

6. Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В., Нагиев З. М., Рейнис Г., Рафлер Г., Урман Я. Г. В кн.: Тез. докл. VIII Междунар. микросимпоз. по поликонденсации. Алма-Ата: Наука, 1981, с. 91.
7. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д., Шпильман Н. Ю., Кыдырбеков С. Л. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1984, № 5, с. 51.
8. Nordermeer J. W. M., Janeshitz-Kriegl H. J. Polymer, 1973, № 5, p. 178.
9. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
26.XI.1985

УДК 541(127+64):539.2

## О ВЛИЯНИИ НЕОДНОВРЕМЕННОСТИ НАЧАЛА РЕАКЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ МИКРООБЛАСТЯХ ОБРАЗЦА ПОЛИМЕРА НА КИНЕТИКУ И КОМПОЗИЦИОННУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Черкезян В. О., Литманович А. Д.

Для реакций полимера в массе, протекающих со значительным ускорением, существенно оценить влияние неодновременности начала реакции в различных микрообластях («микрореакторах») на кинетику реакции и композиционную неоднородность продукта. В настоящей работе возможность такой оценки демонстрируется на примере реакции полимера в массе. Рассматривается реакция термического превращения поли-*трет*-бутилакрилата при 453 К – при реакции выделяется изобутилен, а в цепи реагирующего полимера образуются звенья акриловой кислоты. Реакция идет с ускорением; при этом первые группы COOH возникают в микрореакторах в результате относительно медленной термической стадии, а затем развивается автокаталитический процесс ускорения реакции образующимися карбоксильными группами. Теоретическое описание кинетики процесса дано в работе [1] с позиций внутри- и межмолекулярных эффектов «соседа»: реакционная способность функциональной группы зависит от природы групп, составляющих ее микроокружение. Две из них – ближайшие соседи той же цепи (внутренние соседи), остальные – внешние; в рассматриваемой реакции это звенья других цепей. Мгновенная реакционная способность функциональной группы меняется с конверсией, так как меняется ее микроокружение. Мгновенную реакционную способность звеньев характеризуют величины  $k_{aa}$ ,  $k_{ab}$  и  $k_{bb}$ , зависящие от времени реакции. Для описания кинетики использовали уравнение Маккарри для случая, когда выполняется соотношение  $2k_{ab} = k_{aa} + k_{ab}$

$$dP/dt = -k_{bb}P + \left\{ [k_{bb} - k_{aa}] + [k_{aa} - 2k_{ab} + k_{bb}] \times \right. \\ \times \left[ 1 - \exp \left( - \int_0^t k_{aa}(\tau) d\tau \right) \right] \right\} P_2 \quad (1)$$

$$P_2 = P \exp \left( - \int_0^t k_{aa}(\tau) d\tau \right)$$

Здесь  $P$  – доля эфирных групп в полимере в момент времени  $t$ . Кроме того, с учетом полученных в работе [1] соотношений для  $k_{aa}$ ,  $k_{ab}$  и  $k_{bb}$

имеем

$$\begin{aligned} dP/dt = & - [\alpha + 2\beta(1-P) + \gamma(1-P)^2] P + \\ & + 2\beta(1-P)Pe^{-\mu t} \exp\left(-\int_0^t \gamma(1-P)^2 d\tau\right) \end{aligned} \quad (2)$$

( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — константы скоростей термической и автокатализитических стадий соответственно). Решения кинетического уравнения можно сопоставить с экспериментальной кинетической кривой.

Следует, однако, учесть, что экспериментальная кинетическая кривая (зависимость доли эфирных групп от времени) есть результат наложения отдельных идентичных реакций, протекающих в разных микрообластях (микрореакторах), в которых начальные моменты «запуска» реакции в общем случае могут не совпадать.

Поскольку запуск реакции осуществляется в термической стадии, протекающей как мономолекулярный распад, принимаем экспоненциальное распределение времен запаздывания начала процесса в микрореакторе с плотностью вероятности

$$\varphi(t) = \mu e^{-\mu t} \quad (3)$$

Здесь  $\mu$  — параметр экспоненциального распределения, а  $1/\mu$  имеет смысл среднего времени ожидания начала процесса в микрореакторе.

