. Распределение концентрации ПЭГ в области взаимодиффузии ( $r_*/\sqrt{t}$  — начальное положение границы полимера): 1 — 7200, 2 — 3600 с

момента времени, когда происходит выравнивание концентраций на этой границе, выражение для скорости перемещения имеет вид

$$u_* = \frac{D_v(c_*^+) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=r_*^+} - D_v(c_*^-) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=r_*^-}}{c(r_*^+) - c(r_*^-)} \quad (7)$$

Если  $c(r_*^-, t) = c(r_*^+, t)$ , то соотношение (7) неопределенно и для определения скорости  $u_*$  надо использовать вторые производные от концентрации или знать парциальные коэффициенты самодиффузии компонентов. Первое при численных расчетах дает значительную погрешность, а второе связано с трудностями экспериментального определения коэффициентов самодиффузии. Поэтому при  $c(r_*^-, t) = c(r_*^+, t)$  вся область  $0 \leq r \leq r_A$  рассматривалась как единая, без выделения границ раздела.

Особенности задачи (нелинейность уравнения, движение границы раздела) не позволяют использовать аналитические методы решения. Поэтому уравнение (1) решалось численно с применением «потокового варианта» чисто неявной разностной схемы [4], что позволило избежать неустойчивости решения в области резкого изменения концентраций и

коэффициентов диффузии. Вся расчетная область на каждом временном шаге разбивалась на 300 узлов со сгущением сетки в области с резким изменением параметров. Время одного варианта расчета на ЭВМ составляло не более 10 мин.

Проверка модели растворения полимеров осуществлена путем сравнения расчетных данных с экспериментальными для случая растворения пластины. Необходимо напомнить, что для проведения такого сравнения надо знать зависимость коэффициента взаимодиффузии от концентрации. На рис. 2 представлены такие зависимости для выбранных систем полимер — растворитель. Видно, что во всех трех случаях характер концентрационных зависимостей  $D_v(c)$  одинаков. Кривые  $D_v(c)$  имеют явно выраженное плато, где коэффициенты взаимодиффузии принимают максимальные значения. В этой области концентраций полимера значения  $D_{\max}$  для ПЭГ и декстрана соизмеримы ( $\sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ), а для ПВС — приблизительно на порядок меньше. При переходе от набухшего к твердому состоянию  $D_v$  уменьшается на четыре — шесть десятичных порядков. В области набухшего полимера и раствора экспериментально полученные профили концентраций в различные моменты времени хорошо укладываются на одну

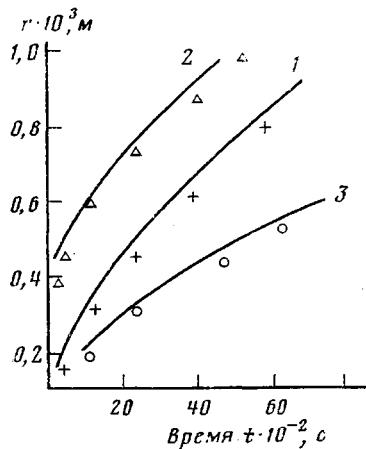


Рис. 4

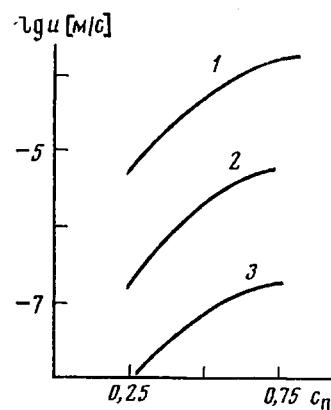


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость положения границы полимер — растворитель от времени: 1 — декстрон, 2 — ПЭГ, 3 — ПВС. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет

Рис. 5. Зависимость логарифма скорости растворения полимера от его концентрации при значении  $\lg D_{\max}/D_{\min} = 1$  (1), 3 (2) и 5 (3);  $D_{\max} = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

кривую в координатах  $c - r/\sqrt{t}$  (рис. 3), что доказывает законность применения в этой области метода Матано — Больцмана для определения концентрационной зависимости коэффициентов взаимодиффузии.

Далее было проведено теоретическое и экспериментальное исследование движения границы полимер — растворитель для случая пластины (рис. 4). Экспериментально было установлено, что граница полимер — растворитель перемещается в сторону полимера. Расчетные кривые соответствуют положению поверхности с максимальным градиентом концентрации (рис. 1,  $r_p$ ). Из рис. 4 следует, что экспериментальные и расчетные данные находятся в удовлетворительном согласии. Некоторое расхождение этих данных, на наш взгляд, связано с неточностью определения коэффициентов  $D_v$  в области резкого изменения этих величин.

На рис. 5 представлены результаты расчетов, позволяющие проводить оценку скорости растворения полимерной пластины на основании концентрационной зависимости коэффициента взаимодиффузии. В качестве параметров, характеризующих форму кривой и необходимых для расчета

скорости растворения, использовали следующие величины (рис. 2):  $c_n$  — концентрация полимера, соответствующая началу области резкого уменьшения  $D_v$ ;  $D_{\max}$  — максимальное значение коэффициента взаимодиффузии;  $D_{\min}$  — значение коэффициента взаимодиффузии при  $c=1$ .

В заключение оценим влияние допущения о неизменности объемов при растворении на результаты расчетов. В работе [5] получена оценочная формула для относительной ошибки  $\Delta D/D$ , вносимой в расчет коэффициента взаимодиффузии методом Матано — Больцмана из-за пренебрежения объемных изменений

$$\left| \frac{\Delta D}{D} \right| \leq \frac{3}{2} \left| \left( \frac{\Delta v}{v} \right)_{\max} \right| \quad (8)$$

Для рассматриваемых в данной работе пар полимер — растворитель изменение объемов при смешении не превышало 3%. Тогда из выражения (8) получаем  $\Delta D/D \leq 4.5\%$ , что находится в пределах точности метода измерения [1]. Абсолютная ошибка при расчете положения границ областей твердого и набухшего полимера может расти со временем, но не превышает 3% от их размера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
2. With O Tu, Ouanlo A. C. JBM J. Res. Dev., 1972, v. 21, № 1, p. 131.
3. With O Tu. Quart J. Mech. and Appl. Math., 1977, v. 20, № 3, p. 269.
4. Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978, с. 380.
5. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 176 с.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт особо чистых биопрепараторов

Поступила в редакцию  
17.VIII.1984

УДК 541.64:535.37:547.672

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА АНТРАЦЕНА

*Гафуров X. М.*

Известно, что полисопряженные продукты поликонденсации низкотемпературного пиролиза антрацена и ряда других полиядерных ароматических углеводородов являются эффективными термо- и светостабилизаторами полимеров. Введение 0,5 вес.% пиролизованного антрацена в ПЭ и ПП обеспечивает полное сохранение физических и механических свойств их при нагревании и облучении ультрафиолетовым светом в течение длительного времени. Кроме того, было установлено наличие экстремальной зависимости стабилизирующей активности от содержания парамагнитных центров (ПМЦ) в составе ингибитора с максимумом при концентрации ПМЦ  $2 \cdot 10^{18}$  спин/г [1]. Поэтому всестороннее исследование физических свойств продуктов пиролиза антрацена является актуальной задачей для выяснения механизма их стабилизирующего влияния на полимеры.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования спектров поглощения и люминесценции парамагнитных фракций продуктов термобработки антрацена.

Пиролиз антрацена и фракционирование его продукта проводили по методике, описанной в работе [2]. Были исследованы в основном фракции А-150, П-1 и П-2, полученные вакуумвоздонкой бензолрастворимой части продукта пиролиза. Фракция