Для кинетической кривой всего образца полимера имеем

$$P(t) = \int_0^\infty P(t-\xi) \mu e^{-\mu \xi} d\xi, \quad (4)$$

где  $\xi$  — время запаздывания,  $P(t)$  — кинетическая кривая для микрореактора. Введем замену переменных  $\eta = \mu \xi$ .

Применим к соотношению (4) преобразование Фурье

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty P(t) e^{i\omega t} dt &= \int_{-\infty}^\infty \int_0^\infty p(t-\eta/\mu) e^{-\eta} d\eta e^{i\omega t} dt = \\ &= \int_0^\infty \left[ e^{-\eta} \int_{-\infty}^\infty p(t-\eta/\mu) e^{i\omega(t-\eta/\mu)} e^{i\omega\eta/\mu} dt \right] d\eta = \\ &= \int_0^\infty e^{-\eta+i\omega\eta/\mu} d\eta \int_{-\infty}^\infty p(t-\eta/\mu) e^{i\omega(t-\eta/\mu)} d(t-\eta/\mu) \end{aligned}$$

Для фурье-образов получаем соотношение

$$\tilde{P}(\omega) = \tilde{p}(\omega) \int_0^\infty e^{-\eta+i\frac{\omega}{\mu}\eta} d\eta = \tilde{p}(\omega) / \left( 1 - i \frac{\omega}{\mu} \right)$$

$$\tilde{p}(\omega) = \tilde{P}(\omega) (1 - i\omega/\mu)$$

Восстановим функцию  $p(t)$  по ее фурье-образу  $\tilde{p}(\omega)$

$$\begin{aligned} p(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \tilde{p}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \tilde{P}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega - \frac{i}{2\pi\mu} \int_{-\infty}^\infty \omega \tilde{P}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \\ &= P(t) + \frac{1}{2\pi\mu} \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^\infty \tilde{P}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned}$$

Для кинетической кривой микрореактора имеем

$$p(t) = P(t) + \frac{1}{\mu} \frac{dP(t)}{dt} \quad (5)$$

Итак, зная кинетику реакции в образце в целом, можно определить кинетическую кривую для любого микрореактора по выражению (5).

По найденной таким образом кинетической кривой микрореактора можно, решая обратную задачу кинетики, найти константы скорости.

При достаточно малом объеме микрореакторов их распределение по временам запаздывания может отражаться на форме результирующей кинетической кривой и на композиционной неоднородности продуктов реакции.

Получим некоторые оценки для параметра  $\mu$  (в данном случае  $1/\mu$  – среднее время ожидания термического распада). Первые группы COOH в каждом микрореакторе образуются с константой скорости  $\alpha$ . Для сложной температуры 453 К,  $\alpha \sim 0,5 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. При молекулярной массе звена поли-трет-бутилакрилата 128 г и плотности 1 г/см<sup>3</sup> число звеньев в 1 см<sup>3</sup> образца полимера порядка  $5 \cdot 10^{21}$  (объем одного звена  $\sim 2 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>).

Число распадающихся звеньев в 1 см<sup>3</sup> в 1 с:  $0,5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{21} \sim 2,5 \cdot 10^{16}$ .

Если микрореактор содержит порядка  $10^5$  звеньев, в микрореакторе распадается 0,5–1 звено/с, при размере микрореактора  $10^3$  звеньев распадается порядка 0,01 звено/с.

Тогда величина  $1/\mu$  оказывается порядка 1 и 100 с соответственно. Рассчитанные с использованием уравнения (5) константы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  для  $1/\mu \sim 1$  с практически не отличаются от найденных по экспериментальной кинетической кривой, а для  $1/\mu \sim 100$  с – находятся в пределах экспериментальных ошибок определения констант.

Таким образом, эффект запаздывания практически не отражается находимых из кинетических данных величинах констант скорости.

Для исследования композиционного распределения в продукте макромолекулярной реакции уравнение (2) преобразовали в систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} dP/dt &= -[\alpha + 2\beta(1-P) + \gamma(1-P)^2]P + 2\beta(1-P)Pe^{-\alpha t}z \\ dz/dt &= -z\gamma(1-P)^2 \\ P(0) &= z(0) = 1 \end{aligned}$$

Композиционное распределение в микрореакторе имеет вид

$$w(t, p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} \exp[-N^2(P - \bar{P}(t))^2/2\sigma^2(t)], \quad (6)$$

где  $N$  – степень полимеризации.

Таким образом, следуя работе [2], предположили, что в каждом микрореакторе композиционная неоднородность характеризуется нормальным распределением со средним значением и дисперсией, зависящими от времени.

Для дисперсии  $\sigma^2$  в микрореакторе получаем [1, 2]

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (\sigma^2/N) = \frac{(1 - P_{A \rightarrow A})P_{B \rightarrow A}(1 - P_{B \rightarrow A} + P_{A \rightarrow A})}{(1 - P_{A \rightarrow A} + P_{B \rightarrow A})^3}$$

( $P_{x \rightarrow y}$  – вероятность того, что справа от звена  $X$  можно найти звено  $Y$ ).

$$P_{A \rightarrow A} = P(AA)/P(A) = \exp\left(-\int_0^t k_{aa}(\tau) d\tau\right) = e^{-s}$$

$$P_{B \rightarrow A} = P(BA)/P(B) = P(1 - e^{-s})/(1 - P)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (\sigma^2/N) = P(1-P)^2(1+e^{-S})/(1-e^{-S}) - P^2(1-P)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (\sigma^2/N) = P(1-P) \left[ (1-P) \operatorname{cth} \left( \frac{1}{2} \int_0^t k_{aa} dt \right) - P \right]$$

Функцию композиционного распределения для образца (всей совокупности микрореакторов) можно записать в виде

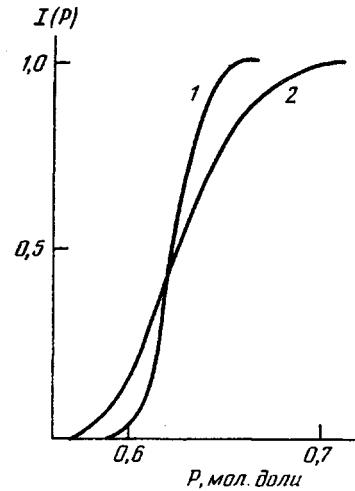
$$W(t, P) = \int_0^\infty w(t-\xi, p) \mu e^{-\mu \xi} d\xi \quad (7)$$

Используя преобразование Фурье, аналогично тому как это было сделано при выводе уравнения для определения кинетической кривой для микрореактора (5), получаем

$$\begin{aligned} W(t, P) + \frac{1}{\mu} \frac{dW}{dt} &= w(t, p) \\ \frac{dW}{dt} &= \mu [w(t, p) - W(t, P)] \end{aligned}$$

Из уравнений (6)–(8) для случая  $1/\mu \sim 100$  с рассчитали  $W(t, P)$  для разных  $P$ . По этим данным можно построить композиционное распределение образца в целом при любой заданной конверсии.

На рисунке представлена интегральная функция композиционного распределения. Для сравнения приведена такая же функция, рассчитанная без учета распределения микрореакторов по временем запаздывания. Как видно, для случая  $\bar{P}=0,62$  эффект запаздывания начала реакции в микрореакторах с числом звеньев порядка  $10^3$  приводит к заметному увеличению композиционной неоднородности продукта.



Интегральное композиционное распределение продукта деструкции поли-*трет*-бутилакрилата без учета (1) и с учетом (2) распределения микрореакторов по времени запаздывания при  $\mu=0,01 \text{ с}^{-1}$  и  $\bar{P}=0,62$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Литманович А. Д., Чиркезян В. О. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 9, с. 1865.
2. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 256.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15.I.1986